

И. А. БАГОЦКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИФФУНДИРУЮЩЕГО ВОДОРОДА НА ПОТЕНЦИАЛ ЖЕЛЕЗА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 30 IX 1955)

Для выяснения механизма электрохимического процесса выделения водорода, состоящего из нескольких стадий, существенное значение может иметь метод подвода дополнительных количеств промежуточного продукта электролиза — атомарного водорода к поверхности поляризованного электрода. Работа в этом направлении с использованием свободно атомарного водорода ведется в нашей лаборатории С. Д. Левиной и Т. В. Калиш. Для подвода атомарного водорода к поверхности электрода можно использовать и диффузию атомарного водорода через тонкую металлическую мембрану, поляризованную с другой стороны. При помощи этого метода нами ранее было показано⁽¹⁾, что атомарный водород практически не влияет на стационарный потенциал $\varphi_{ст}$ железа в кислоте.

Г. А. Цыганов и Н. И. Тугов⁽²⁾, изучая диффузию водорода через железо в горячих щелочах, не обнаружили передачи перенапряжения на диффузионную сторону.

В настоящей работе исследовалось влияние диффундирующего атомарного водорода на потенциал железа в растворе 5 н NaOH. Прибор, в котором проводились измерения, отличался от описанного ранее⁽¹⁾ тем, что имел дополнительное приспособление для наложения катодной поляризации на диффузионную сторону мембраны. Опыты проводились в основном на железе армо. Железная мембрана, прокаленная в водороде при 600° и обезгаженная при 800°, зажималась в плоском шлифе, смазанном вакуумной смазкой, между двумя сосудами. В диффузионный сосуд, наполненный водородом, вводился насыщенный водородом раствор 5 н NaOH. В поляризационную ячейку вводился раствор 1 н HCl или 1 н H₂SO₄, и поляризационная сторона мембраны подвергалась катодной поляризации током 0,1 а/см². Для ускорения начала диффузии мы прибегали к анодной активации поляризационной стороны, заключающейся в кратковременном перерыве катодной поляризации поляризационной стороны и наложении на нее анодной поляризации током 0,03—0,1 а/см² в течение нескольких секунд, что приводит к уменьшению перенапряжения водорода и вызывает быстрое начало диффузии*. Если поляризационную сторону не подвергать активации анодной поляризацией, то диффузия водорода не начинается в течение нескольких часов. Для прекращения диффузии кислый раствор в поляризационной ячейке заменялся щелочным; одновременно прекращалась катодная поляризация. Для повторного вызова диффузии поляризационная сторона вновь активировалась анодной активацией в кислом растворе.

Результаты измерений приведены на рис. 1. На оси абсцисс отложено время с момента начала опыта, на оси ординат (снизу) потенциал диффузионной стороны φ_d относительно водородного электрода $\varphi_{H_2}^0$ в 5 н NaOH и

* Выяснение механизма этого явления требует дополнительного исследования.

(сверху) скорость диффузии водорода I , выраженная в а/см^2 . Стационарный потенциал железа в щелочи $\varphi_{\text{ст}}$ на 40—60 мв отрицательнее $\varphi_{\text{H}_2}^0$ (3). В наших

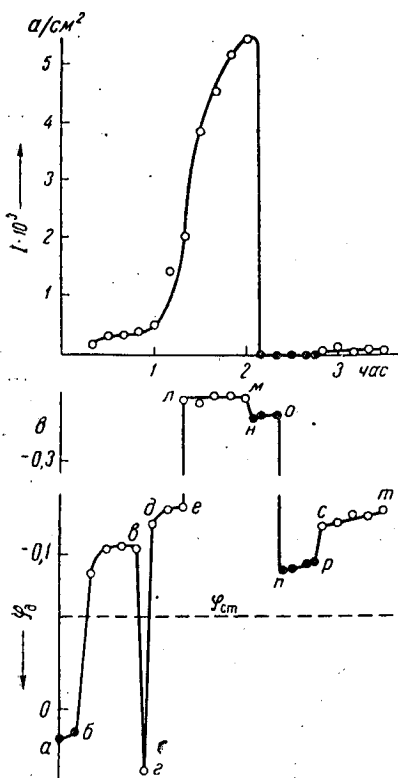


Рис. 1. Влияние диффундирующего водорода на потенциал железа при разных поляризациях. $I/i = 5$. $ab - i = 0, I = 0$; $бв - i = 0, I = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$; $г$ — анодная поляризация диффузионной стороны; $де - i = 0, I = 1 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$; $лм - i = 8 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2, I = 4 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$; $но - i = 8 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2, I = 0$; $np - i = 8 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2, I = 0$; $ст - i = 8 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2, I = 4 \cdot 10^{-5} \text{ а/см}^2$. Черные точки — значения, полученные в отсутствие диффузии

диффузионная сторона подвергалась катодной поляризации током i плотностью $8 \cdot 10^{-6}$ и $8 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$. При этом измерялась передача перенапряжения $\Delta\eta$ — изменение потенциала электрода под влиянием диффундирующего водорода. Отношение I/i при разных поляризациях поддерживалось постоянным и равным 5, для чего поток диффузии регулировался изменением плотности поляризующего тока с поляризационной стороны. Результаты измерений приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Из рисунка и таблицы видно, что по мере сдвига φ_d в отрицательную сторону — роста перенапряжения на диффузионной стороне — $\Delta\eta$ умень-

шается. В наших опытах исходный потенциал диффузионной стороны в насыщенном водородом растворе 5 н NaOH был на 60—80 мв положительнее $\varphi_{\text{ст}}$ (принимая $\varphi_{\text{ст}} = -60$ мв), вероятно, из-за наличия окисной пленки на поверхности железа, соприкасавшегося с воздухом, и следов кислорода в растворе (рис. 1, участок ab). Начало диффузии водорода сопровождалось резким сдвигом φ_d в отрицательную сторону на 30—50 мв относительно $\varphi_{\text{ст}}$ (участок $бв$). Таким образом, диффундирующий водород не только восстанавливал электрод, но и вызывал заметную передачу перенапряжения с поляризационной стороны на диффузионную. Если диффузионную сторону в течение нескольких минут подвергнуть анодной поляризации током 10^{-4} а/см^2 (точка $г$), то φ_d еще больше возрастает и становится на 70—80 мв отрицательнее $\varphi_{\text{ст}}$ (участок $де$). Следует заметить, что, хотя φ при анодной поляризации на 50—70 мв положительнее $\varphi_{\text{H}_2}^0$, на диффузионной стороне выделялся диффундирующий водород. Это указывает на то, что ионизация атомов водорода на железе в щелочи происходит медленно и отсутствует однозначная связь между потенциалом железа и концентрацией атомов водорода на его поверхности. Аналогичное явление наблюдали Штакельберг и Вебер (4) на палладии, сдвигая потенциал последнего в положительную сторону добавлением окислителя.

Нами было также изучено влияние диффундирующего водорода на потенциал поляризованного железа*. Диф-

Таблица 1

φ_d , в	i , а/см ²	I , а/см ²	$\Delta\eta$, в
-0,093	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	0,024
-0,330	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	0,010

* В дальнейшем мы продолжаем называть находящуюся в щелочи поверхность «диффузионной стороной», несмотря на то, что она также подвергалась поляризации.

шается. Этот результат позволяет сделать вывод, что отсутствие существенной передачи перенапряжения в кислом растворе связано в первую очередь с тем, что $\Delta\varphi_{ст}$ железа в нем на 0,220—0,250 в отрицательнее обратного водородного электрода. При очень сильной катодной поляризации ($i > 10^{-3}$ а/см²) в щелочи удается наблюдать сдвиг потенциала на несколько милливольт в положительную сторону под влиянием диффундирующего водорода. Хотя этот эффект и не велик, но вполне реален. Последнее было подтверждено специальными опытами, которым будет посвящено отдельное сообщение.

Зависимость $\Delta\eta$ от I при постоянном значении i приведена на рис. 2. При $\varphi_d = -0,107$ (φ_d сравнительно близком к $\varphi_{Н_2}^0$) возрастание I в 12 раз приводит к дополнительному увеличению $\Delta\eta$ на 25 мв, в то время как при возрастании i в 10 раз перенапряжение, как это следует из опытных данных (рис. 1), увеличивается на 120 мв. Различный коэффициент зависимости перенапряжения от I и i указывает, что перенапряжение водорода на железе не может быть объяснено чисто, рекомбинационным механизмом, при котором потенциал электрода полностью определяется концентрацией атомов водорода на его поверхности.

Если бы перенапряжение целиком определялось стадией разряда при постоянном заполнении поверхности адсорбированным водородом или при столь малом ее заполнении, при котором взаимодействием адсорбированных атомов можно пренебречь, то диффундирующий водород не должен был бы влиять на потенциал электрода, что также не согласуется с результатами наших опытов. Полученные результаты можно объяснить замедленным разрядом на неоднородной поверхности, частично заполненной адсорбированным водородом. Диффундирующий водород адсорбируется на части активных мест поверхности электрода, замедляя тем самым разряд. Перенапряжение водорода при этом возрастает. Далее необходимо допустить, что по мере сдвига φ_d в отрицательную сторону заполнение поверхности адсорбированным водородом стремится к пределу, и диффундирующий водород перестает влиять на потенциал электрода. Следует, кроме того, иметь в виду, что нельзя считать полностью равноценными атомы диффундирующего водорода с атомами, высаженными из раствора из-за возможной медленности процесса поверхностной диффузии, а также отсутствия равновесия на поверхности электрода по отношению к реакции: $H_2O + e \rightleftharpoons H_{адс} + OH^-$. Последнее обстоятельство осложняет количественную трактовку явления. Кроме того, необходимо учитывать и электрохимический механизм удаления по реакции: $H_{адс} + \frac{1}{2}H_2O + e \rightarrow H_2 + OH^-$. Только при наличии такого механизма диффундирующий водород может проявлять окислительные свойства, понижая перенапряжение, как это и наблюдалось нами при сильной катодной поляризации. На ругти окислительные свойства свободного атомарного водорода наблюдали С. Д. Левина и Т. В. Калиш.

Вышеописанные явления можно наблюдать и со спектрально чистым

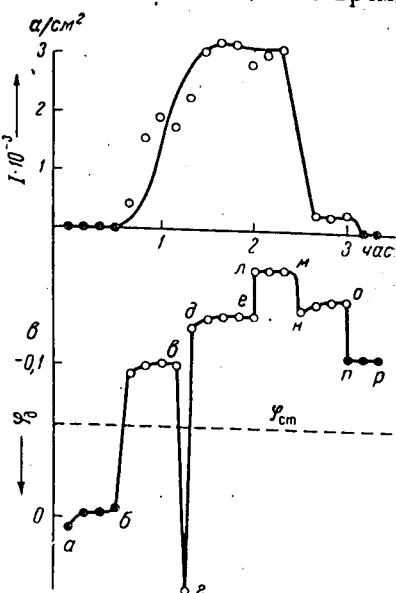


Рис. 2. Влияние скорости диффузии водорода на потенциал поляризованного железа. $ab - i = 0, I = 0$; $бв - i = 0, I = 1,5 \times 10^{-3}$ а/см²; $з$ — анодная поляризация (диффузионной стороны); $де - i = 0, I = 3,1 \cdot 10^{-3}$ а/см²; $лм - i = 8 \cdot 10^{-6}$ а/см², $I = 3,1 \times 10^{-3}$ а/см²; $но - i = 8 \cdot 10^{-6}$ а/см², $I = 2,6 \times 10^{-4}$ а/см²; $np - i = 8 \cdot 10^{-6}$ а/см², $I = 0$.

железом, однако по абсолютной величине эффекты в этом случае меньше, так как через спектрально чистое железо в условиях наших опытов не удалось создать достаточного потока диффузии водорода.

Приношу глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы и указания при выполнении настоящей работы.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
30 IX 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Багоцкая, А. Н. Фрумкин, ДАН, 92, 979 (1953). ² Г. А. Цыганов, Н. И. Тугов, ДАН, 100, 319 (1955). ³ И. Платонова, С. Левина, ЖФХ, 21, 331 (1947); С. А. Розенцвейг, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 22, 513 (1948).
⁴ M. Stackelberg, P. Weber, Zs. Elektrochem., 56, 806 (1952).