

В. В. СОБОЛЬ и З. А. ИОФА.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА МЕТОДОМ
ИЗМЕРЕНИЯ СПАДА ПОТЕНЦИАЛА ПОСЛЕ РАЗМЫКАНИЯ ТОКА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 2 II 1961)

По скорости спада потенциала после размыкания поляризующего тока можно вычислить емкость электрода. Вычисление емкости производится по формуле

$$\Delta\eta_t = b \lg \left(1 + \frac{2,3i_0 t}{Cb} \right), \quad (1)$$

где $\Delta\eta_t$ — спад перенапряжения ко времени t , i_0 — плотность поляризующего тока, C — емкость электрода, b — коэффициент в уравнении Тафеля. Уравнение (1) строго применимо лишь при условии, что ток саморазряда электрода зависит от потенциала по уравнению Тафеля, и емкость электрода предполагается постоянной в рассматриваемом интервале перенапряжения. Задержки или площадки на кривой зависимости потенциала от времени после размыкания тока указывают на нарушение нормального процесса саморазряда электрода.

В наших измерениях в случае больших емкостей или не очень больших значений i_0 , когда начальный участок кривой спада протекает за время не менее 10^{-3} сек., использовался шлейфовый осциллограф МПО-2 с электронным усилителем постоянного тока на шлейфе с собственной частотой колебаний 2000 гц. При вычислении малых емкостей приходилось отбрасывать несколько точек в начальной части кривой спада, где наблюдалось искажение хода кривой. Для съемки кривых спада, протекающего с большой скоростью, применялся электронный осциллограф, при помощи которого можно было измерять изменение потенциала за промежутки времени до $5,4 \cdot 10^{-6}$ сек. Ошибка в определении емкости в разных условиях усиления и скорости развертки составляла для шлейфового осциллографа 5—7%, для электронного 3—4%.

При длительной катодной поляризации в щелочах железного, а также никелевого электродов наблюдается рост перенапряжения η_0 во времени при больших плотностях тока, который в ^(1,2), связывался с увеличением адсорбции водорода на электроде и образованием поверхностных гидридов. В ⁽³⁾ рост перенапряжения на железном электроде объясняется изменениями поверхности и проникновением водорода внутрь металла. В ⁽⁴⁾ авторы считают, что рост перенапряжения на железе и никеле связан в значительной мере с загрязнениями, выщелачиваемыми из стекла ячейки, так как в полистироловой ячейке рост перенапряжения значительно уменьшался. Вещества, отравляющие металлические электроды и повышающие перенапряжение, могут также увеличивать проникновение и диффузию водорода внутрь металла ^(5,6).

Нами были проделаны опыты по снятию кривых спада потенциала железного электрода в 1 N КОН и 1 N LiOH, а также железного электрода, отравленного ртутью, в тех же растворах и в 1 N H₂SO₄. Опыты проводились в атмосфере водорода в полистироловой ячейке.

Железо фирмы Хилгер, применявшееся в наших опытах (пластинки с видимой поверхностью 0,2—0,5 см²), восстанавливалось в токе водорода

при 800—900°. На рис. 1 показана зависимость вычисленной по уравнению (1) емкости железного электрода от перенапряжения в 1 N KOH. При уменьшении исходного перенапряжения η_0 емкость, вычисленная из начальных участков кривых спада, увеличивается, однако после достижения $\eta_0 = 0,4$ в снова падает; при этом потенциале на кривой наблюдается максимум.

Значения емкости, рассчитанные по отдельным участкам кривой спада, как правило, растут со временем, протекшим после размыкания тока, и проходят через максимум, но при несколько меньшем перенапряжении (рис. 1 б). Большая величина емкости по сравнению с двойнослойной, а также увеличение емкости со временем, протекшим после размыкания тока,

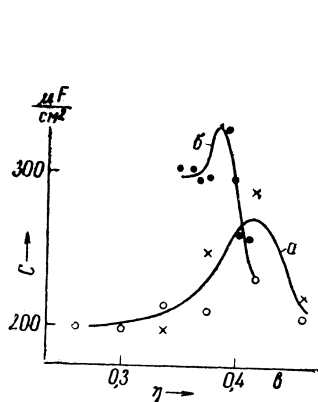


Рис. 1. Зависимость емкости железного электрода в 1N KOH от перенапряжения η ; а — емкость, рассчитанная по начальной части кривых спада (разные обозначения относятся к разным опытам); б — емкость, рассчитанная по отдельным участкам кривой спада после поляризации при плотности тока 10^{-2} а/см²

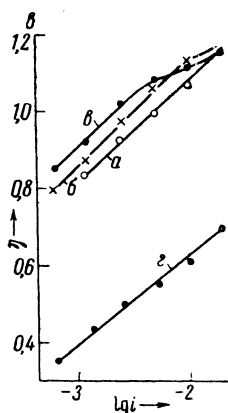


Рис. 2. Стационарные поляризационные кривые железного электрода, отравленного ртутью в 1 N KOH в течение: а — 30 сек., б — 3 мин., в — 10 мин., г — отравление в течение 10 мин., кривая снята сразу после включения тока

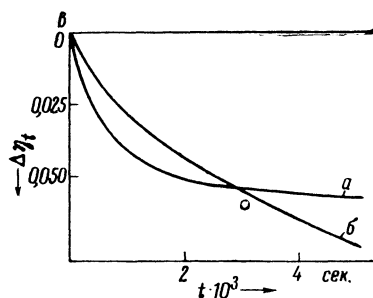


Рис. 3. Зависимость спада потенциала $\Delta\eta_t$ от времени при плотности тока $i_0 = 10^{-2}$ а/см² для железного электрода: а — отравленного ртутью в течение 10 мин., б — для неотравленного электрода в 1 N KOH

указывает на значительное заполнение поверхности адсорбированным водородом; степень заполнения достигает 15—20% (4). Уменьшение емкости при $\eta_0 = 0,4—0,35$ в, вероятно, связано с тем, что при этих потенциалах уменьшается количество адсорбированного водорода на поверхности, а следовательно, и скорость его ионизации.

Для опытов с железным электродом, отравленным ртутью, гальваническое покрытие электрода ртутью проводилось в отдельной ячейке катодной поляризацией в насыщенном растворе HgO в 1 N KOH током 10^{-3} а/см². Степень отравления определялась продолжительностью катодной поляризации. На рис. 2 представлены поляризационные кривые, полученные при различных степенях отравления железного электрода ртутью. При значительных отравлениях поляризационные кривые состоят из двух частей. При больших плотностях тока $2 \cdot 10^{-2}—5 \cdot 10^{-3}$ а/см² коэффициент $b = 0,12—0,13$, при меньших плотностях тока $5 \cdot 10^{-3}—6,3 \cdot 10^{-4}$ а/см² коэффициент b колеблется в пределах 0,23—0,26. Аналогичные поляризационные кривые были получены в (7). На кривых спада потенциала при больших отравлениях и $i_0 = 2 \cdot 10^{-2}—1 \cdot 10^{-2}$ а/см² наблюдаются площадки. Потенциал электрода после размыкания тока спадает сначала лишь на 50—70 мв и в течение определенного времени (порядка 0,1—1,0 сек.) почти не меняется, а затем снова медленно спадает (рис. 3). При уменьшении η_0 указанная площадка пропадает, и значения емкости составляют 100—150 μ F/см².

При дальнейшем уменьшении i_0 до значений $2,5 \cdot 10^{-3}$ — $6,3 \cdot 10^{-4}$ а/см², емкость электрода снижается до 25—35 мкФ/см², т. е. до значений, близких к емкости двойного слоя. При слабых⁽⁸⁾ отравлениях в течение 30 сек. емкость при всех плотностях тока не превышает 35 мкФ/см².

В опытах по изучению диффузии атомарного водорода через железную пластинку было найдено, что перенапряжение электрода, отравленного ртутью, уменьшается при диффузии через него водорода⁽⁸⁾. Как было показано в работе А. Н. Фрумкина⁽⁹⁾, это возможно при малом заполнении поверхности атомарным водородом в результате увеличения скорости электрохимической десорбции. Найденное нами значение емкости также указывает на незначительное заполнение поверхности железного электрода, отравленного ртутью, адсорбированным водородом.

Площадки на кривых спада указывают на наличие анодного процесса, протекающего при размыкании тока, который замедляет падение потенциала. Количество вещества, ионизирующегося при потенциале площадки, может быть приближенно подсчитано по уравнению

$$n = \frac{i \Delta t}{q}, \quad (2)$$

где n — число ионизирующихся атомов, i — ток, соответствующий потенциалу площадки на поляризационной кривой, Δt — длительность задержки, q — заряд электрона.

Значение n , полученное из кривых спада с площадкой, составляло 3 — $6 \cdot 10^{16}$. Легко заметить, что площадки и завышенные значения емкости наблюдаются только после достижения участка поляризационной кривой с коэффициентом $b = 0,12$ — $0,13$ и значений $\eta_0 = 1,0$ — $1,1$ в. Можно предположить, что при высоких перенапряжениях на поверхности электрода в 1 N КОН образуется амальгама калия. При размыкании тока она разлагается и электрод сохраняет потенциал, близкий к потенциалу разлагающейся амальгамы. Ионизация растворенного в ртути калия представляет собой анодный процесс, в результате которого на кривой спада образуется площадка.

Значение $\eta_0 = 1,1$ — $1,2$ в, по-видимому, достаточно для образования амальгамы, так как оно соответствует $-2,19$ в по н. к. э., а потенциал полуvolны иона калия равен $-2,17$ в по н. к. э.

Поляризационные кривые, представленные на рис. 2 а—в, получены после длительной поляризации. Сразу же после включения тока поляризационная кривая даже в случае наибольшего отравления проходит значительно ниже стационарных значений (рис. 2 г). В течение 1,5—2 час. η_0 поднимается и поляризационная кривая принимает форму, указанную на рис. 2 в. Так как при снятии кривых спада площадки получаются только при достижении $\eta_0 = 1,1$ в, то в случае состояний электрода, соответствующих рис. 2 г, при которых это значение η_0 не достигается, емкость после размыкания тока для всех начальных плотностей тока такая же, как и при слабом отравлении, т. е. 25—35 мкФ/см².

Измерения емкости железного электрода в 1 N LiOH, произведенные по начальным участкам кривых спада, дали значения, близкие к полученным для 1 N КОН, а именно, они составляли 150—200 мкФ/см², причем емкость увеличивалась со временем, протекшим после размыкания тока. Однако в 1 N LiOH даже в случае электрода, отравленного ртутью в наибольшей степени, не было обнаружено, на кривой спада площадок или увеличенных значений емкости по сравнению с двойнослойной. Емкость электрода колебалась в пределах 15—25 мкФ/см². Отсутствие площадки на кривой спада в литиевой щелочи может быть объяснено тем, что при достигнутых на опыте перенапряжениях литиевая амальгама не образуется, так как потенциал полуvolны иона лития $-2,34$ в по н. к. э.

Нами были проведены также измерения емкости железного электрода, отравленного ртутью, в 1 N H₂SO₄ при помощи электронного осциллогра-

фа. Оказалось, что при любой степени отравления и значениях i_0 от $8 \cdot 10^{-2}$ до $6,3 \cdot 10^{-4}$ а/см² емкость электрода составляла 17—20 $\mu\text{F}/\text{см}^2$. Таким образом, площадки на кривых спада потенциала получаются только в присутствии ионов щелочного металла, который может в данных условиях образовать амальгаму, во всех других случаях емкость железного электрода, отравленного ртутью, близка к емкости двойного слоя.

В заключение выражаем искреннюю благодарность акад. А. Н. Фрумкину за внимание и советы, оказанные при выполнении и обсуждении этой работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 I 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. O' M. Boskris, E. C. Potter, J. Chem. Phys., **20**, 614 (1952).
² Г. П. Лощинина, Б. Н. Кабанов, А. М. Муртазаев, Докл. АН УССР, **8**, 17 (1956). ³ Е. М. Кучинский, И. Е. Веселовская, Тр. 4-го совещ. по электрохимии, 1959, стр. 96. ⁴ В. Э. Паст, З. А. Иофа, ДАН, **106**, 1050 (1956); В. Э. Паст, З. А. Иофа, ЖФХ, **33**, 1230 (1959). ⁵ Д. В. Алексеев, М. Н. Полупкаров, ЖРФХО, **58**, 511 (1926). ⁶ F. Körbeg, H. Ploum, Zs. Elektrochem., **39**, 252 (1933). ⁷ Н. Е. Буянова, Г. А. Цыганов, Тр. 4-го совещ. по электрохимии, 1959, стр. 827. ⁸ И. А. Багоцкая, ДАН, **110**, 397 (1956). ⁹ А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **31**, 1875 (1957).