

УДК 620.197.3

## ВЛИЯНИЕ ЙОДИДА И ПЕРХЛОРАТА ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВИСМУТА

Бережная А.Г.

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, e-mail: ber@sfedu.ru

Сопоставлено влияние йодида и перхлората тетрабутиламмония на электрохимическое поведение висмута в нейтральном боратном растворе. Показано, что при всех исследованных концентрациях йодид тетрабутиламмония является ингибитором смешанного типа. Йодид тетрабутиламмония уменьшает скорости катодной и анодной реакции. Йодид тетрабутиламмония тормозит пассивационные процессы и участвует в формировании и упрочнении оксидной пленки. При больших концентрациях йодида тетрабутиламмония реализуется солевая пассивация висмута. Он не вызывает локальной депассивации висмута. Действие перхлората тетрабутиламмония на катодную и анодную реакции определяется концентрацией и потенциалом. Перхлорат тетрабутиламмония увеличивает потенциал коррозии висмута. При всех исследованных концентрациях перхлорат тетрабутиламмония тормозит анодное растворение висмута при потенциалах меньше 0,5 В. При больших концентрациях перхлорат тетрабутиламмония вызывает локальную депассивацию висмута и скорость процесса существенно возрастает. Установлено, что в присутствии перхлората и йодида тетрабутиламмония концентрационная зависимость скоростей катодной и анодной реакций не линейная.

**Ключевые слова:** висмут, йодид тетрабутиламмония, перхлорат тетрабутиламмония, электрохимическое поведение, боратный раствор

## INFLUENCE OF IODIDE AND PERCHLORATE OF TETRABUTYLAMMONIUM ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF BISMUTH

Berezhnaya A.G.

Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: ber@sfedu.ru

Influence of iodide and perchlorate of tetrabutylammonium on electrochemical behavior of bismuth in neutral boratny solution was compared. It was shown that at all studied concentrations of iodide of tetrabutylammonium place a role of an mixed type inhibitor. Iodide of tetrabutylammonium reduces speeds of cathodic and anodic reaction. Iodide of tetrabutylammonium slows down passivation processes and participates in formation and hardening of an oxidic film. At high concentration of iodide of tetrabutylammonium salt passivation of bismuth is implemented. It doesn't cause a local depassivation of bismuth. Concentration and potential are crucial for influence of perchlorate of tetrabutylammonium on cathodic and anodic reactions. Perchlorate of tetrabutylammonium increases bismuth corrosion potential. At all studied concentration perchlorate of tetrabutylammonium slows down anode dissolution of bismuth at potentials less than 0,5 V. The perchlorate of tetrabutylammonium causes a local depassivation of bismuth at high concentration. Bismuth dissolution speed significantly increases. It was established that in the presence of perchlorate and iodide of tetrabutylammonium concentration dependence of speeds of cathodic and anodic reactions not linear.

**Keywords:** bismuth, tetrabutylammonium iodide, tetrabutylammonium perchlorate, electrochemical behavior, boratny solution

Перхлорат и йодид ионы существенно отличаются по адсорбционной способности и должны оказывать разное влияние на коррозионно-электрохимическое поведение металлов. Катион тетрабутиламмония (ТБА) имеет достаточно большие размеры и практически не гидратируется. Соответственно его действие на частные электродные реакции отличается от влияния катионов щелочных металлов.

Известно, что анионы йода при адсорбции на висмутовом электроде в хлорной кислоте при одинаковых степенях заполнения поверхности в зависимости от концентрации  $C$  могут оказывать как ингибирующее, так и стимулирующее действие [1–3], а при  $C > 10^{-3}$  моль/л – вызывать локальную депассивацию в растворах боратного буфера [4]. При малых концентрациях йодид калия уменьшает скорости катодной и анодной реакции на висмуте в нейтральном боратном растворе [5].

Представляется целесообразным сопоставить влияние перхлората (ТБАП) и йодида тетрабутиламмония (ТБАИ) на электрохимическое поведение висмута в нейтральном боратном растворе.

### Материалы и методы исследования

В работе использовали висмут марки «ч. д. а.». Образец в форме цилиндра с рабочей площадью 0,16 см<sup>2</sup> армировали в эпоксидную смолу. Непосредственно перед измерениями поверхность металла зачищали абразивной шкуркой с уменьшающимся размером зерна (2–0) и обезжировали спиртом, промывали дистиллятом и сушили фильтровальной бумагой.

Рабочим электролитом служил боратный раствор (рН 7,4), для приготовления которого использовали Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> марки «х.ч.» и бидистиллят.

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата ПИ – 50.1.1 в трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ – 1М (х.с.э.), противозелотродом служила платина. Приведенные в работе потенциалы  $E$  даны относительно х.с.э.

Поляризационные кривые снимали ступенчато через 50 мВ с выдержкой при каждом заданном потенциале в течение 1 мин. Ток регистрировали с помощью универсального прибора В7–35. Все измерения выполнены при температуре  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , которую поддерживали с помощью термостата ИТИ – 2/77.

Влияние солей четвертичного аммония на скорость процесса оценивали коэффициентом торможения  $\gamma = i_0/i_d$ , где  $i_0$  и  $i_d$  – скорости процесса в растворе без и при наличии добавки соответственно.

### Результаты исследования и их обсуждение

В боратного растворе висмут уже при потенциале коррозии ( $E_{\text{кор}} = -0,22\text{В}$ ) находится в устойчивом пассивном состоянии, обусловленном образованием оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , который при росте анодной поляризации трансформируется в оксиды  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , рис. 1.

Наличие оксидов подтверждается при визуальном осмотре поверхности электрода после снятия анодной поляризационной кривой. Она окрашена в золотистый и красно-коричневые цвета, характерные для  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  соответственно. Катодная кривая характеризуется наличием двух областей потенциалов ( $E$ ), на первой из них при  $E = -0,5 \div 0,3\text{В}$  реализуется предельный ток, который может обуславливаться изменением знака заряда поверхности металла ( $E_{q=0} = -0,38\text{В}$  отн. ст. в.э. [6]). При меньших потенциалах скорость катодной реакции достаточно существенно зависит от  $E$ .

Введение в боратный раствор ТБАИ в широком интервале концентраций приводит к торможению как катодной, так и анодной реакции, рис. 1. Следует отметить, что при  $C > 1\text{ ммоль/л}$  не проявляется

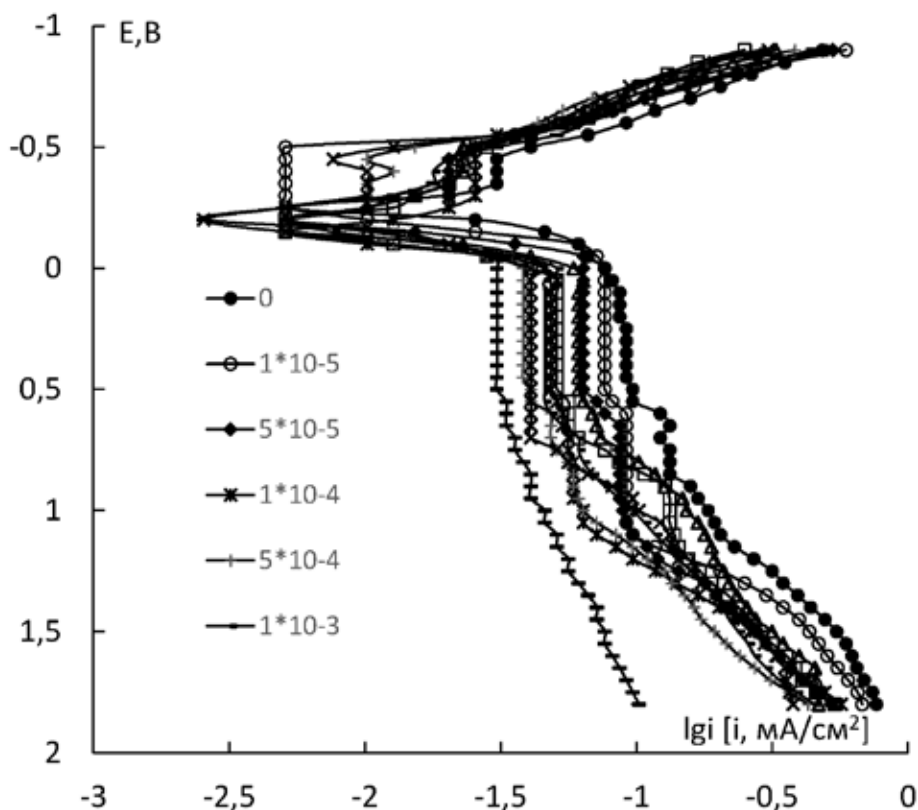


Рис. 1. Поляризационные кривые висмута в боратном растворе (0) и в присутствии ТБАИ. Цифры в легенде –  $C_{\text{ТБАИ}}$ , моль/л

локальной депассивации висмута, наблюдаемой авторами при изучении влияния KI на его анодное поведение [4]. При концентрациях  $C_{\text{ТБАИ}} > 1$  ммоль/л (исключение  $C_{\text{ТБАИ}} = 25$  ммоль/л) при  $E = 0,65-0,7$  В наблюдается незначительный рост скорости анодного растворения, связанный с окислением иодида, который вызывает буро-фиолетовую окраску поверхности электрода. При  $C_{\text{ТБАИ}} = 25$  ммоль/л уже при  $E > 0,2$  В у поверхности электрода наблюдается образование плохо растворимого иодида висмута в виде взвеси желтого цвета. Возможно, что при больших концентрациях реализуется солевая пассивация. Поверхность электрода после окончания поляризации имеет темный цвет и питтингов на ней не наблюдается.

Концентрационная зависимость ТБАИ скорости анодного и катодного процессов, а также величина защитного действия  $\gamma$  достаточно сложно и неоднозначно зависят от  $E$ , табл. 1.

рая ветвь укорачивается и при  $C > 5$  ммоль/л скорость процесса уменьшается. Качественно другой вид имеет концентрационная зависимость, полученная в области  $E = -0,5 \div -0,3$  В.

Рост скорости процесса реализуется только при увеличении  $C$  до 0,1 ммоль/л, а в дальнейшем скорость выделения водорода не зависит от концентрации ТБАИ.

Отсутствие стимулирования анодного растворения висмута в присутствии ТБАИ в отличие от KI при одинаковых концентрациях обуславливается наличием у первого практически не гидратируемого органического катиона, адсорбция которого на положительно заряженной поверхности электрода усилена иодидом. Возможно, это ведет к уплотнению оксидной пленки и общему снижению скорости процесса.

В соответствии с этим коэффициент торможения растворения висмута  $\gamma$  является в большинстве случаев возрастающей или экстремальной функцией времени, рис. 2.

Таблица 1

Зависимость коэффициента торможения катодного и анодного процессов  $\gamma$  от концентрации ТБАИ и потенциала

E, В	Значения $\gamma$ для $C_{\text{ТБАИ}}$ , ммоль/л								
	0,01	0,05	0,1	0,5	1	2,5	5	10	25
-0,8	1,13	1,13	1,49	1,86	2,12	2,04	1,65	1,93	1,25
-0,6	1,64	1,50	1,71	2,12	1,89	1,71	1,64	1,89	1,38
-0,4	6,00	1,50	1,20	2,40	1,71	1,33	1,33	3,00	1,33
-0,2	2,50	5,00	2,00	5,00	5,00	5,00	5,00	10,00	10,00
0	1,00	1,20	1,67	2,00	1,50	1,88	1,30	1,88	2,50
0,2	1,13	1,36	1,79	2,27	1,89	1,70	1,42	2,13	2,83
0,4	1,20	1,44	1,89	2,40	2,00	1,80	1,50	2,25	3,00
0,6	1,33	1,60	2,29	2,53	2,53	2,18	1,78	3,00	3,69
1,0	2,00	2,06	2,88	2,88	1,89	1,38	1,20	1,80	4,00
1,2	1,77	2,26	2,79	2,47	1,93	1,74	1,39	1,89	4,82
1,4	1,26	1,95	2,18	2,69	2,10	1,85	1,72	2,05	6,14
1,6	1,23	1,83	1,88	2,60	2,28	1,74	1,56	1,91	7,63
1,8	1,13	1,47	1,35	1,79	1,69	1,43	1,63	2,03	7,50

Так, в области  $E = -0,9 \div -0,5$  В и  $E = -0,22 \div 0$  В зависимость скорости процесса от концентрации добавки V-образная. Повышение концентрации ТБАИ от 0,01 до 0,5 ммоль/л вызывает уменьшение скорости процесса, а дальнейшее увеличение  $C$  до 25 ммоль/л ведет к ее росту. В области устойчивого пассивного состояния концентрационная зависимость усложняется: вто-

Таким образом, замена катиона (калий на тетрабутиламмоний) существенно влияет на электрохимическое поведение висмута.

Аналогичное изменение может вызывать и замена специфически адсорбирующегося аниона йода на перхлорат ион. Поляризационные кривые висмута, полученные в присутствии перхлората ТБА, представлены на рис. 3.

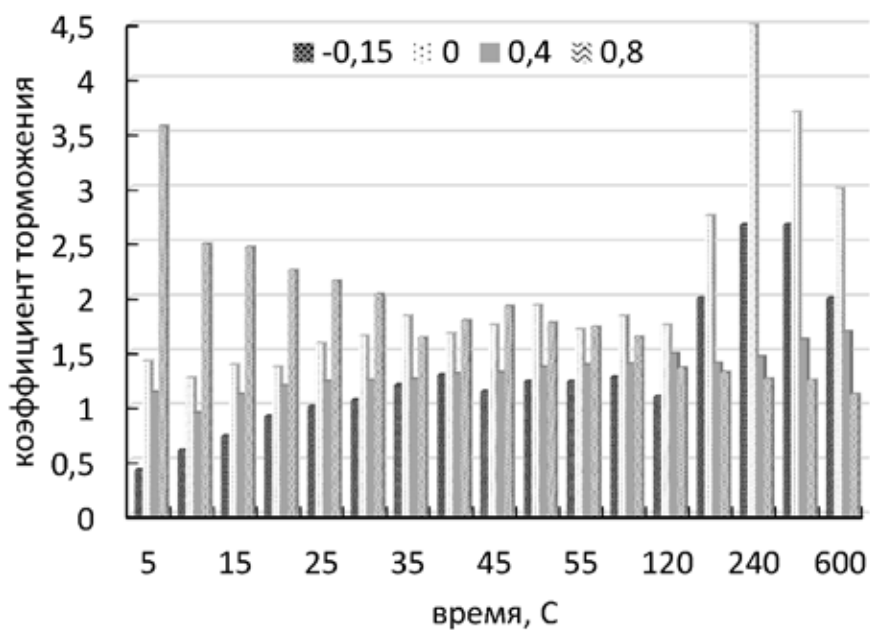


Рис. 2. Зависимость коэффициента торможения от времени и потенциала.  
Цифры в легенде – E, В

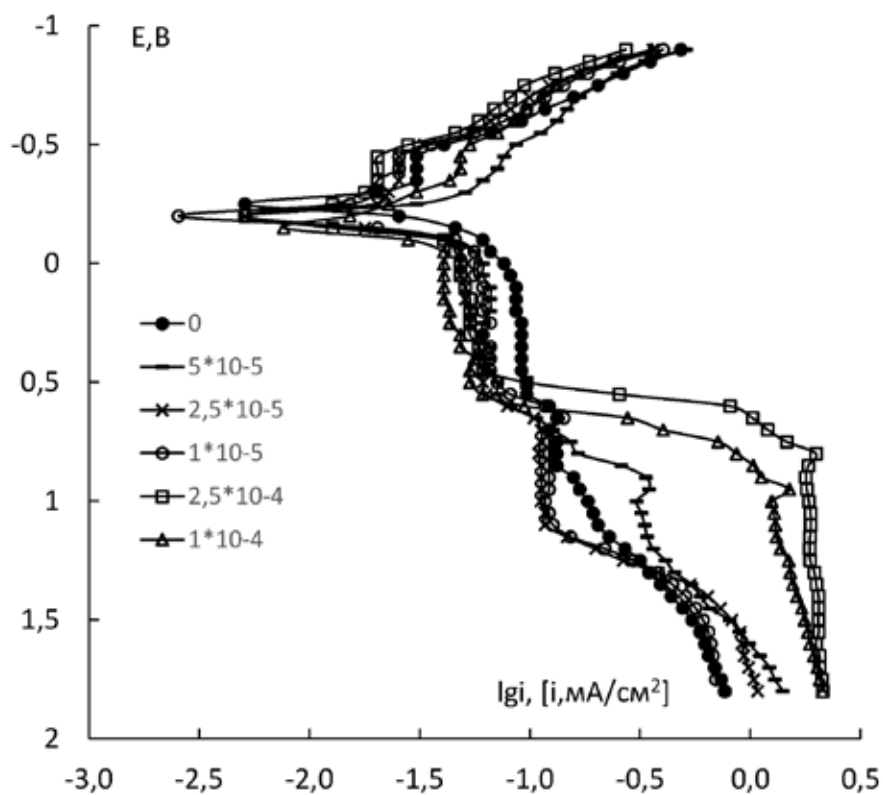


Рис. 3. Поляризационные кривые висмута в боратном растворе (0) и в присутствии ТБАП.  
Цифры в легенде –  $C_{\text{ТБАП}}$ , моль/л

Как видно из рис. 3 ТБАП в зависимости от концентрации оказывает и стимулирующее, и тормозящее действие на катодную и анодную реакции, протекающие на висмуте. При  $C \geq 10^{-4}$  моль/л ТБАП вызывает пробой пассивной пленки.

Интересно соотносятся коэффициенты торможения ТБАП, ТБАИ и КИ, табл. 2. В катодной области Е ингибирующее действие оказывают ТБАИ и КИ, причем при Е близких к  $E_{кор}$  иодид калия более эффективен и именно здесь проявляется большая роль неорганического катиона.

потенциалах является ингибитором смешанного типа. ТБАИ обеспечивает адсорбционное торможение пассивационных процессов, участвует в формировании и упрочнении оксидной пленки, а при больших его концентрациях возможно реализуется солевая пассивация висмута. ТБАП в зависимости от концентрации оказывает стимулирующее и ингибирующее действие на катодную и анодную скорости процесса. При концентрации выше 0,01 моль/л ТБАП вызывает локальную депассивацию висмута и на порядок увеличивает скорость анодной реакции.

**Таблица 2**

Зависимость  $\gamma$  от природы добавок и Е,  $C=0,05$  ммоль/л

Интервал Е, В	Значения $\gamma$ для добавок		
	ТБАП	КИ	ТБАИ
-0,80 ÷ -0,40	0,69± 0,15	2,50± 0,05	1,60± 0,15
-0,20 ÷ 0,60	1,34 ± 0,05	1,25 ± 0,05	1,40± 0,05
0,80 ÷ 1,60	0,75 ± 0,15	2,0± 0,15	1,95 ± 0,15

ТБАП является стимулятором катодного процесса. При  $E=-0,2-0,65$  В  $\gamma$  ТБАИ и ТБАП практически одинаковы, а  $\gamma$ КИ несколько меньше. При  $E>0,7$  В в присутствии ТБАП скорость анодного процесса увеличивается и тормозящее его действие сменяется стимулирующим. Защитное действие ТБАИ и КИ несколько отличается при  $E=0,7-0,95$  В (где возможно окисление иодид иона до  $I_2$  или  $IO_3^-$ ), а затем практически выравнивается, табл. 2. Достаточно существенное отличие в действии перхлората и иодида ТБА с ростом анодного Е можно связать с их неодинаковым влиянием на свойства оксидной пленки из-за разных размеров.

Рост концентрации ТБАП от 0,05 ммоль/л до 0,25 ммоль/л приводит к смещению  $E_{по}$  от 0,8 до 0,45В и увеличению скорости процесса в 6 раз, рис. 3.

Таким образом, ТБАИ в широкой области концентраций при всех исследованных

**Список литературы**

1. Файзуллин Ф.Ф., Миронов Б.С. Кинетика анодного образования оксидных пленок на висмуте в нейтральных и щелочных средах // Электрохимия. – 1972. – Т. 8, № 2. – С. 215–218.
2. Пальм У.В., Паст В.Э., Пуллертис Р.Я. // Электрохимия. – 1966. – Т.2. – С.604–607.
3. Городецкий В.В., Букин А.П., Лосев В.В., Колотыркин Я.М. Выяснение механизма действия ионов I- на процесс ионизации висмута // Защита металлов. – 1976. – Т. 12, № 1. – С. 35–38.
4. Кузнецов Ю.И., Решетников С. Ю. Анионная активация висмута в водных растворах. // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, №1. – С. 64–68.
5. Бережная А.Г., Экилик В.В., Чернявина В.В. Влияние некоторых факторов на закономерности анодного поведения эвтектических сплавов CdSn, CdIn и CdBi // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: тез. докл. всерос. конф. ФАГРАН-2006. – Воронеж. 2006. – Т.1. – С.56.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М: «Химия», 2001. – 623 с.