

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ГОРЯЧИХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ. II

В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов

ТРЕТИЙ АНОДНЫЙ ПРОЦЕСС

Как было указано в предыдущем сообщении [1], изучая анодное растворение железа с образованием ионов двухвалентного железа (первый анодный процесс) в 10 N NaOH при 80°, мы обнаружили новый процесс анодного растворения железа, названный нами третьим анодным процессом (вторым процессом обычно называют процесс анодного окисления двухвалентного железа в трехвалентное). В настоящем сообщении будут изложены результаты изучения этого процесса. Методика и условия опытов описаны в предыдущем сообщении [1].

Третий анодный процесс можно осуществить следующим образом: если запассивировать железный электрод путем анодной поляризации до потенциала +1,5V (против потенциала водородного электрода в том же растворе), при котором происходит выделение кислорода, и затем снизить плотность тока до $5 \cdot 10^{-4}$ А/см², потенциал электрода сдвигается примерно на 0,8V в отрицательную сторону, и на нем в течение продолжительного времени может идти новый анодный процесс. Третий процесс наблюдается и в том случае, если снизить плотность тока в момент резкого подъема потенциала сразу после пассивации электрода относительно первого процесса, не доводя потенциал до кислородной области (кривая I на рис. 1). Можно осуществить этот процесс, не прибегая к искусственному снижению плотности тока; для этого надо провести на электроде в течение длительного времени первый процесс при не слишком высокой плотности тока ($1-2 \cdot 10^{-4}$ А/см²), тогда постепенно потенциал электрода сдвигается только

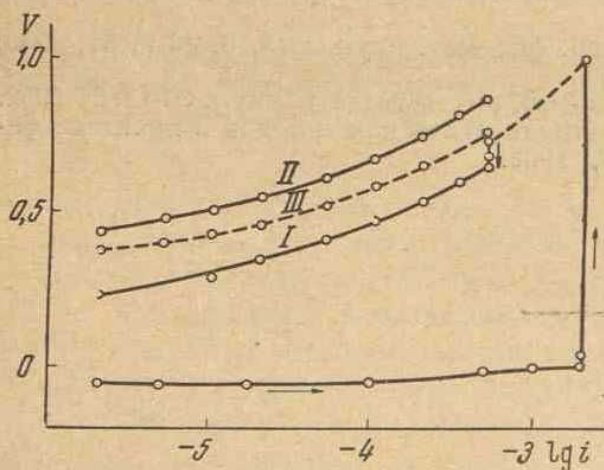


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые (первый и третий процессы)

ле окончания первого и второго процессов потенциал электрода сдвигается только до +0,7—+0,8V, и начинает идти третий процесс (см. рис. 4 в предыдущем сообщении [1]).

В ходе третьего процесса блестящий вначале электрод постепенно темнеет и покрывается плотным черным осадком с синеватым оттенком. Мы наблюдали протекание третьего процесса при 80° не только в 10 N NaOH, но и при более низких концентрациях щелочи, вплоть до 4 N.

Для выяснения природы третьего процесса было необходимо установить, с какой валентностью железо переходит в раствор при протекании этого процесса. С этой целью третий процесс проводился при постоянной плотности тока в течение нескольких часов. После опыта определялось количество перешедшего в раствор железа (колориметрически), а также убыль веса электрода. Зная количество пропущенного электричества, можно вычислить, сколько железа должно было бы раствориться в ходе опыта, например, в трехвалентной или в шестивалентной форме, и сравнить эту величину с количеством железа, действительно перешедшего в раствор.

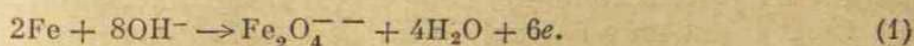
При расчете учитывалось, что часть растворяющегося железа остается на поверхности в виде осадка окиси.

Результаты этих опытов представлены в табл. 1 (потенциал электрода изменялся в ходе опытов примерно от $+0,7$ до $+0,8$ V). Через a обозначено количество пропущенного электричества, b — убыль веса электрода, c — количество перешедшего в раствор железа, c' — расчетное количество железа, которое должно было бы перейти в раствор при пропускании данного количества электричества при условии, если железо растворяется только в трехвалентной форме. В предпоследнем столбце содержится выраженное в процентах отношение опытного количества растворившегося железа к теоретическому при расчете на трехвалентное железо. Через l обозначена толщина окисной пленки на электроде в микронах*.

Таблица 1

a в кулонах	b в мг	c в мг	c' в мг ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$)	c/c' в %	l в микронах
54,1	8,10	9,01	8,81	102,2	1,07
28,9	4,18	4,40	4,60	95,6	0,60
27,6	3,93	4,34	4,35	99,8	0,60
28,0	3,81	4,33	4,29	101,0	0,68
24,7	3,57	4,00	3,93	101,8	0,52

Из сопоставления опытных и расчетных количеств растворившегося железа явствует, что третий анодный процесс заключается в переходе металлического железа в трехвалентное состояние** и может быть выражен следующим уравнением:



Критическая плотность тока, при которой наступает пассивация электрода относительно третьего процесса, составляет при интенсивном перемешивании примерно $1 \cdot 10^{-3}$ А/см². Поскольку критическая плотность тока для первого анодного процесса равна $2 \cdot 10^{-3}$ А/см², то естественно, что в обычных условиях одновременно с наступлением пассивности относительно первого процесса электрод пассивируется также относительно третьего процесса. Очевидно, именно поэтому третий процесс не был обнаружен в исследованиях, посвященных анодному поведению железа в горячих концентрированных растворах щелочей.

Для определения состава черного осадка, образующегося на электроде в ходе третьего процесса, он был подвергнут электронографическому исследованию***. Судя по величине константы решетки ($8,30 \text{ \AA}$), а также по распределению интенсивностей дифракционных линий, осадок представляет собой либо $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, либо Fe_3O_4 . Представляется более вероят-

* Для вычисления толщины пленки нужно знать ее вес m (в миллиграммах), который определялся при помощи выражения $m = 0,193a - b$, где $0,193a$ — расчетная убыль веса электрода в миллиграммах (при допущении, что осадок окиси не образуется). Удельный вес пленки принимался равным 5,2.

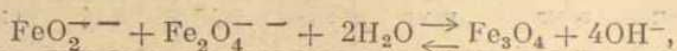
** Результаты опыта, в ходе которого пропущено 28,9 кулонов и потенциал электрода на некоторое время сдвинулся до значения $+1,0$ — $+1,1$ V, причем опытное количество растворившегося железа оказалось заметно меньше расчетного, свидетельствуют о том, что при этих потенциалах часть тока затрачивается на дальнейшее окисление ионов трехвалентного железа.

*** Электронографическое исследование осадка было выполнено по нашей просьбе Н. А. Шишаковым, которому мы выражаем благодарность.

ным, что этот осадок состоит из $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Действительно, образование окисного слоя происходит, повидимому, в результате кристаллизации окиси из пересыщенного раствора у поверхности электрода. Поскольку в ходе третьего процесса железо переходит в раствор только в трехвалентном состоянии, образование осадка может происходить согласно следующей реакции:



В отсутствие поляризации осадок сравнительно легко растворяется в чистой горячей щелочи, однако он не растворим в щелочи, содержащей значительное количество трехвалентного железа. Следовательно, приведенное равновесие сдвигается в правую сторону в присутствии избытка ионов $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$, повышенная концентрация которых поддерживается у поверхности электрода в результате протекания третьего процесса. Допущение, что осадок состоит из Fe_3O_4 и образуется согласно реакции



является менее вероятным, так как, судя по нашим данным, в ходе третьего процесса не образуются необходимые для протекания этого процесса ионы двухвалентного железа. Даже если допустить, что в ходе третьего процесса на электроде первично возникает некоторое количество ионов FeO_2^{--} , то они должны немедленно анодно окисляться в ионы $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$, поскольку равновесный потенциал этого обратимого процесса [1] лежит на 0,7—0,8 V отрицательнее потенциалов, при которых протекает третий процесс*.

Характерная особенность третьего процесса заключается в том, что при данной плотности тока значение потенциала электрода может меняться в очень широких пределах (до 200—300 mV) в зависимости от различных факторов, как, например, от продолжительности протекания этого процесса, от интенсивности перемешивания раствора, а также от того, каким способом на электроде был осуществлен третий процесс. Чем дольше протекал этот процесс, чем слабее перемешивается раствор, чем ниже температура, тем положительнее потенциал электрода, т. е. при той же плотности тока процесс протекает с большим перенапряжением. Если до начала третьего процесса на электроде хотя бы очень короткое время происходило выделение кислорода, то после этого потенциал также оказывается сильно сдвинутым в положительную сторону. На рис. 1 анодные кривые I и II относятся к электроду, на котором третий процесс был осуществлен сразу после пассивации относительно первого процесса. Кривая I снята после протекания третьего процесса в течение 25 мин. при $5 \cdot 10^{-4}$ А/см², кривая II после того, как третий процесс шел 7 час. при той же плотности тока. Как видно, вторая кривая смещена на 200 mV в положительную сторону.

Если учесть, что в ходе третьего процесса электрод покрывается плотным слоем окиси, то, казалось бы, этот сдвиг потенциала можно объяснить за счет сокращения свободной поверхности металла и роста истинной плотности тока в порах окисного слоя. Однако, повидимому, при длительном протекании третьего процесса площадь свободной поверхности металла меняется весьма незначительно. Действительно, в самом начале третьего процесса критическая плотность тока близка к $1 \cdot 10^{-3}$ А/см². После протекания этого процесса в течение нескольких часов при $5 \cdot 10^{-4}$ А/см², когда

* Если оценить концентрацию ионов $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$ у поверхности электрода в ходе третьего процесса при помощи уравнения стационарной диффузии, можно показать путем простого расчета [1], что определяемая окислительно-восстановительным потенциалом системы равновесная концентрация ионов FeO_2^{--} у поверхности электрода почти на десять порядков меньше той концентрации, при которой может начаться образование осадка Fe_3O_4 .

электрод покрыт слоем окисла толщиной в несколько тысяч ангстрем, он сохраняет свою активность при $5 \cdot 10^{-4}$ А/см². Следовательно, при протекании третьего процесса в течение нескольких часов свободная поверхность металла уменьшается во всяком случае не больше чем в два раза. Можно предположить, что к моменту начала третьего процесса большая часть поверхности железа уже закрыта окисной пленкой, и в дальнейшем в ходе этого процесса происходит наращивание пленки в толщину без сколько-нибудь заметного сокращения свободной поверхности металла. Таким образом наблюдаемый на опыте в ходе длительного третьего процесса сдвиг потенциала электрода на 200 мВ связан, повидимому, не с возрастанием истинной плотности тока, а с постепенной пассивацией электрода.

На рис. 1 представлена также анодная кривая, относящаяся к электроду, на котором до начала третьего процесса в течение 10 мин. происходило анодное выделение кислорода при потенциале $+1,5$ В (кривая III). Сдвиг этой кривой по отношению к кривой I указывает на то, что кратковременное пребывание электрода при потенциалах кислородной области оказывает на него более сильное пассивирующее действие, чем длительное протекание третьего процесса.

Анодные кривые на рис. 1 были сняты таким образом, что регистрировалось значение потенциала электрода, которое устанавливается через 10—20 секунд после изменения плотности тока. На рис. 2 наряду с анодной кривой, снятой таким образом (сплошная линия), представлены отрезки кривых, снятые путем регистрации изменения потенциала через 0,2—0,3 сек. после мгновенного увеличения плотности тока в несколько раз (пунктирные линии). В отличие от обычных поляризационных кривых эти анодные кривые, снятые «быстрым» способом, относятся, повидимому, к неизменному состоянию поверхности электрода; в интервале плотности тока $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ А/см² коэффициент их наклона составляет 0,10—0,14 В. Как видно из рис. 2, особенностью этих кривых является наличие значительного различия между кривыми, снятыми в данном интервале плотностей тока при повышении и при снижении плотности тока. Это явление указывает на сильную зависимость потенциала электрода при данной плотности тока от состояния его поверхности.

Потенциал электрода, на котором протекает третий процесс, очень сильно зависит от интенсивности перемешивания раствора. При низких плотностях тока ($2 \cdot 10^{-5}$ А/см²) потенциал сдвигается при выключении перемешивания примерно на 50 мВ в положительную сторону, при $2 \cdot 10^{-4}$ А/см² этот сдвиг достигает уже около 150 мВ, а при $5 \cdot 10^{-4}$ А/см² включение перемешивания приводит к полной пассивации электрода. Так же, как и в случае первого анодного процесса [1], эффект влияния перемешивания на потенциал электрода свидетельствует о пассивирующем действии ионов железа на электрод.

ЕМКОСТЬ ЭЛЕКТРОДА ПРИ ТРЕТЬЕМ ПРОЦЕССЕ

Как было указано в предыдущем сообщении [1], при пассивации электрода относительно первого процесса и последующем сдвиге его потенциала до значений $+0,7$ — $+0,8$ В, соответствующих началу третьего процесса, емкость электрода падает от 350 до 50 $\mu\text{F}/\text{см}^2$.

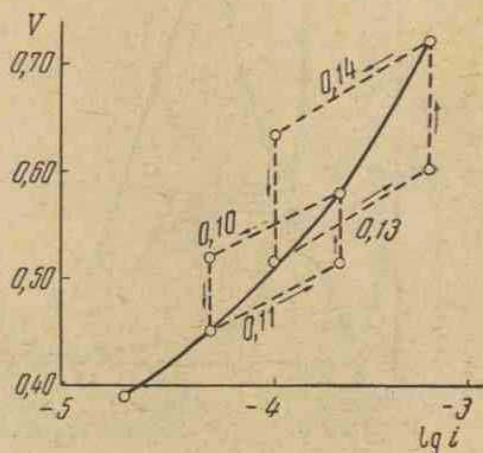


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые (третий процесс), снятые «медленным» и «быстрым» способами

На рис. 3 представлена зависимость емкости C_2 (кружки), а также сдвига фаз $\text{tg } \varphi$ (крестики) от времени при третьем процессе при плотности тока $5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ и при 20 000 гц. На графике промежуток времени от 5 до 48 мин. отвечает протеканию третьего процесса, причем за это время потенциал электрода меняется незначительно (от $+0,87$ до $+0,92 \text{ V}$).

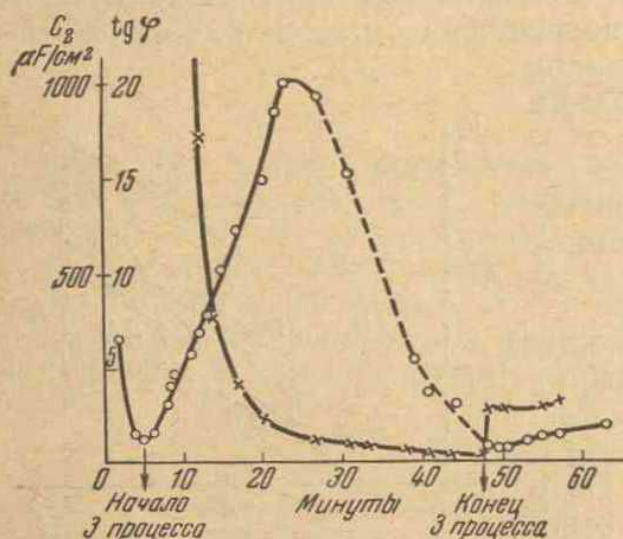


Рис. 3. Зависимость емкости электрода и сдвига фаз от времени по постоянной плотности тока ($i = 5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$) в ходе третьего процесса. $\circ$ — C_2 ; $\times$ — $\text{tg } \varphi$

жении потенциала емкость электрода быстро возрастает и при $+1,05 \text{ V}$ превышает $1000 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$, а при повторной пассивации электрода в результате увеличения плотности тока емкость вновь резко снижается.

Возрастание емкости электрода при третьем процессе можно объяснить следующим образом. Во время третьего процесса электрод покрывается слоем хорошо проводящего фазового окисла, на поверхности которого, так же как и на поверхности чистого металла, должен возникать двойной электрический слой. Таким образом измеряемая емкость состоит не только из емкости двойного слоя свободной поверхности железа, но в нее входит также емкость двойного слоя на поверхности окисла, и, следовательно, возрастание емкости в ходе третьего процесса обусловлено увеличением истинной поверхности пористого окисного слоя. Возможно, что это возрастание емкости связано также с увеличением скорости некоторого электродного процесса, сопровождающегося концентрационной поляризацией. Падение емкости при пассивации электрода относительно третьего процесса связано, повидимому, с уменьшением проводимости окисного слоя, обусловленным понижением концентрации свободных электронов в результате возрастания количества кислорода в этом слое при сдвиге потенциала электрода в положительную сторону.

Как видно, емкость электрода в ходе третьего процесса быстро растет во времени и через 20 мин. достигает $1000 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$. Дальнейшие значения емкости (в промежутке времени до 48 мин.) являются уже мало достоверными, поскольку при больших величинах емкости ее измерение становится затруднительным. При пассивации электрода относительно третьего процесса, когда его потенциал быстро сдвигается до $+1,5 \text{ V}$, емкость снижается до $50 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$. Возрастание емкости электрода наблюдается и в том случае, если третий процесс осуществлен после того, как на электроде происходило выделение кислорода. На рис. 4 изображена зависимость емкости такого электрода от потенциала. При постепенном снижении

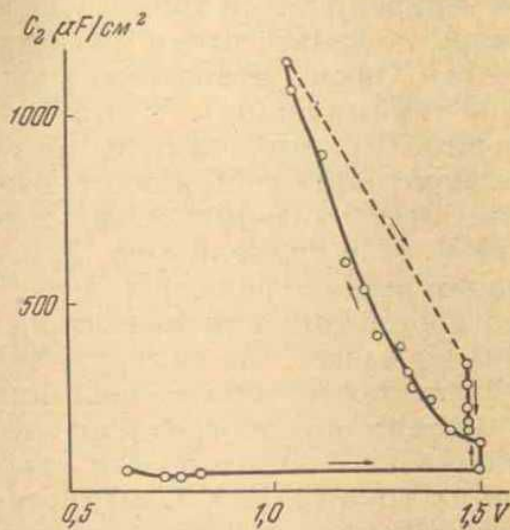


Рис. 4. Зависимость емкости электрода от потенциала

ОБРАТИМЫЙ ХАРАКТЕР ПАССИВАЦИИ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА

Для выяснения механизма анодной пассивации представляет интерес вопрос о том, при каких условиях после пассивации электрода относительно данного анодного процесса на нем может возобновляться протекание этого процесса. Электрод, запассивированный относительно третьего процесса, очень легко поддается активации. Для этого необходимо снизить плотность тока всего в 2—3 раза по сравнению с критической плотностью тока, при которой электрод пассивируется. Значительно труднее активируется электрод, запассивированный относительно первого анодного процесса. На рис. 5 изображены анодные кривые для такого электрода; кривая I снята после того, как на электроде 5 мин. шел третий процесс (при потенциале $+0,7\text{ V}$), кривая II — после того, как на электроде в течение 5 мин. выделялся кислород (при потенциале $+1,5\text{ V}$). Обе кривые были сняты в направлении снижения плотности тока до $5 \cdot 10^{-6}\text{ A/cm}^2$. Как видно, при этой плотности тока потенциал электрода постепенно снижается

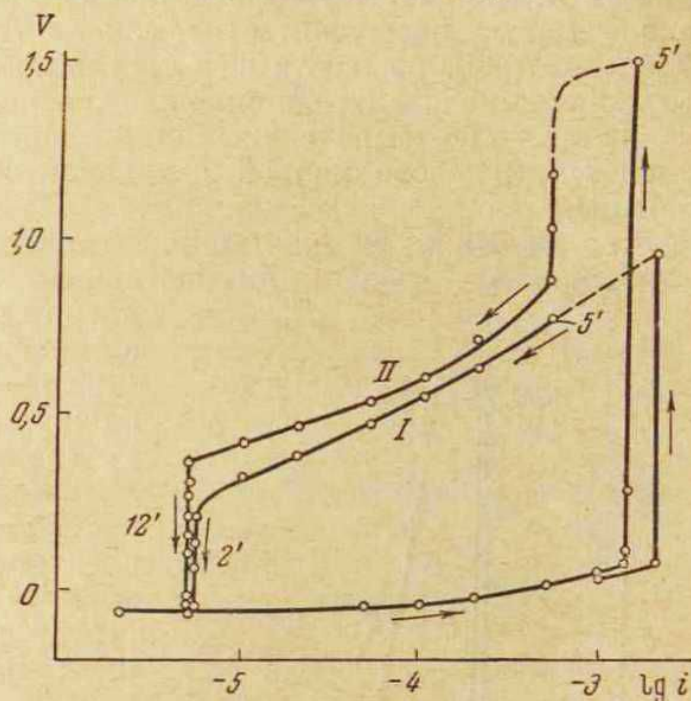


Рис. 5. Активация электрода, запассивированного относительно первого процесса; кривая I снята после протекания третьего процесса в течение 5 мин. при $i = 5 \cdot 10^{-4}\text{ A/cm}^2$; кривая II снята после выделения кислорода в течение 5 мин. при $i = 1,5 \cdot 10^{-3}\text{ A/cm}^2$

до значения, отвечающего активному электроду ($-0,050\text{ V}$). Такой проактивированный электрод по своим свойствам мало отличается от обычного активного электрода. В первом случае (кривая I) электрод активируется через 2 мин., тогда как во втором случае его активность восстанавливается только через 12 мин. Таким образом пассивация электрода, выдержанного при потенциале выделения кислорода, является при прочих равных условиях значительно более устойчивой, чем пассивация электрода, выдержанного при потенциале третьего процесса. Поскольку в

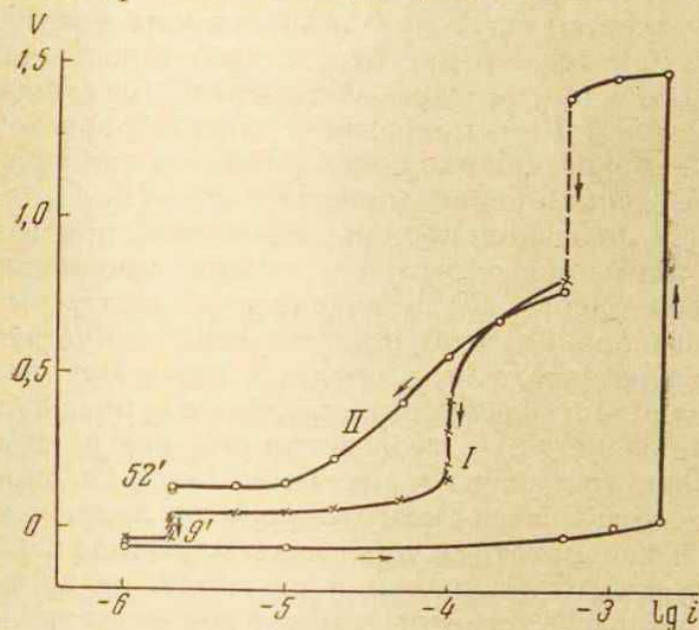


Рис. 6. Влияние добавок двух- и трехвалентного железа на активацию электрода; кривая I ($\times$) — $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л FeO_2^{--} ; кривая II ($\circ$) — $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$

обоих случаях пассивация электрода относительно первого процесса протекала в одинаковых условиях, этот факт указывает на то, что свойства, а возможно, и состав пассивирующего окисла меняются во времени и сильно

зависят от потенциала, причем выдержка при более положительных потенциалах способствует уменьшению растворимости пассивирующего окисла. Активация электрода после снижения плотности тока происходит тем медленнее, чем больше промежуток времени, в течение которого на электроде, пассивном относительно первого процесса, происходило выделение кислорода или шел третий процесс. Однако следует отметить, что наличие на электроде сплошного черного слоя окиси не препятствует активации — по мере снижения потенциала этот слой постепенно растворяется, и после полной активации электрод становится совершенно светлым.

Для изучения влияния концентрации ионов железа в растворе на активацию электрода были поставлены следующие опыты, результаты

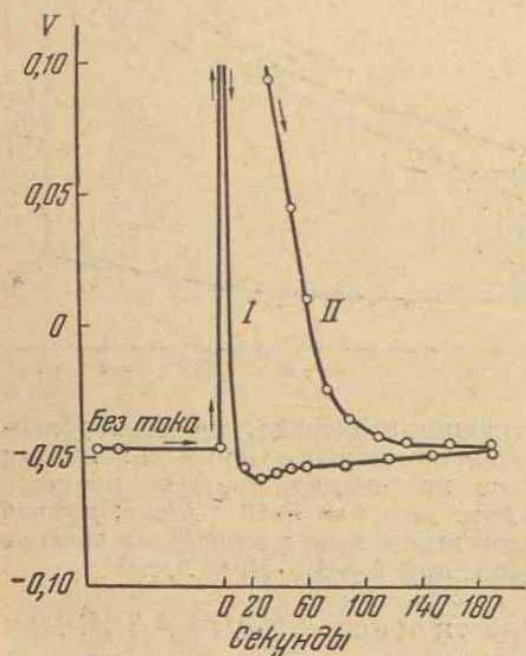


Рис. 7. Активация электрода, за-
пассивированного путем анодной
поляризации ($5 \cdot 10^{-3}$ А/см²), I — до
потенциала +0,25 В и II — до по-
тенциала +1,5 В

которых представлены на рис. 6. Сразу после начала третьего процесса (при $i = 5 \cdot 10^{-4}$ А/см²) к раствору добавлялись растворы солей двух- или трехвалентного железа и затем снимались анодные кривые до низкой плотности тока ($2 \cdot 10^{-6}$ А/см²), при которой электрод выдерживался длительное время. Кривая I (крестики) соответствует раствору щелочи с концентрацией ионов FeO_2^{--} , равной $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, кривая II (кружки) — раствору с концентрацией ионов $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$, равной $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Как видно, ионы двухвалентного железа не препятствуют активации электрода, которая наступает через 9 мин., между тем как в присутствии ионов трехвалентного железа электрод вовсе не активируется (за 52 мин. его потенциал сдвигается всего на 6 мВ); в обоих случаях на электроде отсутствует какой-либо осадок, и он сохраняет блестящий вид. Как показывает простой расчет, после добавки ионов $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$ и снижения

плотности тока до $2 \cdot 10^{-6}$ А/см² величина произведения $[\text{FeO}_2^{--}] [\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}]$ в растворе и у поверхности электрода на несколько порядков меньше произведения растворимости Fe_3O_4 [1]. Таким образом в этих условиях невозможно образование на электроде фазовой пленки Fe_3O_4 из раствора или торможение процесса химического растворения этой пленки (если допустить, что она образовалась на электроде раньше, т. е. в процессе первичной пассивации электрода). Следовательно, для пассивации электрода относительно первого процесса решающее значение имеет не фазовая окисная пленка, а концентрация ионов трехвалентного железа в растворе, которая определяет количество пассивирующего поверхностного окисла на электроде. Этот вывод хорошо согласуется в результатами опытов по изучению влияния добавок ионов железа, а также перемешивания раствора, на пассивацию электрода в ходе первого процесса (см. предыдущее сообщение [1]).

Представляют интерес результаты опытов, в которых электрод находился в пассивном состоянии очень короткий промежуток времени (рис. 7). Активный электрод выдерживался несколько минут без тока, затем подвергался пассивации коротким импульсом анодного тока ($5 \cdot 10^{-3}$ А/см²); после достижения определенного значения потенциала ток выключался и снималась кривая зависимости потенциала от времени. На рис. 7 кривая I относится к электроду, потенциал которого был доведен до +0,25 В, кривая II отвечает электроду, потенциал которого сдвинулся вплоть до

кислородной области. В первом случае электрод полностью активизируется в течение нескольких секунд после выключения тока, причем сначала его потенциал оказывается на 10—15 мВ более отрицательным, чем стационарный потенциал электрода до пассивации, и лишь через несколько минут становится в точности равным этому стационарному потенциалу. В случае электрода, на котором происходило выделение кислорода, активация происходит гораздо медленнее, и на кривой II отсутствует минимум.

Аналогичный эффект наблюдается и в том случае, если электрод подвергался лишь частичной пассивации относительно первого процесса. Так, если поляризовать электрод в течение нескольких десятков секунд анодным током ($1 \cdot 10^{-3}$ А/см²), близким к критической плотности тока (при этом потенциал электрода медленно сдвигается в положительную сторону, т.е. электрод постепенно пассивируется), тогда после выключения тока потенциал электрода также оказывается более отрицательным, чем исходное значение стационарного потенциала. Путем быстрых измерений перенапряжения водорода до и после анодной пассивации электрода было показано, что после такой кратковременной пассивации перенапряжение водорода не меняется, и, следовательно, описанный выше сдвиг стационарного потенциала электрода в отрицательную сторону не связан с повышением перенапряжения водорода и, повидимому, объясняется уменьшением перенапряжения анодного процесса. Эффект некоторого ускорения анодного процесса в этих условиях можно объяснить за счет внедрения кислорода в поверхность металла при положительных потенциалах*. После выключения анодного тока происходит быстрый спад потенциала и растворение поверхностного окисла, в результате чего обнажается чистая поверхность металла. Однако, в отличие от обычного активного железа, в данном случае под внешним слоем металла находится некоторое количество атомов кислорода, которые внедрились в решетку при высоких потенциалах в процессе пассивации электрода. В результате наличия этих кислородных атомов ослабляется связь внешних атомов железа с решеткой, таким образом облегчается их растворение, т.е. снижается перенапряжение анодного процесса.

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА

Процесс катодного выделения водорода на железном электроде изучался нами в тех же условиях, что анодные процессы, т.е. в 10 N NaOH при 80°. Перенапряжение водорода сильно зависит от состояния поверхности электрода. На рис. 8 кривая I снята в направлении снижения плотности тока после того, как электрод в течение 10 мин. подвергался катодной поляризации током $2 \cdot 10^{-2}$ А/см² (при этом перенапряжение возрастает почти на 40 мВ). Если вслед за этим снять на том же

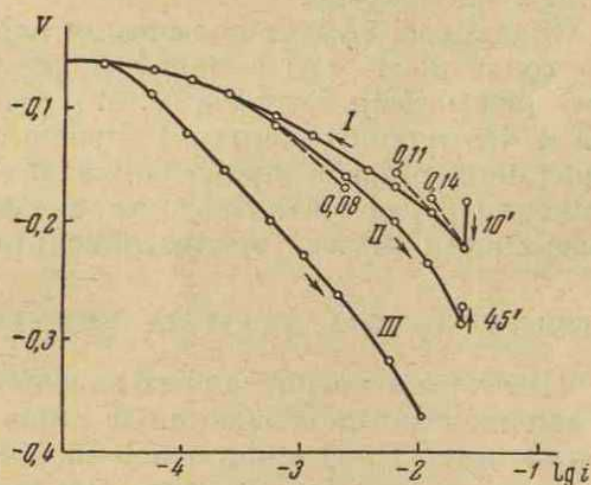


Рис. 8. Кривые перенапряжения водорода: I — после катодной поляризации ($2 \cdot 10^{-2}$ А/см²); II — после пребывания электрода без тока; III — после анодной поляризации. Цифрами обозначены величины наклонов соответствующих кривых

* Эффект глубокого внедрения кислорода под внешний слой железа наблюдался в нескольких иных условиях, а именно при посадке на железо кислорода из газовой фазы [2]; следует отметить, что малые количества посаженного таким образом кислорода повышают активность железного электрода при его последующей анодной поляризации в щелочном растворе [3].

электроде катодную кривую при возрастающих плотностях тока (*II*), то эта кривая оказывается сильно сдвинутой в отрицательную сторону по сравнению с кривой *I*, причем перенапряжение водорода остается повышенным даже после длительной катодной поляризации током $2 \cdot 10^{-2}$ А/см². Эти катодные кривые снимались медленным способом, и отдельные точки каждой кривой относятся, повидимому, к различным состояниям поверхности. Поэтому для определения истинного наклона кривой перенапряжения водорода мы регистрировали изменение потенциала через короткий промежуток времени (0,4 сек.) после мгновенного изменения плотности тока в несколько раз. Снятые этим способом кривые перенапряжения (пунктирные линии на рис. 8) имеют в области высоких плотностей тока ($1 \cdot 10^{-2}$ А/см²) коэффициент наклона 0,14 V, а при плотностях тока порядка $1 \cdot 10^{-3}$ А/см² — 0,08 V. Катодная кривая *III* на рис. 8 относится к электроду, который предварительно подвергался в течение 10 мин. поляризации анодным током различной плотности (вплоть до $5 \cdot 10^{-4}$ А/см²). Как видно, эта кривая в области высоких плотностей тока сдвинута примерно на 150 mV в отрицательную сторону. При длительной катодной поляризации такого электрода током $1 \cdot 10^{-2}$ А/см² перенапряжение водорода снижается всего на 30—40 mV; этот результат свидетельствует о том, что восстановление поверхностных окислов, возникших на электроде при анодной поляризации, происходит лишь в незначительной степени. Следует отметить, что перенапряжение водорода на воздушноокисленном электроде значительно ниже, чем на электроде, подвергшемся анодной поляризации (хотя и несколько выше, чем на катодно-активированном электроде). Этот результат показывает, что поверхностные окислы, возникающие на железном электроде при анодной поляризации, более прочны и менее растворимы в щелочи, чем более толстые фазовые окислы, образующиеся на поверхности железа на воздухе.

Описанный эффект повышения перенапряжения водорода на железном электроде после его анодной поляризации и даже после кратковременного пребывания без тока (т. е. в условиях, когда поверхность электрода может частично окисляться) хорошо согласуется с результатами изучения перенапряжения водорода на железе в щелочных растворах при обычной температуре, согласно которым перенапряжение водорода на окисленной поверхности железа значительно выше, чем на восстановленной [4, 5].

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Некоторые из описанных закономерностей электрохимического поведения железа наблюдаются в концентрированных растворах щелочи не только при 80°, но и при более низких температурах. Так, третий анодный процесс можно осуществить на железном электроде в интервале температур от 80° до 20°. По мере снижения температуры перенапряжение этого процесса резко повышается, однако даже при 20° он протекает при таких потенциалах, при которых заведомо невозможно выделение кислорода. Критическая плотность тока пассивации электрода относительно третьего процесса уменьшается при снижении температуры; так, например, при 20° этот процесс можно осуществить на электроде лишь при плотностях тока, не превышающих $2 \cdot 10^{-5}$ А/см².

В интервале температур от 80° до 20° при протекании первого анодного процесса наблюдается сдвиг потенциала электрода в положительную сторону при выключении перемешивания раствора, свидетельствующий о зависимости пассивации электрода от концентрации ионов железа в растворе.

На рис. 9 представлены поляризационные кривые первого анодного процесса, а также выделения водорода в 10 N NaOH, снятые при различных температурах (потенциалы выражены по отношению к потенциалу водородного электрода в том же растворе при той же температуре). Снижение

температуры мало отражается на положении стационарного потенциала, однако приводит к заметному сдвигу анодных кривых в положительную сторону и к уменьшению плотности тока, при которой наступает пассивация. Перенапряжение водорода также сильно возрастает при снижении температуры; так, например, при плотности тока $1 \cdot 10^{-2}$ А/см² и при 20° перенапряжение водорода на 180 мВ выше, чем при 80°, т. е. температурный коэффициент перенапряжения равен 3 мВ/градус.

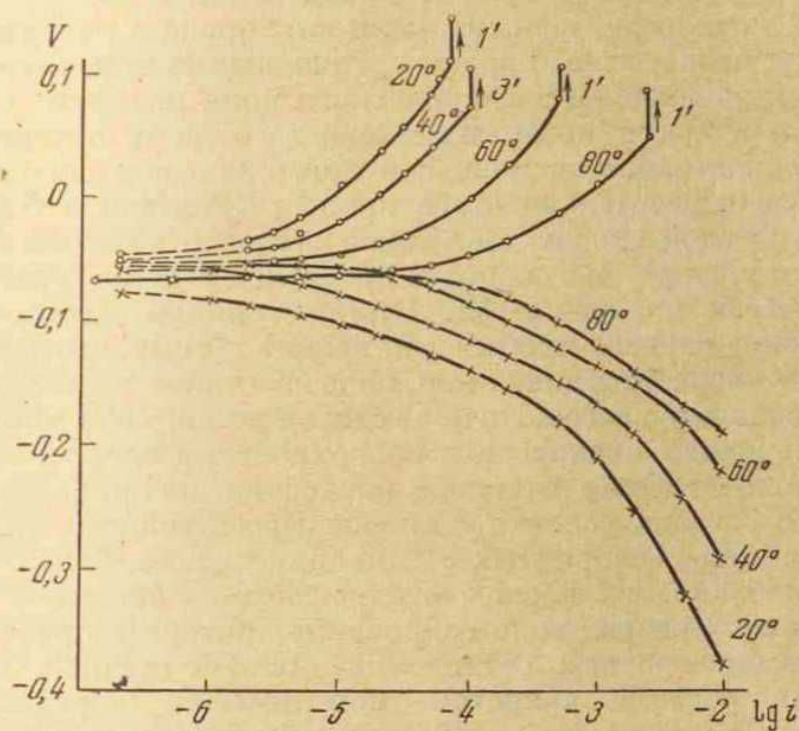


Рис. 9. Влияние температуры на первый процесс и на перенапряжение водорода

Процесс активации электрода, предварительно запассивированного относительно первого процесса, сильно замедляется при снижении температуры. Если при 80° при снижении плотности тока до $5 \cdot 10^{-6}$ А/см² такой электрод полностью активируется за 2 мин. (рис. 5), то при 60° активация электрода в тех же условиях наступает лишь через 40 мин.

Сильное влияние температуры на степень пассивации электрода при анодных процессах связано, повидимому, с тем, что при снижении температуры резко уменьшается растворимость пассивирующих окислов в щелочи, в результате чего концентрация пассивирующих окислов на поверхности электрода при прочих равных условиях должна возрастать при снижении температуры, что и приводит к наблюдаемому на опыте повышению перенапряжения анодных процессов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совокупность результатов изучения электрохимического поведения железа в горячих концентрированных растворах щелочи, изложенных в предыдущем [1] и настоящем сообщениях (пассивирующее действие ионов железа на электрод, характер зависимости емкости электрода от потенциала при первом и третьем анодных процессах, сильная зависимость скорости третьего процесса, а также скорости выделения водорода от состояния поверхности электрода, закономерности активации запассивированного электрода и др.), свидетельствует о наличии на поверхности железного электрода в широком интервале потенциалов поверхностных кислородных соединений, возникающих в результате электрохимического взаимодействия железа с ионами гидроксила, причем свойства этих поверх-

ностных соединений зависят от потенциала электрода и от концентрации ионов железа в растворе.

Ниже делается попытка на основе представления о непрерывном увеличении количества кислорода в поверхностном слое железа по мере роста потенциала электрода* дать качественное объяснение механизма пассивации электрода относительно первого процесса и анодного растворения железа в ходе третьего процесса. В отличие от фазовых кислородных соединений, которые характеризуются определенным соотношением количеств железа и кислорода, концентрация кислорода в поверхностном слое может меняться непрерывно, причем это изменение концентрации должно сопровождаться изменением электрического поля двойного слоя [7]. При первом анодном процессе, который протекает в области потенциалов, близких к 0,0 В, концентрация кислорода в поверхностном слое мала. Пассивация электрода относительно этого процесса связана с тем, что, когда в поверхностный слой входит достаточно большое количество кислорода, это приводит к уменьшению скорости процесса и переход в раствор анионов FeO_2^- практически прекращается. При постоянной плотности тока это резкое замедление первого процесса приводит к тому, что потенциал электрода начинает возрастать до тех пор, пока не станет возможным протекание нового анодного процесса. По мере сдвига потенциала в положительную сторону концентрация кислорода в поверхностном слое продолжает возрастать, происходит более глубокое внедрение кислорода в поверхность металла, и это создает условия для непосредственного образования и перехода в раствор кислородных соединений железа более высокой валентности. Возможно, что первой стадией нового анодного процесса является попрежнему разряд иона гидроксила, который приводит к образованию этих кислородных соединений, однако стадией, определяющей скорость всего процесса, является, повидимому, переход в раствор возникающего в поверхностном слое кислородного соединения железа.

Можно предположить, что в зависимости от количества атомов кислорода и их расположения по отношению к атомам железа в поверхностном слое металла эти атомы кислорода могут играть двойственную роль: при отрицательных потенциалах, когда концентрация атомов кислорода мала и они расположены, повидимому, в основном на внешней поверхности металла, эти атомы препятствуют протеканию первого анодного процесса; при положительных потенциалах и больших количествах кислорода, когда происходит более глубокое проникновение атомов кислорода в решетку, кислород может способствовать переходу в раствор анионов железа более высокой валентности.

Иное толкование механизма третьего анодного процесса можно дать, исходя из допущения о влиянии сдвига нулевой точки железа (т. е. потенциала, при котором поверхность металла не несет электрического заряда) в положительную сторону при окислении поверхности электрода на скорость анодного процесса. Предположим, что замедленной стадией как первого, так и третьего процесса является растворение металла с образованием ионов двухвалентного железа FeO_2^- . Тогда различие потенциалов, при которых протекают первый и третий процессы, может быть обусловлено тем, что в результате частичного окисления поверхности электрода при первом процессе происходит частичный сдвиг нулевой точки железа в положительную сторону**, вследствие чего меняется величина скачка потенциала в двойном электрическом слое и замедляется процесс разряда иона гидроксила. Поэтому для того чтобы электродный процесс протекал с прежней скоростью, потенциал электрода должен сместиться в поло-

* Наличие такого рода зависимости между потенциалом электрода и количеством кислорода в поверхностном слое было установлено экспериментально в случае платины и некоторых других металлов в работах школы А. Н. Фрумкина [6].

** Полный сдвиг нулевой точки, с этой точки зрения, происходит при полной пассивации.

жительную сторону. Что касается образования ионов трехвалентного железа в ходе третьего процесса, то, с этой точки зрения, можно предположить, что они возникают на поверхности электрода из ионов FeO_2^- непосредственно в момент образования последних, поскольку равновесный потенциал обратимого процесса $2\text{FeO}_2^- \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_4^- + 2e$ на 0,7–0,8 В отрицательнее потенциалов, при которых протекает третий процесс.

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

ВЫВОДЫ

1. Обнаружен и изучен новый анодный процесс («третий процесс»), протекающий на железном электроде в концентрированных растворах щелочей в широком интервале потенциалов. Доказано, что этот процесс заключается в растворении металла с образованием ионов трехвалентного железа. Показано, что протекание третьего процесса сопровождается образованием слоя окиси железа и быстрым возрастанием емкости электрода.
2. Показано, что пассивация железного электрода относительно анодных процессов имеет обратимый характер, т. е. при достаточном снижении плотности тока на предварительно запассивированном электроде может возобновляться протекание этих процессов.
3. Показано, что в 10 N NaOH при 80° перенапряжение водорода на анодно-окисленной поверхности железа в области высоких плотностей тока на 100–150 mV выше, чем на восстановленной поверхности.
4. Изучено влияние температуры на электродные процессы на железном электроде в 10 N растворе NaOH.
5. Сделана попытка истолковать явления анодного растворения и пассивации железа при помощи представления о непрерывном увеличении концентрации кислорода в поверхностном слое металла по мере возрастания потенциала электрода.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
2.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 28, 824, 1954.
2. Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова, ДАН, 61, 75, 1948.
3. Н. А. Шумилова, Р. Х. Бурштейн, ДАН, 61, 475, 1948.
4. И. Платонова, С. Левина, Журн. физ. химии, 21, 331, 1947.
5. С. А. Розенцвейг, Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 22, 513, 1948.
6. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 1200, 1940.
7. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952, стр. 49.