

Влияние водородной обработки поверхности свинца на его электрохимические свойства

Н. Д. Кошель^а, Н. С. Герасика^б, М. В. Костыря^б

^аГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина, e-mail: kknd@ua.fm

^бИнститут транспортных систем и технологий НАН Украины,
ул. Писаржевского, 5, г. Днепропетровск, 49005, Украина, e-mail: kmv@westa-inter.com

Методом гальваностатического циклирования изучено влияние обработки электрода Pb/PbSO₄ выделяющимся водородом на электрохимическое поведение пленки сульфата свинца в 2М растворе H₂SO₄. Показано, что при водородной обработке на поверхности свинца образуется пленка сульфата свинца с высоким сопротивлением $\Delta E/i \approx 80 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Предположено, что повышенное сопротивление пленки обусловлено полным расходом в ней ионов водорода в катодной реакции разложения воды. Сопротивление уменьшается за счет их диффузии из раствора. При циклировании электрода (первый импульс – водородная обработка, второй импульс – анодное образование PbSO₄) состояние его поверхности не стабилизируется, а изменяется по нерегулярному периодическому закону. Характер изменения зависит от величины потенциала, переключающего анодный импульс, и от режима водородной обработки. Процесс релаксации бестокового потенциала электрода после водородной обработки отражает динамику роста пленки со скачкообразным увеличением ее сопротивления в момент кристаллизации пересыщенного раствора в порах.

Ключевые слова: плоский свинцовый электрод, серная кислота, гальваностатическое циклирование, пленка сульфата свинца, восстановление водорода.

УДК 541.546

ВВЕДЕНИЕ

Свинец широко используется в современной электрохимической энергетике в качестве компонента активных веществ положительного и отрицательного электродов свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА), в некоторых типах электрохимических конденсаторов, в специальных резервных химических источниках тока, а также как коррозионно-стойкий анодный материал многих электрохимических технологий.

В настоящей статье свинец рассматривается с точки зрения его свойств как активное вещество отрицательных электродов СКА. Несмотря на то, что функциональные свойства этого материала в условиях работы отрицательного электрода СКА хорошо изучены, интерес к нему не исчезает и возможности дальнейшего совершенствования характеристик аккумулятора не исчерпаны. Удельный заряд (удельная емкость) активных веществ и удельная энергия аккумулятора пока весьма далеки от теоретических возможностей, особенно в интенсивных режимах работы, характерных для применения СКА на транспорте в качестве основного источника энергии.

Перспективы улучшения свойств электродов Pb/PbSO₄ связаны с новыми композиционными материалами и добавками в активную массу компонентов, выполняющих в первую очередь функции расширителей, а также другие определенные функции. В качестве таких специальных

добавок применяют диоксид кремния, диоксид титана, высокодисперсные углеродные материалы и углеродные нанотрубки, органические волокна и т.д.

Для сравнения электрохимических и коррозионных свойств различных материалов на основе свинца (сплавы, композиционные материалы, полученные в разных условиях гальванические осадки и т.д.) необходимы выбор соответствующих критериев, а также надежная и воспроизводимая методика их оценки. Это достаточно сложная задача, так как в растворе серной кислоты в интервале потенциалов от восстановления металла до образования высших оксидов уже давно известно множество электрохимических и химических реакций образования и разложения многочисленных простых и смешанных оксидов и сульфатов, включая и растворимые формы [1]. Дополнительные трудности возникают вследствие того, что нерастворимые соединения свинца в серной кислоте склонны к образованию пересыщенных растворов с низкими скоростями кристаллизации, поэтому существенную роль играет длительность измерений.

В работе [2] мы сравнивали различные методы определения электрохимических свойств плоской поверхности свинца как модели локального участка отрицательного электрода СКА. Было показано, что наиболее точные данные можно получить методами гальваностатического

циклирования. Однако высокая химическая активность свинца и его многочисленные реакции делают результаты электрохимических измерений плохо воспроизводимыми. Причинами невоспроизводимости являются даже незначительные отклонения в технике подготовки поверхности Pb-электрода перед экспериментом, высокая чувствительность к помехам и отклонениям режима поляризации.

По данным [3], способ полировки поверхности свинца и используемые при этом материалы существенно изменяют его электрохимические свойства в процессах многократного заряд/разрядного циклирования. S. Fletcher и D.V. Matthews [3, 4] обнаружили, что проблема в значительной мере может быть решена кратковременной обработкой Pb-электрода выделяющимся водородом. После катодной обработки при потенциале выделения водорода поверхность свинца восстанавливается до воспроизводимого состояния, а в процессе многократного циклирования методом линейной треугольной развертки потенциала анодный ток пика реакции $Pb \leftrightarrow PbSO_4$ сохраняется неизменным на уровне, более чем на порядок превышающем пиковые токи электродов, полированных разными способами. Авторы предположили, что повышение активности связано с ультразвуковым или кавитационным воздействием процесса образования газовых пузырьков и появлением точечной эрозии. На этот факт указывали полученные ими данные электронной микроскопии, хотя авторы считали микроэрозионные явления недостаточным условием для объяснения наблюдавшихся эффектов.

В настоящей работе мы приводим результаты исследований влияния водородной обработки свинцового электрода в растворах серной кислоты на его электрохимические свойства в различных условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты выполняли на гальванических осадках чистого свинца в стандартной электрохимической ячейке (ЯСЭ) в 2–5М растворах серной кислоты квалификации «ХЧ» [2] при перемешивании электролита. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный Ag/AgCl электрод, результаты измерений пересчитывались относительно стандартной водородной шкалы.

Рабочий электрод площадью 0,5 см² имел форму отполированного торца свинцового цилиндра, герметично клеенного эпоксидной смолой в стеклянную трубку. На его поверхность осаждали гальванический слой свинца из стандартного тетрафторборатного электролита сос-

тава, г/л: Pb(BF₄)₂ – 200, HBF₄ – 35, клей столярный – 1 – при плотности тока 1–5 А/дм² в течение 15–20 минут. Выход по току свинца составил 98–99%. Масса осажденного свинца в слое превышала его количество, участвующее в заряд/разрядных процессах при выполнении измерений. Предварительная подготовка поверхности электрода перед покрытием включала холодную промывку дистиллированной водой, обезжиривание технической содой, повторную холодную промывку, травление в смеси концентрированных растворов уксусной и азотной кислот при их соотношении 4,5:1 в течение 1 минуты и заключительную холодную промывку. После осаждения свинца электрод последовательно промывали в дистиллированной воде и растворе серной кислоты той концентрации, в которой далее производились измерения. После промывки электрод в смоченном состоянии быстро переносили в стандартную электрохимическую ячейку. Измерения выполняли на одноканальном электронном потенциостате P2-02 с компьютерным управлением.

Двухимпульсный гальваностатический метод изучения процессов на электроде Pb/PbSO₄

Электрохимические свойства отрицательных электродов СКА изучали различными стационарными и нестационарными методами. Потенциодинамические кривые $i(E)$ реагируют на существование различных процессов и легко позволяют обнаруживать наличие таких процессов при исследовании в широкой области потенциалов. Это особенно важно для свинцового электрода, где в интервале значений потенциала от -1,10 В до +2,10 В известно около 40 реакций. Поэтому исследователи чаще всего используют потенциодинамический метод с линейно изменяющимся потенциалом [5–9]. Однако результаты потенциодинамических измерений применительно к твердофазным реакциям трудно интерпретировать количественно. Математические методы обработки потенциодинамических кривых были разработаны для реакций в растворах [10] и неприменимы к твердофазным процессам, тем более при наличии многочисленных реакций. Поэтому количественные результаты, которые получены потенциодинамическим методом и приводятся в публикациях, трудно признать корректными. Их можно трактовать только как качественные. В нашей работе [11] методом математического моделирования интеркаляционного процесса в простой твердофазной системе NiOOH/Ni(OH)₂ было показано, что метод потенциодинамического циклирования электродов с твердофазными реакциями дает кривую $i(E)$ по форме точно такую же, как и с

жидкофазными реакциями. Однако ее количественные параметры условны и зависят от произвольных предположений о кинетических закономерностях элементарного акта реакции. Применимы такие данные только для сравнительных оценок и в узких рамках, ограниченных конкретным объектом исследования в конкретных условиях.

Мы использовали двухимпульсный гальваностатический метод, позволяющий наиболее точно и однозначно оценить свойства реакционного слоя на поверхности электрода. В двухимпульсном гальваностатическом методе с серией повторяющихся пар импульсов на первом импульсе (рис. 1) электрод поляризовали катодной плотностью тока $i_K = -3 \dots -30$ мА/см² (длительность $\tau_1 = 6-30$ мин). Первый импульс предназначался для обработки поверхности выделяющимся водородом. В интервале τ_1 протекает несколько процессов. Вначале следует зарядка двойного электрического слоя, далее восстанавливается слой (пленка) продуктов, образовавшихся на предшествующем анодном гальваностатическом импульсе, и в конце – выделение газообразного водорода. В первой же паре импульсов вначале дополнительно восстанавливаются продукты, образовавшиеся на поверхности во время промежуточных подготовительных операций между электроосаждением слоя свинца и включением режима циклирования в ЯСЭ.

Длительность τ_2 второго (анодного) импульса тока ограничивали сверху некоторым постоянным потенциалом в интервале значений $-0,1 \dots +0,3$ В (по отношению к стандартному водородному электроду). Этому участку соответствует горизонтальная площадка τ_2 реакции $Pb \rightarrow PbSO_4$. Реакция протекает по жидкофазному механизму. На первой (электрохимической) стадии образуются ионы Pb^{2+} , которые диффундируют в электролите в область с избытком сульфат-ионов (вторая стадия), где и кристаллизуется сульфатная пленка $Pb^{2+} + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+$ [7]. При определенной толщине пленки наступает солевая пассивация, и потенциал почти скачкообразно увеличивается до значений $\approx 1,7-2,2$ В, при которых уже образуются нерастворимые оксидные соединения четырехвалентного свинца. Чтобы не усложнять интерпретацию данных, длительность участка анодного импульса τ_2 ограничивали небольшим заданным значением потенциала, чтобы последний не достигал области окисления двухвалентного свинца. Участок потенциодинамической кривой τ_2 является основным информационным параметром метода и позволяет оценить некоторые свойства поверхностного слоя свинца – заряд (амперчасовую емкость) образованной пленки,

количество продукта реакции в предшествующем импульсе, ориентировочные данные о химическом составе пленки по значению потенциала.

По наклону участка образования первичной сульфатной пленки можно оценить ее удельное электрическое сопротивление или, точнее, – эффективное удельное сопротивление электролита в ее порах. Если предположить, что непрерывно растущая первичная пленка продукта анодной реакции имеет постоянное удельное сопротивление ρ , Ом·см (то есть не изменяет своих свойств в процессе роста), тогда омическое падение напряжения ΔE в ней будет пропорционально ее толщине h :

$$\Delta E = i_A \cdot R = i_A \cdot \rho \cdot h = i_A \cdot \rho \cdot (i_A \cdot q_V \cdot \Delta \tau). \quad (1)$$

Отсюда следует значение наклона графика $\Delta E = f(\tau)$, $\Delta E / \Delta \tau$ (по физическому смыслу – скорость нарастания падения напряжения в пленке):

$$\Delta E / \Delta \tau = i_A^2 \cdot q_V \cdot \rho, \text{ В/с}, \quad (2)$$

где $\Delta \tau$ – квант времени на участке анодного окисления свинца τ_2 ; q_V , см³/(А·с) – объемный электрохимический эквивалент пленки, определяемый из закона Фарадея в виде

$$h = i_A \cdot q_V \cdot \Delta \tau. \quad (3)$$

Его можно вычислить по значению плотности кристаллического сульфата свинца $\gamma = 6,3$ г/см³, как $q_V = q_M / \gamma$ ($q_M = 1,56 \cdot 10^{-3}$ г/(А·с)): $q_V = 2,49 \cdot 10^{-4}$ см³/(А·с).

Реально участок τ_2 образования пленки на потенциодинамической кривой (рис. 1) представляет собой слегка вогнутую линию с небольшим трендом, который можно рассматривать как постоянный угол наклона $\Delta E / \Delta \tau$. В отдельной серии опытов с разными плотностями тока были измерены величины наклона. Для расчетов наклона $\Delta E / \Delta \tau$ выбирали области в середине площадки, наиболее близкие к линейному тренду и удаленные как от начального пика, так и от конечной области перехода в состояние полной пассивности.

В результате вычислений получили график, приведенный на рис. 2. Измеренный угол наклона $\Delta E / \Delta \tau$ действительно возрастает пропорционально квадрату анодной плотности тока в соответствии с выражением (2). По наклону прямой на графике рис. 2 можно вычислить значение удельного ионного сопротивления пленки $\rho = (\Delta E / \Delta \tau) / (i^2 \cdot 2,49 \cdot 10^{-4}) \approx 1,8 \cdot 10^5$ Ом·см. Для более концентрированного раствора (5М раствор H₂SO₄) таким же способом было получено значение $\rho \approx (1,2-4) \cdot 10^4$ Ом·см. Оно соответствует

найденному в [9] методом циклической вольт-амперометрии ($2,51 \cdot 10^4$ Ом·см, в 4,6М растворе H_2SO_4).

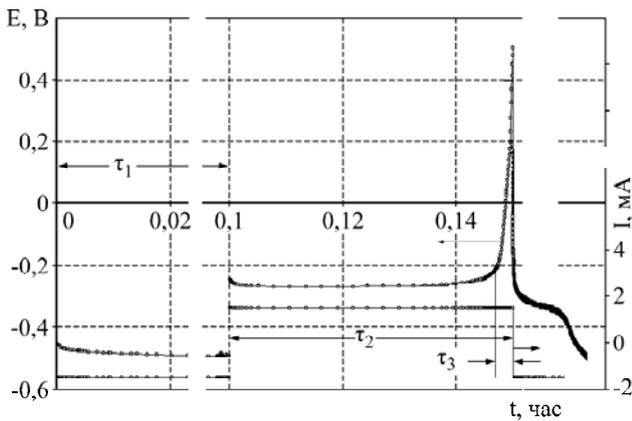


Рис. 1. Динамика изменения потенциала в первой паре импульсов двухимпульсного гальваностатического метода. Катодный импульс -3 мА/см², 0,1 час, анодный $+3$ мА/см². Электролит – 2М раствор H_2SO_4 .

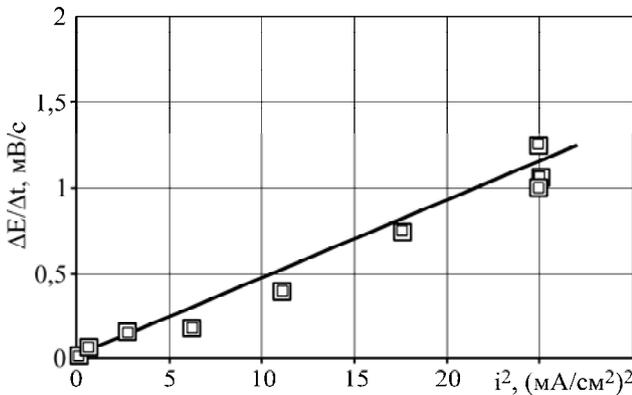


Рис. 2. Зависимость угла наклона потенциодинамической кривой на участке образования пленки сульфата свинца в 2М растворе H_2SO_4 от квадрата анодной плотности тока.

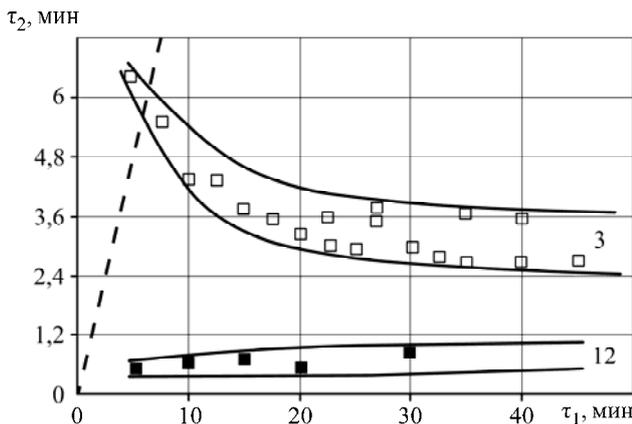


Рис. 3. Зависимость времени образования пленки сульфата в первом анодном импульсе τ_2 плотностью тока 3 мА/см² от длительности предварительной обработки электрода водородом. Числа на кривых – плотность тока катодного импульса, мА/см². Штриховая линия: $\tau_2 = \tau_1$.

Интересно, что величина сопротивления пленки, формирующейся в 5М растворе H_2SO_4 , на порядок меньше, чем в 2М растворе H_2SO_4 , хотя значения удельного сопротивления растворов H_2SO_4 данных концентраций различаются

менее чем на 20%. Это свидетельствует о более пористой и проницаемой структуре пленки сульфата свинца в более концентрированном растворе H_2SO_4 .

Предварительная обработка поверхности свинца водородом увеличивает электрическую емкость пленки, пропорциональную времени ее образования τ_2 (рис. 3).

Длительность обработки τ_1 оказывает положительное влияние только при небольших значениях $\tau_1 < 15-20$ минут и при небольшой плотности тока. Максимальное влияние обнаружилось в точке, когда инжектированный заряд катодного импульса был равным заряду анодного импульса. При увеличении инжектированного катодного заряда положительный эффект уменьшается. При большой плотности катодного тока отчетливого влияния длительности обработки не обнаруживалось, при этом эффект явно отрицательный – электрическая емкость пленки становится на порядок меньше.

Гальваностатическое циклирование электрода $Pb/PbSO_4$

Оценку стабильности характеристик сульфатной пленки, формируемой анодно в условиях предшествующей обработки выделяющимся водородом, можно получить при анализе динамики ряда повторяющихся пар одинаковых гальваностатических импульсов. Три такие серии с одинаковым анодным импульсом $i_A = +3$ мА/см² (отключение тока при потенциале $+0,1$ В (нвэ)) и различными условиями катодной обработки водородом представлены на рис. 4.

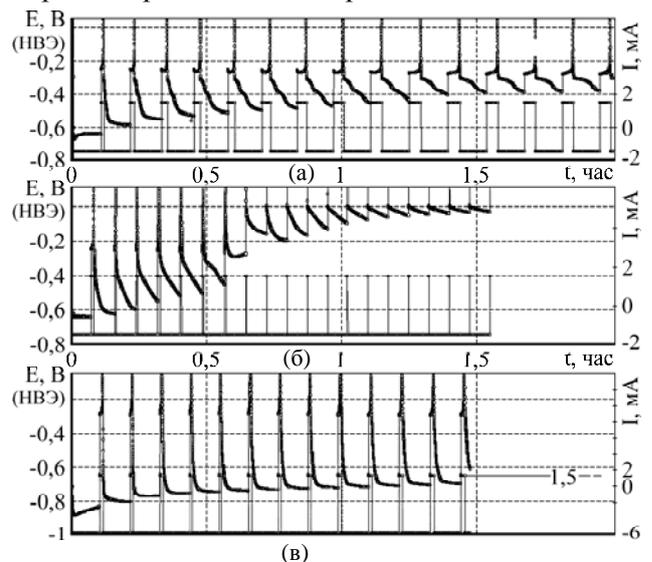


Рис. 4. Динамика изменения потенциала в последовательных циклах при двухимпульсном гальваностатическом циклировании. Импульс катодный (а) $i_K = -3$ мА/см², $\tau_1 = 6$ мин; (б) $i_K = -3$ мА/см², $\tau_1 = 4,5$ мин; (в) $i_K = -12$ мА/см², $\tau_1 = 6$ мин; анодный импульс $i_A = +3$ мА/см².

В первой серии (рис. 4а), начиная с 10–11-го цикла, действительно наблюдался постепенный

выход на стабильные параметры циклического процесса, как это отмечалось и в [3]. С начала процесса увеличивается и стабилизируется длина участка τ_2 , соответствующая заряду пленки, на уровне 0,03 ч (заряд $\approx 0,09-0,1$ мА·ч/см², как на рис. 1). При переходе к катодному импульсу вместо горизонтальной площадки восстановления пленки сульфата в этой области наблюдается плавное снижение потенциала. Здесь протекают параллельно два процесса – восстановление сульфата свинца и восстановление водорода. Восстановление сульфата является деполяризующим процессом, и по мере накопления металлической фазы в пленке увеличиваются выход по току водорода и поляризация.

Такой характер кривой $E(\tau)$ указывает на большое поляризационное сопротивление реакции восстановления пленки сульфата в первых циклах. На рис. 4а видно, что это сопротивление постепенно уменьшается (формируется горизонтальная площадка). Заряд, соответствующий этому участку катодного импульса, больше, чем заряд анодного (соотношение длительности катодного и анодного импульсов), однако точно отделить вклад реакции восстановления водорода трудно по форме кривой $E(\tau)$. Стабильность параметров при циклировании свидетельствует о том, что процессы образования и восстановления пленки сульфата симметричны, степень превращения достигает 100%. Таким образом, долю заряда импульса, соответствующую водородной реакции, можно оценить как относительную разность длин катодного и анодного импульсов. В начале циклирования эта доля составляла 80–90% и стабилизировалась на уровне около 30–35%.

Характерной особенностью процесса, показанного на рис. 4а, является то, что потенциал конца катодного импульса постепенно снижается и стабилизируется на уровне около +0,4 В (нвэ). Стабилизирующее действие оказывает водород, который восстанавливается в очень незначительном количестве. Можно предположить, что оно близко к количеству ионов водорода, которое содержится в сульфатной пленке. По рис. 4 можно заключить, что это количество в молярном выражении приблизительно равно половине количества свинца в пленке, так как заряды обоих импульсов приблизительно равны, а заряд иона свинца вдвое больше заряда иона водорода.

Во второй серии циклов (рис. 4б) длительность катодного импульса была уменьшена в 2 раза (3 и 4,5 мин). В этом режиме длительность анодного импульса и заряд образованной сульфатной пленки быстро уменьшались, а к 5–7-му циклам анодный импульс полностью исчез. При этом потенциал катодного импульса стабилизи-

ровался на уровне вблизи равновесного водородного потенциала (0...-0,03 В). Таким образом, в циклическом процессе при недостаточном образовании водорода электрод постепенно переходит в стационарное состояние коррозии свинца с постоянной скоростью, равной току катодного импульса (3 мА/см²). В катодном импульсе восстанавливается сульфат свинца, который параллельно образуется в коррозионной паре Pb/PbSO₄-H⁺/H₂. Такой режим можно определить как состояние с регулируемой скоростью коррозии и принудительной компенсации коррозионных потерь внешним током.

Поляризационное сопротивление реакции образования сульфата очень велико, поэтому в соответствии с диаграммой Эванса стационарный потенциал устанавливается вблизи значения равновесного водородного. Если увеличить ток катодного импульса до 12 мА/см², то есть дать избыток образовавшегося водорода, поведение электрода существенно изменяется (рис. 4в). Здесь стационарное циклическое состояние приобретает другой вид. Длительность анодного импульса τ_2 , то есть ампер-часовая емкость полученной сульфатной пленки, уменьшается в несколько раз, а потенциал катодного импульса стабилизируется на уровне -0,7 В, соответствующем выделению газообразного водорода. Следовательно, избыток водорода в катодном импульсе приводит к образованию в анодном импульсе значительно более плотного слоя сульфата, который практически сразу пассивирует поверхность. Этот слой имеет большое поляризационное сопротивление, и восстанавливается параллельно с выделением водорода практически до потенциала выделения водорода на чистом свинце. Таким образом, при некотором избыточном заряде, инжектированном в катодном импульсе, стабильное циклическое состояние соответствует состоянию свинцового катода при электролизе.

Сопоставление полученных данных показывает, что величина емкости образующейся в анодном импульсе сульфатной пленки в процессе циклирования очень зависит от режима водородной обработки. При небольшой плотности тока 3 мА/см² (рис. 5) емкость пленки возрастает по мере циклирования с выходом на постоянное максимальное значение $\approx 0,1$ мА·ч/см². Если инжектированный заряд в катодном импульсе недостаточен, то емкость пленки сульфата дальше уменьшается до нуля (как на рис. 4б) и электрод переходит в циклический режим коррозии, компенсируемой катодными импульсами. Приблизительно такая же закономерность наблюдается, если инжектированный заряд увеличивать за счет повышения плотности тока (рис. 6). Однако

на емкость пленки сульфата влияет не только величина инжектированного заряда, но и плотность катодного тока. Например, кривые для $\tau_1 = 12$ мин, $i_K = 3$ mA/cm^2 на рис. 5 и $\tau_1 = 6$ мин, $i_K = 6$ mA/cm^2 на рис. 6 получены при одинаковом заряде катодного импульса (36 $\text{mA}\cdot\text{мин}/\text{cm}^2$), но резко отличаются по форме.

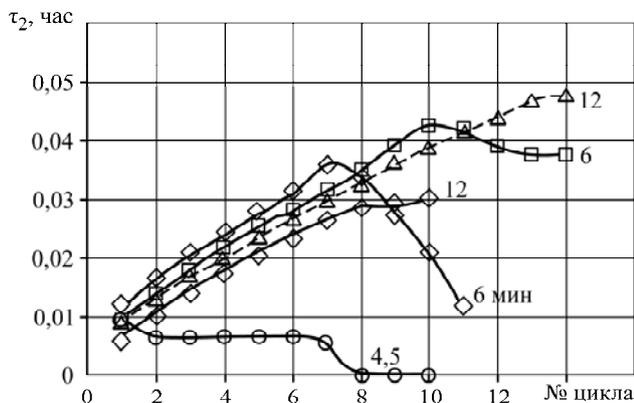


Рис. 5. Изменение длительности анодного импульса при циклировании. Числа на кривых – длительность катодного импульса τ_1 . Плотность тока катодного и анодного импульсов -3 mA/cm^2 , $\tau_1 = 6$ мин. Штриховая линия – две 6-минутные катодные предобработки плотностью тока 3 mA/cm^2 с отключением электрода между обработками.

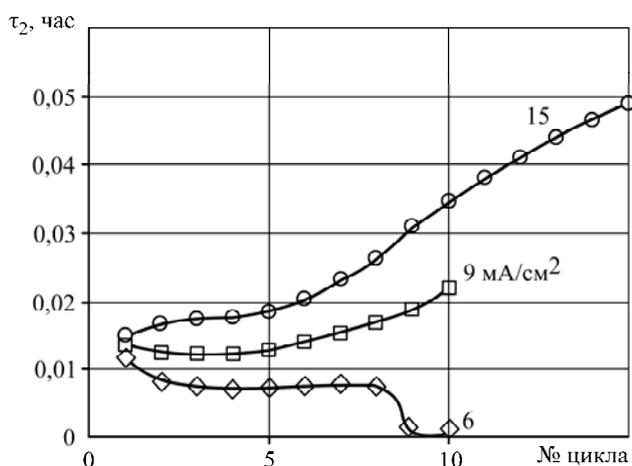


Рис. 6. Изменение длительности анодного импульса при циклировании. Числа на кривых – плотность тока катодного импульса длительностью 6 мин.

Обращает на себя внимание принципиальное различие формы графиков $i(\tau)$ на анодном и катодном импульсах (рис. 1 и 4а). Образование сульфата в анодной реакции почти на всей длине анодного импульса протекает при практически постоянном потенциале. Это указывает на высокую обратимость реакции, в которой анодный процесс (разряд) идет по жидкофазному механизму с небольшой активационной поляризацией:



Резкий скачок потенциала в конце импульса τ_2 обусловлен омической составляющей по электролиту в порах при образовании сплошной

пленки сульфата свинца (момент возникновения солевой пассивации).

В катодном импульсе динамика изменения тока существенно отличается. Катодная реакция $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}$ (зарядка) идет в твердой фазе на границе пленка/металл, и ее скорость лимитируется медленным ионным переносом в твердой фазе. Поэтому поляризационное сопротивление существенно больше. По мере восстановления пленки непрерывно увеличивается концентрационная поляризация и параллельно увеличивается выход по току реакции выделения водорода. Особый интерес представляет момент переключения анодного импульса на катодный при одинаковом токе импульсов. При этом пленка – одна и та же в обоих процессах, поэтому в момент переключения омические скачки потенциала в пленке, анодный и катодный, будут одинаковые, но противоположные по знаку. При этом пленка в анодном процессе насыщается ионами водорода по реакции (4). Если анодная и катодная площадки выражены достаточно четко, половина разности между их потенциалами представляет собой сумму поляризации и омического скачка потенциала. Из рис. 1а и 4а видно, что это небольшая величина, соответствующая сопротивлению $\Delta E/i \approx 5$ $\text{Om}\cdot\text{cm}^2$. По-видимому, это суммарное сопротивление представляет собой преимущественно омическое сопротивление пленки сульфата.

Эффект потенциала переключения анодного импульса

При исследовании режимов гальваностатического циклирования свинцового электрода был обнаружен необычный эффект сильного влияния потенциала, при котором анодный импульс переключался на катодный. На рис. 7 приведены две потенциодинамические кривые, отличающиеся между собой только величиной потенциала переключения $+0,3$ В (все приведенные выше данные) и $-0,1$ В.

Обращает внимание наличие четырех существенных различий формы ПДК.

1. Даже при очень кратковременном пребывании электрода в области потенциалов до $+0,3$ В (конечный участок кривой 1, рис. 7) емкость образовавшейся пленки очень мала ($Q \approx 0,015$ $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$). В этой области возникает термодинамическая возможность образования продуктов анодной реакции, содержащих оксидные формы двухвалентного свинца и основной сульфат ($3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{Pb}$, $E = +0,037$ В; $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4/\text{Pb}$, $E = +0,115$ В; $\text{Pb}(\text{OH})_2/\text{Pb}$, $E = +0,242$ В; PbO/Pb , $E = +0,248$ В; $5\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Pb}$, $E = +0,26$ В [1]). Поэтому можно

предположить, что в этих условиях образующаяся пленка продукта анодного растворения свинца имеет смешанный неопределенный состав, включающий оксидно-гидроксидные формы. Если же анодный импульс обрывается до $E = -0,1$ В, то есть формируется пленка однофазного сульфата свинца, ее электроемкость Q увеличивается почти на порядок и достигает $\approx 0,1$ мА·ч/см².

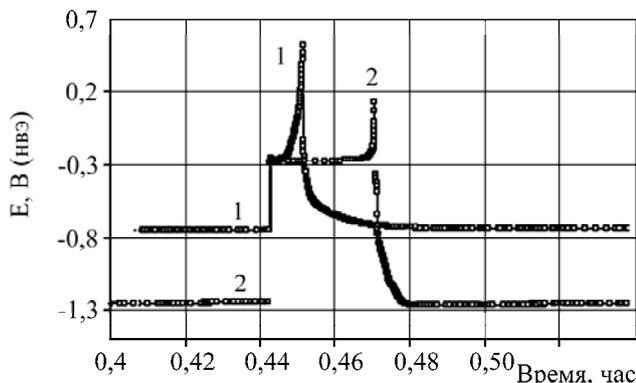


Рис. 7. Потенциодинамические кривые катодного и анодного импульсов. Граница уровня предельного потенциала анодного импульса: 1 – +0,3 В; 2 – -0,1 В (нВэ). Плотность тока катодного импульса – 12 мА/см² (6 минут), анодного – -3 мА/см².

2. На пленке однофазного сульфата омическое падение напряжения вдвое больше, чем на смешанной пленке, содержащей оксидно-гидроксидные формы. Оценка сопротивления ρ_s однофазной пленки по величине омического скачка потенциала ΔE , $\rho_s = \Delta E/i_s$ дает значение $1/0,012 \approx 83$ Ом·см². Толщину пленки можно определить как произведение объемного электрохимического эквивалента на заряд ($h = q_v \cdot Q$) и получить оценку $0,89 \cdot 10^{-4}$ см. Как видно на рис. 7, однофазная пленка трудно восстанавливается и существует даже в условиях длительного выделения водорода. Ее омическое сопротивление и вносит основной вклад в поляризацию этой реакции. Оценка величины сопротивления смешанной пленки дает значение вдвое меньше ($\rho_s \approx 30\text{--}40$ Ом·см²) и толщину $h = q_v \cdot Q \approx 0,3 \cdot 10^{-4}$ см. Из двух последних параметров можно найти значение объемного сопротивления смешанной пленки $\rho_v = \rho_s/h$ в интервале $(1\text{--}1,3) \cdot 10^6$ Ом·см. Это число примерно в 5 раз больше, чем значение, рассчитанное из наклона линейного участка анодного импульса ($1,8 \cdot 10^5$ Ом·см) на электроде без водородной обработки.

3. Различаются формы кривых $i(\tau)$ на участке включения катодного импульса. На однофазной пленке (рис. 7, кривая 2) наблюдается резкое падение потенциала, то есть нет признаков площадки восстановления сульфата, и только некоторое замедление спада указывает на параллель-

ное протекание какой-то восстановительной реакции. На смешанной (оксидированной) пленке спад потенциала заметно медленнее, что указывает на меньшие кинетические затруднения процесса восстановления продуктов анодного растворения.

При сравнительном анализе обоих вариантов циклирования обнаруживается противоречие. Если смешанная пленка имеет меньшее сопротивление, то есть более высокую пористость по сравнению с однофазной, ее электроемкость (или толщина и время образования) должна быть тоже повышенной. В действительности же картина обратная. Смешанная пленка переходит в область солевой пассивации намного быстрее, чем однофазная.

4. Потенциал переключения анодного импульса заметно влияет на динамику изменения емкости пленки при длительном циклировании (рис. 8).

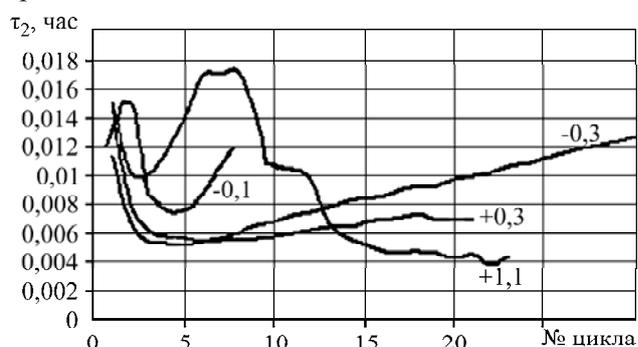


Рис. 8. Динамика изменения длительности анодного импульса в процессе циклирования. Числа на кривых – граница уровня предельного потенциала анодного импульса, В (нВэ) при плотности тока 3 мА/см². Катодный импульс – 6 мин (12 мА/см²).

Анализируя динамические кривые на рис. 8, можно заметить, что зависимость $\tau_2 = f(N)$ имеет колебательную форму, явно выраженную при $E = -0,1$ и $E = +1,1$ В, и неясную при $E = -0,3$ В и $E = +0,3$ В. Можно даже сделать заключение, что период колебаний постепенно увеличивается. Таким образом, нельзя сказать, что водородная обработка электрода стабилизирует свойства пленки при циклировании.

Водородные эффекты при равновесном состоянии электрода Pb/PbSO₄

Дополнительную информацию можно получить, анализируя процессы релаксации равновесного потенциала электрода Pb/PbSO₄ после его обработки выделяющимся водородом. В опытах после предварительной катодной поляризации электрода в течение постоянного времени (6 минут) ток отключали и регистрировали динамику изменения потенциала. Однако релаксационные кривые принципиально отличаются

от тех, которые обычно наблюдают на пористых электродах аккумуляторов [12]. Как видно на рис. 9, после отключения наблюдается большой омический скачок потенциала $\Delta E = 0,8-1,0$ В, и сразу устанавливается стационарный потенциал системы $Pb/PbSO_4$ ($E \approx -0,3$ В). Далее при отсутствии тока потенциал медленно релаксирует в положительную сторону. Потенциал несколько положительнее термодинамической величины $-0,36$ В. В определенный момент потенциал скачкообразно переходит к значению, соответствующему равновесному потенциалу водородной реакции.

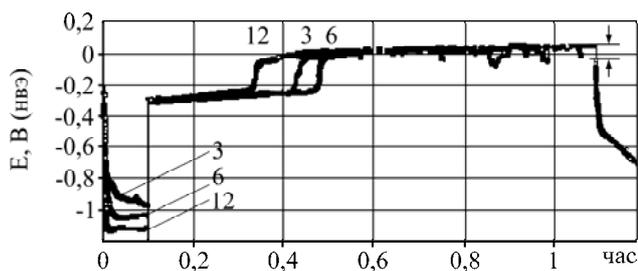


Рис. 9. Кривые отключения после катодных импульсов 3,6 и 12 mA/cm^2 в 2М растворе H_2SO_4 .

Такое поведение электрода связано с особенностями коррозии свинца. В процессе выделения водорода поверхность свинца очищается от окислов и образуется плотная пленка первичного сульфата свинца с большим сопротивлением. На этой пленке и выделяется водород. Большая поляризация реакции выделения водорода включает, таким образом, преимущественно омическое падение напряжения в пленке сульфата свинца. Большое сопротивление пленки обусловлено тем, что в катодной реакции $H^+ + e^- \rightarrow 0,5H_2$ она обедняется подвижными ионами водорода. Отметим, что, если второй импульс — анодный ток (рис. 7, кривая 2), сопротивление пленки еще большее, а потенциал выделения водорода достигает значения $-1,3$ В.

После отключения тока начинает работать коррозионная пара $Pb/PbSO_4 - H_2/H^+$, при этом свинец медленно растворяется, а пленка сульфата нарастает. Постепенное смещение стационарного потенциала как раз и обусловлено постепенным увеличением поляризационного сопротивления реакции анодного растворения свинца. Скачок стационарного потенциала отражает скачкообразное возрастание поляризационного сопротивления. В соответствии с принципами строения коррозионной диаграммы Эванса стационарный потенциал системы устанавливается вблизи равновесного потенциала той реакции (здесь — выделения водорода), у которой поляризационное сопротивление намного меньше. В этом механизме остается неясной только причина скачкообразного изменения свойств

поверхностной пленки. Возможно, скачок связан с тем, что соединения свинца склонны давать пересыщенные растворы. Тогда при медленной коррозионной реакции сульфат свинца образует пересыщенный раствор. Кристаллизация происходит скачком после достижения определенной концентрации, превышающей предел растворимости сульфата.

При отсутствии внешнего тока и малом токе коррозии ионы водорода диффундируют в пленку, и ее проводимость восстанавливается. Поэтому при включении следующего катодного импульса омическое падение напряжения оказывается более чем на порядок меньше, чем при отключении тока (рис. 9). На участке стационарного потенциала наблюдаются нерегулярные кратковременные скачки потенциала в отрицательную область на разную глубину, то есть в пленке протекают процессы, периодически снижающие ее сопротивление. По-видимому, они связаны с образованием микроскопических пузырьков водорода и возникновением конвективных пульсаций в порах пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование двухимпульсного гальваностатического метода позволяет наиболее точно и однозначно оценить свойства (заряд, толщину, электрическое сопротивление) реакционного слоя на поверхности гладкого свинцового электрода при его обработке выделяющимся водородом.

Обработка свинцового электрода в 2М растворе H_2SO_4 выделяющимся водородом приводит к образованию на его поверхности первичной пленки сульфата свинца с большим электрическим сопротивлением $\Delta E/i \approx 80$ Ом·см², удельным сопротивлением $\rho \approx 1,8 \cdot 10^5$ Ом·см. Пленка существует в условиях катодной поляризации, и падение напряжения на ней составляет основную часть поляризации в реакции выделения водорода. Высокое сопротивление пленки обусловлено ее обеднением по ионам H^+ . Поляризационно-омическое сопротивление $\Delta E/i$ пленки, насыщенной ионами водорода, составляет ≈ 5 Ом·см².

Сопротивление пленки сульфата уменьшается, если в процессе ее образования по реакции (4) потенциал достигает положительных значений $E > +0,3$ В, когда образуются оксидно-гидроксидные соединения свинца.

При длительном повторении пар гальваностатических импульсов (первый импульс — водородная обработка, второй — анодное образование $PbSO_4$) состояние поверхности электрода не стабилизируется, а изменяется по нерегулярному периодическому закону. Характер изменения

зависит от величины потенциала, переключающего анодный импульс.

После водородной обработки свинца и отключения тока сульфатная пленка на поверхности в результате коррозии нарастает вблизи потенциала равновесия реакции $Pb \leftrightarrow PbSO_4$. Через определенный промежуток времени стационарный потенциал скачком перемещается на уровень равновесия реакции $H^+ \leftrightarrow 1/2H_2$. Предположительно скачок связан с увеличением сопротивления пленки при мгновенной кристаллизации сульфата в порах из пересыщенного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дасоян М.А., Агуф И.А. *Современная теория свинцовых аккумуляторов*. Л.: Энергия, 1975. 312 с.
2. Кошель Н.Д., Герасика Н.С., Костыря М.В. Методы оценки электрохимической активности свинца. *Вопросы химии и химической технологии*. 2012, (5), 176–181.
3. Fletcher S., Matthews D.B. Behavior of Lead Electrodes in Sulphate Electrolytes. I. Effect of Electrode Preparation on Discriminate Curve Cyclic Voltammograms. *J Appl Electrochem*. 1981, **11**, 11–21.
4. Fletcher S., Matthews D.B. Behavior of Lead Electrodes in Sulphate Electrolytes. II. Investigation of the Electrode Kinetics. *J Appl Electrochem*. 1981, **11**, 23–32.
5. Egan D.R.P., Low C.T.J., Walsh F.C. Electrodeposited Nanostructured Lead Dioxide as a thin Film Electrode for a Lightweight Lead-acid Battery. *J Power Sources*. 2011, **196**, 5725–5730.
6. Nengfei Yu, Lijun Gao, Shuhong Zhao, Zidong Wang. Electrodeposited PbO_2 thin Film as Positive Electrode in PbO_2/AC Hybrid Capacitor. *Electrochim Acta*. 2009, **54**(14), 3835–3841.
7. Каменев Ю.Б., Чунц Н.И., Балушкина С.И. Потенциодинамическое исследование сульфатации отрицательных активных масс свинцово-кислотного аккумулятора. *Электрохимическая энергетика*. 2010, **10**(2), 71–78.
8. D'Alkainea C.V., M. de Souza L.L., A. de O. Brito G. Solid State Reactions at Metal/Film Interfaces: The Case of the $Pb/PbSO_4$ Interface. *J Power Sources*. 2012, **210**, 218–223.
9. Bo Zhang, Juhua Zhong, Zhenmin Cheng. Mechanism of Formation of Anodic Excursion Peaks on Lead Electrode in Sulfuric Acid. *J Power Sources*. 2011, **196**, 5719–5724.
10. Bard Allen J., Faulkner Larry R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. NY: John Wiley & sons, Inc. 2001. 850 p.
11. Кошель Н.Д., Костыря М.В. Концептуальная модель электрохимического процесса в оксидно-никелевом электроде. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011, **4**(1), 269–272.
12. Vinod M.P., Vijayamohan K. Effect of Gelling on the Open Circuit Potential Againsttime Transients of $Pb/PbSO_4$ Electrodes at Various States of Charge. *J Appl Electrochem*. 1994, **24**, 44–51.

Поступила 12.06.13

После доработки 23.08.13

Summary

The effect of hydrogen processing of the $Pb/PbSO_4$ electrode on the electrochemical behavior of the film of lead sulfate in the solution of 2M H_2SO_4 is studied by the method of galvanostatic cycling. It is shown that because of hydrogen processing the lead sulfate film appears on the lead surface with a high resistance of $\Delta E/i \approx 80 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. It is assumed that the increased resistance of the film is a result of a complete consumption of hydrogen ions in the cathode reaction, which decreases considerably due to the ions diffusion from the solution. During the cycling (the first pulse is hydrogen processing, the second is the anodic formation of $PbSO_4$) the state of the electrode surface is not stable but varies according to the irregular periodic law. The nature of the change depends on the magnitude of the potential that switches the anodic pulse and on the mode of the hydrogen processing. The relaxation process of a currentless electrode potential after the hydrogen processing reflects the dynamics of the growth of the film with an abrupt increase of its resistance at the time of crystallization of a supersaturated solution in the pores.

Keywords: planar lead electrode, sulfuric acid, galvanostatic cycling, film of lead sulfate, hydrogen recovery.