

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА ПОРОШКОВОМ ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов

Талингер и Фольмер [1] обнаружили тормозящее влияние мономолекулярного слоя кислорода на анодный процесс ионизации водорода. Эрдей-Груц и Вик [2] нашли, что на свинце и тантале перенапряжение водорода в кислых растворах имеет аномальную зависимость от плотности тока и предположили, что это явление может быть вызвано наличием окислов на поверхности. Позднее Кабанов и Иофа [3] показали, что при условии тщательной очистки и восстановления поверхности свинца кривые перенапряжения водорода в серной кислоте получают нормальный наклон. Однако в литературе до последнего времени не было указаний на прямые опыты, доказывающие наличие влияния окислов на перенапряжение водорода*.

В щелочных растворах удаление пассивирующего окисла с поверхности железа путем катодного восстановления происходит весьма медленно, поэтому, в зависимости от подготовки электрода, можно измерять перенапряжение водорода как на чисто металлическом, так и на окисленном с поверхности железном электроде. Это дало авторам возможность непосредственно выяснить специфическое влияние поверхностных окислов железа на кинетику разряда ионов водорода. Так как до настоящего времени не имеется надежных данных по перенапряжению водорода и на восстановленной поверхности железа в щелочных растворах, нами были произведены также соответствующие измерения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошковое железо, из которого изготовляли электрод, получалось следующим путем: пары пентакарбонила железа, очищенного перегонкой при давлении 400 мм Hg, разлагались при 250—300° в кварцевом приборе. Образовавшееся металлическое железо растворялось в дважды перегнанной азотной кислоте в кварцевой посуде, раствор фильтровался через шоттовский фильтр и вышаривался. Остаток прокаливался на воздухе до полного превращения в Fe_2O_3 , которое затем подвергалось частичному восстановлению газообразным водородом при 550°C.

Порошковые электроды приготавливались прессованием такого полувосстановленного железного порошка под давлением 200 атм в специальных оболочках из железа Армко. Затем спрессованный электрод снова восстанавливался в водороде при 550° в кварцевой печи до полного удаления кислорода. В электрод запрессовывалось 0,2 г железного порошка. Перед опытом такой электрод подвергался длительной (10—15 час.) катодной поляризации при силе тока 10 мА (плотность тока около 10^{-5} А/см², считая на истинную поверхность) до установления постоянного потенциала, с целью полного восстановления окислов, образовавшихся при перенесении электрода из кварцевой печи в поляризационный прибор. Как показали сравнительные опыты в приборе, позволявшем произвести погружение железного электрода в раствор, после восстановления в водороде, без соприкосновения с воздухом, катодным восстановлением удается практически полностью удалить окислы, образующиеся при кратковременном действии кислорода воздуха.

Истинная поверхность приготовленного описанным способом железного порошка была определена Бурштейн, Шумиловой и Гольберт [4] адсорбционным способом и рав-

* В недавно появившейся в Журнале физической химии работе Платоновой и Левиной [11] также описывается факт понижения перенапряжения после длительной катодной поляризации анодно окисленного железного электрода и высказывается предположение, что присутствие окислов вызывает повышение перенапряжения.

нялась около $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ железа. Электролитом служил 5 N раствор химически чистого едкого натра (Мерк) в дважды перегнанной воде.

Стеклоанный прибор для измерения имел внутри над исследуемым электродом колпачок, соединенный с бюреткой, при помощи которой можно было измерить количество водорода, выделяющегося на электроде. Опыты велись в атмосфере электролитического очищенного водорода при температуре $19\text{--}20^\circ\text{C}$.

Перенапряжение измерялось под током компенсационным методом против водородного электрода в том же растворе.

Перенапряжение водорода на окисленном железном электроде

Для получения электрода с окисленной поверхностью, катодно-восстановленный порошковый электрод подвергался анодной поляризации при плотности тока $5 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ (считая на истинную поверхность) до полного окончания первого анодного процесса $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ [5].

При катодной поляризации такого окисленного электрода часть тока идет на выделение водорода, а часть на восстановление окислов. Поэтому состояние окисленной поверхности постепенно изменяется. Для измерения перенапряжения водорода в этих условиях мы применяли следующий метод.

Во время измерений поддерживался катодный ток постоянной силы (равной 10^{-2} А на электрод). О величине доли тока, идущего на выделение водорода, судили по скорости выделения газообразного водорода, которая определялась объемноизмерительным способом. Таким образом, измеряли перенапряжение при различных силах тока по водороду и при изменяющемся состоянии электрода, поляризуя электрод током постоянной величины. Количество электричества, пошедшее на восстановление окислов, определялось вычитанием количества электричества, равнозначного суммарному объему водорода, выделившегося от начала катодной поляризации до данного момента времени, из общего количества прошедшего электричества. Степень восстановления электрода определялась как отношение количества электричества, пошедшего на восстановление окислов железа до интересующего нас момента, к полному количеству электричества, пошедшего на окисление электрода при предыдущем анодном процессе.

Результаты одного из опытов, проведенных по этому методу, изображены на рис. 1. По оси абсцисс отложено общее количество прошедшего электричества в кулонах, на оси ординат — потенциал электрода.

На рисунке видно, что через некоторый промежуток времени после начала катодного восстановления потенциал резко повышается, а затем постепенно снижается. Опыт показал, что при достаточно продолжительной катодной поляризации потенциал достигает постоянной величины.

На рис. 2 (кривая *a*) значения потенциала чистого железного электрода, полученные в этом же опыте, приведены в зависимости от количества электричества, пошедшего только на процесс восстановления $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (т. е. от количества пропущенного электричества за вычетом количества электричества, пошедшего на выделение газообразного водорода).

Как сказано выше, по мере восстановления электрода меняется степень его окисленности и одновременно меняется сила тока каждого из процессов. Для выяснения зависимости перенапряжения от степени восстановления электрода нам надо было вычислить, как менялось бы перенапряжение, если бы сила тока, идущего на выделение водорода, была постоянна. Для этого надо было с помощью кривой перенапряжения водорода на данной поверхности сделать пересчет экспериментальных данных (например кривой *a* рис. 2) на постоянную силу тока выделения водорода (равную 10^{-5} А/см^2). Для нахождения наклона кривой перенапряжения в данных условиях при катодном восстановлении периодически на

время уменьшали силу тока в два раза, измеряя при этом скорость выделения водорода и потенциал электрода, что позволяло приближенно определять для каждого состояния электрода перенапряжение водорода при двух плотностях тока. Конечно, такой пересчет на постоянную плотность тока * дает приближенные результаты, в частности, потому, что по мере восста-

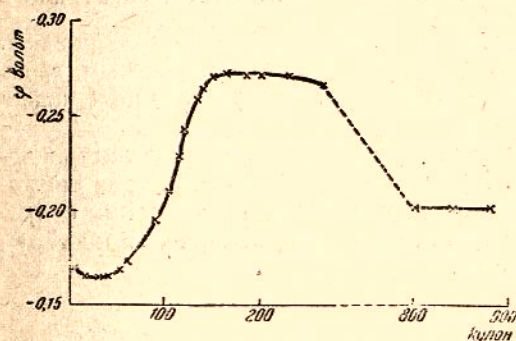


Рис. 1. Изменение потенциала окисленного железного электрода при катодном восстановлении.

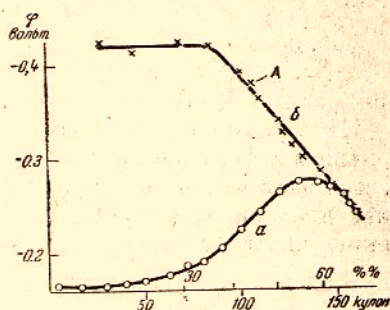


Рис. 2. Зависимость потенциала чистого железного электрода (кривая *a*) и перенапряжения водорода, пересчитанного на постоянную плотность тока 10^{-5} А/см² (кривая *b*) от степени восстановления окислов железа на электроде.

новления железа истинная величина поверхности электрода может несколько изменяться, а также потому, что наклон кривой перенапряжения определяется не точно. Коэффициент наклона на окисленной поверхности оказался равным около 0,2 V.

Кривая *b* (рис. 2) изображает вычисленную таким способом зависимость перенапряжения водорода при плотности тока 10^{-5} А/см² ист. пов. от степени восстановленности электрода. Как видно из кривой, в начале процесса восстановления окисленного чистого железного электрода до удаления 35 % имеющегося $\text{Fe}(\text{OH})_2$ перенапряжение водорода не меняется, а далее непрерывно падает. В общей сложности перенапряжение снижается примерно на 0,2 V.

Снижение перенапряжения до постоянной величины при длительной катодной поляризации постоянной силой тока (рис. 1) отвечает переходу к состоянию предельной восстановленности электрода при данной плотности тока **.

Для изучения влияния на перенапряжение водорода окислов, образующихся на поверхности железа при соприкосновении его с воздухом, с помощью описанной методики исследовался процесс катодного восстановления железного электрода непосредственно после 2-минутного соприкосновения с воздухом восстановленного в водороде электрода.

Рис. 3 изображает изменение перенапряжения водорода при катодном восстановлении воздушно окисленного железа. Эта кривая также получена с помощью приведенного метода расчета. Как явствует из хода кри-

* Например точка *A* кривой *b* (рис. 2) найдена следующим путем: из опыта известно, что сила тока, идущего на выделение водорода, при степени восстановленности 45% равна 18,5% от общей силы тока, равной 10^{-5} А/см². Потенциал электрода — 0,233 V. Наклон кривой перенапряжения водорода при данных условиях равен 0,2 V. Перенапряжение водорода для данной степени восстановленности электрода при силе тока по водороду 10^{-5} А/см² было бы равно $0,233 - 0,2 \lg 0,185 = 0,380$ V.

** При увеличении плотности тока перенапряжение, отнесенное к постоянной плотности тока, еще несколько снижается, что указывает на дальнейшее более полное восстановление поверхности в этих условиях.

вой (рис. 3), спадание перенапряжения по мере удаления окислов, образовавшихся на железе под действием газообразного кислорода, происходит в том же интервале потенциалов, как и спадание перенапряжения по мере восстановления анодно окисленного железа.

Перенапряжение водорода на восстановленном железном электроде

Кривые перенапряжения водорода на восстановленной поверхности порошкового железного электрода, приготовленного указанным выше методом, снимались под током компенсационным измерением потенциала при разных плотностях тока.

Как видно из рис. 4, эти кривые имеют прямолинейный ход лишь в небольшом интервале плотностей тока. При больших плотностях тока наблюдается загиб кривой вверх, что, повидимому, связано с омическим сопротивлением внутри порошкового электрода, ведущим практически к выключению части внутренней поверхности.

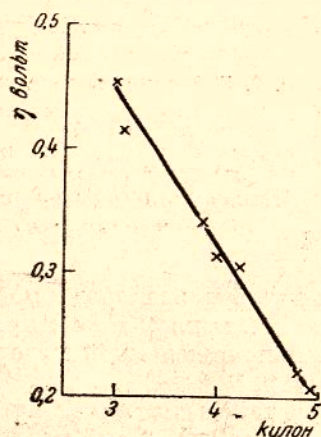


Рис. 3. Зависимость перенапряжения водорода, перечисленного на постоянную плотность тока 10^{-5} А/см², от степени восстановления железного электрода, окисленного на воздухе.

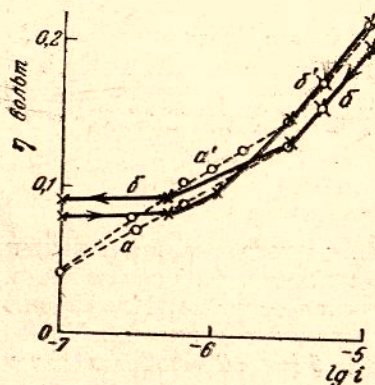


Рис. 4. Зависимость перенапряжения водорода на порошковом железном электроде в 5 N NaOH от плотности тока. Кривая aa' — «медленный» метод; кривые bb' — «быстрый» метод.

При малых плотностях тока наблюдается отклонение от прямолинейного хода к оси ординат вследствие наложения влияния анодного процесса растворения железа. В зависимости от условий измерения этот загиб может иметь различный характер. При медленном способе измерения перенапряжения, когда электрод выдерживается при каждой данной плотности тока до установления постоянного потенциала в пределах 0,5 мВ, часть кривой в области малых плотностей тока лежит ниже (кривая a , кружки рис. 4), чем при быстром измерении (кривая b , крестики). В последнем случае потенциал измерялся через 20—30 сек. после изменения силы тока, тогда как при «медленном» способе потенциал измерялся при больших плотностях тока через 5—10 мин., а при малых — через один или несколько часов. В течение этого промежутка времени после перемены плотности тока происходило постепенное установление потенциала. В соответствующем интервале плотностей тока наклон полулогарифмической кривой перенапряжения водорода на чистом железе, так же как и на многих других металлах [6], равен приблизительно 0,12 В, тогда как на окисленной поверхности железа, как сказано выше, наклон достигает 0,2 В.

Если после длительной катодной поляризации (например, плотностью тока 10^{-5} А/см²) ток прервать, то потенциал лишь весьма медленно воз-

растает до обычного стационарного значения $-0,045$ V (против водородного электрода в том же растворе). Медленность возрастания потенциала нельзя объяснить разрядом двойного слоя, так как последний процесс должен был бы протекать в наших условиях со скоростью примерно в 100 раз большей, чем наблюдаемая.

Кривые перенапряжения водорода, снятые при увеличении и при уменьшении плотности тока, перекрещиваются между собой (рис. 4). При больших плотностях тока выше лежит кривая, снятая при возрастании плотности тока, а при малых плотностях, снятая при уменьшении тока.

Появление таких «гистерезисных петель» имеет место в тех случаях, когда потенциал при малых плотностях тока доводится до значений, достаточно близких к стационарному, а при больших плотностях тока — до достаточно больших отрицательных значений (более $-0,2$ V).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Рассмотрение полученных нами результатов показывает, что перенапряжение водорода на железном электроде весьма чувствительно к присутствию окислов на поверхности железа. Можно полагать, что повышение перенапряжения не является результатом образования $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в виде отдельной фазы. Отсутствие электропроводности и рыхлая кристаллизация $\text{Fe}(\text{OH})_2$ делает мало вероятным его влияние на перенапряжение водорода. Повышение перенапряжения вызывается пассивирующими адсорбционными окислами [7], которые изменяют электрические свойства поверхности железа.

Действительно, изменение перенапряжения водорода при восстановлении окисленного на воздухе электрода, на котором отсутствует $\text{Fe}(\text{OH})_2$ как фаза, происходит, как сказано выше, в том же интервале потенциалов, как и изменение перенапряжения водорода при восстановлении анодно окисленного железа. Как было показано ранее [7], гидрат закиси железа, выпадающий в виде рыхлого осадка на поверхности железного электрода при анодной поляризации его в растворах щелочей, не образует при этом на железе непроницаемого изолирующего слоя, способного закрыть заметную часть поверхности металла. Изменение на поверхности, приводящее к пассивации железа, заключается в образовании поверхностных окислов более высокой степени окисления, повидимому, близкой к таковой окисла Fe_2O_3 . При одинаковых потенциалах этот процесс в данных условиях идет много медленнее, чем образование $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Вероятно, и для восстановления, по крайней мере части, пассивирующих окислов с заметной скоростью требуется более высокий отрицательный потенциал, чем для восстановления $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Судя по ходу кривой изменения перенапряжения на электроде, окисленном на воздухе (рис. 3), по мере восстановления электрода перенапряжение водорода снижается линейно с уменьшением количества кислорода на поверхности металла.

Для объяснения установленного факта повышения перенапряжения водорода при окислении поверхности металла можно сделать предположение, что на окисленном железе, так же как, например, и в случае вольфрама, адсорбция водорода меньше, чем на металлическом железе. Согласно теории замедленного разряда и рекомбинационной теории уменьшение адсорбируемости водорода должно вызвать повышение перенапряжения водорода. Заметное влияние малых количеств кислорода на перенапряжение водорода, а также линейная зависимость перенапряжения от количества кислорода на поверхности могут быть объяснены неоднородностью поверхности железа. Другим объяснением повышения перенапряжения, а также увеличения коэффициента наклона кривой перенапряжения водорода при окислении поверхности может служить предположение, что на

окисленной поверхности зависимость потенциальной энергии от расстояния при переходе протона из молекулы воды на электрод имеет другой характер, чем на чистом металле.

Достигнутое нами после длительной катодной поляризации при большой плотности тока наименьшее значение перенапряжения ближе всего подходит к перенапряжению на восстановленной поверхности железа. Конечно, по термодинамическим и кинетическим причинам полностью освободить поверхность металла от адсорбированного кислорода невозможно, и при любой поляризации некоторое количество кислорода должно оставаться на поверхности металла, однако это количество должно уменьшаться с увеличением отрицательного потенциала электрода. При плотности тока 10^{-4} А/см², считая на истинную поверхность, освобождение поверхности от кислорода оказывается настолько полным, что дальнейшее увеличение плотности тока уже не снижает заметно перенапряжения.

С точки зрения зависимости перенапряжения водорода от окисленности поверхности наши кривые зависимости водородного перенапряжения от плотности тока (рис. 4) получают объяснение. Загиб кривой перенапряжения водорода на восстановленном железе при малых плотностях тока и упомянутое на стр. 8 замедление снижения отрицательного потенциала при прерывании тока после катодной поляризации могут быть вызваны приближением к истинному равновесному потенциалу железа (согласно предварительным измерениям, произведенным в нашей лаборатории Е. В. Барелко, он лежит около $-0,1$ В), вблизи которого сказывается протекание анодного процесса растворения металла, мешающее дальнейшему сдвигу потенциала в положительную сторону; кроме того, некоторую роль может играть и пересыщение электрода водородом при больших катодных поляризациях, приводящее к сдвигу потенциала железного электрода в отрицательную сторону. Следовательно, величины силы тока, соответствующие нижнему участку кривых рис. 4, отвечают уже не одному процессу катодного выделения водорода, а разности процессов выделения водорода и растворения железа.

Как показал А. Н. Фрумкин [9], если отнести потенциалы электрода к логарифму плотностей тока, измеренных по водороду, то кривая перенапряжения сохраняет прямолинейный ход и в области стационарного потенциала металла. Однако по мере перехода в область менее отрицательных потенциалов усиливается также процесс адсорбции кислорода на поверхности металла. В результате происходящей при этом пассивации возрастает перенапряжение обоих процессов — и выделения водорода, и растворения железа. Увеличение перенапряжения анодного процесса растворения железа сильнее сдвигает потенциал в положительную сторону, чем повышение перенапряжения водорода в отрицательную, так как скорость первого процесса сильнее зависит от потенциала, чем скорость второго. Вследствие этого при пассивации в области малых плотностей тока потенциал электрода сдвигается в положительную область. Перекрещивание кривых b и b' (рис. 4), снятых сравнительно быстро, есть результат постепенной пассивации, успевающей произойти за время измерений в области малых плотностей тока. Сравнение величин газирования предварительно восстановленного и частично окисленного железных электродов в отсутствие внешнего тока показывает, что при окислении скорость саморастворения уменьшается в 10 раз, потенциал же сдвигается в положительную сторону всего на 10 мВ. Это возможно только при условии одновременного повышения перенапряжения и растворения железа и выделения водорода (при отсутствии сдвига кривой перенапряжения водорода увеличение анодного перенапряжения на 10 мВ должно было бы соответствовать уменьшению газирования всего на 20%). Таким образом, и при таких малых плотностях тока перенапряжение водорода на окисленной поверхности выше, чем на восстановленной.

Кривая перенапряжения водорода, снятая от малых плотностей тока к большим (кривая b' рис. 4), лежит выше, чем снятая от больших токов к малым (кривая b рис. 4), так как в первом случае выделение водорода происходит на слегка запассивированной поверхности. Такой сдвиг кривых перенапряжения указывает на то, что даже при потенциалах, лежащих отрицательнее обратимого на несколько сотых вольт, происходит заметное окисление поверхности железа.

При медленном способе измерения потенциалов, когда при каждой новой плотности тока успевает установиться стационарное состояние окисленности, перекрещивания кривых не наблюдается. В этом случае кривые, снятые при прямом и обратном ходе (кривые aa' рис. 4), образуют обычную гистерезисную петлю вследствие того, что катодное снятие этого кислорода происходит весьма медленно даже при потенциалах, на 0,2 V отрицательнее водородного. Измерение перенапряжения водорода в области потенциалов, при которых окисление железа практически не происходит, на хорошо восстановленном железе дает кривые с коэффициентом наклона 0,12 V. В области сравнительно малых плотностей тока уже при потенциале — 0,13 V, т. е. несколько более отрицательном, чем равновесный потенциал железа в щелочи, начинается заметное окисление металла. Железо окисляется до тем большего предела, чем положительнее потенциал; следовательно, кривая перенапряжения в области малых плотностей тока (например, отрезок кривой a на рис. 4) отвечает непрерывно изменяющемуся состоянию поверхности, и точки на кривой перенапряжения с наклоном 0,07 V принадлежат разным кривым перенапряжения, каждая из которых соответствует одному определенному состоянию окисленности поверхности.

Величина перенапряжения водорода на чистом железе в 1 N HCl, экстраполированная по данным Кузнецова [9] на плотность тока 10^{-5} A/cm², равна 0,09 V. По нашим измерениям перенапряжение водорода на чистом порошковом железном электроде в 5 N NaOH при той же плотности тока равно 0,2 V. Таким образом, водородное перенапряжение на железе в щелочном растворе выше, чем в кислоте.

Из сопоставления полученных нами данных по перенапряжению водорода на железе с данными по перенапряжению на никеле в щелочных растворах [10] следует, что перенапряжение водорода на железе приблизительно на 0,2 V выше, чем на никеле.

Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину за ценные советы, способствовавшие выполнению этой работы.

ВЫВОДЫ

1. Измерено перенапряжение водорода на восстановленном, анодно окисленном и воздушно окисленном чистом порошковом железе в 5 N растворе едкого натра.

2. Наклон кривой перенапряжения на окисленной поверхности железа увеличен и меняется в зависимости от степени окисленности поверхности в пределах от 0,12 до 0,22 V.

3. Перенапряжение водорода на окисленной поверхности железа в исследованной области плотностей тока (выше 10^{-8} A/cm²) повышено. При плотности тока 10^{-5} A/cm² эта разница составляет приблизительно 0,2 V.

4. Аномальный ход кривых перенапряжения водорода на чистом железе при малых плотностях тока объяснен окислением поверхности железа, происходящим в щелочных растворах при потенциалах, существенно более отрицательных, чем обычный стационарный.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thalinger u. Volmer, Z. physik. Chem. 150, 401, 1930.
 2. Erdey-Gruz u. Wick, Z. physikal. Chem., 162, 53, 1932.
 3. Б. Кабанов, С. Филиппов, З. Иофа и А. Прокофьева, Журн. физ. хим. 13, 342, 1939.
 4. Р. Бурштейн, Н. Шумилова и К. Гольберт, Журн. физ. хим. 20, 789, 1946.
 5. Б. Кабанов и Д. Лейкис, Журн. физ. хим. 20, 995, 1946.
 6. Б. Кабанов, Журн. физ. хим. 8, 1936.
 7. Б. Кабанов и Д. Лейкис, ДАН 58, 1685, 1947.
 8. А. Фрумкин, Z. physikal. Chem., A 160, 116, 1932.
 9. В. Кузнецов, Журн. физ. хим. 21, 201, 1947.
 10. П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин, Acta Phys.-Chim. 14, I, 21, 1939.
 11. И. Платонова и С. Левина, Журн. физ. хим. 21, 3, 1947.
-