УДК 544.63:66.086.2:620.193.25

Савицкий Н.С., Матыс В.Г., Поплавский В.В.
БГТУ, Минск, Беларусь

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С ДОБАВКАМИ ФТОРИД-ИОНОВ

Титан может использоваться в качестве конструкционного материала для коллекторов тока в топливных элементах с фторуглеродной мембраной типа Nafion. В условиях работы топливного элемента внутренняя часть коллекторов тока оказывается в очень агрессивных условиях (температура около 80°С, кислая среда и присутствие следовых количеств ионов F^- из мембраны) [1]. Главное достоинство титана –исключительно высокая устойчивость к коррозии, обусловленная образованием на его поверхности тонкой (около 10 нм) сплошной защитной пленки. Ряд исследователей [2] считают, что высокие защитные свойства пленки связаны с полупроводниковыми свойствами тонкого (1-2 нм) барьерного слоя примыкающего непосредственно к металлу. Целью работы было изучение электрохимического поведения титана в растворе серной кислоты с добавками ионов F^- в зависимости от времени выдержки в растворе.

В работе исследовано электрохимическое поведение титана марки ВТ-1 методом электрохимической импедансной спектроскопии в растворе 0,1 М H_2SO_4 с добавкой 1 ppm (10^{-6} М) ионов F^-. Импеданс границы раздела титан/раствор определялся в трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения. Измерения импеданса проведены с использованием потенциостата Р-40Х в диапазоне частот от 0,1 до 50000 Гц с амплитудой потенциала 10 мВ. Образцы титана вначале выдерживались в растворе 30 мин, а затем при установившемся потенциале разомкнутой цепи ($E_{рц}$) проводились измерения импеданса от большей частоты к меньшей (13 точек на декаду). Образцы титана выдерживались в растворе 14 сут. Измерения импеданса проводились в моменты времени 0, 4, 11 и 14 сут.

В качестве эквивалентной электрической схемы границы раздела титан/раствор выбрана схема [3] (рис. 1), отражающая представления [2] о двухслойном строении пассивной пленки на поверхности титана: непосредственно к поверхности металла примыкает плотный сплошной (барьерный) слой толщиной 1-2 нм, а далее располагается менее плотный пористый внешний слой, толщина

которого много больше толщины барьерного слоя. Параметры эквивалентной схемы: R_s – сопротивление слоя раствора между кончиком капилляра Луггина и поверхностью электрода; R_p и C_p – сопротивление и емкость внешнего слоя оксидной пленки на поверхности титана; R_d и C_d – сопротивление и емкость барьерного слоя.

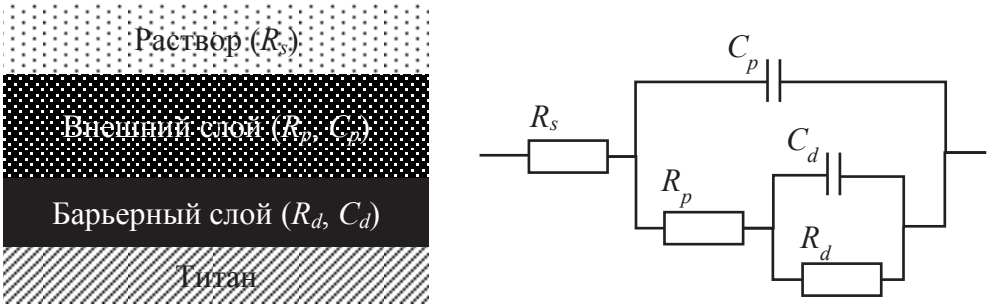

Рис. 1. Модель строения границы раздела титан/раствор и соответствующая эквивалентная электрическая схема.

Выражение для импеданса электрической схемы (рис. 1) можно представить в следующем виде:

$$Z(\omega) = R_s + \cfrac{1}{(j\omega)^n Y_p + \cfrac{1}{R_p + \cfrac{1}{j\omega C_d + \cfrac{1}{R_d}}}}.$$

В последнем выражении вместо емкости внешнего слоя C_p использована распределенная емкость, описываемая элементом постоянной фазы с параметрами Y_p и n. Параметр Y_p приблизительно соответствует емкости и его единицы измерения будем приводить в единицах емкости. Подбор параметров эквивалентной схемы, описывающей измеренные спектры импеданса проводился с использованием приложения Complex Nonlinear Least Squares Fitting of Immittance Data [4] в системе компьютерной алгебры Maple.

Результаты определения параметров эквивалентной схемы для измеренных спектров импеданса вместе с взвешенной суммой квадратов отклонений компонентов импеданса (χ^2) представлены в табл. 1.

Из анализа результатов измерения спектров импеданса можно отметить, что на вид спектров и значения параметров эквивалентной схемы сильное влияние оказывает величина установившегося потенциала разомкнутой цепи ($E_{\text{рц}}$), при котором снимался спектр

импеданса. Значения $E_{рц}$ варьировались в широких пределах (табл. 1). Для четкого разделения эффектов времени выдержки (t) и $E_{рц}$ на параметры эквивалентной схемы проводился двухфакторный регрессионный анализ на основе линейной зависимости параметров эквивалентной схемы (P) от времени выдержки и от $E_{рц}$.:

$$P = b_0 + b_t \cdot t + b_E \cdot E .$$

Таблица 1 – Параметры эквивалентной схемы для образцов титана после различного времени выдержки в растворе 0,1 М H_2SO_4 + 1 ppm F^-.

№ обр	t, сут	$E_{рц}$, мВ	R_s, Ом·см^2	Y_p, мкФ/см^2	n	R_p, Ом·см^2	C_d, мкФ/см^2	R_d, кОм·см^2	$\chi^2 \cdot 10^4$
1	0	-116	10,2	62,4	0,811	3,49	25,0	63,7	5,42
2	0	-697	10,6	355	0,861	11,4	41,7	0,748	8,48
3	0	-83	9,47	40,0	0,840	3,09	27,8	45,6	5,63
4	0	-114	10,5	86,3	0,852	54,3	15,4	138	14,3
1	4	188	10,3	44,4	0,930	15,1	15,5	415	4,16
2	4	137	8,91	104	0,867	19,1	12,0	65,9	4,58
3	4	25	8,54	102	0,898	16,5	15,8	77,8	2,79
1	11	-218	9,72	136	0,909	20,1	25,8	25,8	2,51
2	11	114	8,55	74,3	0,905	19,1	12,7	109	2,63
3	11	-21	8,31	106	0,898	18,3	15,4	125	2,66
1	14	188	10,4	101	0,856	53,9	12,1	1038	12,5
2	14	37	10,2	92,2	0,872	24,9	10,6	725	7,22
3	14	-218	9,86	224	0,799	7,57	33,4	25,1	5,62

Таблица 2. – Результаты регрессионного анализа линейной зависимости параметров эквивалентной схемы от времени выдержки и от $E_{рц}$.

Параметр	коэффициенты			критерии значимости		
	b_0	b_t	b_E	b_0	b_t	b_E
R_s	9,67	-0,012	-0,00109	298	3,34	12,27
Y_p	67,4	4,49	-0,335	41,5	25,0	75,0
n	0,871	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$5,28 \cdot 10^{-5}$	387	0,973	8,54
R_p	18,9	0,399	0,017	8,90	1,70	2,99
C_d	18,3	-0,04	-0,036	11,5	0,23	8,27
R_d	118	19,8	0,516	0,497	0,759	0,793

Результаты регрессионного анализа представлены в табл. 2, где коэффициенты b_t и b_E представляют собой линейные эффекты времени и потенциала на соответствующий параметр эквивалентной схемы, коэффициент b_0 – среднее значение параметра, а критерии

значимости коэффициентов – стандартные критерии Стьюдента для оценки значимости коэффициента (табличное значение составляет 1,99 при $\alpha = 0{,}05$).

Из анализа критериев значимости для параметров эквивалентных схем можно сделать следующие выводы:

– значимость средних значений для параметров R_s и n много больше значимости линейных эффектов, т. е. R_s и n не зависят от времени выдержки и от потенциала;

– емкость пористого слоя Y_p имеет величину порядка 100 мкФ/см^2, (имеет адсорбционную природу) и сильно зависит от потенциала: с увеличением потенциала на 100 мВ емкость уменьшается на 33,5 мкФ/см^2;

– сопротивление пористого слоя R_p мало зависит от времени и потенциала;

– емкость барьерного слоя C_d почти не зависит от времени выдержки, но сильно зависит от потенциала электрода: с увеличением потенциала на 100 мВ емкость уменьшается на 3,6 мкФ/см^2;

– сопротивление барьерного слоя R_d сильно зависит от времени и потенциала: с увеличением потенциала на 100 мВ сопротивление может увеличиваться на 516 кОм·см^2 (но эта зависимость сильно нелинейна); каждые сутки выдержки образцов титана в растворе увеличивают в среднем сопротивление барьерного слоя на 19,8 кОм·см^2 (но доверительная вероятность этого эффекта составляет 58 %).

ЛИТЕРАТУРА

1. Поплавский, В.В. Ионно-лучевое и ионно-плазменное модифицирование поверхности токовых коллекторов топливных элементов / В.В. Поплавский и др. // Труды БГТУ. Сер. 6, Физико-математические науки и информатика. – 2015. – Т. 179, № 6. – С. 112–116.

2. Томашов, Н.Д. Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе. / Н. Д. Томашов. – М.: Металлургия. – 1985. – 80 с.

3. Pan, J., Thierry D., Leygraf C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application / J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf // Electrochimica Acta. – 1996. – Vol. 41, № 7–8. – C. 1143–1153.

4. Harrington, D. Complex Nonlinear Least Squares Fitting of Immittance Data [Electronic resource] // Maple Soft; Maple 2017. 2019. URL: https://www.maplesoft.com/applications/view.aspx?SID=154540.