

## ПАССИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗА И КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГИДРАТА ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА

С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов

Как известно, течение процесса анодного окисления активного железа в растворе щелочи может быть описано кривой, имеющей две характерные задержки потенциалов, первая из которых лежит при значении 0,030—0,040 V, вторая — при 0,27—0,30 V по отношению к водородному электроду в том же растворе (при плотности тока примерно  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>, считая на истинную поверхность электрода). Эти задержки отвечают фазовым превращениям  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  соответственно [1].

При изучении первого из упомянутых процессов на порошковом спектрально чистом железном электроде нами было обнаружено особое явление пассивации: после катодного восстановления анодно окисленного электрода при повторном анодном процессе на окисление до потенциала +0,1 V идет значительно меньшее количество электричества, чем в первый раз. В настоящей работе исследовались причины обнаруженного явления ускоренной пассивации железа при повторном анодном окислении и изучался процесс катодного восстановления гидрата закиси железа.

### Экспериментальная часть

Для получения чистого порошкового железа мы пользовались методом термического разложения пентакарбонила железа. Описание процесса приготовления чистого железного порошкового электрода дано в нашей предыдущей статье [2]. Спектральный анализ полученного нами железа обнаружил присутствие в нем лишь «слабых следов» Si и Mg.

Прибор для поляризационных измерений позволял одновременно с измерением потенциалов электрода, производить измерение объемов выделяющегося водорода [2]. Электролитом служил 5 N раствор едкого натра «химически чистого, полученного из металлического натрия» (Мерк) в дважды дистиллированной воде. Измерения потенциалов производились компенсационным методом по отношению к водородному электроду в том же растворе.

После полного восстановления в водороде при 550° С электрод вынимался из печи и переносился в прибор для поляризации. Время соприкосновения электрода с воздухом составляло 1—1,5 мин. Образовавшиеся за это время на железе окислы снимались путем 12—15-часовой катодной поляризации при плотности тока  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> до установления постоянного значения потенциала. После этого электрод подвергался анодному окислению до окончания процесса  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ , т. е. до потенциала +0,1 V при плотности тока  $5 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. Далее производилась катодная поляризация при постоянной плотности тока  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. В течение всего катодного процесса через определенные промежутки времени измерялся потенциал электрода и количество выделившегося газообразного водорода за этот промежуток времени (обычно 5—10 мин). Как уже описано в статье [2], при катодном процессе часть тока расходуется на выделение водорода, часть на восстановление  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Зная по объему газа количество электричества, затраченное на процесс выделения водорода, мы, вычитая эту величину из общего количества прошедшего электричества, могли определить и количество электричества, пошедшее на восстановление окислов железа.

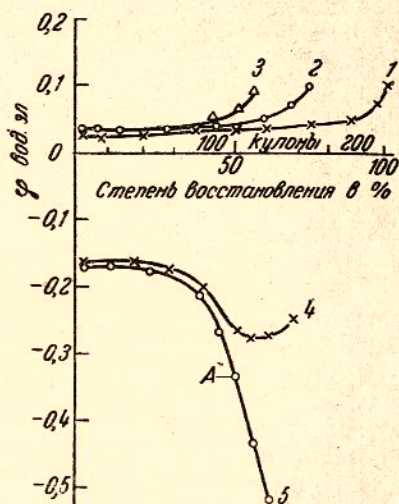
### Результаты опытов

При анодной поляризации восстановленного железного электрода до окончания процесса  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$  происходит окисление железа на глубину около 0,1 р. Если окисленный таким образом электрод восстановить путем длительной 12—15-часовой катодной поляризации, а затем снова



подвергнуть его анодной поляризации, то железо окисляется уже только на глубину примерно 0,07  $\mu$ . При воспроизведении такого цикла «восстановление — окисление» в третий раз глубина окисления уменьшается до 0,05  $\mu$ , а в четвертый раз — до 0,04  $\mu$ . Таким образом, на протяжении нескольких циклов глубина окисления спектрально чистого железного электрода уменьшается более чем в 2 раза.

На рис. 1 приведены кривые изменения потенциала электрода с количеством прошедшего электричества при первичном (кривая 1) и повторных (кривые 2 и 3) анодных процессах.



Изменение потенциалов чистого железного электрода при анодной и катодной поляризациях. 1 — потенциалы электрода при первичном анодном процессе, 2 — то же при вторичном анодном процессе, 3 — то же при третьем анодном процессе, 4 — потенциалы при катодном восстановлении, 5 — потенциалы восстановления окислов железа, пересчитанные на постоянную плотность тока  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>, в зависимости от степени восстановления электрода.

Причина более быстрой пассивации чистого железа при повторных циклах выясняется при рассмотрении процесса катодного восстановления окисленного электрода. Применявшаяся нами методика давала нам возможность в любой момент определить состояние электрода (степень восстановления окислов\*) и распределение катодного поляризующего тока между процессом восстановления окислов и процессом выделения водорода. Полученные таким образом данные, характеризующие распределение поляризующего тока между указанными процессами в зависимости от состояния электрода, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Распределение тока

| Степень восстановления окислов в % | $\frac{I \text{ восст.}}{I \text{ водор.}}$ | Потенциал электрода в вольтах | Примечание                                                                                               |
|------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2,5                                | 39,0                                        | -0,169                        | Общая плотность катодного тока = $10^{-5}$ А/см <sup>2</sup> , считая на истинную поверхность электрода. |
| 17,1                               | 18,3                                        | -0,168                        |                                                                                                          |
| 29,0                               | 15,2                                        | -0,182                        |                                                                                                          |
| 42,8                               | 6,3                                         | -0,223                        |                                                                                                          |
| 51,0                               | 1,4                                         | -0,263                        |                                                                                                          |
| 55,5                               | 0,5                                         | -0,272                        |                                                                                                          |
| 60,2                               | 0,2                                         | -0,272                        |                                                                                                          |
| 62,5                               | 0,1                                         | -0,266                        |                                                                                                          |
| 65,7                               | 0,04                                        | -0,253                        |                                                                                                          |

\* Степень восстановления окислов определялась как отношение количества электричества, затраченного на восстановление окислов от начала поляризации до данного момента времени, к количеству электричества, затраченному на образование окислов при предыдущем анодном процессе.



Как видно из табл. 1, по мере восстановления окислов все большая доля тока идет на выделение водорода, а количество электричества, идущее на восстановление окислов, падает. Следовательно, изменение потенциала электрода при катодной поляризации происходит под влиянием одновременного изменения двух факторов — состояния окисления электрода и плотности тока, который идет на каждый из процессов.

Чтобы иметь возможность проследить за кинетикой процесса восстановления окислов железа в зависимости от состояния электрода, необходимо было сравнивать потенциалы при одинаковой плотности тока, идущего на процесс восстановления. Требуемое для пересчета потенциалов на другую плотность тока значение наклона кривой, выражающей зависимость потенциала от логарифма плотности тока, определялось нами экспериментально. Для этой цели в процессе катодной поляризации периодически уменьшали силу тока в два раза и измеряли при измененной плотности тока потенциал электрода и скорость выделения водорода [2]. Такой способ определения наклона, конечно, не очень точен, но, как показал опыт, изменение величины наклона в пределах возможных ошибок измерений не оказывает заметного влияния на характер кривой, выражающей зависимость потенциала восстановления окислов железа от состояния электрода.

Кривая 4 рис. 1 изображает экспериментально измеренные значения потенциала электрода в зависимости от количества электричества, пошедшего на восстановление окислов. Кривая 5 получена путем пересчета\* этих значений потенциала на постоянную плотность тока, идущего на восстановление окислов, равную  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> в расчете на истинную величину поверхности электрода. Эта кривая показывает, что по мере восстановления окислов перенапряжение процесса восстановления все возрастает, и в тот момент, когда восстановлено всего около 70% имеющихся окислов, перенапряжение становится столь большим, что дальнейшее восстановление окислов практически прекращается и весь ток идет на выделение водорода.

Представляло интерес выяснить, связана ли невосстановимость окислов железа со старением окислов и с глубиной предшествующего окисления электрода. Для выяснения роли старения железный электрод после анод-

Таблица 2

Влияние глубины предшествовавшего окисления  
на восстановимость  $\text{Fe}(\text{OH})_2$

| Глубина окисления                               |                                                         | Восстановление                                   |                          |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------|
| количество электричества на окисление в кулонах | количество электричества в % от полн. анодного процесса | количество электрич. на восстановление в кулонах | % восстановлений окислов |
| 24                                              | 10                                                      | 21                                               | 89                       |
| 141                                             | 60                                                      | 112                                              | 80                       |
| 236                                             | 100                                                     | 156                                              | 66                       |

\* Приведем пример пересчета. Потенциал электрода в тот момент, когда на восстановление пошло 120 кулон., что отвечает степени восстановления окислов ~ 50%, равен  $-0,264$  В. При этом катодный ток, равный  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>, распределяется таким образом, что на восстановление идет 59%, на выделение водорода 41%. Потенциал восстановления окислов при плотности тока восстановления  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> будет равен  $-0,264 - 0,26 \lg \frac{100}{59} = -0,264 - 0,060 = -0,324$  В (точка 4 на кривой 5, рис. 1).



ной поляризации оставлялся в растворе на 3—5 суток. Оказалось, что восстановимость  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  от этого не изменяется. Для выяснения влияния глубины окисления электрод подвергался окислению различными количествами электричества и последующим процессам катодного восстановления. Оказалось, что чем глубже, в пределах процесса  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ , окислен электрод, тем большая часть образовавшихся окислов остается невозстановленной при катодном процессе (табл. 2).

### Обсуждение результатов

При повторном анодном окислении в процессе участвует почти только то количество металлического железа, которое образовалось за счет восстановления части  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Действительно, если сопоставить количество электричества, затраченное на процесс восстановления окислов, с тем количеством электричества, которым окисляется электрод до окончания процесса  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$  при последующей анодной поляризации, то, учитывая пределы точности измерений объемов выделяющегося газа, можно считать, что эти величины почти равны между собой.

Таблица 3

Количественное соответствие между восстановлением и окислением железа

| № циклов | Количество электричества на восстановление окислов, в кулонах | Количество электричества на анодный процесс в кулонах |
|----------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| I        | —                                                             | 236                                                   |
| II       | 156                                                           | 168                                                   |
| III      | 116                                                           | 128                                                   |
| IV       | 96                                                            | 101                                                   |

Очевидно, процесс катодного восстановления достаточно глубоко окисленного железного электрода не сопровождается полным удалением пассивирующих окислов, но последние покрываются слоем металлического железа, образующегося из  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Таким образом, наблюдавшееся нами явление весьма быстрой потери активности чистого железного электрода по отношению к процессу  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$  на протяжении нескольких циклов «восстановление — окисление» объясняется неполнотой восстановления окислов железа при катодном процессе, т. е. связано не столько с обычной пассивацией металлического железа, сколько со своеобразной пассивацией окислов железа.

Затруднение катодного восстановления проявляется в том, что по мере восстановления окислов перенапряжение процесса  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}$  возрастает все более резко (кривая 5, рис. 1).

Интересно, что пассивация гидрата закиси железа по отношению к процессу  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}$  не сопровождается пассивацией их в той же мере по отношению к процессу дальнейшего анодного окисления  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Действительно, если соотношение длины задержки на поляризационной кривой, соответствующей процессу  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$  к длине задержки процесса  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при первичном анодном процессе равно приблизительно 2 : 1, то при повторном анодном процессе это отношение значительно уменьшается, причем длина задержки, соответствующая



щей процессу  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ , сокращается, а длина задержки, отвечающей процессу  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , не меняется\*.

Изложенные экспериментальные данные позволяют сделать два предположения о возможных причинах пассивации окислов железа по отношению к процессу восстановления. Возможно, что часть  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (около 30%) оказывается настолько удаленной от поверхности электрода, что подача ионов  $\text{HFeO}_2^-$  к электроду затруднена и по восстановлении близлежащей части окислов наступает концентрационная поляризация. При этом, однако, нужно допустить, что процесс анодного окисления  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , (—) который идет до полного истощения  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , происходит не через промежуточное образование  $\text{HFeO}_2^-$  в растворе, а иным путем, при котором концентрационная поляризация происходить не может.

На основании факта усиления пассивации окислов с глубиной анодного окисления можно сделать другое предположение. Можно предположить, что в самом  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  постепенно накапливается пассивирующий окисел, препятствующий полному восстановлению  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Выяснение этого вопроса будет предметом дальнейшего исследования.

Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину за ценные советы и указания в процессе выполнения этой работы.

### Выводы

1. Установлено, что выход процесса анодного окисления чистого железного электрода в растворе щелочи при повторении циклов «катодное восстановление — анодное окисление» значительно уменьшается.
2. Показано, что причина такой потери активности железного электрода заключается в неполном катодном восстановлении фазового окисла  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и пассивирующих окислов.
3. Показано, что неполнота катодного восстановления  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  связана с резким усилением торможения процесса  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}$  по мере восстановления окислов.
4. Количество железа, окисляющегося при повторном анодном процессе, приблизительно равно количеству металлического железа, образовавшегося при предыдущем катодном процессе. Это указывает на сохранение пассивирующей пленки, образовавшейся при первом анодном процессе и препятствующей более глубокому окислению железа.

Институт физической химии  
Академии Наук СССР  
Отдел электрохимии  
Москва

Поступила  
5. II. 1948

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Кабанов и Д. Лейкис, Журн. физ. хим., **20**, 995, 1946.
2. С. Розенцвейг и Б. Кабанов, Журн. физ. хим., **22**, 513, 1948.

\* Аналогичные результаты были получены в нашей лаборатории Д. И. Лейки на гладком железном электроде.