

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ПОРИСТОГО ТИТАНОВОГО ЕЛЕКТРОДА У ФОСФАТНІЙ КИСЛОТІ

*А. І. КУШМИРУК, О. В. КОСОГІН, О. В. ЛІНЮЧЕВА,  
В. А. РЕВЕКО, Ю. С. МІРОШНИЧЕНКО*

*Національний технічний університет України "КПІ"*

Методами циклічної вольтамперометрії та потенціометрії досліджено електрохімічні процеси на поверхні пористого титанового електрода в розчинах фосфатної кислоти. Встановлено, що у концентрованих розчинах на електроді встановлюється потенціал  $-0,30 \dots -0,35$  V незалежно від способу його попередньої підготовки, що вказує на активацію корозії. Різниця потенціалів катодних і анодних піків на циклічних вольтамперограмах становить близько 200 mV, що дає можливість припустити перебіг декількох спряжених процесів: зміну фазового складу поверхневих шарів на титані та окиснення/відновлення за участю розчинних форм у вигляді іонів  $Ti^{3+}$  та  $TiO^{2+}$ . Виявлено, що пришвидшують корозію титану в сильно кислих розчинах іони  $Ti^{3+}$ , які накопичуються на поверхні електрода через повільну дифузію в його порах. Зафіксовано, що корозія гальмується внаслідок зменшення концентрації розчину, що призводить до гідролізу продуктів корозії з утворенням нерозчинних сполук.

**Ключові слова:** *моніторинг атмосферного повітря, титан, фосфатна кислота, корозія, пористий електрод, іон титанілу, нерозчинні сполуки.*

Дослідження електрохімічної поведінки пористого титану в твердих протон-провідних та слабокислих галогенідних електролітах [1], а також перхлоратній кислоті [2] виявили його стійкість у широкому діапазоні потенціалів та концентрацій, що дало можливість створити на його основі уніфіковану серію газових сенсорів амперометричного типу [3]. Титан у кислих фосфатних розчинах має невисоку корозійну тривкість [4]. Окрім того, відсутні літературні дані про поведінку пористих пресованих титанових структур у таких умовах, а існуючі результати стосуються лише компактного металу [5–8].

Детальне вивчення механізмів процесів, що перебігають на поверхні титану в фосфатній кислоті, є необхідним для прогнозування його поведінки під час використання як струмопровідної основи у малогабаритних сенсорних системах та електрохімічних дозаторах мікропотуку, які через незначний вміст електроліту і велику поверхню контакту із повітрям працюють в умовах коливань рН розчину електроліту та активності води в ньому під дією атмосферних умов.

**Методика експерименту.** Використовували порошок титану (ТУ У 14-10-026-98) з розміром зерна  $0,05 \dots 0,10$  mm і питомою поверхнею  $\sim 0,2$  m<sup>2</sup>/g за методом БЕГ (Брунауера–Еммета–Теллера). Гібридна підготовка титану полягала у травленні 40%-им розчином H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, щоб видалити домішки важких металів, з подальшим промиванням проточною і дистильованою водою та сушінням при температурі близько 200°C. Термічна обробка в повітряній атмосфері при 650°C упродовж 4 h дала можливість сформувати на поверхні порошку захисний оксидний шар.

Електроди діаметром 18 і товщиною до 1 mm виготовляли пресуванням порошку за зусилля 360 МПа, що перевищувало границю текучості титану. За товщини 1 mm пористість електродів становила 30%. До електрода впресовували струмопідвід із танталового дроту.

Для електрохімічних досліджень використовували стандартну триелектродну комірку із розділеним катодним та анодним простором у 10-, 52- і 78%-их розчинах  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , активність води в яких відповідає рівноважному парціальному тиску водяної пари в повітрі із відносною вологістю відповідно 95; 70 та 20%. Як допоміжний застосовували платиновий електрод, а як електрод порівняння – ртутносльфатний у 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Потенціали електродів наведені відносно нормального водневого електрода.

Електроліти з вмістом  $\text{Ti}^{3+}$  готували, розчиняючи наважку титану у 78%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в атмосфері аргону. Концентрацію іонів  $\text{Ti}^{3+}$  визначали титруванням розчином перманганату калію у присутності роданіду амонію за відомою методикою [9].

Для визначення впливу компонентів розчину на поведінку пористого титану вивчали поведінку електродів із компактних металів – титану ВТ1-0 та платини. Швидкість корозії титану встановлювали волюмометричним методом. Щоб полегшити аналіз результатів, об'єм утвореного водню перераховували на кількість струму, що витрачається на розчинення наважки порошку титану ( $K_I$ , А/г). Корозійні дослідження виконували в розчині із вільними доступом повітря.

**Результати та їх обговорення.** На початковому етапі роботи в герметичні пластикові контейнери об'ємом  $50 \text{ cm}^3$  насипали 1 г порошку титану (без попередньої обробки) та наливали  $20 \text{ cm}^3$  розчину фосфатної кислоти. Під час спостереження фіксували час, коли починали виділятися бульбашки водню та змінювалось забарвлення розчину, що давало змогу визначити початкову стадію активного розчинення титану. Встановили, що в 10%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  порошок титану корозійнотривкий і ніяких змін не відбувається впродовж 2000 h. У концентрованих розчинах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (52 та 78%) перші ознаки корозії зафіксували через 40...50 h. Отримані результати корелюють із одержаними для компактного титану [7, 8].

Відомо [10], що корозійна тривкість компактного титану в неокиснювальних кислотах після термічної обробки суттєво підвищується. Дослідженнями поведінки термічно обробленого порошку титану в 52- та 78%-их розчинах фосфатної кислоти виявили суттєве її зростання. Зокрема, початок корозійних процесів, порівняно із необробленим титаном, в 52%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  збільшився на 1250 h, а в 78%-й – на 400 h. Попередня обробка титану в сульфатній кислоті (гідридна обробка) на корозійні властивості не вплинула.

Волюмометричні випробування засвідчили характерну зміну корозійної поведінки порошку титану під час розчинення і в 52-, і в 78%-их розчинах  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : упродовж перших 50 h корозія суттєво сповільнювалась (рис. 1), що, ймовірно, обумовлено великою розбіжністю у фракційному складі порошку (швидше розчинення пилоподібного складника), а також накопиченням у розчині продуктів корозії титану (наприклад, титаніл-іонів  $\text{TiO}^{2+}$ ) [11]. У подальшому швидкість розчинення тимчасово стабілізувалась і впродовж 200 h у 52%-й кислоті становила 1,32 mA/h, а у 78%-й за 100 h – 2,46 mA/h. Після розчинення близько 30% порошку в обох випадках швидкість розчинення титану падає, що, найімовірніше, пов'язано зі зменшенням реакційної площі.

Стаціонарні потенціали пористого титанового електрода в конкретних умовах корозії однозначно вказують, що метал перебуває в активному або пасивному стані. Виявили (рис. 2), що поведінка титану без попередньої підготовки (крива 1) та травленого (крива 2) подібна, а час встановлення стаціонарного потенціалу відповідає активній корозії, що корелює із часом початку корозійних процесів для порошку титану в кислоті. Електрод із термічно обробленого титану (крива 3) виявився тривкішим, але порівняно із порошком титану корозія почалась у десять разів швидше, що обумовлено пошкодженням термічної плівки під час пресування. Отже, термічною обробкою не вдається підвищити корозійну тривкість пресованого електрода. Поведінка його безструмових потенціалів в розчинах

фосфатної кислоти різної концентрації корелює з корозійною поведінкою порошку титану: потенціал електрода в 10%-й кислоті знаходиться в зоні пасивності, а в 52- та 78%-их її розчинах через 40...50 h досягає області активного розчинення.

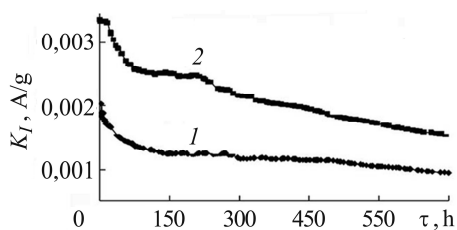


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Зміна умовного показника швидкості корозії порошку титану у часі в 52% (крива 1) та 78% (крива 2) фосфатній кислоті.

Fig. 1. Change of conditional indicator of corrosion rate of titanium powder in time in phosphoric acid solution at concentration of 52% (curve 1) and 78% (curve 2).

Рис. 2. Зміна безструмового потенціалу пористого титанового електрода в 52%  $H_3PO_4$  за різної підготовки титанового порошку: 1 – без обробки; 2, 3 – гідридна та термічна обробки.

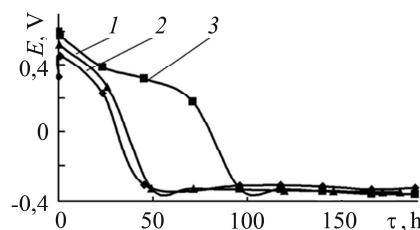


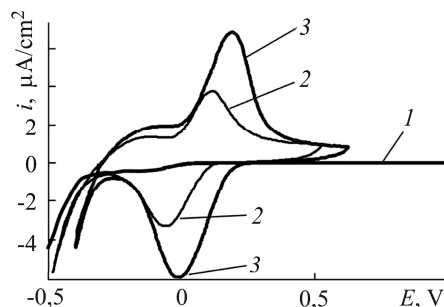
Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Зміна безструмового потенціалу пористого титанового електрода в 52%  $H_3PO_4$  за різної підготовки титанового порошку: 1 – без обробки; 2, 3 – гідридна та термічна обробки.

Електрохімічну поведінку пористого титанового електрода досліджували в потеціодинамічному режимі. Виявили (рис. 3) його тривкість у 10%-му розчині фосфатної кислоти в широкому діапазоні потенціалів (крива 1), і тільки за значних катодних потенціалів спостерігали значне протікання струму через виділення водню, яке зафіксували візуально.

Рис. 3. Циклічні вольтамперограми на пористому титановому електроді в 10% (крива 1); 52% (крива 2) та 78% (крива 3)  $H_3PO_4$ . Швидкість розгортки потенціалу  $5 \cdot 10^{-3}$  V/s.

Fig. 3. Cyclic voltammetry curves on porous titanium electrode in  $H_3PO_4$  solution at concentration 10% (curve 1); 52% (curve 2) and 78% (curve 3). The scanning rate of potential is  $5 \cdot 10^{-3}$  V/s.



У концентрованих розчинах фосфатної кислоти циклічні потеціодинамічні криві мають складний характер і відрізняються від відомих для компактного титану [6, 7] суттєвим зростанням анодного струму в зоні пасивності ( $E \geq 0$  V) на анодній гілці кривої. Процес має зворотний характер – на катодній гілці йому відповідає пікове значення струму, максимум якого зміщений відносно анодного в від'ємний бік. Появу максимуму на анодній потеціодинамічній кривій для металокерамічного титанового електрода в хлоридній кислоті спостерігали раніше [12] і пояснювали значним омичним опором електроліту в порах електрода, що призводить до поступового залучення до процесу пасивації глибинних його шарів. Але у слабких розчинах галогенідів літію [1] та перхлоратної кислоти [2], в яких титан тривкий у широкому діапазоні потенціалів, а питома електропровідність близька до такої ж хлоридної та фосфатної кислот, цього не відбувалося. Величина максимумів залежить від концентрації фосфатної кислоти, що вказує на їх зв'язок з іонним складом електроліту. На щойно занурених в електроліт електродах, коли стаціонарний потенціал ще не досяг області активного розчинення титану, за циклічної зміни потенціалу зростають максимуми струму

(рис. 4), що може свідчити про накопичення в об'ємі електрода електроактивних компонентів. Тривале циклування стабілізує максимальні струми. Їх значення збігаються із отриманими початковими для електродів, на яких стаціонарний потенціал встановився в зоні активного розчинення. Причому для титанового електрода, потенціал якого знаходиться в цій зоні, на максимумах циклічна зміна потенціалу не впливає. Отже, максимуми струмів пов'язані із накопиченням електроактивних продуктів корозії. За останні двадцять років сформувалася думка, що корозію спричиняють гідридний шар титану та іони  $Ti^{3+}$  [13–15]. Основні електродні процеси в кислих розчинах, які термодинамічно можуть перебігати на поверхні електрода, описують рівняння:

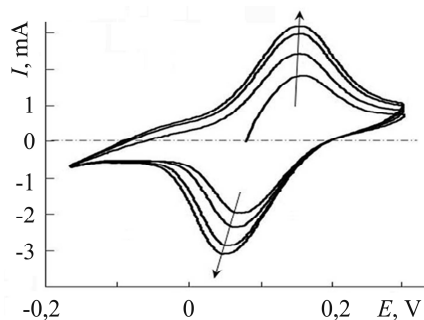
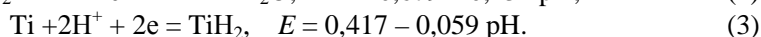
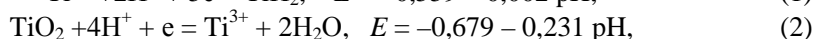
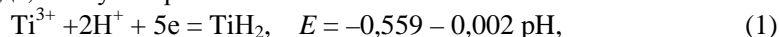


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Циклічні вольтамперограми на пористому титановому електроді в 52%-му розчині  $H_3PO_4$ . Швидкість розгортки потенціалу  $5 \cdot 10^{-3}$  V/s. Напрямок зсуву кривих під час циклування вказано стрілками.

Fig. 4. Cyclic voltammety curves on porous titanium electrode in 52%  $H_3PO_4$  solution. The scanning rate of potential is  $5 \cdot 10^{-3}$  V/s. The direction of curves shift under cycling is indicated by arrow.

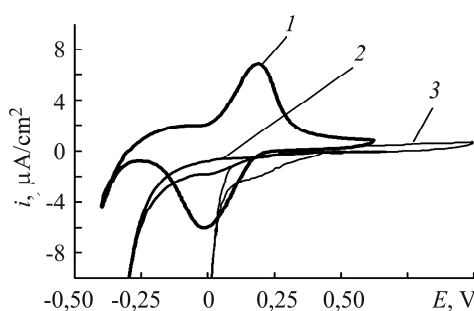


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Циклічні вольтамперограми в 78%-му розчині  $H_3PO_4$  на електродах з пористого та компактного титану (криві 1, 2), а також платини (крива 3).

Fig. 5. Cyclic voltammety curves in 78%  $H_3PO_4$  solution on electrodes from porous and compact titanium (curves 1, 2), and also platinum (curve 3).

Реакції (1), (3) вказують, що на електродній поверхні під час корозії може накопичуватися фаза гідриду титану. Тому максимуми повинні бути і на кривих для компактного металу. Характер потенціодинамічної кривої для компактного титану (рис. 5, крива 2) істотно відрізняється від кривої для пористого (крива 1). Щоб перевірити наявність електроактивних компонентів у вихідному розчині, зняли поляризаційну криву на гладкому платиновому електроді (крива 3). Встановили, що такі домішки відсутні в області анодного максимуму, а в області катодного виділяється водень. Тому припускали, що в порах електрода через обмеження масопереносу накопичуються іони  $Ti^{3+}$ . Для перевірки цієї гіпотези досліджували поведінку компактних титанового та платинових електродів у 78%-й фосфатній кислоті в присутності іонів  $Ti^{3+}$  (рис. 6), концентрація якого становила  $2 \text{ g/dm}^3$ . Отримані результати однозначно підтверджують, що основним деполіаризатором у порах електрода є іони тривалентного титану. На це вказує характер потенціодинамічної кривої, яка повністю збігається з кривими для пористого титану в концентрованих розчинах фосфатної кислоти. Окрім того, значення потенціалу початку окиснення  $Ti^{3+}$  на платиновому електроді збігається з початком зростання струму на анодній кривій титанового електрода, а граничний струм на платиновому – зі струмом

максимуму на титановому. Спад струму для титанового та значний гістерезис на платиновому електродах пов'язані із адсорбцією малорозчинних сполук Ti(IV).

Десятикратне зниження концентрації іонів  $Ti^{3+}$  призводить до пропорційного зменшення максимальних струмів (рис. 7), що підтверджує визначальний характер перебігу окисно-відновного взаємоперетворення Ti(III)/Ti(IV) за реакцією (2) або для розчинних форм – за реакцією

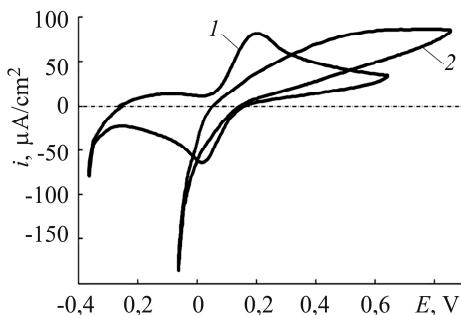
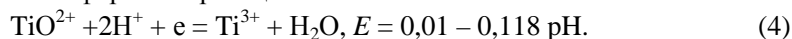


Рис. 6. Fig. 6.

Рис. 6. Потенциодинамічні криві на компактному титані (1) та платині (2) в 78%  $H_3PO_4$ , що містить  $2 \text{ g/dm}^3$  іонів  $Ti^{3+}$ .

Fig. 6. Potentiodynamic curves on a compact titanium (1) and platinum (2) in 78%  $H_3PO_4$  solution, containing  $2 \text{ g/dm}^3$  of  $Ti^{3+}$  ions.

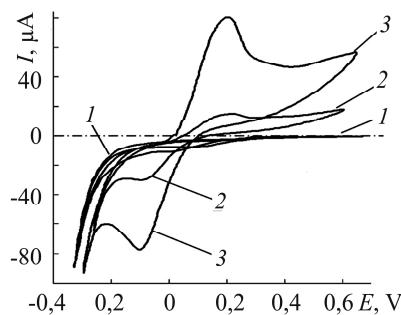


Рис. 7. Fig. 7.

Рис. 7. Циклічні вольтамперограми на компактному титановому електроді в 78%  $H_3PO_4$  з концентрацією іонів  $Ti^{3+}$ ,  $\text{g/dm}^3$ : 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 2.

Fig. 7. Cyclic voltammety curves on compact titanium electrode in 78%  $H_3PO_4$  solution with concentration of  $Ti^{3+}$  ions,  $\text{g/dm}^3$ : 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 2.

За отриманими результатами розробили експериментальні зразки електрохімічних дозаторів мікропоту сірководню (ГДК робочої зони) зі змінними картриджами, виготовленими методом пошарового пресування функціональних шарів [1, 2] у вигляді таблеток діаметром 18 mm та висотою 10...15 mm, де як струмопровідну каркасну структуру використали порошок титану. Картриджі активували просочуванням в 52%  $H_3PO_4$ , після чого монтували в дозатори, які впродовж 50...100 h генерували сірководень.

## ВИСНОВКИ

У концентрованих розчинах фосфатної кислоти на титановому електроді встановлюється потенціал  $-0,30...-0,35 \text{ V}$  незалежно від способу його попередньої підготовки, що свідчить про активацію корозійного процесу. Деполяризаторами корозії є іони  $Ti^{3+}$ , через загальмований масоперенос яких від поверхні титану процес стає автокаталітичним. Різниця потенціалів катодного та анодного піків на циклічних вольтамперограмах становить приблизно 200 mV, що дає можливість припустити перебіг декількох спряжених процесів – зміну фазового складу поверхневих шарів на титані та окиснення/відновлення за участю розчинних форм у вигляді іонів  $Ti^{3+}$  та  $TiO^{2+}$ . Гальмування корозії через певний час пов'язано зі зростанням рН приелектродного шару розчину і гідролізом сполук титану з утворенням важкорозчинних сполук, що блокують поверхню. Отримані результати використані для створення кулонометричного дозатора мікропоту сірководню зі струмопровідною титановою каркасною основою.

**РЕЗЮМЕ.** Методами циклічної вольтамперометрії і потенціометрії дослідовані електрохімічні процеси на поверхні пористого титанового електрода в розворах фосфорної кислоти. Установлено, що в концентрованих розворах на поверхні титанового електрода устанавлюється потенціал  $-0,30...-0,35 \text{ V}$  незалежно

от способа его предварительной подготовки, что указывает на активацию коррозии. Разница потенциалов катодных и анодных пиков на циклических вольтамперограммах составляет около 200 mV, что позволяет предположить протекание нескольких сопряженных процессов – изменение фазового состава поверхностных слоев титана и окисление/восстановление при участии растворимых форм в виде ионов  $Ti^{3+}$  и  $TiO^{2+}$ . Выявлено, что активатором коррозии титана в сильно кислых растворах являются ионы  $Ti^{3+}$ , которые накапливаются на поверхности электрода из-за медленной диффузии в порах электрода. Торможение коррозии обусловлено снижением концентрации раствора, что приводит к гидролизу продуктов коррозии с образованием нерастворимых соединений.

**SUMMARY.** The methods of cyclic voltammetry and potentiometry were used to study electrochemical processes on the surface of porous titanium electrode in solutions of phosphoric acid. In concentrated solutions on the titanium electrode surface potential is set  $-0.30 \dots -0.35$  V, regardless of the method of its preconditioning which indicates activation of the corrosion process. The difference of potentials of cathode and anode peaks on cyclic voltammograms was about 200 mV, which is associated with the occurrence of conjugated processes – changes in the phase composition of the surface layers of titanium and processes of oxidation/reduction with the participation of soluble forms in the form of  $Ti^{3+}$  and  $TiO^{2+}$  ions. It is established that the process of corrosion of titanium activator in strongly acidic solutions are  $Ti^{3+}$  ions, which accumulate on the electrode surface due to the slow diffusion in the electrode pores. Inhibition of corrosion occurs as a result of the solution concentration reduction that leads to the hydrolysis of corrosion products with formation of insoluble compounds.

**Робота виконана за проектом “Створення електрохімічних джерел мікропоту сірководню для засобів моніторингу та запобігання забрудненню повітряного середовища” за підтримки Державного фонду прикладних досліджень МОН України.**

1. *Поведінка титану в матричному та твердому протонному електролітах газових сенсорів для моніторингу повітряного середовища* / В. Чвірук, А. Кушмирук, О. Ліночева, О. Косогін // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – Т. 1., спецвип. № 4. – С. 283–288.
2. *Електрохімічні властивості каталітично активних електродів на титановій основі в перхлоратній кислоті* / О. В. Косогін, А. І. Кушмирук, Ю. С. Мірошниченко, О. В. Ліночева // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – **51**, № 2. – С. 18–24.
3. *Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного середовища* / В. П. Чвірук, О. В. Ліночева, А. І. Кушмирук та ін. // Вопросы химии и хим. технологии. – 1999. – № 1. – С. 359–361.
4. *Горьнин И. В., Чечулин Б. Б. Титан в машиностроении.* – М.: Машиностроение, 1990. – 400 с.
5. *Singh V. B. and Hosseini S. M. A. The electrochemical and corrosion behaviour of titanium and its alloy (VT-9) in phosphoric acid* // Corr. Sci. – 1993. – **34**, № 10. – P. 1723–1732.
6. *Ohtsuka T., Masuda M., and Sato N. Ellipsometric study of anodic oxide films on titanium in hydrochloric acid, sulfuric acid, and phosphate solution* // J. of the Electrochem. Soc. – 1985. – **132**, № 4. – P. 787–792.
7. *The corrosion behaviour of Ti–Cu (2%) in phosphoric acid* / M. Khadiri, A. Benyaich, A. Outzourhit, E. L. Ameziane // Annales de Chimie – Science des Matériaux. – 2000. – № 25 – P. 447–455.
8. *On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media* / C. E. B. Marino, E. M. de Oliveira, R. C. Rocha-Filho, S. R. Biaggio // Corr. Sci. – 2001. – № 43. – P. 1465–1476.
9. *Практическое руководство по неорганическому анализу* / Под ред. Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1966. – 1112 с.
10. *Савочкин В. Р., Нагай И. Н. Напряжение пробоя и защитные свойства окисных пленок на титане* // Защита металлов. – 1981. – **17**, № 3. – С. 320–323.
11. *Томашов Н. Д., Матвеева Т. В. Роль титанил-ионов и кислорода в анодном процессе при коррозии титана и его сплавов с катодными присадками* // Там же. – 1971. – **7**, № 5. – С. 589–591.
12. *Томашов И. Д., Чернова Г. П., Манский Е. Г. Электрохимическое поведение металло-керамического титана* // Там же. – 1974. – **10**, № 1. – С. 22–27.
13. *Kelly E. J. Electrochemical behavior of titanium* // Modern Aspects of Electrochemistry. – 1982. – № 14. – P. 319–424.
14. *Щербаков А. И. Рост гидроксида и пассивация титана* // Защита металлов. – 2002. – **38**, № 2. – С. 174–181.
15. *Kelly E. J. Anodic dissolution of titanium in acidic sulfate solutions. II. Effects of Ti(III) and Ti(IV) ions* // J. of the Electrochem. Soc. – 1976. – **123**, № 2. – P. 162–170.

*Одержано 15.03.2014*