

ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Е. Калмыкова и С. Лезина

Как известно, в аккумуляторе Эдисона катодом служит электрод, спрессованный из порошкообразного железа. Поведение этого электрода в области низких температур отличается рядом особенностей. В частности, основная характеристика электрода, его емкость, выражаемая в ампер-часах, сильно падает при понижении температуры, и уже при $-25-30^{\circ}$ электрод практически полностью выходит из строя. Так как железокадмиевый электрод типа Юнгнера сохраняет способность работать при этих температурах, можно считать, что причина потери емкости кроется в изменении свойств самих электродов при низких температурах. Этот эффект не может быть объяснен изменением свойств раствора, ибо последний в обоих случаях один и тот же. Выяснению причин потери емкости железного катода при низких температурах посвящена настоящая работа.

Методика исследования

Опыты велись в приборе, конструкция которого близка к описанной в работе Луковцева, Левиной и Фрумкина [1]. Размеры прибора были значительно уменьшены, так чтобы при проведении опытов в области низких температур весь прибор можно было поместить в дьюаровский стакан диаметром 10 см. Объектом исследования служило чистое порошкообразное железо, спрессованное при 1000 атм. В качестве электр.лита использовался раствор едкого кали уд. веса 1,28—1,30, т. е. концентрация, оптимальная для работ в области низких температур. Криостатом служил дьюаровский стакан со смесью спирта и твердой углекислоты.

Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 показаны кривые катодной и анодной поляризации при $+20^{\circ}\text{C}$ и -30°C *

Кривая при низкой температуре в области водородного перенапряжения имеет более крутой наклон и лежит выше на 160 мВ, т. е. температурный коэффициент перенапряжения составляет более 3 мВ на градус. Анодная часть кривой также идет круче и пересекается с осью абсцисс при токе, лежащем примерно на порядок ниже, чем при комнатной температуре.

В области очень малых токов и для потенциала без тока наблюдается следующее явление. При -30° , как видно из чертежа, стационарный потенциал на 80 мВ отрицательнее, чем при 20° . При выключении тока потенциал сохраняет некоторое время высокое отрицательное значение, а затем постепенно падает и останавливается на потенциале примерно на 20 мВ отрицательнее, чем при 20° . Высокое отрицательное значение стационарного потенциала наблюдается, если замораживание ведется при пропускании тока; в изучаемом случае ток был силой порядка нескольких миллиампер. Если же замораживать без тока, то этот потенциал имеет значение более положительное, чем при комнатной температуре, но все же отрицательнее водородного. Однако, если электрод подвергнуть

* Все значения потенциалов даны относительно обратимого водородного электрода в том же растворе и при той же температуре.

катодной поляризации хотя бы очень малым током, значение потенциала резко смещается в отрицательную сторону и при дальнейшем увеличе-

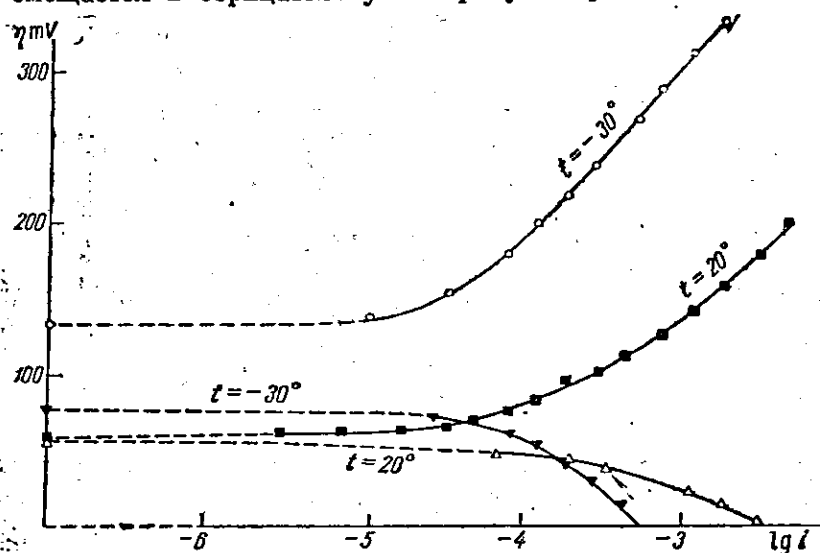


Рис. 1. Катодные (○, □) и анодные (△) кривые на порошкообразном железе при $+20$ и -30° C

нии тока идет по кривой, получаемой, когда измерение ведется от больших значений к малым, и замораживание происходит в условиях пропускания тока.

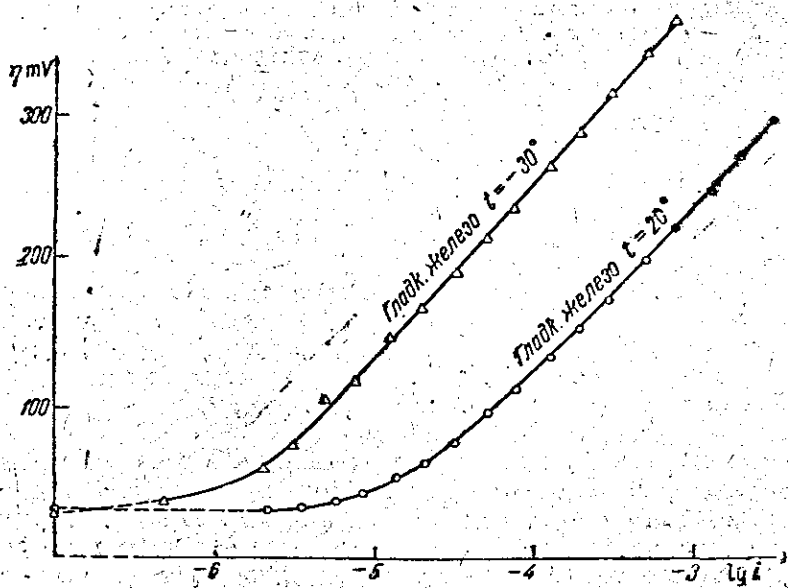


Рис. 2. Катодные кривые на гладком железе при $+20$ и -30° C

На рис. 2 сопоставлены кривые катодной поляризации при $+20^\circ$ и -30° C на гладком железе. Температурный коэффициент, как и для порошкообразного электрода, составляет около 3 mV на градус. Ход кривой более крутой с наклоном $0,12$. Это, повидимому, обусловлено тем, что измерения на гладком электроде ведутся в области значительно больших плотностей тока. Что касается потенциала без тока при -30° , то

он на 16 mV отрицательнее обратимого, но положительнее, чем при комнатной температуре.

Сопоставление кривых при комнатной и низкой температурах приводит к следующим результатам. Во-первых, ход поляризационных кривых при низких температурах имеет заметно больший наклон. Во-вторых, температурный коэффициент перенапряжения, равный более 3 mV на градус, ненормально велик для этого интервала плотностей тока.

Эти данные заставляют предположить, что в области низких температур на железе даже и при отрицательных потенциалах имеется пленка окислов или адсорбированного кислорода. Как показали еще Ричардс и Бер [2], потенциал железного электрода в растворе его солей в атмосфере водорода устанавливается очень медленно в связи с трудностью удаления кислорода с поверхности электрода. В области низких температур кинетика этого процесса, вероятно, еще более замедлена, и кислород образует на поверхности железного электрода стабильный слой окислов. Влияние этой пленки, повидимому, сказывается как в более крутом ходе поляризационных кривых, так и сравнительно высоком значении температурного коэффициента перенапряжения*. Природа этой пленки остается пока необъясненной. С одной стороны, ее можно рассматривать как неравновесное образование, возникающее за счет окисления железа следами кислорода в растворе и не снимающееся при катодной поляризации из-за медленности процесса восстановления при низкой температуре. С другой стороны, можно предположить, что при понижении температуры возрастает прочность связи кислорода и его количество на поверхности при практически реализуемых потенциалах и полном отсутствии молекулярного кислорода в системе. Имеющиеся пока опытные данные недостаточны для выбора между этими двумя предположениями. Весьма вероятно, что пленка, устойчивая при низкой температуре и менее стабильная при комнатной, не только повышает перенапряжение, но и пассивирует железо, являясь причиной резкого уменьшения емкости железного катода в области низких температур.

Учитывая двойное действие окисной пленки, можно объяснить описанные выше своеобразные изменения стационарного потенциала при низких температурах на порошкообразном и гладком железе. Повышение перенапряжения вызывает сдвиг стационарного потенциала в отрицательную сторону, пассивация анодного процесса — в положительную сторону. В случае порошкообразного электрода, сдвиг стационарного потенциала и потенциала без тока в отрицательную сторону можно трактовать, как первую стадию действия окисной пленки. При стоянии электрода без тока пассивация увеличивается и потенциал постепенно сдвигается в положительную сторону, оставаясь все же несколько отрицательнее, чем при комнатной температуре. Если же замораживание вести без пропуска тока, то пассивация электрода идет значительно сильнее и потенциал его принимает значение более положительное, чем при комнатной температуре. В случае гладкого электрода пассивация наступает быстрее и стационарный потенциал его при более низкой температуре имеет всегда более положительное значение, чем при комнатной.

Для дальнейшего выяснения роли пассивирующей пленки при низких температурах были сопоставлены кривые разряда и заряда при комнатной температуре и при -25° . Как известно еще из классических работ Ферстера [3], при разряде железного электрода постоянным током наблюдается горизонтальная площадка, отвечающая реакции $Fe \rightarrow Fe^{2+}$, после чего потенциал резко сдвигается в положительную сторону, и появляется новая площадка, соответствующая переходу от Fe^{2+} к Fe^{3+} . Количество ампер-

* Как известно из работ по газовой выделению на железе, если на поверхности катода после восстановления остается небольшое количество кислорода, то перенапряжение резко сдвинуто в отрицательную сторону, и вся кривая имеет значительно более крутой наклон.

часов, пропущенных через электрод до наступления конца первой площадки, характеризует емкость электрода. Нормальная емкость электрода средней активности при комнатной температуре равна примерно 0,2Ah на грамм железа при пропускании тока силой 25 mA на грамм. При -25° емкость железного электрода составляет меньше 10% этой величины. Согласно многочисленным опытам, если разряд при низкой температуре вести до потенциала на 400mV положительнее обратимого водородного и даже значительно дальше, а затем выключить разрядный ток и прекратить охлаждение, то потенциал быстро возвращается к значению стационарного. При последующем включении анодного тока при комнатной температуре удастся снять неиспользованную при низкой температуре емкость.

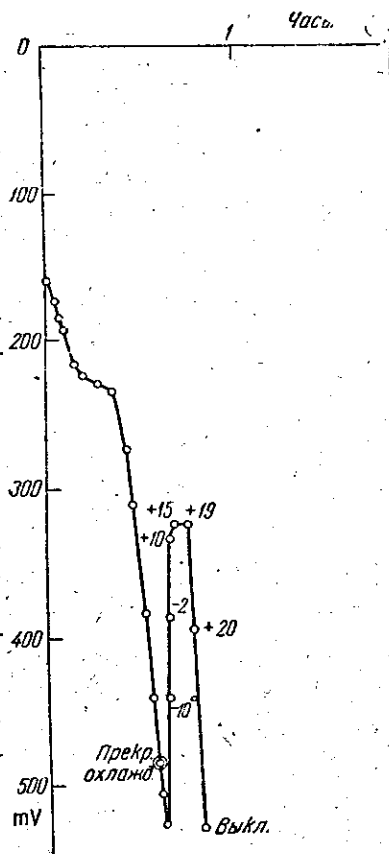


Рис. 3. Кривая разрядки железного катода при -25° C с разогреванием при невыключенном анодном токе

значений разрядных токов. Чем меньше разрядный ток, тем больше сдвиг в отрицательную сторону после прекращения охлаждения. Сдвиг в отрицательную сторону, очевидно, связан с повышением электрохимической активности железа при нагревании. Однако если на поверхности электрода при разряде накопилось достаточно пассивирующих окислов, то количество их продолжает расти и при более высокой температуре и через некоторое время потенциал электрода начинает вновь смещаться в положительную сторону. Если разряд вести малым током и не дать потенциалу сильно сдвинуться от значения потенциала горизонтальной площадки, то несмотря на продолжающийся разряд, при нагревании до комнатной тем-

На основании высказанных выше соображений о наличии кислородной пленки на железе при низких температурах решено было описанный опыт видоизменить следующим образом: после прекращения охлаждения не выключать разрядного тока с той целью, чтобы пассивирующая пленка окислов не имела возможности восстановиться.

Действительно, если прекратить охлаждение, погрузить прибор в воду комнатной температуры* и одновременно не выключать разрядного тока, то потенциал сначала несколько сдвигается в отрицательную сторону, а затем снова быстро возрастает в направлении положительных значений. На рис. 3 показана кривая, полученная при разрядном токе в 3,5 mA и температуре -25° . Разряд был доведен до потенциала 520 mV положительнее водородного. В этот момент при невыключенном анодном токе было прекращено охлаждение, и прибор помещен в баню с водой комнатной температуры. Ход изменения температуры помечен в отдельных точках кривой потенциалов. Как видно из чертежа, потенциал вначале изменился с 525 до 320 mV положительнее водородного, а потом стал опять круто сдвигаться в сторону положительных значений. Аналогичные опыты были поставлены и для других

* Как показывают непосредственные измерения термометром, помещенным внутри прибора, комнатная температура в приборе устанавливается в течение 5—6 мин. после удаления криостата и замены его баней с водой комнатной температуры.

пературы потенциал быстро доходит до стационарного и удается снять емкость, не использованную при низкой температуре. Таким образом, опыт разогревания электрода в условиях невыключенного разрядного тока подтвердил высказанное выше предположение, что причиной пониженной емкости при низких температурах является наличие окисной пленки на поверхности железного электрода.

Роль кислородной пассивирующей пленки в области низких температур подтверждается также наблюдениями над величиной температурного коэффициента перенапряжения железа в различных интервалах температур. В отличие от других металлов (по литературным данным) на порошкообразном железе получается весьма своеобразная зависимость температурного коэффициента от температуры. Сопоставление температурных коэффициентов производилось для сравнительно больших значений силы тока, но в ограниченном интервале значений силы тока по следующим соображениям. С одной стороны, при низких температурах из-за убывающей электропроводности нельзя измерить значений, соответствующих высоким плотностям тока; с другой стороны — в области высоких температур кривая для малых токов сильно искажена вследствие возрастающей растворимости железа, и лишь при сравнительно высоких значениях токов получается нормальная кривая перенапряжения.

Измерения были произведены в интервале от $+50$ до -20°C . Полученные результаты приведены в табл. 1

Таблица 1

Изменение температурного коэффициента перенапряжения в зависимости от температуры

η — перенапряжение, i — сила тока,
 t — температура

$t_1 - t_2$	$d\eta/dt$	
	$i = 16 \text{ mA}$	$i = 3 \text{ mA}$
50 — 40	1,7	—
40 — 30	1,7	—
30 — 23	2,0	—
23 — 10	3,0	2,5
10 — 0	3,8	3,8
0 — (—10)	4,2	4,0
10 — (—23)	—	4,6

Как видно из табл. 1, наиболее резкое увеличение температурного коэффициента наблюдается в интервале от 20 до 0° . При дальнейшем понижении температуры рост коэффициента продолжается, но выражен не так резко. От $+50$ до $+30^\circ$ коэффициент сохраняет постоянное значение. Нижний предел температурного интервала, в котором коэффициент сохраняет постоянное значение, а также величины коэффициентов в различных интервалах температур могут несколько колебаться в зависимости от предшествующей обработки железа.

Своеобразное изменение температурного коэффициента перенапряжения на железе также, повидимому, связано с наличием пассивирующей окисной пленки, которая уменьшается в области высоких температур и делается устойчивой при низких.

Изложенные в настоящей работе данные по результатам разряда при низких температурах, а также по изучению температурного коэффициента говорят в пользу того, что пониженная емкость железного катода при низких температурах обусловлена более легким образованием пассивирующей окисной пленки на его поверхности в этих условиях.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес и ценные указания при выполнении настоящей работы.

Выводы

1. Сопоставлены поляризационные кривые при комнатной температуре и при -30° .
2. Большой наклон кривой перенапряжения при -30° и высокое значение температурного коэффициента перенапряжения заставляют предположить наличие пленки окислов на поверхности электрода в области низких температур.
3. Опыты с разогреванием электрода при невыключенном анодном токе подтверждают предположение о возникновении пассивирующей пленки окислов на железе в области низких температур.
4. Определен температурный коэффициент перенапряжения от $+50$ до -20°C . Свообразный ход изменения коэффициента в области низких температур также подтверждает гипотезу о наличии в этих условиях на железном электроде пассивирующей пленки окислов, повышающей перенапряжение.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8.VIII.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин, Журн. физ. химии 13, 916, 1939.
2. Richards u. Behr. Ztschr. physik. Chem. 58, 301, 1907.
3. Foerster, Ztschr. Elektrochem. 16, 461, 1910.