

Нестационарные процессы на неполяризуемой поверхности свинца в серной кислоте

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: kkknd@ua.fm

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

Изучена динамика изменения бестокового потенциала свинцового электрода в 2М растворе серной кислоты после катодной обработки выделяющимся водородом. Показано, что при катодной поляризации одновременно с выделением водорода за счет коррозии на поверхности металла образуется пленка сульфатов свинца. Основная составляющая величины измеряемого потенциала – это падение напряжения в сульфатной пленке. Предложены два объяснения термодинамически невозможного сосуществования процессов выделения водорода и коррозии свинца. Первый – электрическая неоднородность поверхности, вызванная локализацией тока в отдельных активных точках (микрообластях) и отсутствие защитного катодного потенциала на удалении от них. Второй – падение напряжения в сульфатной пленке, которое входит в состав измеряемого потенциала границы пленка-электролит. При этом на границе металл-пленка может иметь место анодная поляризация поверхности металла при формальной катодной поляризации. После отключения тока продолжают сложные процессы роста и рекристаллизации сульфатной пленки со скачкообразной пассивацией свинца. Лимитирующим процессом коррозионной системы является анодная реакция растворения свинца.

Ключевые слова: свинец, сульфат свинца, серная кислота, водородная обработка, потенциал, коррозия.

УДК 541.546

ВВЕДЕНИЕ

Свинец является очень важным материалом, в первую очередь, как основной элемент широко распространенных свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА). Поэтому интерес к нему до сих пор сохраняется, особенно в направлении использования на его основе различных композиционных материалов, сплавов и технологий [1–4].

Мы изучали электрохимические свойства электродов из композитных материалов на основе свинца в растворах H_2SO_4 методом длительного гальваностатического циклирования. При этих исследованиях было обнаружено существование сложных периодических процессов на неполяризованном свинце [5]. Воспроизводимость результатов была недостаточной для их надежной интерпретации на основе известных закономерностей. Ранее такая же низкая воспроизводимость описана и изучалась в работах S. Fletcher и D.V. Matthews [6, 7]. Авторы обнаружили, что при кратковременной обработке Pb-электрода выделяющимся на нем водородом поверхность восстанавливается до воспроизводимого состояния и активизируется.

Наши исследования [5] показали, что влияние обработки водородом действительно оказалось

существенным. Однако тезис о стабилизации электрохимических характеристик свинца после водородной обработки не подтвердился. Были обнаружены сложные и быстрые процессы, протекающие на поверхности свинца после отключения катодного тока. Эти процессы завершаются глубокой пассивацией металла в стационарном состоянии. Значение стационарного потенциала и характер быстрых переходных процессов оказались зависящими от условий водородной обработки и от наличия растворенного кислорода в электролите. Так как кислород имеет более отрицательный равновесный потенциал (+1,23 В) по сравнению с электродом $PbO_2/PbSO_4$ (+1,69 В), он может выделяться на положительном электроде при заряде и перезаряде, а также в процессе саморазряда при разложении высших оксидов свинца. Поэтому представлялось необходимым установить роль растворенного кислорода в наблюдаемых явлениях.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования быстрых процессов релаксации поверхности свинцового электрода в серной кислоте после отключения тока. Предварительная катодная обработка выделяющимся водородом использовалась как фактор, обеспечивающий регулируемые и одинаковые стартовые условия процесса установления стационарного состояния электрода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты выполняли на свежих гальванических осадках чистого свинца в 2М растворах серной кислоты квалификации ХЧ («химически чистый») в стандартной электрохимической ячейке [5]. В экспериментах использовали насыщенный Ag/AgCl электрод сравнения, все приведенные далее значения потенциалов пересчитаны в стандартную водородную шкалу.

Использовали два типа электродов, отличающихся подложкой. Первый тип электрода – платиновая пластинка площадью 0,33 см², впрессованная одной поверхностью в торец запаянной стеклянной трубки (обозначение Pb(Pt)). Второй тип – свинцовая двусторонняя пластинка общей площадью 1 см² (обозначение Pb(Pb)). Контакт от электрода выведен через герметичную пробку в стеклянной трубке.

На рабочую поверхность электродов обоих типов осаждали гальванический слой свинца из стандартного тетрафторборатного электролита состава Pb(BF₄)₂ – 200 г/л, HBF₄ – 35 г/л, клей столярный – 1 г/л с плотностью тока в интервале 1–5 А/дм² в течение 15–20 минут. Выход по току свинца в указанных условиях составляет 98–99%. Масса осажденного свинца в слое превышала его количество, участвующее в зарядно-разрядных процессах при измерениях. Предварительная подготовка поверхности электрода перед покрытием включала электрохимическое и химическое травление в смеси концентрированных растворов уксусной и азотной кислот (4,5:1, в течение 1 минуты) для снятия предыдущего осадка, холодную промывку дистиллированной водой, обезжиривание технической содой, повторную холодную промывку и заключительную холодную промывку.

После получения покрытия электрод промывали последовательно в дистиллированной воде и серной кислоте той концентрации, в которой далее производились измерения. После промывки электрод в смоченном состоянии быстро переносили в стандартную электрохимическую ячейку.

Для удаления кислорода электролит перед опытом предварительно кипятили в течение 5 минут. Эксперимент выполняли после охлаждения электролита до температуры 20°C в атмосфере аргона и после продувки электролита аргоном в течение 90 минут. Некоторые опыты выполняли в электролите через 90 минут насыщения воздухом барботированием от компрессора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

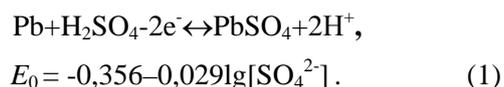
Метод измерения

Электрохимические свойства свинцовых электродов определяли циклическим двухимпульсным гальваностатическим методом. На первом импульсе цикла электрод поляризовали катодной плотностью тока $i_K = 2–12$ мА/см² различной длительностью $\tau_1 = 6–30$ мин. На втором импульсе ток отключали и фиксировали динамику изменения бестокового потенциала во времени. Таким образом, формировали определенное начальное состояние поверхности свинца путем ее катодной обработки выделяющимся водородом. После отключения тока можно было проследить по изменяющемуся значению потенциала характер процессов, протекающих на свинце при контакте с электролитом. В этих условиях могли иметь место только коррозионные процессы, сопровождающиеся образованием пленки малорастворимых продуктов. Пленка же оказывает существенное влияние на скорость процессов. Вследствие протекания коррозионных процессов изменяются во времени состав, структура и толщина пленки, а также скорость и механизм коррозии, что и проявляется в различной форме кривых потенциал-время (рис. 1–3).

Для оценки формы катодной поляризационной кривой опыты производили путем последовательного непрерывного ступенчатого изменения тока в гальваностатическом режиме с длиной токового импульса 2 минуты, а также в потенциодинамическом режиме со скоростью линейной развертки потенциала 1 мВ/с.

Начальное состояние

На потенциодинамических кривых вначале фиксируется короткий участок запуска 1–3 с, когда свежеприготовленный электрод погружен в электролит, но еще не поляризован. При этом сразу устанавливается некоторый стационарный потенциал, близкий к стандартному потенциалу реакции:



Таким образом, первичная пленка сульфата PbSO₄ образуется уже в короткий период контакта поверхности свинца с серной кислотой (промывка и погружение) в результате химического взаимодействия.

Так как диссоциация серной кислоты протекает в две степени:



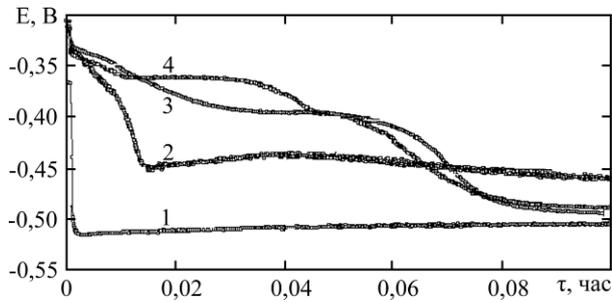


Рис. 1. Начальные участки потенциограмм электрода Pb(Pb) при поляризации катодной плотностью тока 12 mA/cm^2 в 2М серной кислоте. 1 – в деаэрированном электролите в атмосфере аргона; 2, 3, 4 – в электролите после насыщения воздухом.

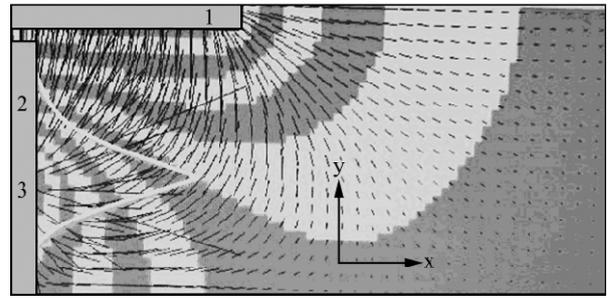


Рис. 2. Двумерная модель электрического поля в системе с двумя электродами 1 и 2. Участок 3 на электроде 2 – активная область выделения водорода.

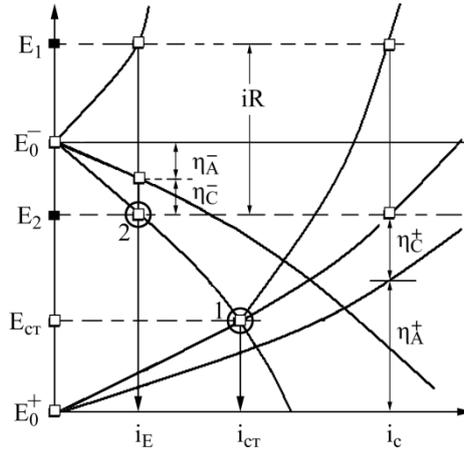
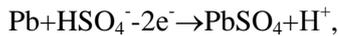


Рис. 3. Коррозионная диаграмма Эванса для условий катодной поляризации свинца.

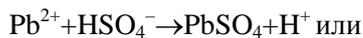
с константами диссоциации соответственно 10^3 и $1,2 \cdot 10^{-2}$, в растворах с концентрацией кислоты более 0,5М находятся преимущественно ионы HSO_4^- , поэтому более вероятно образование сульфата по реакции:



$$E_0 = -0,302 - 0,029\text{pH} - 0,0291\text{g}[\text{HSO}_4^-]. \quad (3)$$

Возможно также образование бисульфата свинца $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$, имеющего практически такую же растворимость в воде ($2,1 \cdot 10^{-4}$ г/л), как и сульфат ($2,8 \cdot 10^{-4}$ г/л) [8, 9]. В растворах серной кислоты растворимость этих солей уменьшается.

Принято считать, что реакции (2)–(3) протекают по жидкофазному двухстадийному механизму. На первой электрохимической стадии образуются ионы Pb^{2+} . На второй стадии происходит последующая кристаллизация сульфатной пленки:



Однако существуют и другие возможные механизмы образования сульфата свинца. Авторы [10] исследовали процессы на свинце вблизи равновесного потенциала в 5М серной кислоте на вращающемся дисковом электроде. Они смогли обнаружить свободные ионы Pb^{2+} при

анодном растворении только при очень незначительном отклонении потенциала от равновесного значения на 10–15 мВ. Поэтому авторы работы полагают, что при более высоких поляризациях процесс образования сульфата в концентрированной кислоте протекает в твердой фазе.

Импульс катодной поляризации

Измерения показали, что на участке импульса катодной поляризации свинца нестационарные процессы протекают через два этапа с разными масштабами переходного времени. Первый этап длительностью в несколько секунд соответствует процессу формирования сульфатной пленки и установлению режима протекания процессов, который условно можно назвать квазистационарным. На втором этапе гальваностатический процесс выделения водорода протекает в условиях медленного изменения параметров состояния системы. Это обусловлено сложным взаимодействием процессов коррозии, образования и растворения сульфатной пленки, фазовыми превращениями в пленке.

1. *Начальный участок катодного гальваностатического импульса $E(\tau)$, отражающий переходный процесс (первый этап) при установлении квазистационарного режима, очень сильно зависит от наличия или отсутствия в электролите*

растворенного кислорода, а также от дополнительного перемешивания раствора.

В деаэрированной кислоте, насыщенной аргонном (рис. 1), потенциал в течение нескольких секунд вначале фиксируется на уровне $E \approx -0,36$ В, точно соответствующая равновесному (1) состоянию поверхности свинца в серной кислоте и указывая на то, что на этапе подготовки электрода не наблюдалось окисления поверхности. Далее потенциал очень быстро и плавно снижается со скоростью около 20 мВ/с до уровня $-0,50 - -0,55$ В, что при токе 12 мА/см^2 соответствует поляризации около 0,2 В и поляризационному сопротивлению $\approx 17 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Длительность переходного процесса (≈ 10 с) и инжектированный электрический заряд ($0,12 \text{ Кл/см}^2$) слишком велики, чтобы иметь отношение к явлениям в двойном электрическом слое. Поэтому наблюдаемый участок изменения потенциала, названный здесь поляризацией, вероятно, отражает быстрый процесс образования слоя сульфата свинца на поверхности металла, а поляризация представляет собой преимущественно омическое падение напряжения в пленке.

В присутствии растворенного кислорода (после насыщения электролита воздухом) при плотности тока 12 мА/см^2 начальное значение потенциала, устанавливающегося при контакте с электролитом ($\approx -0,32$ В), несколько ближе к потенциалу реакции (3). Сам процесс образования пленки продуктов реакций (1)–(4) протекает медленнее, чем в обескислороженном электролите. При этом на участке образования пленки наблюдаются горизонтальные площадки, указывающие на вероятные изменения строения пленки и фазовые переходы в процессе ее формирования. Точная форма кривых воспроизводится плохо из-за значительного и неконтролируемого влияния конвекции, вызванной выделением пузырьков водорода. Растворенный в электролите кислород восстанавливается на предельном токе (поляризация составляет более 1,5 В), и, по видимому, включается в состав непрерывно растущей сульфатной пленки. В результате протекания внутренних химических превращений абсорбированный кислород образует смешанные оксидно-сульфатные формы солей Pb^{2+} . Их потенциалы располагаются в более положительной области от $-0,3$ до $+0,3$ В. Растворимость этих форм по сравнению с чистым сульфатом свинца намного больше. По [10] константы равновесия реакций образования PbSO_4 и $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ соответственно равны $1,5\cdot 10^6$ и 48. Это различие на 6–8 порядков как раз и объясняет замедление процесса образования пленки смешанного состава.

Важным представляется тот факт, что в обоих вариантах условий пленка продолжает расти параллельно с выделением водорода, то есть свинец анодно растворяется при потенциалах, более отрицательных, чем равновесные потенциалы реакции (1) и (3). Это явление имеет место даже при больших катодных плотностях тока.

Параллельное протекание процессов выделения водорода и растворения свинца при потенциалах $E < -0,36$ В термодинамически невозможно, так как это область потенциалов катодной защиты свинца. Существуют два возможных механизма, которые могут разрешить это противоречие.

Первый механизм заключается в том, что поверхность свинцового электрода по отношению к реакции выделения водорода обладает резко выраженной электрической неоднородностью. Визуально можно наблюдать, что водород выделяется не на всей поверхности электрода, а в отдельных активных точках, и там концентрируются силовые линии электрического поля.

Для качественной оценки влияния электрической неоднородности поверхности свинцового электрода численным методом решали двумерное уравнение Лапласа в декартовой системе координат:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = 0, \quad (5)$$

с граничными условиями (отсутствие тока через контур):

$$\frac{\partial U}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial U}{\partial y} = 0. \quad (6)$$

Уравнение (5) решали на квадратной сетке размером 80×40 узлов в наиболее простом варианте без учета поляризации электродов.

Решение представлено на рис. 2 в виде картины объемного плоскопараллельного электрического поля (поля потенциала $U(x, y, z)$, $\partial U / \partial z = 0$). Поле формируется двумя вертикальными электродами с проекциями 1 и 2, причем на электроде 2 весь ток идет только через участок 3. Эквипотенциальные линии электрического поля – это границы между заштрихованными областями. Величины и направления линий тока указаны штрихами. График качественно показывает уровень защитного потенциала на поверхности электрода 2. В соответствии с формой графика $U(y, z, x = 0)$ защитный потенциал и защитное действие внешнего катодного тока локализуются на поверхности электрода 2 в окрестности активной области 3. На удалении от активной области протекторный эффект ослаблен и там может протекать коррозия.

Второй механизм связан с тем, что в измеряемое значение потенциала включена большая омическая составляющая – падение напряжения на сопротивлении пленки сульфата. Поэтому у поверхности металла отклонение потенциала от равновесного значения может иметь анодное направление даже при больших формальных катодных поляризациях. Это соображение можно проиллюстрировать на коррозионной диаграмме Эванса на рис. 3. В отсутствие внешнего тока состояние системы определяется двумя параметрами – стационарным потенциалом E_{cm} и током анодного растворения свинца i_{cm} . Состояние соответствует точке I на пересечении поляризационных характеристик анодной и катодной реакций $E(i)$. Обе поляризационные характеристики включают активационные η_A и концентрационные η_C компоненты поляризаций. После наложения внешнего тока $i = (i_C - i_E)$ в поляризацию каждого процесса включается омическая компонента $(i_C - i_E)R$, а потенциал электрода приобретает значение $E_1 < E_0$, при котором формально металл термодинамически устойчив. В действительности же, если из измеряемого значения E_1 отнять падение напряжения в пленке iR , потенциал границы металл/пленка будет равен $E_2 > E_0^-$, что соответствует его анодной поляризации током i_E .

Таким образом, начальный этап формирования пассивирующей оксидно-сульфатной пленки на свинце в условиях катодного выделения водорода имеет длительность около 5–10 секунд и приводит к установлению квазистационарного режима, когда пленка сульфата в первом приближении замедляет свой рост, а на электроде регистрируется формальное значение потенциала E_1 . Равновесные термодинамические потенциалы электродов E_0^-, E_0^+ , нернстовские потенциалы $E^- < E_0^-$, соответствующие условиям протекания процессов, активационные поляризации анодной и катодной реакций, η_A^+, η_A^- , концентрационные поляризации η_C^-, η_C^+ , омическое падение напряжения в пленке $(i_C - i_E)R = iR$ связаны между собой формальным соотношением:

$$E_1 = E_0^- + iR - \eta_A^- - \eta_C^- = E_0^+ + iR + \eta_A^+ + \eta_C^+. \quad (7)$$

В уравнении (7) отдельные слагаемые и сам потенциал E_1 непрерывно изменяются во времени вследствие протекания коррозии и изменения структуры и состава пленки.

2. *Квазистационарный участок катодного импульса.* Потенциал поляризованного электрода и в деаэрированной кислоте, и в присутствии кислорода асимптотически приближается к некоторому квазистационарному значению, которое

при катодной плотности тока 12 мА/см^2 равно $E_1 \approx -0,5 \text{ В}$ (рис. 1). Это состояние соответствует катодному восстановлению водорода. Однако потенциал и на втором участке продолжает медленно и непрерывно смещаться в отрицательную область. Это указывает на наличие фазовых и структурных превращений в пленке, которые могут быть обусловлены только протеканием параллельных процессов коррозионного растворения свинца, кристаллизации солей и твердофазного восстановления свинца. При этом пленка сульфата свинца непрерывно обновляется – формируется в коррозионном процессе и частично восстанавливается катодной поляризацией. В таких динамических условиях, по-видимому, происходит известное явление постепенного укрупнения кристаллов сульфата. Если считать общее количество сульфата постоянным, при увеличении размеров единичных кристаллов должна увеличиваться пористость пленки. Это несложно проиллюстрировать на простом модельном примере.

Предположим, что на единице поверхности металла образовалось N_1 кубических кристаллов сульфата с размером ребра одного кристалла h_1 . Суммарный объем кристаллов равен $V_1 = N_1 \times h_1$, а величина открытой площади, соответствующая пористости, равна $s_1 = 1 - N_1 \times h_1^3$. Если при том же самом количестве сульфата увеличить размер кристаллов до значения h_2 , то их количество уменьшится до величины $N_2 = N_1 \times (h_1/h_2)^3$, а пористость возрастет до значения $s_2 = 1 - N_1 \times (h_1^3/h_2)$. Например, при увеличении размера кристаллов вдвое площадь, занятая кристаллами, тоже уменьшится вдвое, а открытая площадь будет равна $s_2 = 1 - N_1 \times (h_1^2/2)$. С возрастанием пористости сульфатной пленки уменьшается и ее сопротивление, и омическая составляющая поляризации. Это явление и наблюдается в начале катодного импульса при разных плотностях тока как непрерывное смещение потенциала в положительную область (рис. 4). Эффект заметный, хотя и небольшой, и по величине составляет 20–50 мВ, так как в действительности пленка сульфата поликристаллическая. Более сильно эффект проявляется на тонких пленках электроосажденного свинца (рис. 4а), так как там коррозия свинца и сопутствующие процессы реформирования пленки протекают с более высокой скоростью.

Однако описанный фрагмент представляет собой только восходящую сторону максимума, дальше при электролизе потенциал снова смещается в отрицательную сторону, отражая сложные рекристаллизационные процессы в непрерывно меняющейся пленке (рис. 5б).

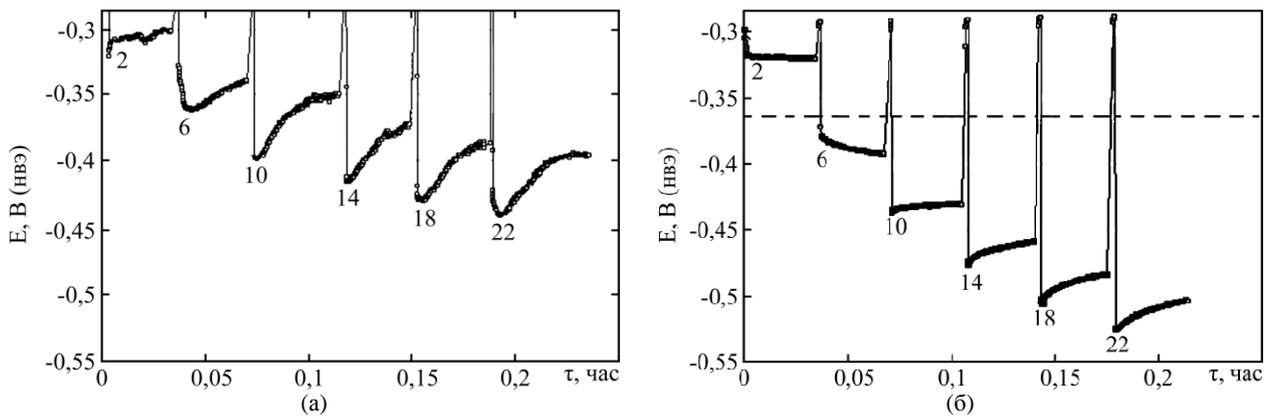


Рис. 4. Кривые ступенчатой гальваностатической поляризации свинца в 2М серной кислоте, насыщенной аргонем. Числа – значения плотности тока на одном шаге, mA/cm^2 . Электрод – осадок свинца на платине $\text{Pb}(\text{Pt})$, полученный в течение (а) – 8 мин; (б) – 16 мин.

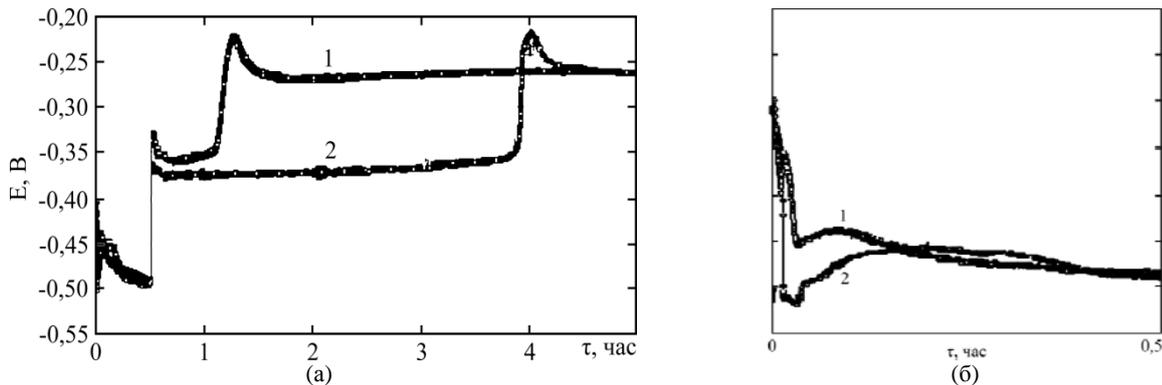


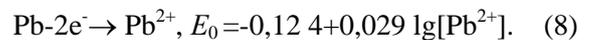
Рис. 5. Потенциограммы электрода $\text{Pb}(\text{Pb})$ – (а) и кривая $E(\tau)$ на катодном импульсе в увеличенном масштабе времени – (б). Катодная плотность тока $12 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $2\text{M H}_2\text{SO}_4$. 1 – в присутствии кислорода; 2 – в атмосфере аргона. Опыты без перемешивания раствора.

3. *Релаксация бестокового потенциала.* В конце катодного импульса (момент отключения тока) также наблюдается скачок потенциала, приблизительно такой же по величине, как и в начале импульса (рис. 5), но в отличие от начального скачка – мгновенный. И в присутствии кислорода, и в атмосфере аргона после отключения катодного тока сразу устанавливается потенциал в области равновесного потенциала реакции (1).

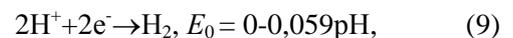
Наличие мгновенного скачка подтверждает, что сульфатная пленка существует даже в условиях интенсивного выделения водорода, а падение напряжения на ее омическом сопротивлении является главной компонентой поляризации. Величина бестокового потенциала показывает, что пленка достаточно пористая, обеспечивает доступ электролита к поверхности металла и состояние, близкое к тому, которое возникает в момент первого контакта электрода с раствором. На релаксационном импульсе потенциал медленно дрейфует в положительную область вследствие протекания коррозии и постепенного увеличения плотности поверхностной сульфатной пленки. Через некоторый промежуток времени наблюдается резкий скачок потенциала. Ранее [5] нами высказывалось предположение, что скачок связан с образованием пересыщенного раствора сульфата, его скачкообразной кристаллизацией в

порах. В присутствии растворенного кислорода возникновение скачка, то есть образование сплошной пленки, происходит значительно быстрее, чем в атмосфере аргона. Этот эффект может быть связан с тем, что в насыщенном кислородом электролите более чем на 1 В возрастает коррозионная ЭДС, и это должно ускорить коррозию.

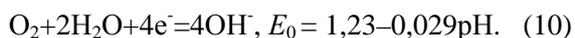
После образования сплошной пленки ее сопротивление возрастает, и в коррозионном процессе лимитирующей стадией с повышенным поляризационным сопротивлением становится анодная реакция:



В соответствии с диаграммой Эванса при анодном контроле стационарный потенциал коррозионной системы смещается в сторону потенциала катодной реакции деполяризации. В деаэрированном растворе это реакция восстановления водорода:



поэтому стационарный потенциал устанавливается на уровне $E < 0$. В электролите, содержащем растворенный кислород, протекают два параллельных катодных процесса – восстановление водорода и восстановление кислорода



При интенсивном перемешивании аэрированного раствора возрастает доступ кислорода к поверхности электрода, и реакция его восстановления становится преимущественной. Поэтому стационарный потенциал коррозии более положительный, чем в деаэрированном растворе (рис. 6), и может достигать потенциала реакции (10) $E = +1,23 \text{ В}$.

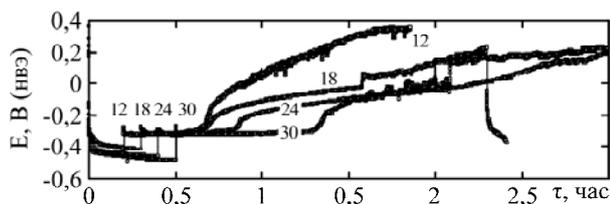


Рис. 6. Динамика потенциала при различной длительности катодной обработки (числа на кривых – минуты) плотностью тока 12 mA/cm^2 . Электрод Pb(Pb). Аэрированный раствор, перемешивание.

Заметное влияние на переходные процессы оказывает длительность импульса катодного тока (рис. 6). Очевидно, что это влияние обусловлено тем, что в процессе выделения водорода, как уже было показано выше, параллельно идут растворение свинца и нарастание пленки сульфата. Поэтому состояние пленки в момент отключения катодного тока зависит от длительности предшествующей катодной обработки.

При перемешивании раствора время образования сплошной пленки (до скачка потенциала) увеличивается, то есть замедляется скорость ее роста. Это явление может быть связано с конвективным ускорением выноса ионов Pb^{2+} из порового пространства слоя сульфата. Вследствие этого рост кристаллов сульфата происходит не внутри пор, а на внешней поверхности растущей несплошной пленки. Наблюдаемый эффект может служить качественным доказательством существования ионов Pb^{2+} и двухстадийного механизма образования сульфатной пленки на поверхности свинца. Отметим, что авторы [10], доказывающие преимущественно твердофазный механизм образования сульфата в 5М серной кислоте, подтверждают возможность жидкофазного механизма в более разбавленных растворах, где растворимость сульфата свинца выше.

На потенциодинамических кривых, показанных на рис. 7, можно отметить, как отличаются поляризационные характеристики процессов на свинце свежесажденном и после водородной обработки.

На свежей поверхности при развертке потенциала в катодную сторону восстанавливается первичная пленка сульфата до металла (пик 1), а на обратном ходе металл растворяется в анодной

реакции (пик 2). После водородной обработки анодный пик оказался в катодной области токов, и токи увеличились более чем вдвое. Это указывает на значительное ускорение реакции выделения водорода в области потенциалов реакций (1) и (3), а при потенциале в области пика 2 в суммарном токовом сигнале преобладает ток катодного выделения водорода.

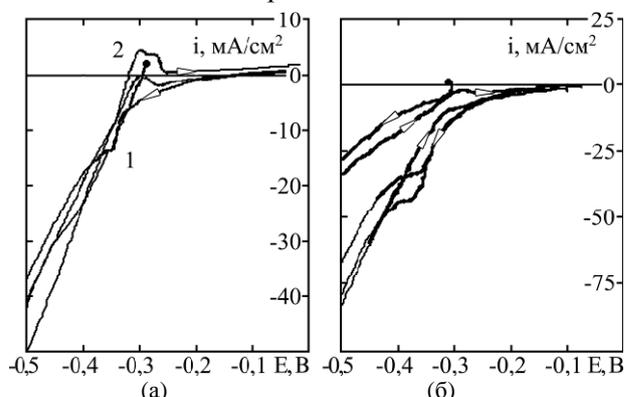


Рис. 7. Фрагменты потенциодинамических кривых на электроде Pb(Pb) при скорости развертки потенциала 1 мВ/с : (а) – на свежесажденной поверхности; (б) – после 30 минут водородной обработки при плотности тока 12 mA/cm^2 .

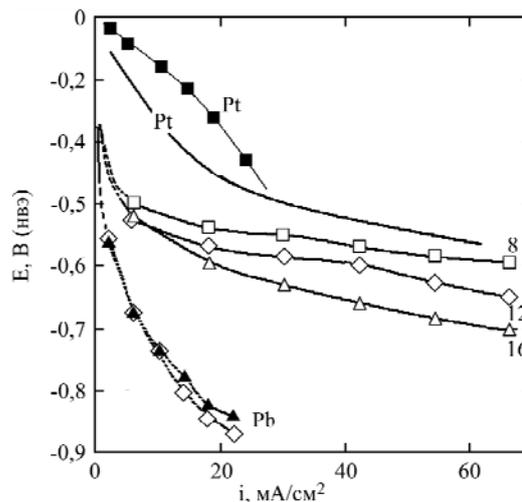


Рис. 8. Поляризационные кривые выделения водорода в 2М H_2SO_4 . Точки получены методом последовательных гальваностатических импульсов. Электроды – электролитические осадки свинца на платине (числа на кривых – длительность осаждения, минуты). Pb – осадок свинца на свинцовом электроде, Pt – чистая платина (сплошная кривая – фрагмент установившейся потенциодинамической кривой на скорости развертки потенциала 5 мВ/с).

Проницаемость электролитического осадка свинца. Обычно простые электролитические осадки металлов содержат поры. В гальванотехнике при получении высококачественных беспористых покрытий, предназначенных для защиты от коррозии, применяют специальные многослойные покрытия. Слои состоят либо из разных металлов (например, медь-никель-хром), либо из одного металла с разными размерами кристаллов, осажденного в разных условиях. Пористость существенно снижается за счет перекрытия пор в

осадках разной структуры. Полученные нами однослойные осадки свинца на платине также формировались пористыми. Оказалось, что наличие пористости искажает результаты измерений, так как очень сильно влияет на поляризацию при выделении водорода (рис. 8).

Поскольку платина является активным электрокатализатором реакций окисления-восстановления водорода, поляризация в области потенциалов выделения водорода на электродах Pb(Pt) значительно меньше, чем на чистом свинце. Поэтому процесс выделения водорода идет на доступных по отношению к ионам водорода участках платины в порах. Естественно, что коррозия свинца, осажденного на платину, усиливается по сравнению с чистым свинцом. Полученные данные показывают, что результаты кинетических исследований на однослойных осадках свинца на платине не совсем корректны.

По времени образования сплошной пленки можно оценить скорость коррозии свинца, полагая толщину однослойной пленки, равной максимальному размеру кристалла сульфата $h = 85$ нм (по [5] размеры по кристаллографическим осям $a/b/c$ соответственно равны 69,3/84,5/53,8 нм). Воспользуемся уравнением закона Фарадея в виде:

$$h = i_A \cdot q_V \cdot \Delta t, \quad (11)$$

где q_V , $\text{см}^3/(\text{А} \cdot \text{с})$ – объемный электрохимический эквивалент пленки, который 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. Тогда оценка плотности тока для $\Delta t \approx 0,5$ часа дает значение скорости анодного растворения свинца $\approx 3,8 \cdot 10^{-7}$ А/см². Эта величина на несколько порядков меньше, чем принятая в опытах скорость выделения водорода в катодном импульсе, – $12 \cdot 10^{-3}$ А/см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена динамика изменения бестокового потенциала свинцового электрода в серной кислоте с концентрацией 2М после катодной обработки выделяющимся водородом.

При контакте с раствором серной кислоты практически мгновенно на поверхности образуется первичная пленка сульфата свинца. Далее при катодной поляризации и параллельном протекании интенсивной реакции выделения водорода на поверхности свинца непрерывно нарастает слой сульфата свинца, а катодная поляризация включает преимущественно падение напряжения в этом слое. Предложены два объяснения термодинамически невозможного сосуществования процессов выделения водорода

и коррозии свинца. Первый механизм – концентрирование силовых линий электрического поля (тока) вблизи точек выделения водорода и, как следствие, – электрическая неоднородность поверхности. Потенциал катодной защиты свинца достигается только в окрестности областей локализации тока, а на удалении от активных точек катодная защита отсутствует. Второе объяснение заключается в том, что измеряемый потенциал является сигналом от поверхности раздела пленка-раствор и включает падение напряжения в сульфатной пленке. В то же время на границе металл-пленка истинное значение потенциала не содержит омической компоненты и может быть положительнее равновесного потенциала реакции Pb^{2+}/Pb , то есть поверхность металла поляризована анодно при формальной катодной поляризации.

Потенциал неполяризованного свинцового электрода является компромиссным «стационарным» потенциалом корродирующей системы с двумя деполаризаторами – ионами водорода и атмосферным кислородом, растворенным в электролите. После отключения катодного тока пленка в результате коррозионного тока постепенно растет и в определенный момент времени, после полной изоляции поверхности металла, пассивирует его. В этот момент компромиссный потенциал скачкообразно смещается к уровню потенциала реакции деполаризации – водородного в деаэрированном растворе или кислородного в растворе, содержащем атмосферный кислород. Это указывает на то, что лимитирующим процессом коррозионной системы является анодное растворение свинца. В присутствии растворенного кислорода время до наступления скачка пассивации сокращается.

В экспериментах с электролитическими осадками свинца на платине было обнаружено, что поляризация при выделении водорода оказывается тем меньше, чем меньше толщина осадка. Так как платина является катализатором процессов окисления-восстановления водорода, обнаруженный эффект указывает на то, что электролитический осадок обладает некоторой пористостью и платина оказывается доступной для восстановления водорода через поровое пространство.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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/PbSO₄ Interface. *J Power Sources*. 2012, **210**, 218–223.
2. Ebnera E., Buro D., Börgera A., Warkc M., Atanassovad P., Valencianoe J. Carbon Blacks for the Extension of the Cycle Life in Flooded Lead Acid Batteries for Micro-hybrid Applications. *J Power Sources*. 2013, **239**, 483–489.

3. Jiayuan Xiang, Ping Ding, Hao Zhang, Xianzhang Wu, Jian Chen, Yusheng Yang. Beneficial Effects of Activated Carbon Additives on the Performance of Negative Lead-acid Battery Electrode for High-rate Partial-state-of-charge Operation. *J Power Sources*. 2013, **241**, 150–158.
4. Pavlov D., Nikolov P. Capacitive Carbon and Electrochemical Lead Electrode Systems at the Negative Plates of Lead-acid Batteries and Elementary Processes on Cycling. *J Power Sources*. 2013, **242**, 380–399.
5. Koshel' N.D., Gerasika N.S., Kostyrya M.V. The Effect of Hydrogen Treatment of Lead Surface on Its Electrochemical Behavior. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2014, **50**(2), 117–124.
6. 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.
7. 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.
8. *Справочник химика*. М: Химия. 1966. 1. 1070 с.
9. *Справочник химика*. М: Химия. 1966. 3. 1000 с.
10. Garche J., Mitchell P.J., Hampson N.A. Reactions at Lead Electrodes in 5 mol·dm⁻³ H₂SO₄ Near the

Equilibrium Potential. *J Appl Electrochem*. 1984, **14**, 97–106.

Поступила 29.12.14

Summary

Dynamics of changes of no-current potential of the lead electrode in 2M sulfuric acid solution after cathodic treatment with released hydrogen is studied. It is shown that in the process of cathodic polarization simultaneously with the release of hydrogen a lead sulfate film is formed due to corrosion on the metal surface. The main component of the measured potential is voltage drop in the sulfate film. Two explanations of thermodynamically impossible coexistence of the processes of hydrogen release and lead corrosion are offered. The first is electrical inhomogeneity of the surface caused by localization of the current in the individual active points (microareas) and the lack of a protective cathodic potential at a distance from them. The second is voltage drop in the sulfate film, which is a component of the measured potential of the film-electrolyte interface. Thus, on the metal-film boundary there may be anodic polarization of the metal surface within the formal cathodic polarization. The challenging processes of growth and recrystallization of the sulfate film with hopping passivation lead are in progress after switching off the current. The anodic reaction of lead dissolution is a limiting process of the corrosion system.

Keywords: lead, lead sulfate, sulfuric acid, hydrogen processing, potential, corrosion.