

## АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ И ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА

*Р. Бурштейн, Н. Шумилова, К. Гольберт*

В многочисленных работах по пассивности железа неоднократно указывалось на роль кислородной пленки в явлении пассивности. Однако минимальная толщина окисной пленки, которая приводит к пассивации железа, до сих пор не определена на опыте. Лангмюр [1] предполагал, что пассивное состояние железа достигается при адсорбции мономолекулярного слоя кислорода, но экспериментальных данных, подтверждающих это предположение, в литературе не имеется. Фрейндлих, Патчек и Цокер [2], исследуя влияние кислорода на растворение в азотной кислоте железных зеркал (полученных из пентакарбонила железа), показали, что после непродолжительного соприкосновения обезгаженного железа с кислородом понижается его способность растворяться в кислоте. Однако эти наблюдения носят качественный характер. Бонгеффер [2а] считает, что пассивирующая пленка, образующаяся в азотной кислоте, соответствует мономолекулярному слою кислорода. Влияние кислородной пленки на пассивность неоднократно подчеркивалось также в работах Таммана [3], Эванса [4], Кистяковского [5] и др.

Эршлер [6], изучая механизм пассивации платины, пришел к выводу, что заметная пассивация платины достигается уже при адсорбции кислородом, составляющей доли монослоя. Таким образом, адсорбированный кислород оказывает защитное действие не только на те участки, на которых он сидит, но действие его сказывается и на остальной поверхности. Эршлер высказал предположение, что пассивация платины вызвана тем, что связь между адсорбированным кислородом и платиной носит дипольный характер. Окисная пленка, состоящая из диполей, изменяет структуру ионного двойного слоя и благодаря этому замедляет растворение.

Целью настоящей работы являлось количественное изучение влияния адсорбированного кислорода на пассивируемость железа в процессе его анодного окисления. Для решения этой задачи необходимо иметь данные о величине истинной поверхности железных электродов.

Представляло также интерес путем измерения кинетики адсорбции кислорода сопоставить толщину пленки, присутствие которой приводит к пассивации железа по отношению к окислению газообразным кислородом, с толщиной окисной пленки, приводящей к пассивации при электрохимическом окислении в процессе анодной поляризации.

Габер и Гольдшмидт [6а] впервые указали, что при соприкосновении железа с кислородом образуется тонкая окисная пленка, которая препятствует дальнейшему окислению железа.

Кинетика адсорбции кислорода на железе была измерена Лангмюром. Лангмюр [7] нашел, что адсорбция кислорода на железе вначале протекает быстро, затем скорость адсорбции сильно уменьшается; хотя величина поверхности в опытах Лангмюра была неизвестна, он считал, что быстрая стадия адсорбции соответствует образованию мономолекулярного слоя кислорода на железе. В более поздних работах [8] электрографическим методом было показано, что при соприкосновении железа с кислородом при комнатной температуре образуется пленка  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

или  $Fe_3O_4$ . В дальнейшем образование окисной пленки на гладком железе было исследовано Гульбрансоном [9] при помощи весьма чувствительных микровесов. Гульбрансон определил толщину окисной пленки на железе по изменению веса как в случае поглощения кислорода, так и в случае восстановления окисных пленок водородом. Данные Гульбрансона хорошо сходятся с нашими данными, которые будут изложены ниже.

Кочетков [10] исследовал адсорбцию кислорода на железном порошке при помощи весов Мак Бена; им также показано, что на железе наблюдается быстрая адсорбция. Однако, согласно этим данным, в сухом кислороде при воздухе дальнейшее окисление не происходит, в то время как во влажном кислороде наблюдается и медленное окисление.

В первой части изложенной ниже работы была исследована кинетика адсорбции кислорода в интервале температур  $90-473^\circ K$  при низких давлениях. Сопоставление данных, соответствующих первой стадии адсорбции кислорода на порошке и гладком железе, со значением истинной поверхности, определенной по методу Эммета, дает возможность определить истинную поверхность гладкого железа, а следовательно, и толщину окисной пленки.

### Методика измерений

Измерения кинетики поглощения кислорода производились нами как на гладком так и на порошкообразном железе. В качестве гладкого железа нами была исследована раскатанная лента Армко, палочки железа фирмы Хильгер марки HS. В качестве порошкообразного железа были исследованы: 1) железная масса, полученная из чистого нитрата железа фирмы Кальбаум; 2) железная масса, полученная из пентакарбонила железа; 3) масса, полученная по способу второму, которая растворялась в азотной кислоте, затем после выпаривания и прокаливания при  $600^\circ$  восстанавливалась до металлического железа. Железная масса, полученная по способу второму, загрязнена адсорбированным CO и, возможно, другими органическими примесями. Обезгазить такое железо крайне затруднительно.

Порошки железа восстанавливались в водороде при  $500^\circ$ . Для того чтобы убедиться, что железо полностью восстановлено, железная масса помещалась в трубочку, заканчивающуюся двумя раструбами. Эта трубочка помещалась в другую трубку и через всю систему пропусклась азотоводородная смесь, которая получалась разложением аммиака над железным катализатором. Для проверки степени восстановления железа в атмосфере водорода закрывались шлифы внутренней трубочки и производилось взвешивание. Восстановление производилось до постоянного веса.

Следует указать, что когда железный порошок не полностью восстановлен, он обладает пиррофорными свойствами. Порошки же, восстановленные до постоянного веса, теряют свои пиррофорные свойства. Однако эти наблюдения относятся только к чистому железу. Если железная масса содержит небольшие количества серы, то даже после очень длительного восстановления (8 дней) она обладает большой пиррофорностью, что, как нами было показано, связано с трудностью удаления следов серы.

Известно, что железный порошок, полученный из пентакарбонила железа, обладает способностью спекаться при  $550-600^\circ$  в плотную массу. Можно было предположить, что способность такого железа спекаться при низкой температуре является следствием его особой структуры. Однако, как показали опыты с железом, приготовленным из нитрата по способам первому и третьему, такая железная масса тоже спекается при температуре  $550-600^\circ$  после того, как она восстановлена до постоянного веса. Наличие в железе следов окислов, серы и других примесей значительно повышает температуру его спекания. Аналогичное влияние кислорода на температуру спекания было отмечено ранее в работе Фрумкина и Шлыгина [15] при исследовании платинового электрода. Присутствие в железе окиси углерода и органических примесей, о которых было сказано выше, не влияет на температуру спекания железа.

Подготовка поверхности к опытам производилась следующим образом. Определенная навеска железной массы или гладкое железо с определенной геометрической поверхностью помещались в кварцевый сосуд, который присоединялся к высоковакуумной установке. При помощи кранов эта система могла соединяться с водородной установкой, с резервуаром, в котором находился тщательно высушенный

\* Сушка фосфорным ангидридом в течение нескольких месяцев. Фосфорный ангидрид фирмы Кальбаум длительно откачивался до высокого вакуума до тех пор, пока при стоянии сосуда с фосфорным ангидридом без откачки в течение 15 час. давление в приборе не превышало  $1 \cdot 10^{-5}$  мм.

кислород \*, и с установкой для получения чистого азота. Азот получался путем разложения азиды натрия.

Вначале железо откачивалось до высокого вакуума, затем порошкообразное железо восстанавливалось в водороде при 500°. После восстановления в течение 1—2 час. водород откачивался, напускалась новая порция водорода и производилось вторичное восстановление. Затем железный порошок обезгаживался в течение нескольких часов до давления 1·10<sup>-6</sup> мм Hg при 500°. В случае гладкого железа восстановление

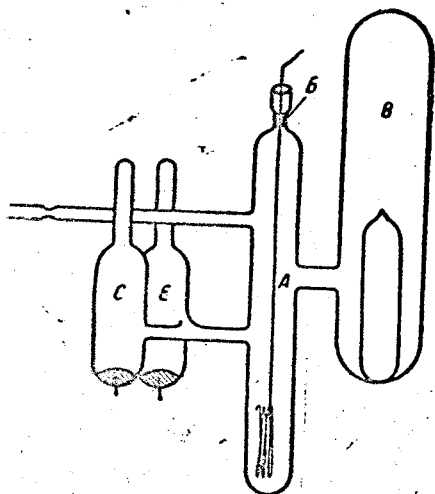


Рис. 1

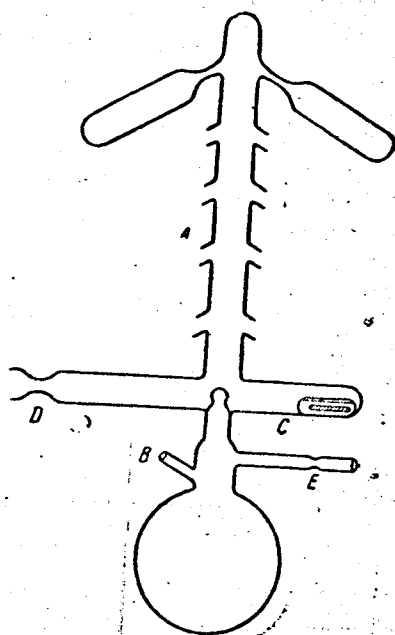


Рис. 2

производилось при 600°, обезгаживание при 850°, при более высокой температуре начинается заметное спекание. Если производится обезгаживание скрученной проволоки при 900°, проволока спекается и размотать ее крайне затруднительно.

Для того чтобы избежать саморазогрева железа и связанного с ним изменения в количестве поглощенного кислорода, кинетика поглощения кислорода исследовалась при малых давлениях (0,1—0,01 мм Hg). После поглощения определенной порции газа впускалась следующая порция и снова измерялась кинетика. Эти опыты повторялись до тех пор, пока скорость становилась настолько мала, что для поглощения одной порции газа требовалось более суток.

В опытах, где исследовалось влияние адсорбированного газа на активность железного электрода, была применена следующая методика: железная проволока диаметром 0,2 мм, длиной 5 м, полученная протягиванием палочки фирмы Хильгер марки HS, после восстановления и обезгаживания по способу, описанному выше, помещалась в прибор из стекла Дуран, изображенный на рис. 1. Видимая поверхность такого электрода была равна 30 см<sup>2</sup>. Электрод впаивался в ячейку A. Для того чтобы спай был герметичным, к железному электроду в точке B приваривалась вольфрамовая проволока, которая хорошо впаивается в стекло Дуран. В ячейке B помещалась ампула с обезгаженной щелочью, в ячейке C и E находились окислортутные электроды. Один электрод служил для поляризации, другой — для измерений. Прибор присоединялся к высоковакуумной установке и после дополнительного восстановления и обезгаживания при 600° прибор отпаивался, подводился ток для поляризации, встряхиванием прибора ломалась ампула, после чего измерялась зависимость между потенциалом и количеством пропущенного электричества.

Обезгаживание жидкости производилось в приборе, изображенном на рис. 2. Для лучшего обезгаживания системы верхняя часть прибора A отделена от нижней B при помощи шарика C. После обезгаживания нижней части прибора и жидкости при помощи масляного насоса и обезгаживания верхней части прибора до давления 1·10<sup>-6</sup> мм Hg прибор отпаивался в точках D и E. Встряхиванием прибора при помощи разбивалки ломался шарик C и жидкость разливалась по ампулам. Ампулы отпаивались от прибора и употреблялись для проведения описанных выше опытов.

## Результаты измерений

### 1. Адсорбция кислорода

Выше уже было указано, что при измерении адсорбции кислорода на железе газ напускался на железо небольшими порциями. Так как давление кислорода в наших опытах не превышало 0,1 мм Hg, то для

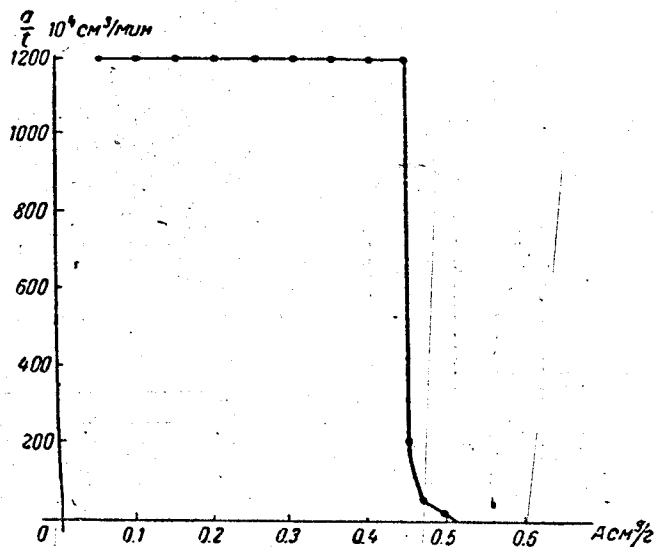


Рис. 3

насыщения поверхности адсорбированным кислородом иногда приходилось напускать до 30 порций. Количество порций, которое требовалось для насыщения поверхности, зависело, конечно, от величины поверхности. При напусканьи каждой порции кислорода измерялась скорость его поглощения. Эти опыты показали, что адсорбция кислорода на железном порошке вначале протекает с очень большой скоростью, затем скорость резко падает. Результаты одного из таких опытов приведены на рис. 3.

На этом рисунке на оси ординат отложено  $a/t$ , где  $t$ —время в минутах, в течение которого адсорбируется  $a=0,03$  см<sup>3</sup> кислорода. Каждая порция кислорода в этом опыте соответствовала 0,05 см<sup>3</sup> O<sub>2</sub>. На оси абсцисс отложено количество адсорбированного кислорода  $A$  в см<sup>3</sup> на 1 г железного порошка. Адсорбция первых 9 порций протекает практически с одинаковой скоростью, а затем скорость адсорбции резко падает. Быструю адсорбцию кислорода мы в дальнейшем будем называть первой стадией адсорбции в отличие от медленной адсорбции кислорода, которую мы будем называть второй стадией.

Аналогичная картина наблюдается при измерении кинетики поглощения кислорода на гладком железе. Результаты, полученные при измерении кинетики поглощения на гладком железе, приведены на рис. 4. По оси абсцисс отложено количество адсорбированного кислорода на 100 см<sup>2</sup> видимой поверхности.

Из полученных данных следует, что для первой стадии адсорбции скорость поглощения кислорода не зависит от заполнения поверхности и что кинетика поглощения кислорода соответствует реакции первого порядка. Измерения поглощения кислорода при разных давлениях приводят к выводу, что скорость адсорбции пропорциональна давлению. Однако, так как адсорбция протекает с очень большой скоростью, то пока нет уверенности том, определяется ли измеренная скорость поглоще-

нием кислорода на железе или диффузией газа к адсорбируемой поверхности. Для выяснения этого вопроса требуется применить аппаратуру, позволяющую измерить кинетику быстро идущих процессов. Такие опыты в настоящее время производятся.

Можно было предположить, как это было сделано Лангмюром, что быстрая стадия поглощения кислорода связана с образованием мономолекулярного слоя кислорода на поверхности железа. Поэтому представляло интерес сравнить данные, получающиеся для величины поверхности по адсорбции кислорода, с данными, получающимися при определении поверхности другими методами. Для сравнения был выбран метод Брунауэра и Эммета [11]. Согласно этому методу определение поверхности производится из изотермы адсорбции азота при температуре жидкого воздуха. Перегиб на изотерме адсорбции соответствует тому количеству газа, которое идет на образование мономолекулярного слоя. По данным Брунауэра и Эммета, а также Юра и Харклиса [12] площадь, занимаемая одной молекулой азота, следует принять равной примерно  $15 \text{ \AA}^2$ .

Результаты, полученные при измерении изотермы адсорбции азота, приведены на рис. 5; по оси ординат отложено адсорбированное количество на 1 г железа. Как видно из этих данных, перегиб на изотерме соответствует  $0,15 \text{ см}^3$  азота на 1 г железной массы.

При измерении кинетики поглощения кислорода на этом же образце железа было найдено, что первой стадии адсорбции при  $20^\circ$  соответствует  $0,45 \text{ см}^3$  кислорода на 1 г железа (рис. 3). Таким образом, количество азота, которое идет на образование мономолекулярного слоя, в три раза меньше того количества, которое соответствует быстрой адсорбции. Отношение между количеством поглощенного кислорода и азота сохраняет постоянное значение при измерении поверхностей порошков железа различного происхождения, например полученного из пентакарбонила и из нитрата, а также при дезактивации поверхности. Последнее достигалось путем длительного прогрева железа в вакууме при  $500^\circ$ . Дезактивацию при более высоких температурах нельзя было производить, потому что в этих условиях начинается спекание железной массы. Следует отметить, что при дезактивации поверхности последнюю удавалось изменить только в два раза.

Сопоставление результатов, полученных для величины поверхности железного порошка из изотермы адсорбции азота, с результатами, соответствующими первой стадии адсорбции кислорода, приводит к выводу, что если площадь, занимаемая молекулой азота, равна  $15 \text{ \AA}^2$ , то для расчета условно можно принять, что площадь, занимаемая молекулой кислорода, равна  $5 \text{ \AA}^2$  или что  $1 \text{ см}^2$  при  $20^\circ$  адсорбирует  $2 \cdot 10^{15}$  молекул. В действительности, быстрой стадии адсорбции кислорода, вероятно, соответствует пленка, состоящая из нескольких слоев, может быть и не вполне однородная. Однако, если известен переводный коэффициент между количеством поглощенного азота и кислорода, при условии его постоянства, механизм образования окисной пленки не имеет значения для определения величины поверхности.

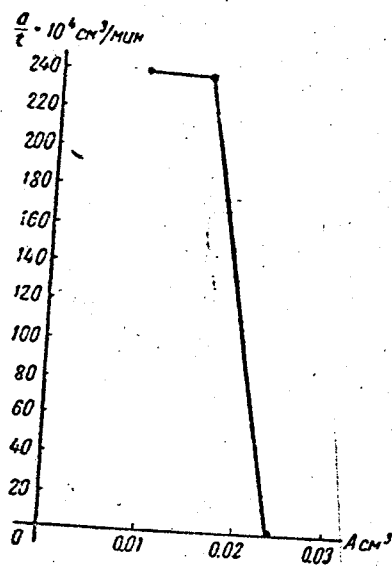


Рис. 4

Из полученных данных следует, что поверхность 1 г железа равнялась  $0,5 \text{ м}^2$ , при дезактивации она менялась до  $0,25 \text{ м}^2$ .

Определение поверхности по количеству кислорода, поглощенного при первой стадии, имеет ряд преимуществ по сравнению с методом Эммета. Основным преимуществом определения поверхности по активированно поглощенному кислороду является то обстоятельство, что образование окисной пленки происходит при низком давлении, что дает возможность весьма точно наблюдать количество поглощенного газа. Этим методом можно измерить поверхность в  $10\text{--}15 \text{ см}^2$ , в то время как при измерении поверхности по способу Эммета, где образование мономолекулярной пленки происходит при больших давлениях, для получения более

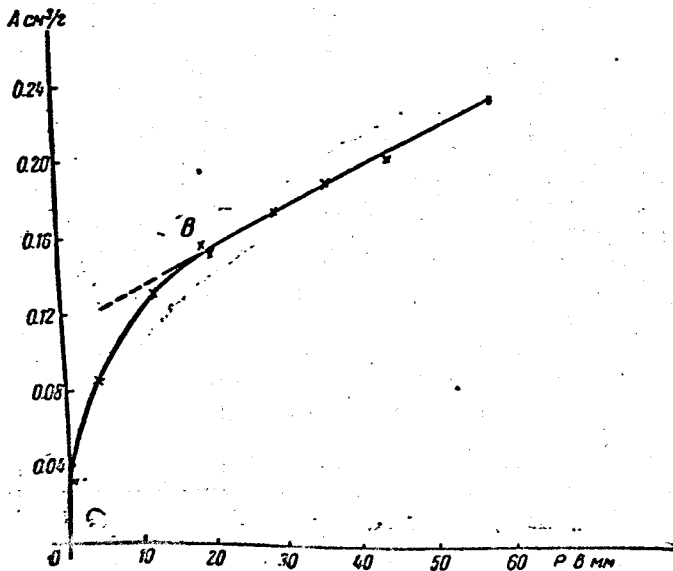


Рис. 5

или менее надежных данных надо иметь поверхность в  $2 \cdot 10^5 \text{ см}^2$ . Методом активированной адсорбции кислорода можно определить истинную поверхность гладкого железа. Эти измерения показали, что поверхность дополнительно раскатанной на ручных вальцах ленты Армко в два раза больше видимой поверхности, поверхность палочек железа фирмы Хильгера марки HS в 3,5 раз больше видимой поверхности, а поверхность проволоки из железа фирмы Хильгера в два раза больше видимой поверхности. Отношение между видимой и истинной поверхностью также приводит к выводу, что данные, полученные для первой стадии адсорбции, могут быть использованы для определения величины поверхности. Для уточнения отношения между видимой и истинной поверхностью целесообразно сопоставить приведенные здесь данные с измерениями емкости двойного слоя железного электрода. Такие опыты предполагается произвести в ближайшее время.

Приведенные здесь данные могут быть использованы также для определения средней толщины окисной пленки. Так как из электронограмм известно, что при поглощении кислорода на поверхности железа образуется  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , то при адсорбции, равной  $2 \cdot 10^{15}$  молекул  $\text{O}_2$  на  $1 \text{ см}^2$  истинной поверхности, толщина окисной пленки при условии ее однородности равна  $6,3 \text{ \AA}$  или  $12,6 \text{ \AA}$  на  $1 \text{ см}^2$  видимой поверхности (при расчете на  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Таким образом, полученное нами значение для толщины окисной пленки при комнатной температуре меньше толщины окисной пленки, соответствующей одной элементарной ячейке  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Это обстоятельство, возможно, связано с некоторой неоднородностью окисной пленки.

Наши данные по адсорбции кислорода на гладком железе хорошо сходятся с данными Гульбрансона, который показал, что при расчете адсорбированного количества  $O_2$  на  $Fe_3O_4$  на железе образуется пленка в 15 Å или при расчете на  $\gamma-Fe_2O_3$  толщина пленки соответствует 13,6 Å. Гульбрансон не определял истинную поверхность железа, но сравнение наших данных с данными Гульбрансона приводит к выводу, что отношение между истинной и видимой поверхностью в опытах Гульбрансона было близко к двум.

Для выяснения механизма образования окисной пленки представляло интерес измерить кинетику адсорбции при разных температурах. Такие

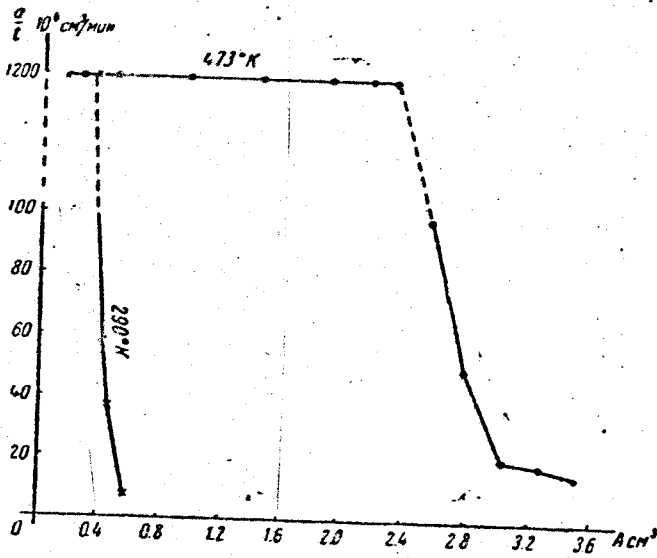


Рис. 6

измерения были сделаны в интервале температур от 90 до  $473^\circ\text{K}$ . Результаты этих опытов приведены на рис. 6 и 7. На рис. 6 приведена кинетика при 290 и  $473^\circ\text{K}$ , а на рис. 7 — количество поглощенного газа, соответствующее первой стадии адсорбции для всех исследованных температур.

При этих измерениях было обнаружено, что скорость поглощения кислорода, соответствующая первой стадии, не зависит от температуры в интервале  $90\text{--}473^\circ\text{K}$ . Количество же поглощенного кислорода увеличивается с ростом температуры.

Если произвести адсорбцию при  $90^\circ\text{K}$ , а затем повысить температуру до комнатной, то происходит дополнительная адсорбция, причем общее количество адсорбированного газа равно тому количеству кислорода, которое адсорбируется при комнатной температуре.

В интервале температур от 90 до  $135^\circ\text{K}$  адсорбция возрастает, в интервале от  $135$  до  $200^\circ\text{K}$  адсорбция сохраняет практически постоянное значение, а при дальнейшем повышении температуры адсорбция снова возрастает. Особенно заметным становится увеличение адсорбированного количества при температуре выше  $290^\circ\text{K}$ .

Так как первая стадия адсорбции протекает с очень большой скоростью, то, как было уже указано выше, на основании имеющихся сейчас экспериментальных данных еще нельзя окончательно сказать, является ли наблюдаемая нами независимая от заполнения поверхности и от температуры скорость следствием того, что скорость определяется процессом адсорбции кислорода на железе или диффузией газа к адсорбирующей поверхности.

Если предположить, что при температурах, при которых адсорбция сохраняет постоянное значение, происходит образование мономолекулярного слоя кислорода, то на каждую адсорбированную молекулу кислорода приходится  $8,5 \text{ \AA}$ . Уменьшение количества адсорбированного кислорода при  $90^\circ \text{ K}$  в этом случае связано, вероятно, с тем, что при этой температуре адсорбция идет не по всей поверхности. Увеличение количества адсорбированного кислорода выше  $200^\circ \text{ K}$  может быть объяснено тем, что по мере увеличения температуры возрастает скорость образования окисной пленки другой структуры, например,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . В связи с приведенными здесь результатами представляет интерес снять электрограммы

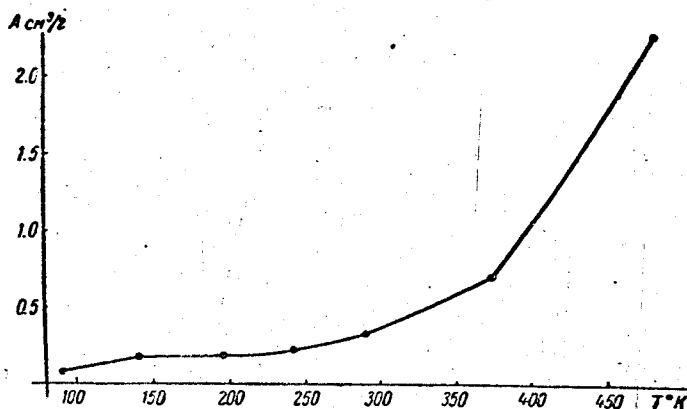


Рис. 7

в интервале температур, где адсорбция не меняется с температурой. В случае наличия мономолекулярной пленки адсорбированного кислорода при низких температурах структура окисной пленки должна сильно отличаться от структуры пленки, образующейся при более высокой температуре.

Для решения вопроса, однородна ли окисная пленка, образующаяся на поверхности железа, представляет интерес произвести измерение контактных потенциалов на железе, покрытом различными количествами кислорода.

## 2. Пассивирующее действие адсорбированного кислорода

Из работ по железному электроду щелочного аккумулятора известно, что потенциал железного электрода, приготовленного из восстановленного железного порошка и бывшего в соприкосновении с воздухом, сдвинут на  $400\text{--}500 \text{ mV}$  в положительную сторону по сравнению с электродом, который дополнительно восстановлен электрохимическим методом. Еще больший сдвиг потенциала наблюдается при измерении потенциала гладкого железа, лежавшего после восстановления в течение нескольких часов на воздухе. В этом случае получают пленки, смещающие потенциал железа на  $900 \text{ mV}$ .

По данным Ферстера [13] и других авторов, при анодной поляризации железного электрода (из порошка), с которого снята окисная пленка катодным восстановлением, получается кривая с двумя задержками. Первая задержка, которая лежит при потенциале примерно  $0,060 \text{ V}$  по отношению к водородному в том же растворе, соответствует образованию двухвалентного железа. Вторая задержка, которая лежит при потенциале примерно  $280 \text{ mV}$ , соответствует образованию трехвалентного железа. Процессы, которые происходят при первой и второй задержках, подробно рассмотрены в публикуемой в этом журнале работе Кабанова.

Электрод, который в течение некоторого времени соприкасался с воздухом, не обладает электрохимической активностью. Электрохимическая активность электрода, соответствующая чистому железу, может быть достигнута и без электрохимического восстановления, например, если железный электрод после восстановления не приводить в соприкосновение с воздухом или, как было показано в одной из наших работ, железную массу после восстановления обработать бензолом. В последнем случае адсорбированный бензол мешает образованию толстой окисной пленки. Такой электрод, даже после пребывания на воздухе в течение нескольких месяцев, при соприкосновении с электролитом принимает потенциал чистого железа. При этом сохраняется также его электрохимическая активность.

Кривые, аналогичные описанным Ферстером для порошкообразного железа, были получены Красса [14] для гладкого железа при температуре  $75^{\circ}$ . При комнатной температуре гладкое железо, по данным Красса, не обладает электрохимической активностью. В публикуемой в этом журнале работе Кабанова показано, что железо, которое после восстановления

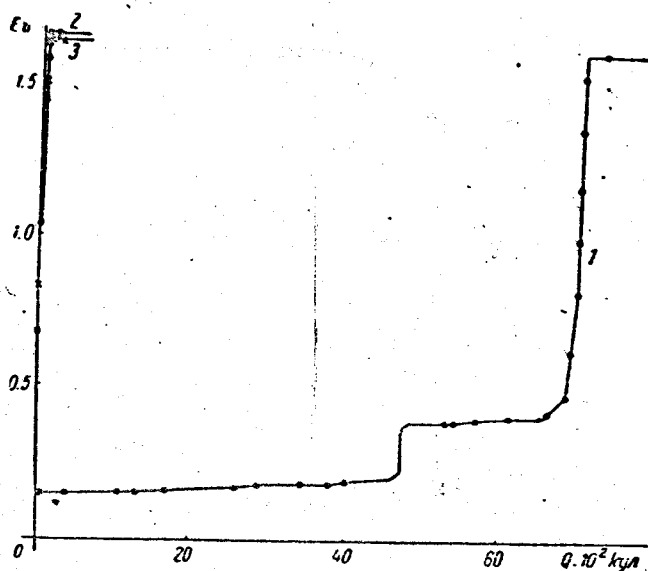


Рис. 8

весьма непродолжительное время (несколько минут) находилось в соприкосновении с воздухом, после катодной полярзации обладает при комнатной температуре значительной электрохимической активностью. При анодной полярзации гладкого железа, подвергнутого такой обработке, получаются кривые, аналогичные полученным Ферстером для порошкообразного железа.

Для выяснения механизма пассивации железа очень важно определить, при каком количестве адсорбированного кислорода на поверхности наблюдается явление пассивности.

Для решения этой задачи при помощи описанной выше методики была определена электрохимическая активность чистого обезгаженного железа и активность железа, на поверхности которого адсорбировано определенное количество кислорода.

На рис. 8 приведены результаты этих опытов. Анодная полярзация проводилась током  $2,8 \cdot 10^{-5}$  А на  $1 \text{ см}^2$  видимой поверхности. Из полученных результатов видно, что в случае обезгаженного железа на анодной кривой (кривая 1) имеются три задержки: первая соответствует образованию двухвалентного железа, вторая соответствует образованию трехвалент-

ного железа. Затем потенциал быстро падает до потенциала, при котором начинается выделение кислорода. Этот процесс соответствует третьей задержке. Первая задержка заканчивается при пропускании 0,3 кулона на  $1 \text{ см}^2$  видимой поверхности, вторая задержка примерно в 2 раза меньше первой.

При адсорбции на обезгаженном железе кислорода в количестве  $4 \cdot 10^{15}$  молекул на  $1 \text{ см}^2$  видимой поверхности или  $2 \cdot 10^{15}$  молекул на  $1 \text{ см}^2$  истинной поверхности, т. е. того количества кислорода, которое соответствует первой стадии адсорбции кислорода при комнатной температуре, электрод сохраняет электрохимическую активность (кривая 2). Если это же количество кислорода ( $2 \cdot 10^{15}$  молекул на  $1 \text{ см}^2$  истинной поверхности) адсорбировать на железе при  $100^\circ$ , то электрод также сохраняет электрохимическую активность. Совершенно иначе ведет себя электрод, на поверхности которого адсорбирован кислород в количестве  $4 \cdot 10^{15}$  молекул на  $1 \text{ см}^2$  истинной поверхности при  $100^\circ$ . В этом случае, как видно из кривых 4 и 3, электрод теряет свою электрохимическую активность. Железо в этом случае оказалось вполне пассивируемым. Кривые

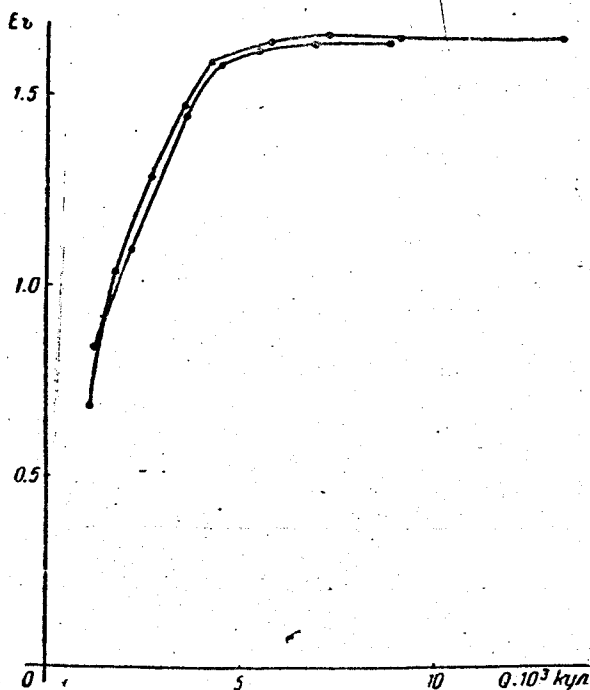


Рис. 9

4 и 3 на рис. 9 изображены в другом масштабе — здесь ход кривых виден более отчетливо.

Из приведенных выше данных следует, что присутствие на поверхности кислорода в количестве, соответствующем первой стадии адсорбции, недостаточно для того, чтобы сделать поверхность пассивируемой при электрохимическом окислении. Причина этого явления, повидимому, заключается в том, что при погружении железа в раствор, благодаря одновременно протекающему процессу перехода железа в ионы, происходит снятие окисной пленки. При несколько больших количествах посаженного кислорода, однако, достигается пассивируемость железа при анодном его окислении.

Для того чтобы проследить процесс снятия окисной пленки с поверхности железа, было исследовано влияние адсорбированного кислорода

на потенциал железного электрода без наложения анодной поляризации. Эти опыты были сделаны с железом Армко.

Описанным выше методом была измерена кинетика установления потенциала на восстановленном обезгаженном железе и на железе, на котором было адсорбировано определенное количество кислорода, соответствующее первой стадии адсорбции  $2 \cdot 10^{15}$  молекул на  $1 \text{ см}^2$  истинной поверхности.

Результаты этих опытов приведены на рис. 10, где на нижней кривой 1 представлены результаты, полученные с чистым железом. Как видно из этих данных, потенциал обезгаженного железного электрода на  $40 \text{ mV}$  отрицательнее водородного электрода в том же растворе. Потенциал электрода, на котором посажен кислород (средняя кривая 2) в количестве, соответствующем быстрой адсорбции, через 3 мин. после соприкосновения электрода с электролитом на  $35 \text{ mV}$  положительнее потенциала обезгаженного железа. Однако с течением времени потенциал смещается в отрицательную сторону и приближается к потенциалу чистого железа. Окисная пленка, полученная при комнатной температуре, становится более прочной, если

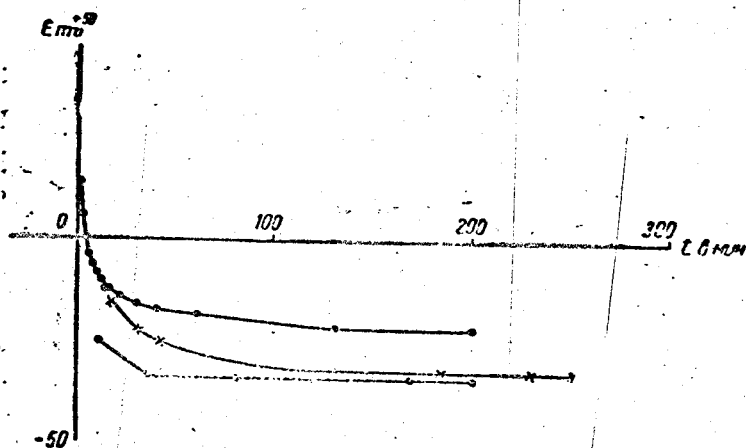


Рис. 10

ее прогреть при температуре  $200^\circ$ . Как видно из верхней кривой 3 рис. 10, смещение потенциала электрода в отрицательную сторону со временем происходит более медленно и даже после очень длительного соприкосновения со щелочью (24 часа) потенциал остается примерно на  $15 \text{ mV}$  положительнее потенциала обезгаженного железа.

Значительно больший сдвиг потенциала железного электрода получается, если окисная пленка образуется при соприкосновении железа с кислородом при большом давлении ( $300 \text{ мм Hg}$ ) в течение 24 час. В этом случае через 3 мин. после соприкосновения электрода со щелочью потенциал оказывается смещенным на  $400 \text{ mV}$  (кривая 2, рис. 11), однако и в этом случае потенциал с течением времени сдвигается в отрицательную сторону. Через 50 мин. потенциал лишь на  $30 \text{ mV}$  положительнее потенциала чистого железа (кривая 1). Такое значение потенциала сохраняется в течение продолжительного времени. Смещение потенциала в отрицательную сторону после соприкосновения железа со щелочью связано, вероятно, со снятием окисной пленки, которое происходит вследствие понижения потенциала.

Таким образом, при наложении анодной поляризации идут одновременно два процесса: с одной стороны, идет процесс растворения и снятия окисной пленки, а с другой — процесс окисления. Чем больше скорость первого процесса, тем при более толстых окисных пленках и при большем анодном токе должна достигаться пассивация. Так как процесс само-

растворения сильно возрастает с температурой, то по мере увеличения температуры должно наблюдаться все большее и большее различие между тем количеством газа, которое идет на образование окисной пленки в газовой фазе, и тем количеством, которое требуется для электрохимической пассивации.

Приведенные выше опыты отчетливо показывают, что окисная пленка, которая образуется при соприкосновении железа с сухим кислородом, по своим свойствам сильно отличается от того окисла, который образуется при анодном окислении железа. Действительно, в то время как количество кислорода, которое требуется для пассивации, не превышает  $4 \cdot 10^{15}$  молекул, при анодном окислении первая задержка соответствует образованию  $8 \cdot 10^{17}$  молекул на  $1 \text{ см}^2$ . Однако по мере протекания процесса окисления и образования двухвалентного железа на поверхности, повидимому, начинает накапливаться другой вид окисла, который по своим свойствам сходен с окисной пленкой, образующейся при соприкосновении железа с газообразным кислородом. Когда на поверхности накопится

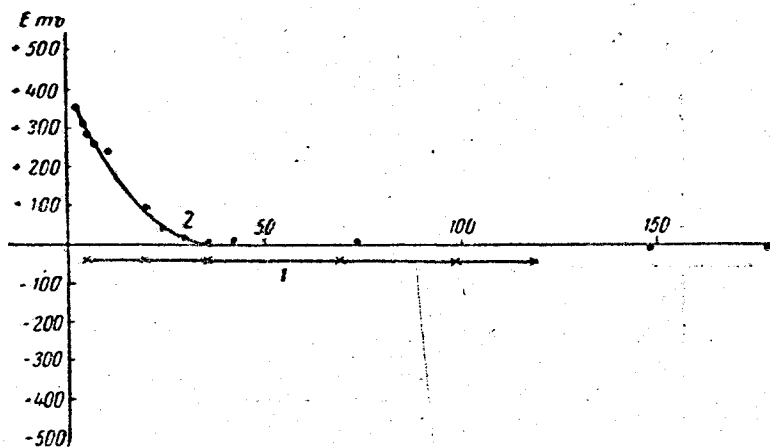


Рис. 11

достаточное количество такого кислорода, процесс окисления в двухвалентное железо заканчивается и начинается окисление двухвалентного железа в трехвалентное.

Полученные нами данные по влиянию кислорода на пассивируемость железного электрода показали, что при посадке на поверхности железа кислорода в количестве  $2 \cdot 10^{15}$  молекул на  $1 \text{ см}^2$  истинной поверхности сохраняется электрохимическая активность железного электрода. При посадке же  $4 \cdot 10^{15}$  молекул кислорода на  $1 \text{ см}^2$  достигается полная пассивация. Однако указанное количество кислорода не является минимальным для пассивации железного электрода, потому что, как уже отмечалось выше, одновременно с анодной поляризацией идет процесс снятия окисной пленки. В отсутствие последнего процесса количество кислорода, которое требуется для пассивации, было бы вероятно значительно меньше.

Для того чтобы уменьшать скорость снятия окисной пленки, предполагается исследовать пассивируемость железного электрода кислородом при низких температурах, так как известно, что газовыделение с железного электрода сильно падает по мере уменьшения температуры.

Хотя наше исследование еще не закончено, однако мы считаем, что примененный нами метод позволит количественно изучить механизм пассивации железа.

Пользуемся случаем выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес к этой работе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir, Trans. Am. Elect. Soc. 29, 260, 1916.
2. Freundlich, Patscheke u. Zocher, Z. Phys. Chem. 128, 321, 1927; 130, 289, 1927.
- 2a. Vonhoeffler, Z. Elektrochem. 47, 147, 1941.
3. Гамманн, Anorg. Chem. 107, 104, 1919.
4. Evans, Trans. Farad. Soc. 18, 1, 1922.
5. Кистяковский, ЖРФ-ХО 57, 97, 1925.
6. Эршлер, Механизм пассивации платины, Диссертация, 1941.
- 6a. Haber u. Goldschmidt, Z. Electrochem. 12, 64, 1906.
7. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 39, 1380, 1918.
8. Nelson, J. Chem. Phys. 5, 252, 1937; Winkel u. Haul, Z. Electrochem. 44, 611, 1938; Данков и Шишаков, Изв. АН СССР, 1225, 1938.
9. Gulbranson, Electrochem. Soc. prepr. 81—15, 1942; 82—12, 1942.
10. Кочетков, Изв. АН СССР, 320, 1944.
11. Brunauer u. Emmett, J. Am. Chem. Soc. 59, 2682, 1937.
12. Jura u. Harkins, J. Am. Chem. Soc. 66, 1366, 1944.
13. Foerster, Z. Electrochem. 16, 461, 1910.
14. Krassa, Z. Electrochem. 15, 490, 1909.
15. А. Фрумкин и А. Шлыгин, Изв. АН СССР, 773, 1936.

---

*От редакции.* Цитируемая авторами статья Б. Кабанова и Д. Лейкис поступила в редакцию одновременно со статьей Р. Бурштейн, Н. Шумиловой и К. Гольберга. Она будет опубликована в следующем (9) номере Журнала физической химии.