Доклады Академии наук СССР
1976. Том 229, № 2

УДК 541.135.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. И. БУЛЕР, О. Ю. ЕСИН, Г. А. ТОПОРИЩЕВ

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В БОРАТНОМ РАСПЛАВЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 7 IV 1976)

В данной работе при помощи вращающегося дискового электрода (d=8 мм) были выявлены следующие особенности анодного растворения железа: а) ускорение процесса при уменьшении толщины окисной пленки до длины свободного пробега электрона; б) переход из диффузионного режима в кинетический при появлении слоя Fe_2O_3; в) увеличение растворимости окислов железа с ростом их нестехиометричности.

Опыты проводили при температуре 850° С с обезвоженным расплавом $Na_2O \cdot 2B_2O_3$. Анод, катод и электрод сравнения готовили из армко-железа.

Поляризационная кривая для неподвижного электрода приведена на рис. 1. На ней отмечены, согласно (1), величины: $\Delta\varphi_{FeO}$=0,25 в, $\Delta\varphi_{Fe_3O_4}$=0,35 в, $\Delta\varphi_{Fe_2O_3}$=0,85 в и $\Delta\varphi_{O_2}$=1,3 в, при которых образуются пленки FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3 и начинается выделение кислорода. Зависимость плотности тока на дисковом аноде от квадратного корня из угловой скорости вращения ω при различных $\Delta\varphi$ приведена на рис. 2.

Как видно, $i=A\omega^{1/2}$, если $\Delta\varphi<\Delta\varphi_{Fe_2O_3}$, т. е. здесь скорость окисления железа определяется диффузией ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в электролите. Так как их концентрация в объеме мала, то для достаточно больших $\Delta\varphi$ можно записать

$$i=0{,}62F\nu^{-1/6}\left(2D_{Fe^{2+}}^{2/3}C_{Fe^{2+}}^{s}+3D_{Fe^{3+}}^{2/3}C_{Fe^{3+}}\right)\omega^{1/2}=A\omega^{1/2}. \quad (1)$$

В отсутствие окисной пленки диффузией ионов Fe^{3+} можно пренебречь. Поэтому увеличение коэффициента A вместе с $\Delta\varphi$ (рис. 1, кривая *2*) при $\Delta\varphi<\Delta\varphi_{FeO}$ связано с ростом концентрации ионов Fe^{2+} в прианодном слое электролита. С появлением окисной пленки анодный процесс переносится (2) на границу внешнего слоя с электролитом, так как окислы железа являются полупроводниками (3).

Рассмотрим сначала область поляризаций $\Delta\varphi_{FeO}<\Delta\varphi<\Delta\varphi_{Fe_2O_3}$. Как известно (4), в слоях FeO и Fe_3O_4 диффундируют по катионным вакансиям в основном атомы железа (ионы вместе с электронами). На границе с электролитом они окисляются по суммарным реакциям

$$Fe_{пл}=Fe_{эл}^{2+}+2e, \quad (2)$$

$$Fe_{пл}=Fe_{эл}^{3+}+3e, \quad (3)$$

скорость которых контролируется диффузией ионов железа в расплаве (рис. 2, кривые для $\Delta\varphi$=0,4 и 0,7 в). Их концентрации $C_{Fe^{2+}}^{s}$ и $C_{Fe^{3+}}^{s}$ определяются растворимостью нестехиометрических окислов $Fe_{1-\delta}O$ или $Fe_{3-\delta}O_4$. Резкое снижение при $\Delta\varphi_{Fe_3O_4}$ величины A и плотности тока (рис. 1) связано, вероятно, с тем, что растворимость $Fe_{3-\delta}O_4$ меньше, чем $Fe_{1-\delta}O$. При этом уменьшается поток диффузии ионов железа и величина концентрационной поляризации в электролите $\Delta\varphi_э$. Снижение последней компенсируется ростом скачка потенциала в окисле $Fe_{3-\delta}O_4$—$\Delta\varphi_п$. Вели-

чина $\Delta\varphi_п$ локализуется, как известно ([5]), в области объемного заряда полупроводника и определяется ([6]) парциальным давлением кислорода (P_{O_2}) на границе пленки с электролитом. Оно возрастает вместе с анодной поляризацией.

Как видно из данных рис. 1, величины A и i в интервалах $\Delta\varphi$: а) 0,25—0,35 в и б) 0,35—0,85 и возрастают вместе с поляризацией и P_{O_2}. Отсюда вытекает, что растворимость окислов $Fe_{1-\delta}O$ и $Fe_{3-\delta}O_4$ увеличивается вместе с P_{O_2}, т. е. с ростом коэффициента нестехиометрии δ.

Когда P_{O_2} достигает значения, равновесного для реакции $2Fe_3O_4+0{,}5O_2=3Fe_2O_3$, на аноде при $\Delta\varphi=\Delta\varphi_{Fe_2O_3}$ происходит образование слоя

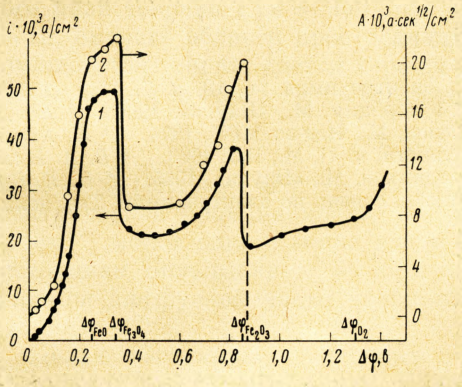


Рис. 1

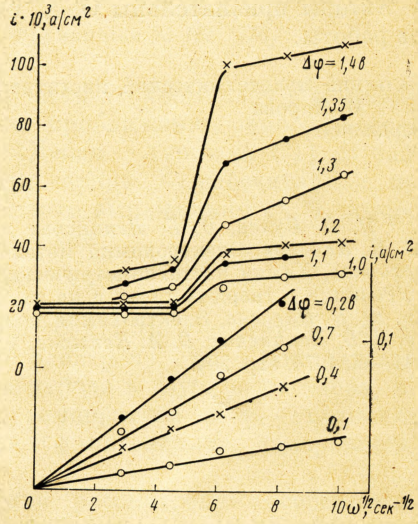


Рис. 2

Рис. 1. Потенциостатическая поляризационная кривая (*1*) анодного растворения железа и зависимость A от $\Delta\varphi$ (*2*), расплав $Na_2O{\cdot}2B_2O_3$, 850° С

Рис. 2. Зависимость плотности тока от скорости вращения дискового анода при различных $\Delta\varphi$

Fe_2O_3. В этом окисле, в отличие от FeO и Fe_3O_4, диффундирует по анионным вакансиям в основном кислород ([4]). На поверхности Fe_2O_3 при $\Delta\varphi<\Delta\varphi_{O_2}=1{,}3$ в протекают главным образом следующие процессы:

$$O_{эл}^{2-}=O_{пл}+2e, \qquad (4)$$

$$O_{эл}^{2-}=O_{адс}+2e. \qquad (5)$$

Их скорость ограничена кинетическими затруднениями, поскольку при $\omega^{1/2}<4{,}5$ и $\omega^{1/2}=6-10$ плотность тока практически не зависит от скорости вращения диска (рис. 2, кривые для $\Delta\varphi=1{,}0$; 1,1 и 1,2 в). Образовавшиеся по реакции (4) атомы кислорода занимают анионные вакансии в Fe_2O_3 и перемещаются к границе с Fe_2O_4. Здесь они соединяются с атомами железа, образуя Fe_3O_3. Этот процесс компенсируется растворением пленки Fe_2O_3 в электролите и их скорости в стационарном состоянии равны. Атомы кислорода частично могут также адсорбироваться на поверхности пленки и удаляться за счет растворения в электролите или поверхностной диффузии (реакция (5)).

При $\Delta\varphi>1{,}3$ в на аноде, параллельно с реакцией (4), происходит выделение кислорода

$$O_{эл}^{2-}=0{,}5O_2+2e. \qquad (6)$$

Как видно на рис. 2, здесь с ростом $\omega^{1/2}$ до 4,5 и с 6 до 10 плотность тока заметно увеличивается. Это можно объяснить уменьшением экрани-

рования поверхности анода выделяющимися пузырьками кислорода, скорость удаления которых возрастает вместе с ω.

При $\omega^{1/2}=4{,}5-6{,}0$ на кривой $i-\omega^{1/2}$ (рис. 2) наблюдается скачкообразное увеличение (Δi) плотности тока. Величина Δi возрастает вместе с $\Delta\varphi$. Особенно сильно это проявляется при $\Delta\varphi>1{,}3$ в. По-видимому, наблюдаемый рост плотности тока связан с увеличением скорости разряда кислорода.

С увеличением числа оборотов диска скорость растворения пленки возрастает и она утончается. Когда ее толщина становится равной или меньше длины свободного пробега электрона, электропроводность пленки возрастает и разряд ионов кислорода ускоряется.

Авторы признательны О. А. Есину за участие в обсуждении результатов работы.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
30 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

[1] *П. И. Булер, В. Б. Лепинских и др.*, Электрохимия, т. 10, в. 7, 1153 (1974). [2] *Б. Н. Кабанов*, Электрохимия металлов и адсорбция, М., «Наука», 1966. [3] *Ю. Д. Третьяков*, Химия нестехиометрических окислов, М., Изд-во МГУ, 1974. [4] *К. Хауффе*, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. II, М., ИЛ, 1963. [5] *В. А. Мямлин, Ю. В. Плесков*, Электрохимия полупроводников, М., «Наука», 1965. [6] *П. И. Булер, В. Б. Лепинских, В. А. Копысов*, V Всесоюзн. совещ. по электрохимии, Тез. докл., ч. II, М., 1974, стр. 204.