

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. БАГОЦКАЯ и Л. Д. КОВБА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТОЯНИЯ ДИФфуЗИОННОЙ  
СТОРОНЫ ЖЕЛЕЗНОЙ МЕМБРАНЫ НА СКОРОСТЬ  
ДИФфуЗИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОДОРОДА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 III 1960)

В настоящей работе нами было исследовано влияние состояния поверхности диффузионной стороны железной мембраны на скорость диффузии электролитического водорода  $v_d$  при сохранении условий поляризации с поляризационной стороны постоянными. В литературе, по-видимому, нет указаний на исследование этого вопроса в случае железного электрода. Методика измерений, приготовление мембран и прибор, в котором проводились измерения, описаны нами ранее (<sup>1</sup>). Диффузия водорода вызывалась катодной поляризацией поляризационной стороны в растворе перегнанного HCl, содержащем следы  $Pb(NO_3)_2$ , или дважды перегнанного  $2N H_2SO_4$ , содержащего следы  $Pb(NO_3)_2$  и  $Na_2S$ , током  $50 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup> \*. С диффузионной стороны электрод соприкасался с раствором  $1N NaOH$ , приготовленным из х. ч. щелочи или щелочи, полученной разложением амальгамы натрия в дважды перегнанной воде, с последующей очисткой от следов ртути продолжительной катодной поляризацией на большом Pt-электроде. Волюмометрическим методом, описанным ранее, определялась скорость диффузии водорода  $v_d$  при катодной поляризации диффузионной стороны током  $4 \cdot 10^{-6}$  и  $2 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup>.

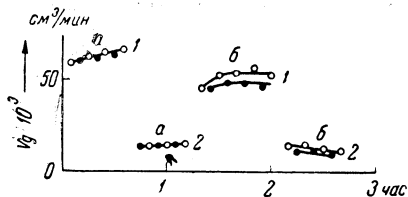


Рис. 1. Зависимость скорости диффузии от катодной поляризации диффузионной стороны железной мембраны при различных потоках диффундирующего водорода: светлые точки —  $i_d = 2,5 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup>; черные точки —  $i_d = 4 \cdot 10^{-6}$  а/см<sup>2</sup>. а — чистое железо, б — железо, отравленное ртутью

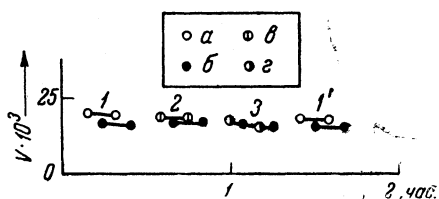
Так как при сохранении условий опыта с поляризационной и диффузионной

сторон постоянными величина  $v_d$  все же несколько изменялась во времени, то измерения проводились следующим образом. Низкая и высокая поляризации диффузионной стороны чередовались последовательно каждые 6 мин., и измерялось количество водорода, диффундирующего за 5 мин. при данной катодной поляризации диффузионной стороны.  $v_d$  определялось как разность между общим количеством водорода, выделяющимся с диффузионной стороны  $v$ , и количеством водорода, выделяющимся с диффузионной стороны по закону Фарадея  $v_f$  за счет катодной поляризации ее:  $v_d = v - v_f$  ( $v_d$  выражалось в см³/мин). В случае, когда с диффузионной стороны имела чистая поверхность железа — поверхность, активированная осаждением платины или покрытая гальваническими осадками никеля и меди, мы не обнаружили влияния катодной поляризации диффузионной стороны на  $v_d$ . Однако после отравления диффузионной стороны ртутью или свинцом при плотности тока с диффузионной стороны

\*  $Pb(NO_3)_2$  и  $Na_2S$  добавлялись для увеличения и стабилизации во времени потока диффундирующего водорода.

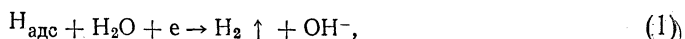
$i = 2 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup>  $v_d$  оказывается выше, чем при  $i_d = 4 \cdot 10^{-6}$  а/см<sup>2</sup> (рис. 1). В случае железа, отравленного ртутью, эффект этот может достигать 25% по отношению к  $v_d$  при  $i_d = 4 \cdot 10^{-6}$  а/см<sup>2</sup> и, как видно из рис. 1, не зависит от абсолютной величины потока диффундирующего водорода. Наблюдаемая, на первый взгляд парадоксальная, картина ускорения прохождения водорода через мембрану при катодной поляризации диффузионной стороны,

Рис. 2. Зависимость скорости диффузии от катодной поляризации диффузионной стороны на железе, отравленном свинцом; а —  $i_d = 2 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup>,  $\Delta\eta = -6$  мВ; б —  $i_d = 4 \cdot 10^{-6}$  а/см<sup>2</sup>; в —  $i_d = 2 \cdot 10^{-4}$  а/см<sup>2</sup>,  $\Delta\eta = -3$  мВ; г —  $i_d = 2 \cdot 10^{-5}$  а/см<sup>2</sup>,  $\Delta\eta = 10$  мВ



которая, казалось, должна была бы замедлить прохождение водорода, допускает двойное объяснение.

Можно предположить, что на диффузионной стороне в растворе щелочи существует окисная пленка, которая препятствует диффузии водорода; при  $i_d = 2 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup> она восстанавливается и диффузия водорода возрастает, при уменьшении же катодной поляризации диффузионной стороны окисная пленка вновь возникает за счет следов кислорода, присутствующего в растворе, и диффузия водорода уменьшается. Вероятно, на чистом железе действие окисной пленки должно сказываться сильнее, чем в случае железа, отравленного ртутью или свинцом. Это соображение было подвергнуто нами экспериментальной проверке путем исследования влияния анодной поляризации диффузионной стороны токами  $2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$  а/см<sup>2</sup> на  $v_d$  в случае чистого железа и железа, отравленного ртутью и свинцом. Измерения проводились так, что анодная поляризация заданной плотностью тока чередовалась каждые 6 мин. с катодной поляризацией током  $2 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup>. Оказалось, что на чистом железе при анодной поляризации током  $i_d = 2 \cdot 10^{-6}$  а/см<sup>2</sup> скорость диффузии водорода та же, что и при катодной поляризации током  $i_d = 2 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup> и  $4 \cdot 10^{-6}$  а/см<sup>2</sup>, и лишь дальнейшее увеличение анодной поляризации приводит к замедлению диффузии водорода (при анодной поляризации током  $2 \cdot 10^{-4}$  а/см<sup>2</sup> на ~20%). Аналогичное явление наблюдается и в случае железа, отравленного ртутью и свинцом, однако тормозящее действие анодной поляризации оказывается в этом случае меньше, чем на чистом железе. Эти опыты не подтвердили, таким образом, высказанное предположение о роли окисной пленки. Другую причину увеличения  $v_d$  с катодной поляризацией можно было бы искать в реакции электрохимической десорбции



легко протекающей при высоких катодных поляризациях на железе, отравленном ртутью и свинцом, как было показано ранее (<sup>1</sup>). Для проверки этого предположения мы определили величину возрастания  $v_d$  в случае железа, отравленного свинцом, при последовательном увеличении катодной поляризации диффузионной стороны до  $2 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup>, сравнивая ее с  $v_d$  при  $i_d = 4 \cdot 10^{-6}$  а/см<sup>2</sup>, и сопоставили ее с действием диффундирующего водорода на величину перенапряжения на диффузионной стороне  $\eta$  при соответствующих катодных поляризациях с диффузионной стороны. Как видно из рис. 2, увеличение скорости диффузии водорода начинает наблюдаться только при

той катодной поляризации диффузионной стороны ( $2 \cdot 10^{-4}$  а/см<sup>2</sup>), при которой диффундирующий водород снижает  $\eta$ , т. е. при которой проявляется удаление водорода с поверхности электрода по реакции электрохимической десорбции; отрицательное значение  $\Delta\eta$  соответствует понижению  $\eta$  под влиянием диффундирующего водорода, увеличение  $v_d$  возрастает по мере роста снижения  $\eta$ . Эти данные подтверждают предположение о роли реакции электрохимической десорбции в ускорении диффузии водорода при катодной поляризации диффузионной стороны. Если предположить существование равновесия между растворенным водородом вблизи поверхности электрода и адсорбированным водородом, то поскольку скорость диффузии водорода пропорциональна разнице концентрации растворенного в металле водорода вблизи диффузионной и поляризационной сторон, из вышеприведенного следовало бы, что на электродах, отравленных свинцом и ртутью, заполнение поверхности адсорбированным водородом  $\theta$  падает при увеличении катодной поляризации. В таком случае следовало бы ожидать уменьшения скорости диффузии водорода из раствора щелочи через железную мембрану, поляризационная сторона которой отравлена ртутью при росте катодной поляризации ее. Используемая нами методика позволяла определить  $v_d$  волюмометрически лишь в пределах изменения  $i_n$  от  $40 \cdot 10^{-3}$  до  $2,5 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup>\*,

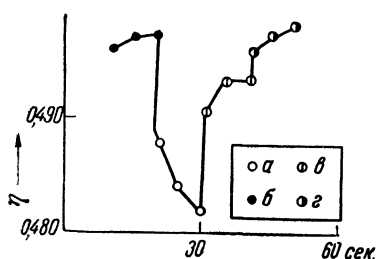


Рис. 3.  $\eta$  на стороне В железной мембраны при катодной поляризации ее током  $5 \cdot 10^{-5}$  а/см<sup>2</sup> в зависимости от катодной поляризации противоположной стороны А токами: б —  $i = 0$ , а —  $i = 3,5 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup>, в —  $i = 4 \cdot 10^{-4}$  а/см<sup>2</sup>, г —  $i = 1 \times 10^{-4}$  а/см<sup>2</sup>

в то время как возрастание  $v_d$  с ростом  $i_d$  наблюдалось нами в области изменения  $i_d$  от  $4 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup>, т. е. при меньших плотностях тока. С целью определения хотя бы направления изменения  $v_d$  с  $i_n$  при низких плотностях тока мы провели серию измерений, в основу которых было положено измерение понижения перенапряжения  $\eta$  железного электрода, отравленного ртутью в растворе 1N NaOH, с увеличением потока диффундирующего водорода <sup>(2)</sup>. Одна из сторон (сторона А) железной мембраны, отравленной ртутью в растворе 1N NaOH, последовательно подвергалась катодной поляризации токами  $i = 0$ ;  $3,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $4 \cdot 10^{-4}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  а/см<sup>2</sup>, при этом измерялся потенциал противоположной стороны В, представляющей собой также железо, отравленное ртутью в 1N NaOH, находящееся при постоянной катодной поляризации током  $i = 5 \cdot 10^{-5}$  а/см<sup>2</sup>. Было показано (рис. 3), что при наложении катодной поляризации на сторону А током  $3,5 \cdot 10^{-3}$  а/см<sup>2</sup>  $\eta$  на стороне В понижалось. Последующие уменьшения катодной поляризации стороны А мембраны приводят к увеличению  $\eta$ , что соответствует уменьшению потока диффундирующего водорода. Из приведенного экспериментального материала следует, что на железном электроде, отравленном ртутью в растворе щелочи, увеличение  $v_d$  с  $i_d$  при сохранении  $i_n = \text{const}$  нельзя объяснить понижением  $\theta$  с ростом катодной поляризации электрода, на котором атомарный водород удаляется по реакции электрохимической десорбции (1). По-видимому, ускоряющее действие катодной поляризации на процесс диффузии атомарного водорода при наличии электрохимической десорбции связано с тем, что в реакцию вступают находящиеся вблизи поверхности

\* В этой области изменения  $i_n$  мы наблюдали линейное возрастание  $v_d$  с  $\sqrt{i_n}$  ( $i_n$  — плотность тока катодной поляризации поляризационной стороны).

растворенные атомы водорода, не проходя через «нормальное» равновесное состояние адсорбированного атома. Другими словами, выход атомарного водорода из металла в раствор происходит в одном элементарном акте реакции электрохимической десорбции. Этот результат требует некоторого изменения формулировок в работе <sup>(3)</sup>.

Выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при выполнении настоящей работы и обсуждение полученных результатов.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
15 III 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. А. Багоцкая, ДАН, 107, 843 (1956); И. А. Багоцкая, ДАН, 110, 397 (1956). <sup>2</sup> А. И. Оше, И. А. Багоцкая, ЖФХ, 32, в. 6, 1379 (1958).  
<sup>3</sup> А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 31, 1775 (1957).