ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА МАГНИИ

Б. Н. Кабанов и Е. В. Барелко

Измерение перенапряжения водорода на легко пассивирующихся электроотрицательных металлах сопряжено с трудностями. Процессы пассивации, активации и «сверхактивации», скорость которых зависит от потенциала [1] или от плотности тока [2], изменяют состояние поверхности электрода в самом процессе снятия кривых перенапряжения водорода. Поэтому одна и та же кривая в разных своих частях нередко соответствует разным состояниям поверхности, что затрудняет использование кривых для теоретических выводов. Определение состояния поверхности легко окисляющихся металлов тоже связано с трудностями, и при измерении перенапряжения состояние поверхности обычно не контролируется, и не принимаются меры для достаточного освобождения поверхности от окислов. Очевидно, поэтому в случае таких металлов, как магний, алюминий, бериллий, нет надежных данных о перенапряжении на них [3].

Измерение перенапряжения водорода на магнии представляет большой интерес именно в связи с тем, что в этом случае можно более надежно проверить установленный прежде для железа [4] факт понижения перенапряжения водорода при снятии с поверхности металла адсорбированного кислорода. При исследовании перенапряжения на железе снятие кислорода производилось при помощи катодной поляризации, т. е. одновременно с измерением перенапряжения на окисленном металле. При помощи сравнительно быстрых измерений можно было определить положение и наклон кривой перенапряжения на окисленном железе благодаря тому, что восстановление адсорбционных окислов на железе в щелочном растворе происходит сравнительно медленно.

В случае магния полное восстановление поверхности при катодной поляризации, по-видимому, не достигается, зато благодаря мягкости металла легко удаляется его слой вместе с окислами в виде стружки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика. Измерения перенапряжения водорода на магнии производились в стеклянном приборе, схематически изображенном на рис. 1. Магниевая палочка вставлялась в стеклянную трубку *1*, к верхней части которой она пришлифовывалась так, что электродом являлся верхний торец палочки. Наружная поверхность трубки *1* являлась внутренней частью цилиндрического шлифа, при помощи которого электрод вводился в прибор. Над электродом находился кварцевый колпачок со скребком *3*, соединенный шлифом со стеклянной трубкой. Скребок, при помощи которого зачищалась поверхность магниевого электрода, приводился во вращение вручную при помощи этой трубки, снабженной ртутным затвором.

Электродом сравнения являлся водородный электрод в том же растворе, соединенный с ячейкой сифоном *4* через шлиф *5* (сифон нарисован отдельно справа вверху на рис. 1). Электрод сравнения мог присоединяться также через трубку *6*. Измерения потенциала электрода производились компенсационным методом, а при быстрых изменениях потенциала — при помощи катодного осциллографа с фотозаписью или катодного вольтметра. Измерение емкости двойного слоя производилось при помощи импедансного компенсационного моста. Электрод для поляризации постоянным током присоединялся через трубку *7*. Измерения производились в атмосфере водорода, который вводился через трубку *8*.

Металл содержал свыше 99,95% магния, 0,03% Mn, 0,0075% Fe и 0,004% Al. Растворы КОН готовились из реактива марки «х.ч». в дважды перегнанной воде. Хлористый калий перекристаллизовывался и прокаливался.

Перед опытом с поверхности электрода кварцевым ножом на воздухе снималась стружка, электрод возможно быстро (в течение нескольких секунд) переносился в рас-

твор, и либо быстро производились измерения, либо для установления воспроизводимого (пассивного) состояния поверхности электрод выдерживался без поляризации 20—30 мин. до постоянства потенциала.

Результаты опытов. На рис. 2 приведены значения перенапряжения водорода, измеренного в 2N KOH компенсационным методом. Участок кривой *1* обозначает область потенциалов, которые устанавливаются мгновенно. Коэффициент наклона кривой в этой части равен 0,17 V. Пунктиром (участок *2*) обозначена область потенциалов, которые достигаются после длительного (по сравнению с 0,1 сек.) изменения потенциала во времени * и соответствуют изменяющемуся состоянию поверхности. Для получения значений перенапряжения, соответствующих одному и тому же состоянию поверхности, мы применили в этой области плотностей тока быстрые (за 0,1 сек.) измерения потенциала при помощи короткопериодного катодного вольтметра (рис. 3). Коэффициент наклона кривой перенапряжения при плотностях тока $3\cdot10^{-4}$—$2\cdot10^{-2}$ А/см² оказался приблизительно равным 0,5 V.

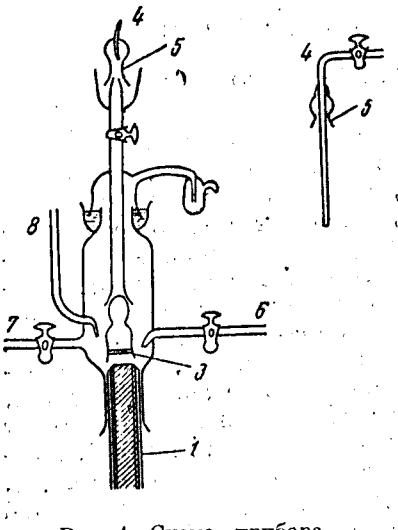

Рис. 1. Схема прибора

Сопоставление данных для одного и того же состояния окисленности поверхности электрода представлено на рис. 4 (кривая *1*), из которого видно, что кривая перенапряжения водорода получается с двумя различными участками, имеющими разные наклоны.

После сильной катодной поляризации, например при $i = 3\cdot10^{-1}$ А/см², абсолютная величина перенапряжения водорода оказывается сниженной, и наклон кривой перенапряжения оказывается уменьшенным с 0,5 до 0,36 V (отрезок кривой *2* на рис. 4). Это снижение перенапряжения можно объяснить частичным восстановлением адсорбционных окислов [потенциал поляризации — 1,74 V близок к равновесному потенциалу магниевого электрода в данном растворе (—1,86V)].

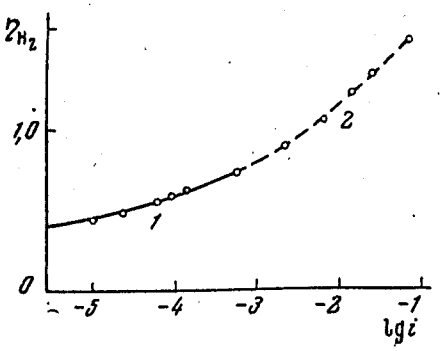

Рис. 2. Перенапряжение водорода (длительные измерения)

При еще больших плотностях тока перенапряжение водорода еще немного снижается и при плотности тока в несколько ампер на см² равняется 1,7 V **. Результаты измерения потенциала при этом становятся ненадежными (преувеличенными) из-за возможности омической ошибки. Кроме того, при больших плотностях

* Учитывать в данных условиях связанного с заряжением двойного слоя замедления изменения потенциала практически не нужно, так как плотности тока велики, и даже при $3\cdot10^{-5}$ А/см² на заряжение двойного слоя при переходе с одной плотности тока на другую требуется менее 0,1 сек. времени. Омическое сопротивление окисных пленок при плотностях тока, не превышающих $2\cdot10^{-2}$ А/см², учитывать также не требуется, поскольку наши измерения, проведенные при 2000 *гц*, показали, что омическое сопротивление окисленных электродов меньше 0,5 Ω см².

** Для избежания местного разогревания раствора и электрода в этих опытах применялось интенсивное размешивание раствора и термостатирование прибора.

тока толкование результатов измерения перенапряжения осложняется явлением сверхактивации [2,5].

После анодной поляризации, производившейся в течение 10 мин. при плотности тока $2 \cdot 10^{-2}$ А/см^2, перенапряжение водорода, измеренное при больших плотностях тока (через 15 сек. после начала катодной поляризации), оказывалось сниженным на несколько десятых вольта. Продолжительная катодная поляризация восстанавливала первоначальные значения перенапряжения водорода. Явление понижения перенапряжения можно было бы объяснить просто увеличением истинной поверхности электрода вследствие неравномерного растворения анодным током, если бы не было установлено, что такая же предварительная обработка вызывает при небольших катодных токах повышение перенапряжения водорода. Можно предположить, что сильная анодная поляризация, приводящая к несомненной глубокой пассивации магния по отношению к анодному процессу [5], создает на электроде такой окисный слой, который при сильной катодной поляризации быстро устраняется с поверхности металла, что приводит к активации магния.

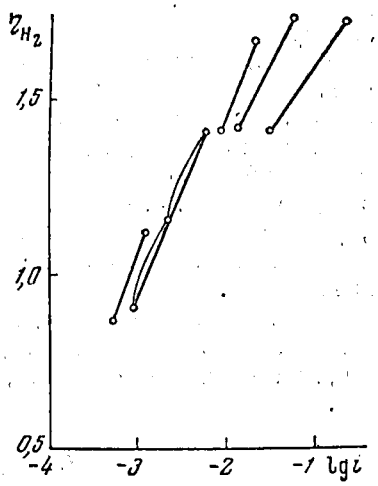

Рис. 3. Перенапряжение водорода (быстрые измерения)

Для получения поверхности магния, свободной (хотя бы кратковременно) от пассивирующих окислов, производилась зачистка поверхности под раствором при помощи кварцевого скребка. Стационарный потенциал электрода во время зачистки сдвигается в отрицательную сторону на 0,6 V, что следует объяснить большой активацией магния, т. е. большим ускорением анодного процесса при зачистке. Осциллографически было показано [5], что после прекращения зачистки поверхности менее чем за секунду потенциал без тока успевал сдвинуться в положительную сторону на несколько десятых вольта, т. е. пассивация по отношению к анодному процессу происходит весьма быстро.

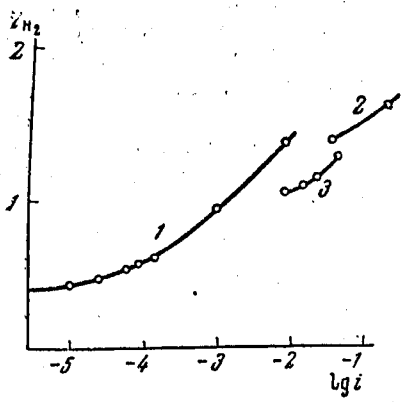

Рис. 4. Перенапряжение водорода: *1*—при одном и том же состоянии поверхности, *2* — после сильной поляризации; *3* — во время зачистки поверхности.

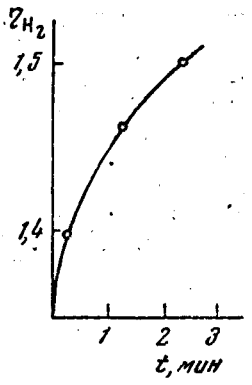

Рис. 5. Возрастание перенапряжения водорода после прекращения зачистки

Скребок снимал стружку примерно с половины поверхности электрода. В опытах с катодной поляризацией во время зачистки плотность тока рассчитывалась на величину зачищаемой поверхности. Из рис. 4 (кривая *3*) видно, что рассчитанная таким способом скорость выделения водорода на зачищаемой поверхности более чем в 10 раз превосходит скорость на окисленной (незачищаемой) поверхности при том же потенциале (кривая *1*). Поэтому незачищаемой поверхностью в первом приближении можно было пренебречь. Также можно было пренебречь выделением водорода на снятых с электрода стружках из-за только что упомянутой быстрой пассивации магния в отсутствие катодного тока.

Зачистка электрода производилась несколько раз в секунду; скорость возрастания перенапряжения водорода после прекращения зачистки, как это видно из рис. 5, весьма мала, примерно 1 mV в секунду; следовательно, успевающая протекать в перерыве между двумя снятиями стружки пассивация магниевого электрода существенно не изменяет перенапряжения водорода.

Ориентировочные опыты, подробности которых мы здесь не приводим, показали, что в пределах концентраций от 0,1 до 2*N* перенапряжение водорода на окисленном магнии, по-видимому, не зависит от концентрации КОН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из-за больших величин плотности тока саморастворения при зачистке измерить перенапряжение водорода на зачищаемом магниевом электроде в широком интервале плотностей тока не удалось; поэтому наклон кривой перенапряжения точно не известен. Если предположить, что коэффициент наклона $b = 0{,}25$, то константа a в уравнении перенапряжения водорода на зачищаемой поверхности магния в 2 *N* КОН равна по нашим данным $\sim 1{,}5$ V. Можно думать, что это значение несколько завышено, поскольку из наших опытов следует, что зачищаемая поверхность магния в перерыве между двумя снятиями стружки успевает частично окислиться, а только что упомянутая, примененная нами к рис. 5, линейная экстраполяция не вполне обоснована, так как неизвестен закон изменения перенапряжения водорода при весьма малых заполнениях поверхности металла кислородом. Кроме того, из данных по спаду потенциала без тока после зачистки поверхности следует, что наклон кривой перенапряжения водорода на зачищаемой поверхности меньше предположенного и равен приблизительно, 0,15 V. Вероятно, для чистой поверхности магния надо считать более правильной константу $a = 1{,}4 \pm 0{,}1$ V.

Таким образом магний принадлежит к группе металлов с высоким перенапряжением водорода (таких, как кадмий).

Можно сопоставить полученное нами значение константы a со значением, вычисленным по эмпирической формуле, выведенной Лоренцем [6] (зависимость константы a от коэффициентов сжимаемости металлов). Если принять по Бриджмену [7] коэффициент сжимаемости магния равным $2{,}95 \cdot 10^{-6}$ *см*^{2}/*кг*, то

$$a = 2 \frac{1}{\sqrt{2{,}95}} = 1{,}4\,\text{V}.$$

Для поверхности магния, длительно окисленной стоянием в растворе при стационарном потенциале, получается значение константы $a \approx 2{,}5$ V, если экстраполировать крутую ветвь (рис. 4, кривая *1*). Непосредственные измерения при одной и той же плотности тока ($2 \cdot 10^{-2}$ А/*см*^{2}) дают для окисленной поверхности магния значения перенапряжения, более чем на 0,5 V превосходящие значения для зачищаемого магния. Таким образом подтвер-

ждается вывод [4], что на окисленном металле обе константы уравнения перенапряжения водорода имеют повышенное значение.

Следует отметить, что этот вывод, естественно, требует, чтобы при некоторой достаточно малой плотности тока обе кривые перенапряжения пересеклись. В работе [4] этот вопрос не был выяснен из-за того, что кривые перенапряжения водорода на железе могли бы пересечься только при потенциалах положительнее равновесного, а измерение перенапряжения выделения и ионизации водорода на железном электроде при этих потенциалах затруднено из-за окисления железа. Однако с точки зрения предложенного в [4] объяснения явления повышения перенапряжения водорода пересечение кривых было бы непонятно. Действительно, понижение энергии адсорбции атомов водорода должно затруднять выделение водорода при всех потенциалах; изменение формы потенциальной кривой атома водорода на металле (например, из-за изменения плотности электронов на поверхности металла) может привести к изменению коэффициента наклона кривой перенапряжения, но не дает основания ожидать пересечения кривых.

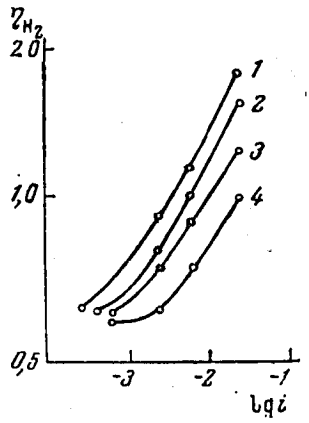

Рис. 6. Перенапряжение водорода в 0,5 N KOH в присутствии: *1*—0; 0,05; 0,2 N KCl; *2* — 1N KCl; *3* — 2 N KCl; *4* — насыщенный раствор KCl

В случае магния наши опыты показали, что вблизи точки, в которой должно было бы произойти пересечение кривых перенапряжения (10^{-3} А/см^2, 0,8—0,9 V), кривая для окисленного магния имеет резкий изгиб, и при меньших плотностях тока обе кривые, в пределах точности экстраполяции кривой для зачищаемого магния, совпадают.

Влияние ионов хлора на перенапряжение водорода на магнии. В связи с развитыми ранее представлениями о влиянии ионов хлора на электрохимическое поведение легко пассивирующихся металлов [8, 9] представляло интерес выяснить влияние ионов хлора на перенапряжение водорода на магнии. Измерения перенапряжения мы производили в 0,5 N растворе KOH.

На рис. 6 приведены полученные результаты. Из кривых видно, что в малых концентрациях KCl мало влияет на перенапряжение водорода, а в больших — значительно понижает его, причем добавление KCl до насыщения раствора дает снижение на 0,3 V, т. е. несколько меньше, чем дает зачистка поверхности (0,5 V). Некоторое снижение перенапряжения дает добавление KCl и в случае зачищаемой поверхности металла. Например, при плотности тока 10^{-2} А/см^2 перенапряжение на зачищаемой поверхности в отсутствие ионов хлора равно 1,0 V, а в растворе, насыщенном ионами хлора, 0,8 V. Константа a для кривой перенапряжения водорода на магнии в 0,5 N KOH + насыщенный KCl без зачистки равна примерно 1,7 V, с зачисткой — примерно 1,2 V.

В более крепком 2N растворе KOH влияние ионов хлора на перенапряжение водорода незначительно.

Измерение емкости двойного слоя показывает, что ни окисление магния, ни добавление к раствору ионов хлора не оказывают очень большого влияния на емкость; следовательно, окисление и адсорбция ионов хлора не приводят к появлению или исчезновению отдельной фазы окислов на поверхности магния. С этим согласуется малая величина поверхностного сопротивления (менее 0,2 Ω см^2). Наличие значительной специфической адсорбции анионов возможно в том случае, если потенциал нулевого за-

ряда окисленного магния находится недалеко от стационарного потенциала магния в щелочном растворе или отрицательнее него.

Влияние ионов Cl^- на перенапряжение водорода легко окисляющихся металлов можно объяснить адсорбционным вытеснением части кислорода ионами хлора с поверхности металла и связанным с этим изменением свойств поверхностного слоя металла. Этот эффект, очевидно, превышает возможное повышающее влияние анионов на перенапряжение водорода в щелочном растворе, которое надо ожидать согласно теории замедленного разряда (эффект повышения перенапряжения специфически адсорбирующимися анионами за счет изменения ψ_1-потенциала в щелочных растворах до сих пор еще экспериментально не установлен ни в одном случае).

ВЫВОДЫ

1. Перенапряжение водорода на механически зачищаемой поверхности магния в растворах КОН, близкое по величине к перенапряжению на чистой поверхности магния, имеет константу a уравнения перенапряжения, равную $1{,}4 \pm 0{,}1$ V.

2. Перенапряжение водорода на окисленной в растворе поверхности магния при плотности тока $2 \cdot 10^{-2}$ А/$см^2$ на 0,5 V выше, чем на зачищаемой. Кривая в случае окисленного магния имеет резкий изгиб.

3. Ионы хлора при большой концентрации понижают перенапряжение водорода на магнии в разбавленных растворах щелочи, что объяснено адсорбционным вытеснением части кислорода ионами хлора с поверхности магния.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
6. VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Кабанов и Д. Лейкис, ДАН, 58, 1685, 1947.
2. Б. Кабанов и А. Зак, ДАН, 62, 531, 1950.
3. А.Н. Фрумкин, В.С.Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952, стр. 126; Hickling a. Salt, Trans. Farad. Soc., 36, 1226, 1940.
4. С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 22, 513, 1948.
5. Е. В. Барелко и Б.Н. Кабанов, ДАН, 90, 1059, 1953; Е.В. Барелко, Диссертация, М., 1949.
6. А. К. Лоренц, Журн. физ. химии, 24, 835, 1950; 27, 317, 1953; См. также Г. П. Майтак, Зап. Ин-та химии АН УССР, 6, 45, 55, 1939; 7, 528, 537, 1941; Журн. прикл. химии, 23, 496, 1950; Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 112, 438, 1952 и др.
7. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, III. Erg. B., 1935; Gmelin, 1942.
8. Л. Ванюкова и Б. Кабанов, ДАН, 59, 917, 1948; Журн. физ. химии, 28, 1025, 1954.
9. Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 357, 1940; 18, 131, 1944.

HYDROGEN OVERVOLTAGE ON MAGNESIUM

B. N. Kabanov **and** ***E. V. Barel'ko*** *(Moscow)*

Summary

The hydrogen overvoltage on a mechanically cleaned (scrubbed) magnesium surface in KOH solution, close in value to that on a clean magnesium surface, has an a constant value in the overvoltage equation equal to 1.4 ± 0.1 volt.

The hydrogen overvoltage on a magnesium surface oxidized in the solution at a current density 2.10^{-2} *amp/cm²* is 0.5 volt higher than on the scrubbed surface. In the case of the oxidized magnesium the curve has a sharp break.

Large concentrations of chlorine ions lower the hydrogen overvoltage on magnesium in dilute alkali solutions, which is explained as due to the adsorption displacement a part of oxygen at the magnesium surface by the chlorine ions.