

Б. Н. КАБАНОВ, Д. И. ЛЕЙКИС и Е. И. КРЕПАКОВА

МЕХАНИЗМ КАТОДНОЙ ПАССИВАЦИИ ЭЛЕКТРОДА ИЗ ДВУОКИСИ СВИНЦА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 31 V 1954)

Большой класс окисных электродов, в отличие от электродов металлических, изучен в настоящее время еще мало, несмотря на то, что окисные электроды имеют немалое практическое значение и в теоретическом отношении дают возможность изучить новые классы электродных процессов (1). Совсем не был изучен механизм пассивации окисных электродов, например электрода из двуокиси свинца в растворе серной кислоты, избранного нами для исследования. При изучении пассивации свинца было показано (2), что пассивация обусловлена закрытием поверхности свинца слоем кристаллов сульфата свинца и увеличением плотности тока в порах этого слоя. Увеличение плотности тока приводит к сдвигу потенциала и ускорению пассивации оставшейся свободной поверхности свинца на дне пор. При катодной поляризации двуокиси свинца в серной кислоте образуется такой же продукт ($PbSO_4$), как и при анодной поляризации металлического свинца. Это дает основание предполагать аналогию в причине и механизме пассивации того и другого электрода. Количество электричества, необходимое для полной пассивации свинца, увеличивается с разбавлением кислоты, так как вследствие увеличения растворимости и коэффициента диффузии $PbSO_4$ с разбавлением увеличивается расстояние, на которое может продиффундировать $PbSO_4$ от поверхности свинца, где образуется пересыщенный раствор $PbSO_4$, до центров кристаллизации. В соответствии с этим с разбавлением кислоты увеличивается количество электричества, которое необходимо пропустить для пассивации намазного отрицательного аккумуляторного электрода*.

Если процесс пассивации электрода из PbO_2 происходит так же, как из Pb , то и для электрода из двуокиси свинца должна была бы наблюдаться такая же зависимость технологической емкости электрода от концентрации серной кислоты. Однако, как известно, для положительного электрода свинцового аккумулятора наблюдается обратная зависимость — технологическая емкость растет с концентрацией. Таким образом, очевидно, имеется различие в механизмах пассивации электродов из металлического свинца и двуокиси свинца. Было предположено, что закрытие поверхности слоем кристаллов сульфата свинца происходит на обоих электродах одинаково, в частности одинаково зависит от концентрации кислоты, а наблюдаемая обратная зависимость технологической емкости положительных электродов свинцового аккумулятора от концентрации кислоты связана с концентрационными изменениями в порах слоя кристаллов сульфата свинца или в порах положительной пластины аккумулятора. При разряде свинцового аккумулятора концентрационное изме-

* Будем называть это количество электричества «технологической емкостью» электрода.

нение у положительного электрода примерно в 2 раза больше, чем у отрицательного, а зависит потенциал φ положительного электрода от концентрации неизмеримо больше, чем потенциал отрицательного. Действительно, при концентрациях серной кислоты, обычных в аккумуляторах, она диссоциирует практически только на ионы H^+ и HSO_4^- , поэтому для положительного электрода

$$\varphi_+ = \varphi'_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^3 a_{HSO_4^-}}{a_{H_2O}^2} \cong \varphi'_0 + \frac{2RT}{F} \ln C_{H_2SO_4},$$

а для отрицательного

$$\varphi_- = \varphi''_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{HSO_4^-}}{a_{H^+}} \cong \varphi''_0,$$

где a — активность, C — стехиометрическая концентрация.

Наши предположения подтверждаются измерениями, проведенными непосредственно на аккумуляторных пластинах. Намазные положительные пластины разряжались в избытке электролита в 2 н и 10 н серной кислоте малым током (0,04 а/дм²), чтобы избежать концентрационной поляризации, связанной с понижением концентрации кислоты в порах активной массы. В таких условиях технологическая емкость в 2 н кислоте оказалась на 15% выше, чем в 10 н кислоте. Таким образом, технологическая емкость положительных пластин, так же как отрицательных, при принятии мер для уменьшения концентрационной поляризации растет с уменьшением концентрации кислоты.

Для прямой проверки нашего представления нужно было провести процесс пассивации (разряда) электродов из двуокиси свинца в таких условиях, в которых концентрационные явления, возникающие в порах аккумуляторных пластин, устранялись полностью.

С этой целью мы проводили измерения на гладких электродах с большой кривизной поверхности, электрод имел форму проволоки диаметром 0,02 см. Для получения таких электродов мы осаждали PbO_2 на золотой проволоке по методу, разработанному Н. А. Федотовым (3). При этом получались осадки PbO_2 , достаточно хорошо связанные с золотом.

Процесс пассивации PbO_2 в серной кислоте изучался методом снятия кривых заряжения при одновременном измерении величины истинной поверхности электрода, свободной от изолирующего слоя $PbSO_4$, путем определения емкости двойного слоя электрода переменным током. Таким способом можно определить, при какой степени закрытия поверхности происходит резкое изменение потенциала, свидетельствующее о пассивации электрода. Емкость двойного слоя электрода определялась при помощи импедансной компенсационной схемы.

Мы провели измерения в интервале частот от 500 до 100 тыс. пер/сек. Эти измерения показали, что переменным током при частоте 30 тыс. пер/сек можно надежно измерить величину истинной поверхности электродов из PbO_2 , так как измеряемое значение емкости остается постоянным при увеличении частоты от 30 тыс. до 100 тыс. пер/сек.

Характерные результаты измерений при разряде гладкого электрода из двуокиси свинца в 8 н H_2SO_4 представлены на рис. 1. На оси абсцисс отложено количество электричества, прошедшее через электрод при постоянной плотности катодного тока, на оси ординат — потенциал в вольтах (А), емкость в микрофарадах на см² (Б) и сопротивление в омах · см²

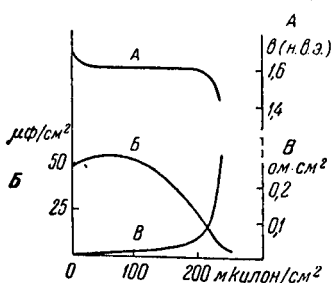


Рис. 1

(В). Результаты аналогичных измерений для электрода из металлического свинца приведены на рис. 2. Из рис. 1 видно, что пассивация электрода, выражающаяся загибом кривой А, сопровождается падением емкости двойного слоя* и возрастанием сопротивления. На основании этих данных можно заключить, что пассивация электрода из PbO_2 , так же как электрода из Pb, наступает при приблизительно 90% или несколько большем закрытии его поверхности изолирующим слоем $PbSO_4$, так как величина емкости падает от 50 до 5 $\mu\text{ф}/\text{см}^2$. Одновременно в порах слоя $PbSO_4$ возникает концентрированная поляризация, что видно по возрастанию сопротивления (кривая В).

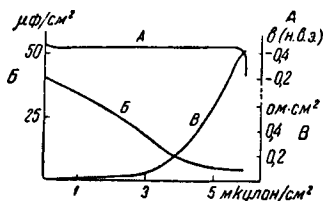


Рис. 2

Мы провели такие измерения в 8 и 2 н кислоте. На рис. 3 сопоставлены кривые разряда и, соответственно, кривые изменения емкости в процессе разряда в 8 н (кривые А, Б) и 2 н (кривые А₁, Б₁) кислоте.

Электроды в обоих случаях подготовлены одинаково, плотность тока одна и та же. Режим разряда в 8 н кислоте 40-минутный. Из рисунка видно, что в 2 н серной кислоте пассивация, так же как в 8 н, наступает

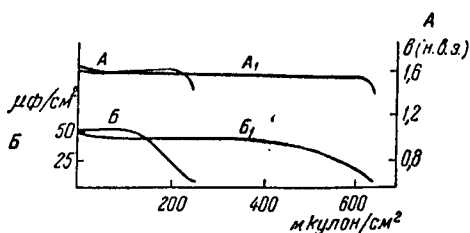


Рис. 3

в связи с закрытием значительной части поверхности изолирующим слоем. Однако до момента пассивации в 2 н серной кислоте расходуется значительно больше электричества, чем в 8 н. При пропускании одного и того же количества электричества, т. е. при образовании одного и того же количества сульфата свинца, в случае 8 н серной кислоты остается свободной значительно меньшая часть поверхности, чем в случае 2 н кислоты. К тому моменту, когда в 8 н серной кислоте наступает полная пассивация, в 2 н кислоте изолирующим слоем покрывается лишь незначительная часть поверхности электрода. Из этих данных следует, что образующийся сульфат свинца в 8 н серной кислоте кристаллизуется на электроде более плотным слоем, чем в 2 н, поэтому закрытие значительной части поверхности в 8 н кислоте наступает раньше, чем в 2 н.

Такая зависимость количества электричества, необходимого для пассивации, от концентрации кислоты сохраняется и на повторном разряде электрода из PbO_2 , после анодного заряда: через пассивированный электрод при постоянной плотности анодного тока пропускалось в $1\frac{1}{2}$ раза большее количество электричества, чем потребовалось для пассивации, и затем проводился повторный разряд. Таким образом, в отличие от первого разряда, разряду подвергался электрод из двуокиси свинца, образовавшейся в серной кислоте (8 или 2 н) при значительном перезаряде. На рис. 4 приведены кривые, снятые при повторном разряде: А и Б в 8 н серной кислоте, А₁ и Б₁ — в 2 н серной кислоте. Как видно из рисунка, повторно заряженный электрод как в 8 н, так и в 2 н серной кислоте имеет очень большую емкость двойного слоя, которая в начале разряда быстро падает. Вероятно, это связано с тем, что при анодном образовании PbO_2 в растворе серной кислоты на поверхности образуются высокодисперсные кристаллы PbO_2 , которые в первую очередь превращаются в $PbSO_4$, что резко уменьшает поверхность. Из приведенных данных видно, что на повторном разряде, так же как и на первом, в 8 н серной ки-

* В начале разряда наблюдается некоторое увеличение емкости, связанное с тем, что первоначально гладкая поверхность растравливается.

слое при равных количествах пропущенного электричества образуется более плотный слой сульфата свинца, чем в 2 н.

Таким образом, на электроде из PbO_2 , так же как на металлическом свинцовом электроде, толщина пассивирующего слоя уменьшается при увеличении концентрации кислоты. Понижение технологической емкости положительного электрода аккумулятора с уменьшением концентрации кислоты, происходящее при значительных плотностях тока, связано с

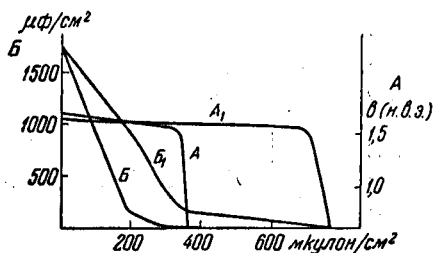


Рис. 4

тем, что в разбавленной кислоте пассивация такого электрода происходит не при большом (на 90%) закрытии поверхности двуокиси свинца слоем сульфата свинца, как в случае гладкого электрода, а значительно раньше, вследствие поляризации, возникающей в связи с резким понижением концентрации серной кислоты в порах активной массы и в порах слоя кристаллов сульфата свинца, лишь частично закрывающего по-

верхность. Естественно, что это явление более выражено на положительном электроде свинцового аккумулятора, около которого происходит более резкое понижение концентрации серной кислоты, чем у отрицательного, и потенциал которого, как показано выше, несравненно чувствительнее к изменению концентрации кислоты, чем потенциал отрицательного электрода.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
31 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Д. Луковцев, С. А. Темерин, Тр. совещ. по электрохим., 1953, стр. 494. ² Б. Н. Кабанов, ДАН, 31, № 6, 582 (1941). ³ Н. А. Федотов, Физ.-хим. инст. им. Л. Я. Карпова, Диссертация, 1940.