

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗНОМ КАТОДЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

И. Платонова и С. Левина

В то время как по вопросу о растворении железа в кислотах имеется большая литература, поведению железа в щелочи посвящено ограниченное число работ. Однако взаимодействие железа со щелочными растворами имеет весьма существенное значение, так как на основе этой реакции построена работа щелочного аккумулятора. До настоящего времени остаются невыясненными многие существенные черты этого процесса. В частности, на железных катодах, в отличие от железо-кадмиевых, наблюдается большой саморазряд, что является главным лимитирующим фактором более широкого применения железного катода. Как показали опыты при нормальной и, особенно, повышенной температуре, потеря емкости железного катода эквивалентна количеству выделившегося газа при саморазряде. Настоящая работа посвящена изучению механизма выделения водорода на железном катоде в растворах щелочи и влиянию на этот процесс различных факторов.

Методика эксперимента

Катод готовился из порошкообразного железа, по возможности освобожденного от других примесей*. Исходным веществом служил железный порошок, полученный из пентакарбонила железа, который превращался в нитрат железа, а затем слабым прокаливанием переводился в Fe_2O_3 . Окись железа восстанавливалась в токе водорода или азотоводородной смеси при $550-570^\circ$.

Было замечено, что свежевосстановленное железо в течение некоторого времени при хранении на воздухе сильно изменяет свои свойства, что отражается на результатах опытов. После длительного хранения на воздухе получались воспроизводимые результаты. Очевидно, окисление железа доходит до какого-то предела, после которого оно очень замедляется. Для устранения подобных явлений железо после восстановления рассыпалось по ампулам, прогревалось при 500° с попеременным откачиванием масляным насосом и заполнением водородом; затем ампулы отпаивались и железо хранилось в вакууме. Вскрытие ампул производилось непосредственно перед опытом.

Электрод готовился следующим образом. Перфорированная железная лента промывалась в горячей щелочи для удаления загрязнений органического характера и затем обрабатывалась серной кислотой. После этого лента промывалась водой и сушилась в токе водорода при 450° . Из ленты делался карманчик, в который насыпался железный порошок, обычно 0,2 г, и все запрессовывалось при давлении в 1000 атм. Геометрические размеры такого электрода составляли 1,0—1,5 см³.

Для исследования электрохимического поведения электрода с одновременным опре-

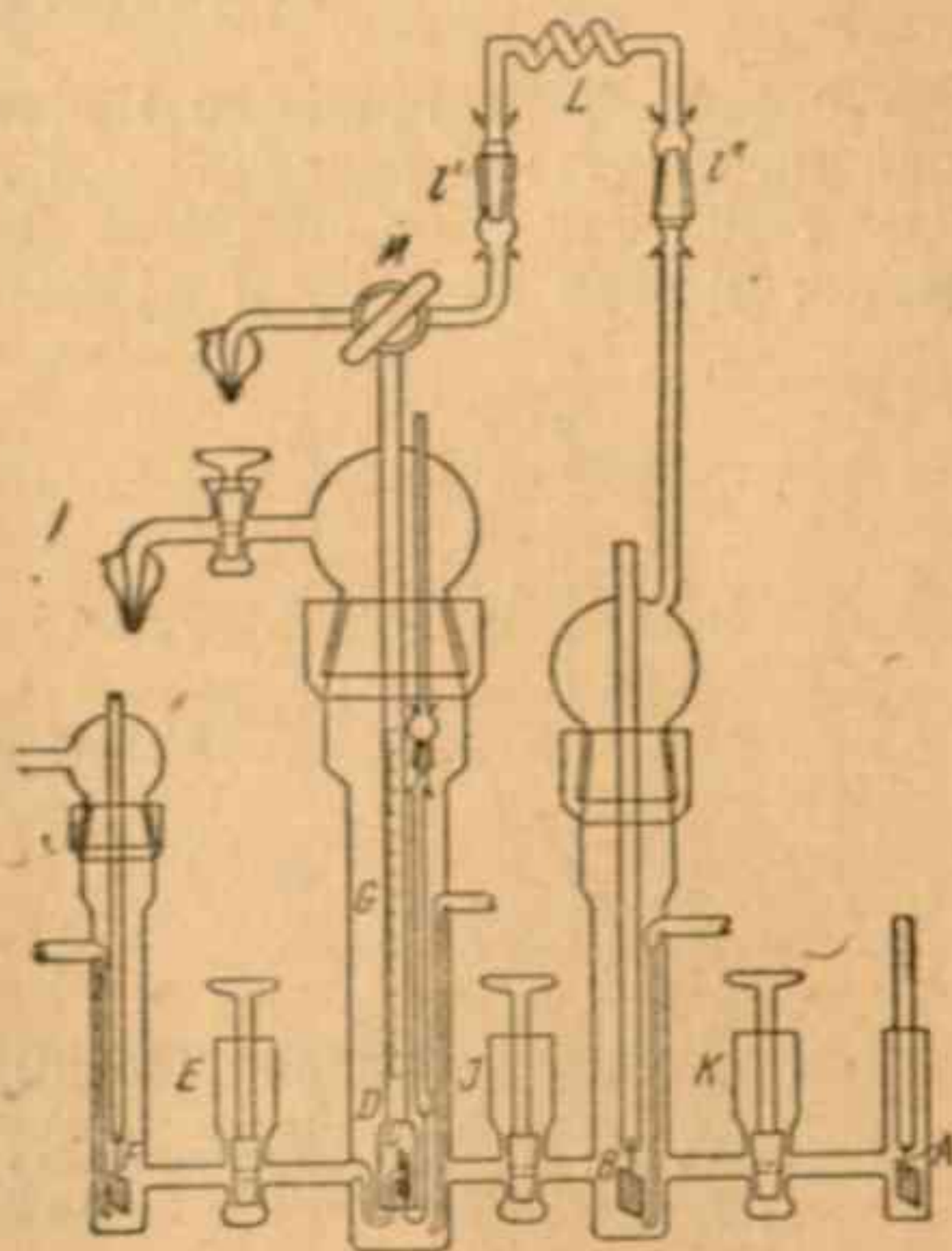


Рис. 1. Прибор для исследования электрохимического поведения электрода

* Описанный здесь метод приготовления чистого порошкообразного железа был предложен акад. А. Н. Фрумкиным.

делением газовой выделения на нем, был сконструирован прибор, который изображен на рис. 1. Изучаемый электрод C помещался под стеклянным колпаком D , соединенным с измерительной газовой бюреткой G . Прибор заполнялся водородом. В правую часть прибора наливался электролит, который подвергался очистке электролизом в атмосфере водорода (B —катод, A —анод). Краны J и K были при этом закрыты. По окончании очистки открывались краны C и E , и электролит поступал в левую часть прибора, где находился изучаемый железный электрод C и водородный электрод F . После этого краны закрывались и можно было начинать измерение. При поляризации электрода C , анодом попрежнему служил A . Измерение потенциала производилось против водородного электрода F . Выделяющийся с электрода C газ собирался и измерялся в бюретке G , проградуированной на сотые доли куб. сантиметра, так что с помощью деления водорода, уровень регулировался пропусканием водорода через трехходовой кран M и стеклянную спираль L , и дутью на шлифы I' и I'' . Прибор был сделан из тугоплавкого стекла и с помощью печи, надеваемой снаружи, можно было нагревать электролит в атмосфере водорода до 450° . Таким образом, в этом приборе удавалось восстанавливать электрод как электрохимическим, так и термическим путем в атмосфере водорода.

Результаты измерений

На рис. 2 изображена кривая, выражающая перенапряжение водорода на железе в растворе $4,8\text{ N KOH}$ ($d = 1,2$) в зависимости как от силы тока, так и от скорости выделения водорода (в дальнейшем сокращенно: кривая по току и кривая по газу). Кривая напоминает таковые

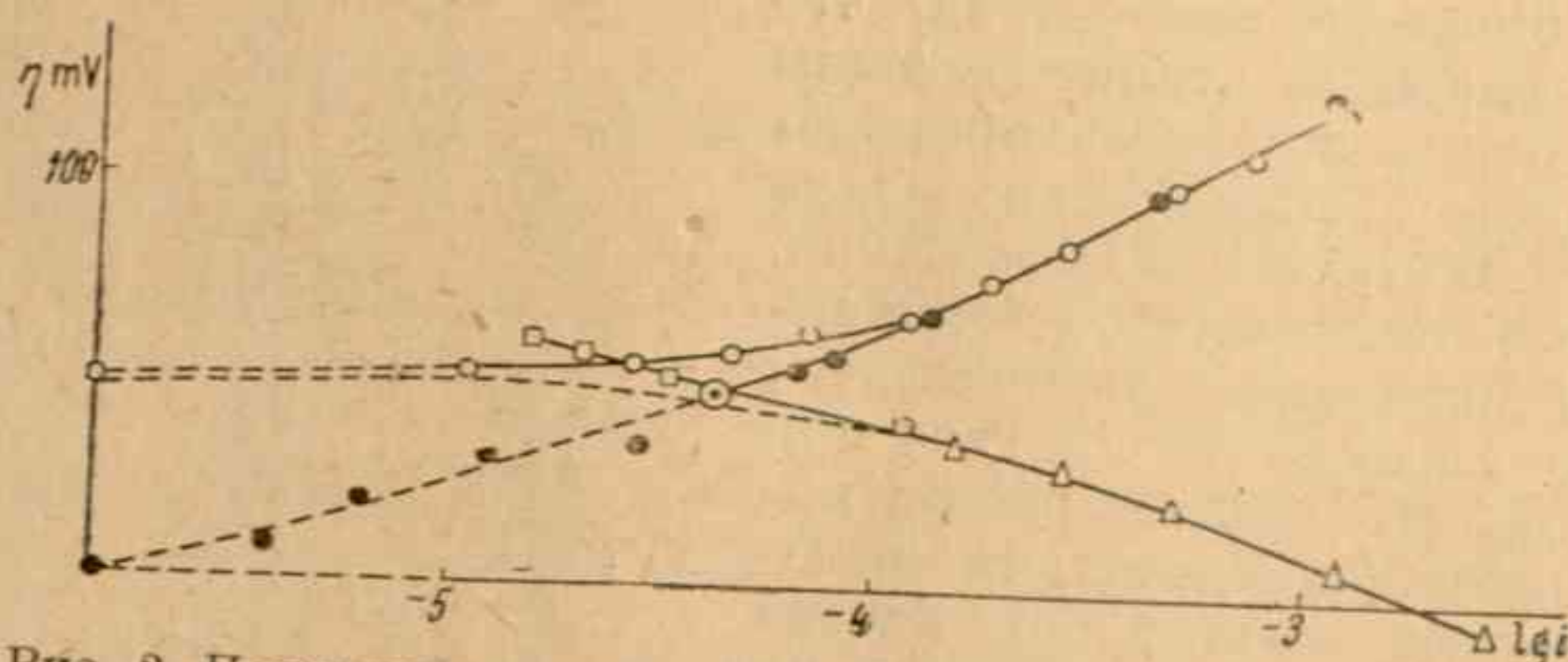


Рис. 2. Поляризационные кривые в растворе $4,8\text{ N KOH}$:
 $\circ$ — кривая перенапряжения по току; $\bullet$ — то же по газу; Δ — анодная кривая по току; $\square$ — кривая потенциалов по скорости растворения железа; $\odot$ — точка, соответствующая скорости растворения железа без пропускания тока

для никелевого электрода в растворах кислот, полученные в работе Луковцева, Левиной и Фрумкина [1], а также Колотыркина и Фрумкина [2]. Потенциал без тока на 45 mV отрицательнее обратимого водородного в том же растворе. В сравнительно широком интервале силы тока потенциал возрастает очень мало при увеличении тока (стационарный потенциал), потом начинает возрастать более круто, и кривая переходит в область водородного перенапряжения. В этой области сохраняет справедливость уравнение Тафеля, причем коэффициент при логарифме плотности тока равен примерно $0,07$. Такое малое значение коэффициента связано, вероятно, с тем, что вследствие пористости электрода истинные значения плотностей тока очень малы. Так, для той же области силы токов на гладком железном электроде значение этого же коэффициента равно $0,12$. Как видно из чертежа, при достаточных поляризациях кривая перенапряжения, снятая по току, совпадает с кривой по газу. В нижней части наклон кривой по току уменьшается, кривая же по газу продолжает сохранять прямолинейный ход. Скорость растворения железа, определяемая объемом газа, выделяющегося без наложения поляризации, может быть получена из кривой перенапряжения, если экстраполировать ее прямолинейную часть до значения стационарного потенциала (на рис. 2 эта точка обозначена двойным кружком). Таким образом, характер кривых по току и газу подтверждает, что саморастворение железа в щелочи —

процесс электрохимический, скорость которого определяется потенциалом электрода. Если сдвинуть потенциал электрода анодной поляризацией на 18—20 mV положительнее стационарного, то газовыделение по сравнению с таковым без тока снижается в 2,5—3 раза. Когда потенциал железа близок к обратимому водородному, т. е. на 40—45 mV положительнее стационарного, то газовыделение практически прекращается. Иначе говоря, железо в этих условиях приближается по свойствам к обратимому водородному электроду.

В работе Колотыркина и Фрумкина [2] по растворению никеля в кислотах было показано, что, зная кривую катодного перенапряжения по току и газу, можно построить кривую анодной поляризации никеля в зависимости от скорости его растворения, выраженной в единицах силы тока. Этот метод применим и к железу. На рис. 2 построена кривая зависимости между поляризацией железа и логарифмом скорости его растворения. Эта зависимость выражается прямой с наклоном в 30 mV. Такой ход поляризационной кривой свидетельствует о том, что процесс взаимодействия железа с растворами в области этих поляризаций носит необратимый характер. В противном случае при значении потенциала, при

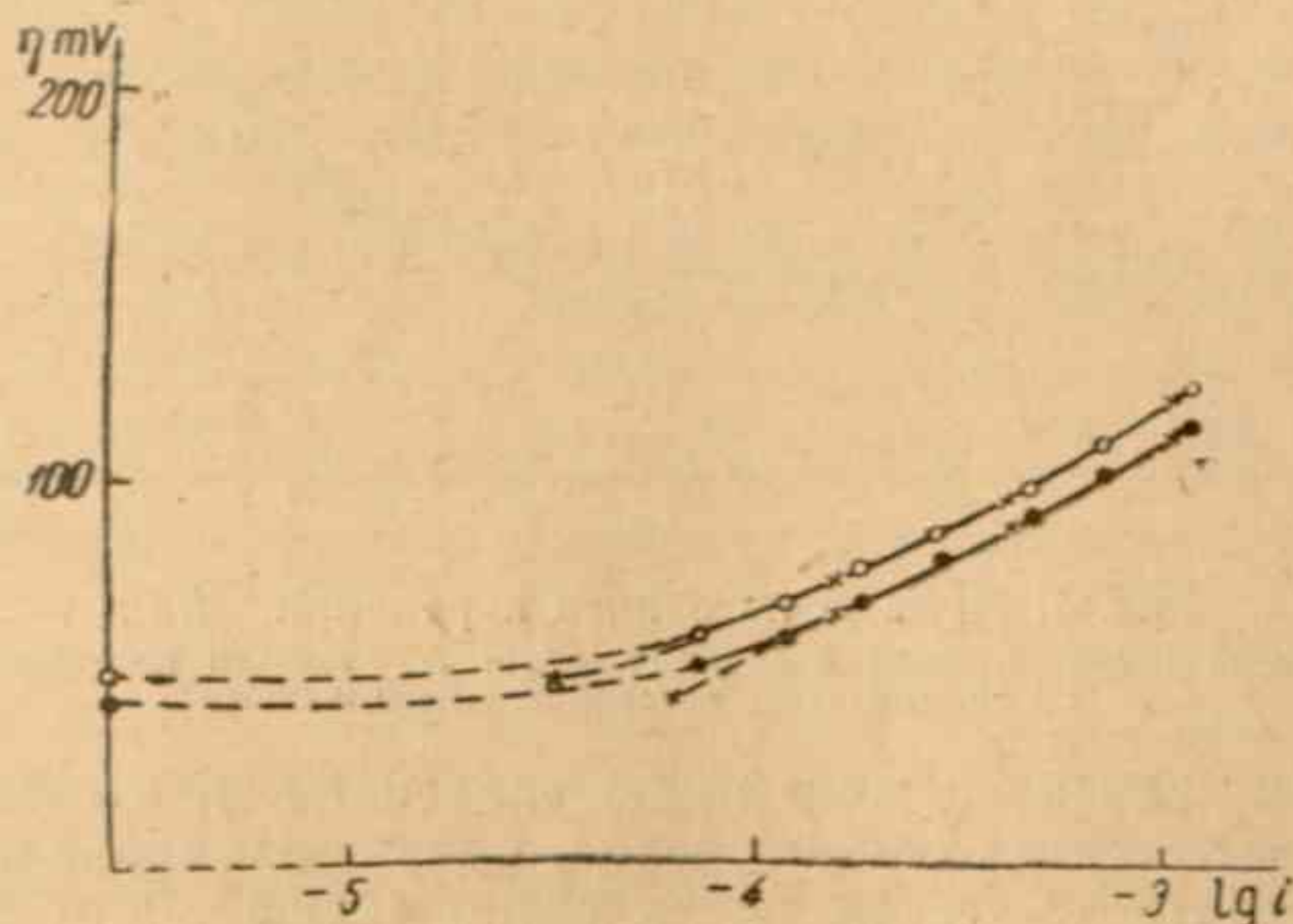


Рис. 3. Кривые перенапряжения водорода в растворах 4,8 и 10,5 N KOH:

● — кривая перенапряжения по току в растворе 4,8 N KOH; ○ — то же для 10,5 N KOH; × — кривые перенапряжения по газу

котором этот процесс шел бы обратимо, на кривой наблюдался бы горизонтальный участок. Из этого также следует, что наблюдаемый в щелочи стационарный потенциал железного электрода в противоположность общепринятому в литературе мнению, не есть обратимый потенциал $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$, а последний должен лежать отрицательнее.

В дальнейшем было приступлено к изучению поведения железа в более крепком растворе щелочи, а именно 10,5 N KOH*.

На рис. 3 сопоставлены кривые перенапряжения водорода в растворах 4,8 N и 10,5 N KOH. Как стационарный потенциал, так и кривая перенапряжения по току явно сдвинуты в отрицательную сторону в более крепком растворе. В этом отношении поведение железа отличается от поведения никеля в щелочном растворе, для которого было показано, что при повышении концентрации щелочи перенапряжение выделения водорода понижается. Кривая перенапряжения по газу в этом случае в верхней части совпадает с кривой по току, но и в нижней части также близка к ней в противоположность тому, что наблюдается в 4,8 N KOH.

* Такая высокая концентрация представляла интерес в связи с тем, что, согласно наблюдениям Р. Бурштейн и Е. Кучинского, саморазряд железного катода в 10,5 N растворе KOH в 1,5 раза меньше, чем в растворе 4,8 N KOH.

Скорость саморастворения железа, выраженная в единицах тока, на грамм железа составляет уже всего $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ А}$, т. е. в 2 раза меньше, чем в растворе $4,8 \text{ N KOH}$, где она равна $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ А}$. Эффект уменьшения саморазряда настолько велик, что не может быть объяснен небольшим повышением перенапряжения, наблюдаемым при заметном катодном токе. Для истолкования этого явления пришлось вести исследования в других направлениях. В частности, нужно было выяснить, не обусловлен ли замедленный саморазряд тем, что железный электрод не полностью восстановлен, что могло быть связано с трудностью восстановления в крепких растворах. С этой целью был более обстоятельно изучен процесс восстановления электрода. Было показано, что если вести разряд электрода анодным током до значения потенциала примерно на $300\text{--}400 \text{ mV}$ положительнее водородного, и затем начать электрохимическое восстано-

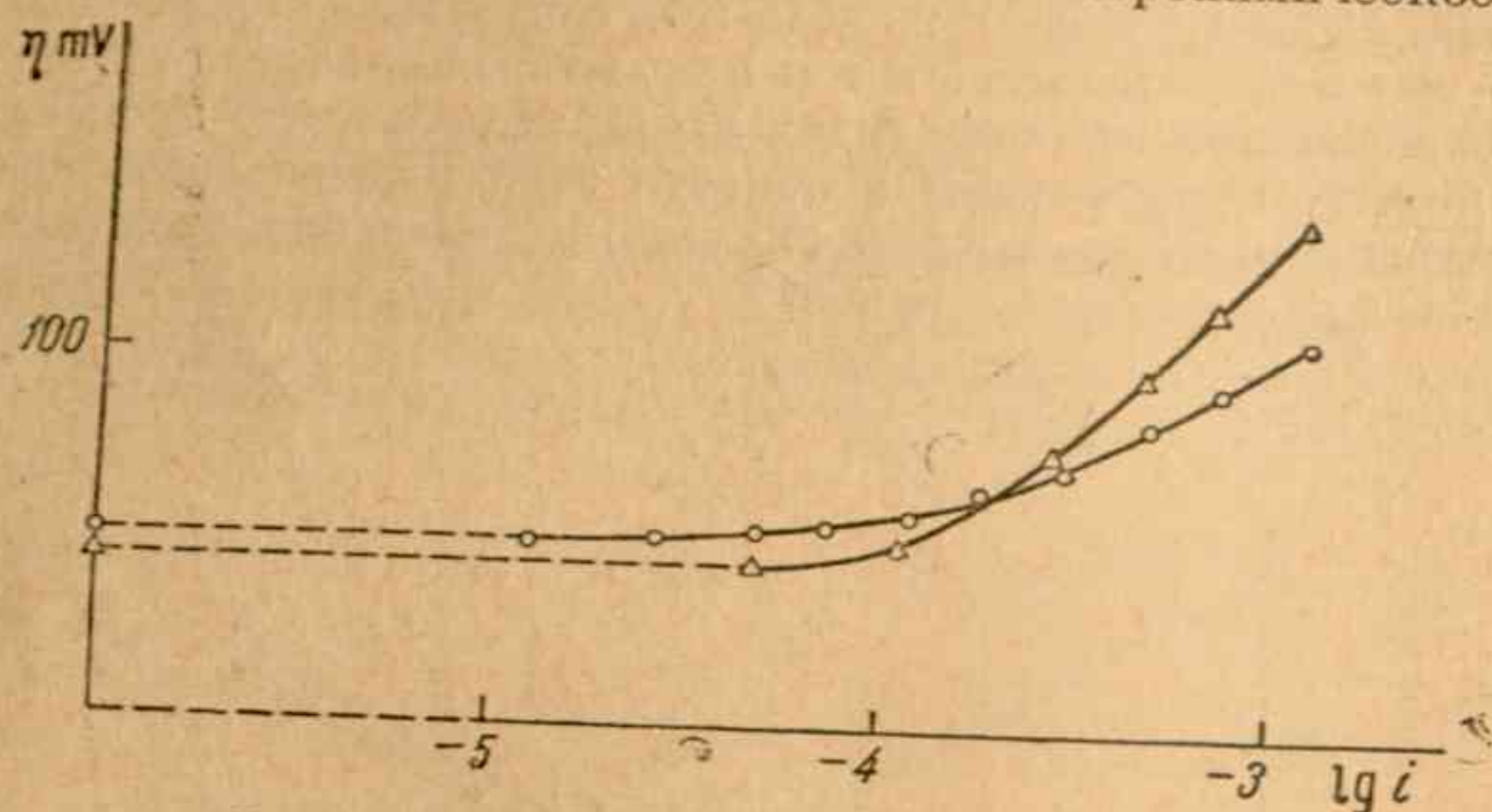


Рис. 4. Кривые катодного перенапряжения:
○ — первоначальная кривая перенапряжения; Δ — кривая перенапряжения на полностью восстановленном железе

вление, то потенциал электрода резко сдвигается в отрицательную сторону, долго держится на одном уровне, близком к значению обратимого водородного электрода, затем вновь резко смещается в отрицательную сторону. Если снять кривую катодного перенапряжения на таком электроде, то она сначала оказывается, как видно на рис. 4, сильно сдвинутой в отрицательную сторону. Повидимому, это связано с наличием трудно удалимых остатков кислорода на поверхности железа. Однако если продолжить восстановление, то кривая перенапряжения получается даже несколько ниже первоначальной, что можно, вероятно, объяснить тем, что поверхность разрыхлилась в результате попеременного окисления и восстановления; в связи с этим понизилась и истинная плотность тока. Что же касается газовой выделения на таком восстановленном электроде, то оно, по сравнению с экстраполированным значением, все же остается замедленным.

Таким образом, эти опыты по восстановлению не выяснили причины замедленного саморазряда в крепких растворах KOH .

Рядом других опытов было показано, что выделение водорода при электролизе в крепкой щелочи идет в условиях сильного пересыщения. Это явление было сперва замечено на гладком железном катоде в $0,4 \text{ N KOH}$, где потенциал платинированной платины, помещенной под колпаком недалеко от электрода, был на 14 mV отрицательнее обратимого водородного, что соответствует равновесной концентрации водорода при давлении в 3 атм.* При этом на-глаз было видно, что главная масса

* Пересыщение раствора водородом было обнаружено также следующим косвенным образом. В начальной конструкции прибора в нижней части колпака, служившего для собирания газа, имелись отверстия. Пересыщенный водородом раствор пере-

водорода выделяется в самой массе раствора, а не на поверхности электрода. Если же поверхность гладкого электрода поцарапать, то водород начинает энергично выделяться на поверхности самого электрода, потенциал платинированной платины при этом снижается до -6 mV против обратимого, что соответствует сравнительно небольшому пересыщению водорода в растворе.

Интересно отметить, что пересыщение раствора водородом при электролизе, повидимому, довольно общее явление. Например, на гладком никеле как в щелочном, так и в кислом растворе удалось наблюдать пересыщение водородом, причем в щелочи оно сильнее, чем в кислоте. В опыте с никелем в кислом растворе было сделано следующее наблюдение. После того как на поверхность никеля были нанесены царапины, пересыщение в растворе снималось, и можно было наблюдать энергичное газовыделение на поверхности электрода. Электрод был оставлен под током на 2 дня, после чего пересыщение вновь сделалось заметным. Таким образом, несмотря на видимые глазом механические повреждения, поверхность электрода успела сгладиться настолько, что образование газовых пузырьков опять оказалось затрудненным. После вторичного нанесения царапин пересыщение вновь было снято, и опять началось энергичное газовыделение на поверхности никелевого электрода. Значение пересыщения раствора водородом при возникновении перенапряжения на электродах из Pt и Pd было показано в работе Кнорра и др. [3].

Как было показано рядом опытов в $10,5 \text{ N}$ растворе KOH, сильное пересыщение имеет место в этом случае и для порошкообразного железного катода. Количественное изучение этого эффекта в крепком растворе оказалось затрудненным в силу того, что водородный потенциал платинированной платины устанавливается при этой концентрации щелочи очень медленно. Кроме того, значение потенциала неустойчиво, повидимому, вследствие отравления железом, заметно растворяющимся при этой концентрации щелочи, ибо потенциал водородного электрода в том же растворе, но в части прибора, отделенном краном, вполне устойчив.

На основании полученных данных можно во всяком случае предположить, что пересыщение раствора водородом — одна из существенных причин замедленного газовыделения в крепком растворе. Если бы все перенапряжение выделения водорода обуславливалось пересыщением раствора, то наклон кривой перенапряжения равнялся бы, как показал Кнорр и др. [3], 29 mV . Поэтому наличие пересыщения должно вызывать уменьшение наклона кривой перенапряжения в области низких плотностей тока, влияние пересыщения должно сильнее сказываться, как это и наблюдается на снятой кривой по газу (рис. 3), относящейся к высокой концентрации щелочи.

Работы по механизму растворения железного электрода в щелочных растворах продолжается.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес и ценные указания при выполнении данной работы.

Выводы

1. Описан прибор, позволяющий проводить поляризационные измерения электрода с одновременным определением газовыделения на нем.

ходил через них в часть прибора вне колпака и выделяющийся там водород ускользал от измерений. В результате этого получалась следующая картина: в $10,5 \text{ N}$ KOH, где пересыщение особенно сильно, в верхних точках кривой имел место значительный недостаток выделяющегося газа по сравнению с количеством, вычисленным по току; это расхождение составляло 12% и даже больше. В растворе $4,8 \text{ N}$ KOH это расхождение было выражено значительно слабее и в $0,5 \text{ N}$ KOH вовсе не наблюдалось. Таким образом, по величине расхождения между током и газом можно было судить о степени пересыщения раствора водородом. После уничтожения отверстий в колпаке все эти явления прекратились.

2. Изучено газовыделение на железном катоде в растворах 4,8 и 10,5 N KOH.
3. Показано, что саморастворение железа в щелочи является электрохимической реакцией.
4. Показано, что кривая перенапряжения на электроде с остатками невосстановленного кислорода имеет больший наклон и лежит значительно выше, чем у полностью восстановленного железа.
5. Высказано предположение, что замедленное газовыделение на железном электроде в растворе 10,5 N KOH по сравнению с таковым в 4,8 N вызвано сильным пересыщением раствора водородом. Однако этот фактор не является, повидимому, единственной причиной замедленного саморазряда в крепком растворе.

Физико-химический институт им. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений
Москва

Поступила
8.VIII.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин, Журн. физ. химии **13**, 916, 1939.
2. Я. Колотыркина и А. Фрумкин, Доклады АН СССР **33**, 446, 1941.
3. Kandler, Knorr u. Schwitter, Ztschr. physikal. Chem. (A) **180**, 281, 1937.