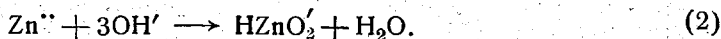


ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА ЦИНКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ЭЛЕМЕНТА СО ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

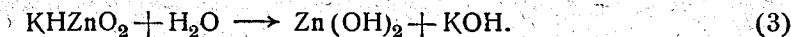
З. А. Иофа, С. Я. Мирлина и Н. Б. Моисеева

Кафедра электрохимии Московского Государственного университета им. М. В. Ломоносова и Научно-исследовательский элементарно-электроугольный институт

В гальванических элементах с щелочным электролитом и отрицательным электродом из металлического цинка обычно используется лишь емкость первичного периода его работы, отвечающая процессу ионизации цинка и образованию раствора цинката, согласно уравнениям:



Однако при определенных условиях, когда емкость положительных электродов достаточно велика, что может быть осуществлено при использовании медно-окисных и еще проще — угольных электродов воздушной деполяризации, элемент может работать и после насыщения электролита цинкатом за счет „вторичного“ периода его работы. В этом случае одновременно с образованием ионов цинка при работе элемента происходит выпадение его в осадок в виде окиси и гидроокиси и, вследствие этого, частичная регенерация раствора щелочи, согласно уравнению



При протекании вторичного периода наряду с первичным, элемент может отдать емкость в два-три раза большую, чем при использовании одного лишь первичного периода.

Возможность столь значительного увеличения емкости при том же его габарите и при расходе того же количества щелочи, естественно, имеет большое практическое значение и связана с вопросами, интересными для теории.

Исходя из этого, выявляется необходимость изучить условия, при которых может протекать указанный выше „вторичный“ процесс, и выявить те причины, которые приводят к его прекращению.

Легко обнаружить, что прекращение работы элемента в начале „вторичного“ периода происходит вследствие пассивирования цинковых электродов. Они покрываются вначале очень тонкой синевато-серого цвета пленкой, а затем белой или серой коркой из окиси или гидроокиси цинка. Ответственной за пассивирование электродов является, повидимому, во всех случаях первичная тонкая пленка, сопротивление которой очень велико, что следует уже из того, что сила тока, посылаемая элементом, падает почти до нуля.

Пассивное состояние цинковых электродов в щелочных растворах служило предметом изучения многих исследователей; среди них следует отметить

работу Титова и Палеолог [1], Титова и Болданова [2], Фишера и Будилова [3], Губера [4] и др. Однако все эти исследования проводились в условиях, существенно отличающихся от тех, при которых работают элементы при нормальной нагрузке. В этих опытах авторы не стремились достичь насыщения электролита цинкатом и для того, чтобы перевести анод в пассивное состояние, они увеличивали плотность тока до тех пор, пока анод не перейдет в это состояние, причем изменение поляризации в большинстве случаев производилось сравнительно быстро. Гальванические же элементы работают обычно при небольшой плотности тока ($0.002-0.006 \text{ А/см}^2$), которая все время остается постоянной. В этих условиях, до момента установления определенной степени пересыщения электролита цинкатом, цинковый электрод не пассивируется. Здесь, следовательно, существенное значение представляет физико-химическое состояние пересыщенного цинкатом раствора щелочи и процессы, в нем происходящие, помимо электродных. Таким образом, пассивирование цинковых электродов в элементе представляет собой суммарный процесс, находящейся на грани явлений, совершающихся в электролите без тока, и явлений, происходящих на электроде при его анодной прогрессирующей поляризации. Следовательно, чтобы понять причины и механизм пассивирования цинковых электродов в элементе, необходимо рассмотреть обе эти группы явлений.

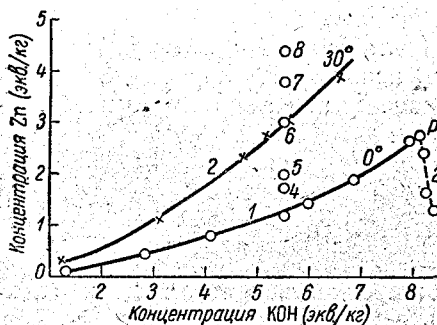


Рис. 1. Кривые растворимости гидроокиси и окиси цинка в растворах едкого кали.

при трех различных температурах: 0, 15 и 30°. Оно производилось в термостате взбалтыванием в ампулах окиси цинка в растворах чистого едкого кали различной концентрации или взбалтыванием пересыщенных растворов цинката.

Это исследование показало, что истинное равновесие не достигается даже после трехмесячного взбалтывания ни в случае смеси с окисью цинка ни в случае высаживания осадка из пересыщенных растворов.

Опыты показали, что с увеличением концентрации едкого кали содержание цинка в растворе, которое достигается после длительного взбалтывания, сильно возрастает. Это отчетливо видно из данных опытов, показанных на рис. 1 (кривая 1) в виде зависимости концентрации цинка от концентрации КОН (в экв./кг). При повышении температуры растворимость цинката немного возрастает. При 30° кривая ограничивается конечной точкой растворимости как окиси цинка, так и едкого кали, т. е. цинката в виде твердой фазы не образуется.

Однако при 0° через некоторое время в ампуле, помимо нерастворившейся окиси цинка, появляются еще две различные твердые фазы, находящиеся в равновесии с раствором, который теперь содержит значительно меньше цинката (1.65—1.27 вместо 2.81 экв./кг) в конечной точке. Одной из твердых фаз является кристаллический гидрат едкого кали ($\text{KOH} \cdot \text{ZnH}_2\text{O}$), покрывающий нерастворившуюся окись цинка сплошной коркой. Другая твердая фаза состоит из кристаллической соли цинката (KHZnO_2). При медленном и осторожном разогревании кристаллы цинката растворяются и кон-

центрация свободной щелочи повышается, однако очень немного, так как составы соли и раствора весьма близки. *

Точка *P* на кривой 1 (рис. 1) соответствует переходу равновесной твердой фазы под раствором из окиси цинка в цинкат: она находится при 8.1 свободной щелочи и 2.81 цинка при 0° (в экв./кг). Кривая 2 отвечает равновесию цинката калия в координатах $[Zn] - [KOH]$ при 0°.

Из этих данных можно сделать вывод, что если, например, вследствие испарения концентрация щелочи в электролите элемента окажется в пределах только что указанной, то при охлаждении элемента может выпасть цинкат, причем его может появиться такое большое количество по объему, что почти весь электролит будет представлять собою кристаллическую массу цинката.

На том же рис. 1 нанесены опытные данные растворимости свежесозданной кристаллической гидроокиси цинка при 30°. Кривая растворимости кристаллической гидроокиси цинка, как показывает рис. 1 (кривая 2), располагается значительно выше, чем равновесная кривая в этой системе координат. При длительном взбалтывании такого раствора происходит его „старение“, состоящее в том, что твердая фаза переходит в менее активную и более бедную водой форму и одновременно с этим падает концентрация цинка в растворе. В связи с этим при длительном взбалтывании опытные точки кривой 2 постепенно спускаются до кривой 1, отвечающей в некотором интервале концентраций равновесию окиси цинка в твердой фазе с раствором КОН. Процесс „старения“, особенно при низкой температуре, протекает очень медленно, с этим связан указанный выше длительный срок, требуемый для установления равновесия.

При растворении окиси цинка в растворах щелочи она частично гидрируется и приобретает способность растворяться больше, чем требует равновесие. Затем система медленно „стареет“, и концентрация раствора приближается к равновесной.

В элементе, однако, к моменту начала вторичного периода растворы получаются значительно более пересыщенными, чем даже в случае растворения в таком же растворе щелочи свежесозданной активной гидроокиси. Так, например, в растворе КОН 5.5 экв./кг свежесозданная ромбическая гидроокись цинка при 0° дает раствор 1.75, при 20° 2.0 и при 30° 3.0 экв./кг (см. точки 4, 5 и 6 на рис. 1), в то время как в элементе к концу первичного периода его работы в том же растворе щелочи концентрация цинка при 30° достигает значения 3.8, а при 0° 4.4 экв./кг (см. точки 7 и 8 на рис. 1). Равновесное же состояние в этом растворе щелочи отвечает концентрации цинка, равной 1.20 экв./кг.

Эти пересыщенные растворы цинката, получаемые в элементе, отвечают системе с весьма активными и малоустойчивыми формами гидроокиси цинка. Тот факт, что такие растворы способны „стареть“, вообще говоря, свидетельствует о том, что они представляют собою не молекулярно-гомогенные растворы, а системы коллоидного характера, в которых дисперсная фаза представляет собою центры „старения“. Возможность образования такого раствора связана с тем, что в элементе эти растворы получаются не путем растворения твердой фазы, а путем перехода в раствор цинкового электрода. Максимальная концентрация цинката в этом случае определяется скоростью растворения цинка и скоростью „старения“ получаемого раствора. Так как скорость „старения“ сильно уменьшается с понижением температуры, то при постоянной

* Ферстер и Гунтер [6] указывают, что из охлажденного 20%-го раствора NaOH, пересыщенного цинком, выпадает кристаллический цинкат натрия в виде длинных белых иголок. Проведенные нами опыты позволяют утверждать, что полученный этими авторами осадок представлял собой γ -форму кристаллической гидроокиси цинка, но не цинкат натрия, который может существовать только под щелочами гораздо более высокой концентрации.

Colloidal
Amorphous
Zinc f
KOH
NaOH

плотности и концентрации тока максимальная концентрация цинката в электролите элемента с понижением температуры значительно повышается, в то время как растворимость гидроокиси, наоборот, понижается.

„Старение“ электролита и связанное с ним уменьшение концентрации цинка продолжается все время протекания вторичного периода и при комнатной температуре приводит к значительному снижению концентрации по сравнению с максимальной.

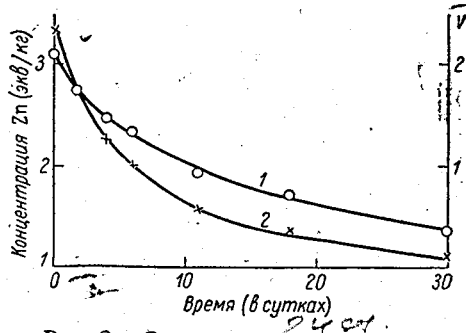


Рис. 2. „Старение“ электролита.

1 — изменение концентрации цинката в электролите со временем; 2 — скорость изменения концентрации цинката со временем.

На рис. 2 показано изменение концентрации цинка в электролите со временем при 20° (кривая 1) и скорость „старения“ ψ (кривая 2) за сутки (в экв./кг раствора).

Структура осадков гидроокиси цинка. Для решения поставленной здесь задачи следует ознакомиться со структурой и свойствами различных форм существующих гидратов окиси цинка, описанных в литературе достаточно подробно. Фрике со своими сотрудниками [7], Лященко и

Колпанский [8], а также Фейткнехт [9] и др. [10] микроскопическим и рентгенографическим методами установили существование и способы получения пяти кристаллических гидратов цинка, аморфной гидроокиси и кристаллической окиси цинка. В порядке увеличивающейся стабильности кристаллические гидроокиси обозначаются соответственно α -, β -, γ -, δ -, ϵ -формой.

Наиболее растворимая, активная и наименее устойчивая аморфная гидроокись содержит наибольшее количество гидратной воды. При избытке щелочи она переходит в α , β и другие формы кристаллической гидроокиси.

Из кристаллических модификаций α - и β - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ наиболее растворимы и наименее устойчивы. В растворе щелочи от 0.1 до 0.5 н. переходят в более устойчивую γ -форму.

α - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ под водой, как и аморфная гидроокись, может частично переходить непосредственно в окись цинка.

γ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ существует в виде длинных иголок или призм, иногда значительной величины; они появляются при быстром разбавлении сильно пересыщенных растворов цинката. Эта форма гидроокиси образуется в электролите элемента во время вторичного периода его работы, если электролит (KOH) не выше 25%-й концентрации и температура ниже 0°C , в виде рыхлого легкого белого осадка из длинных иголок (рис. 3).

ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — наиболее стабильная форма кристаллической гидроокиси — представляет собой в большинстве случаев плотные кристаллы ромбической формы. Она может существовать также в виде двойных пирамид или коротких призм, легко распознаваемых по отчетливой рентгенограмме. В определенных условиях легко образуется в элементе (рис. 4).

Различие свободной энергии системы $\text{Zn}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnO} - \text{H}_2\text{O}$ при обычной температуре незначительно, поэтому окись цинка и ромбическая гидроокись являются наиболее устойчивыми формами гидроокиси. На основании термодинамических данных Гуттиг и Мельднер [11] вычислением нашли

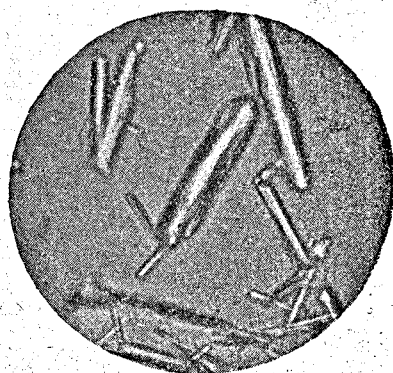


Рис. 3. Игольчатая модификация гидроокиси цинка γ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

положение четверной точки системы $\text{Zn}(\text{OH})_2 - \text{ZnO} - \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} - \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$ при 39° . Ниже этой температуры окись цинка дает с водой гидрат, а выше $39 \pm 10^\circ$ кристаллический гидрат распадается на окись цинка и воду. Из данных приведенного нами исследования равновесия системы ZnO , KOH , H_2O можно предположить, что участие щелочи будет сдвигать область существования окиси в направлении более низких температур.

Появление той или другой модификации не всегда соответствует степени их устойчивости; оно зависит, главным образом, от концентрации щелочи, степени пересыщения раствора цинкатом и от скорости гидролиза, перемешивания и проч. При низких температурах ($t < 0^\circ$) картина может существенно измениться. В концентрированных растворах щелочи вместо окиси цинка стабильной оказывается ромбическая гидроокись, в которую и переходят все другие модификации окиси цинка. В растворах щелочи средней концентрации при комнатной температуре стабильной является наиболее устойчивая ромбическая гидроокись, однако при понижении температуры может находиться под раствором и менее устойчивая, например, призматическая или игольчатая $\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$. Существование той или другой формы гидроокиси цинка осложняется еще процессом „старения“, который в некоторых условиях протекает чрезвычайно быстро. В зависимости от условий получения гидроокиси цинка могут выделяться осадки от аморфной до кристаллической, стабильной в данных условиях (концентрации щелочи и температуры). Процесс „старения“ гидроокиси, выражающийся в уменьшении количества гидратационной воды и в уменьшении растворимости окисла, происходит самопроизвольно. Фрике и Арндт [12] подробно исследовали процесс „старения“ — переход аморфной гидроокиси в кристаллическую, — определяя получаемые промежуточные модификации оптическим и рентгенографическим методами.



Рис. 4. Ромбическая модификация гидроокиси цинка $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$.

В элементах начало выделения гидроокиси приурочивается к наиболее пересыщенному цинкатом состоянию электролита, что способствует, особенно при низких температурах, когда процесс „старения“ сильно заторможен, выделению наиболее гидратированной аморфной гидроокиси, которая все же, более или менее быстро, переходит в кристаллическую, вначале в наиболее активную гидроокись. Однако можно все же сказать, что при комнатной температуре под концентрированными растворами щелочи (если исключить область высококонцентрированных растворов щелочи, под которыми может существовать кристаллический цинкат) всегда находится окись цинка. Под растворами средней концентрации щелочи и разбавленными находится гидроокись цинка, модификация которой, как указано, зависит от других факторов.

Анодное пассивирование цинка в щелочных растворах. Цинковый анод в растворах едкого натра или кали растворяется количественно по току с образованием цинката. При повышении плотности тока, с достижением некоторого критического ее значения, зависящего от концентрации щелочи и температуры, на металле образуется пленка и потенциал резко повышается до значения, отвечающего выделению кислорода. При указанной критической плотности тока электрод покрывается сначала белой, достаточно рыхлой, сравнительно толстой и неустойчивой пленкой, которая сбрасывается с электрода при повышении потенциала в начале выделения кислорода, причем в этот момент мгновенно на электроде появляется другая тонкая, однако прочная пленка, окрашенная часто в желтоватый, коричневый и черный цвета.

Состав и структура этой пассивирующей пленки были предметом изучения ряда исследователей.

Фишер и Будиллов [8], проводя анализ, нашли содержание в ней 74% цинка, т. е. состав между ZnO (84,34%) и ZnO_2 (67,1%).

Осколок пленки с крепким раствором КЖ дает заметное голубое окрашивание, указывающее на присутствие в пленке ZnO_2 .

Малое содержание цинка (74 вместо 80,34%) Губер объясняет содержанием в пленке наряду с ZnO_2 еще аморфной гидроокиси цинка. Однако обнару-

жить последнюю рентгенографическим путем ни ему ни Фишеру и Будиллову не удалось.

В связи с этим Губер предположил, что ZnO_2 не является прочной частью пленки, так как неоднократно снятые рентгенограммы анодной пленки не обнаружили линий ZnO_2 ; вся она, согласно рентгенограмме, состоит из окиси цинка.

Томсон [13] считает, что увеличение содержания кислорода и окраска пленки связаны с адсорбированием кислородом. Однако изолированная от электрода пленка прозрачна и не окрашена.

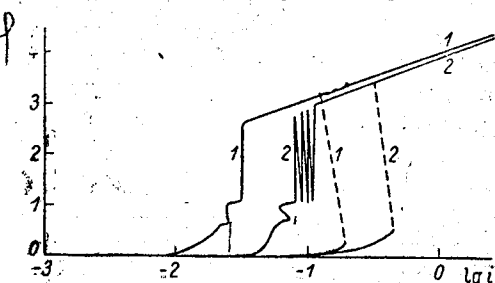


Рис. 5. Кривые пассивирования и депассивирования цинкового анода в растворе КОН (6.2 экв./кг).

1 — при температуре 0°, 2 — при 25°.

Исходя из многочисленных микроскопических исследований, Губер пришел к выводу, что пассивирующая пленка построена из параллельно уложенных палочек окиси цинка с очень небольшой пористостью (0,8%). Окраска пленки зависит от ориентации этих палочек.

Надо сказать, что вопрос о структуре и составе пассивирующей пленки до сих пор не получил окончательного разрешения.

С другой стороны, для решения вопроса о причинах пассивирования цинковых электродов в элементе следует изучить процесс пассивирования и депассивирования цинкового анода в щелочных растворах.

Мы приведем здесь некоторые результаты опытов исследования процесса пассивирования цинковых электродов. Они производились в стеклянном приборе емкостью 100—150 мл с цинковым анодом (Ц-О) и цинковым катодом для поляризации. Измерение потенциала анода при различных значениях плотности тока производилось компенсационным методом по цинковому электроду в том же растворе щелочи (с добавлением до 0,1 — н. цинката). На рис. 5 и 6 показаны соответственно типичные поляризационные кривые, снятые в чистом растворе КОН (6,2 экв./кг) и в растворе 3,5 экв./кг КОН с добавлением 1,5 экв./кг цинката.

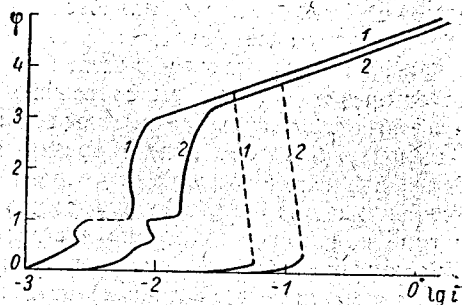


Рис. 6. Кривые пассивирования и депассивирования цинкового анода в растворе КОН (3,5 экв./кг), содержащем 1,5 экв./кг цинката.

1 — при температуре 0°, 2 — 15°.

Из этих кривых можно видеть, что критическая плотность тока, при которой начинается резкое возрастание потенциала и электрод переходит в пассивное состояние, уменьшается с уменьшением концентрации щелочи и с увеличением концентрации цинката в электролите. Уменьшение температуры влияет в том же направлении, причем значительно сильнее в присутствии цинката.

Так, например:

критическая плотность тока
при

	15°	0°
в 20% ₀ -м КОН	$2.00 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$
в 20% ₀ -м КОН + 1.5 экв./кг цинката	$1.25 \cdot 10^{-1}$	$5.7 \cdot 10^{-2}$
в 35% ₀ -м КОН + 1.5 экв./кг цинката	$4.00 \cdot 10^{-1}$	$1.78 \cdot 10^{-1}$
в 35% ₀ -м КОН + 3.59 экв./кг цинката	$6.5 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$

Потенциал пассивного анода при выделении кислорода связан с плотностью тока полулогарифмической зависимостью, причем в присутствии цинката прямая в этих координатах лежит при несколько более положительных потенциалах, наклон же ее $\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i}$ во всех случаях примерно одинаков и близок к 0.8 V.

При обратном направлении поляризации прямая эта заходит в область более низких значений плотности тока тем дальше, чем выше концентрация цинката и ниже температура. Затем потенциал начинает снижаться, выпадая из прямой. При потенциале между 2.8 и 1.5 V наблюдаются периодические явления, отчетливо выраженные и долго не затухающие в крепких чистых растворах щелочи или с небольшим содержанием цинката (рис. 5).

Представляет интерес отметить еще, что исчезновение пассивирующей пленки происходит не сразу, а с задержками, достаточно хорошо выраженными при потенциалах 1.5 и 0.5 V в чистых растворах и при 1.0 и 0.5 V в цинкатных растворах. Задержки эти проявляются в том, что при понижении плотности тока потенциал остается постоянным в некотором интервале плотности тока. При снижении потенциала (при малом сопротивлении в цепи поляризации) происходит не уменьшение, а более или менее резкое возрастание плотности проходящего тока.

Существование указанных задержек свидетельствует об образовании на поверхности электрода фазовых образований, обладающих различной энергией разрушения (растворения) и различным омическим сопротивлением току.

Рассматривая результаты этих опытов, можно сделать вывод о том, что прочная пассивирующая пленка появляется на электроде в результате того, что при критической плотности тока устанавливается скорость образования гидроокиси или окиси цинка большая, чем скорость их растворения. Последняя же скорость, очевидно, зависит от концентрации раствора щелочи, концентрации в нем цинката и от скорости диффузии ионов щелочи к электроду и ионов цинката от электрода.

Доказательством этого заключения служат специально поставленные опыты с сильным перемешиванием раствора мешалкой или при пропускании электролита с большой скоростью в узком зазоре вблизи электрода.

В этом случае продукты реакции, очевидно, не могли накапливаться в растворе вблизи электрода и осаждаться на его поверхности. С увеличением скорости перемешивания критическая плотность тока, при которой электрод внезапно переходит в пассивное состояние, сдвигается в сторону больших значений. Одновременно потенциал этой точки становится значительно более положительным, т. е. правая часть кривой активного состояния электрода поднимается выше, чем она лежит в опытах без перемешивания. Однако перенапряжение при выделении кислорода остается, примерно, при том же значении, что и в спокойном электролите.

Таким образом удаление продуктов реакции с поверхности электрода не изменяет ни характера, ни внешнего вида пассивирующей пленки.

Следовательно, последняя не является результатом осаждения из раствора продуктов реакции, а образуется в результате указанного выше электрохимического процесса растворения цинка в очень тонком слое при непосредственном заполнении поверхности электрода окислами, скорость образования которых зависит, в первую очередь, от плотности тока. Заполнение поверхности происходит постепенно до какого-то определенного критического значения, после достижения которого потенциал резко возрастает и начи-

нается выделение кислорода. После этого на последний процесс и тратится преимущественно весь проходящий ток.

Не лишено интереса обратить внимание на тот факт, что при очень больших плотностях тока ($\sim 0.1 \text{ А/см}^2$) потенциал снова резко возрастает. Одновременное снижение при этом плотности тока указывает на образование пленки, обладающей значительно большим сопротивлением проходящему току, следовательно — иной структуры или с иными свойствами.

Из описанных выше опытов анодного пассивирования цинковых электродов можно было бы сделать заключение, что активное состояние цинкового электрода в элементе должно сохраняться, если плотность тока не превышает критической величины, например, указанной выше. Однако опыты исследования работы элементов показали, что это не так, например в растворах КОН 15—22% и при температуре выше, примерно, 10° пассивирование наступает при плотности тока на целый порядок меньше критической. С другой стороны, в таком же растворе, однако при температуре ниже нуля, цинковый электрод в элементе может нормально растворяться при плотностях тока, близких к критической.

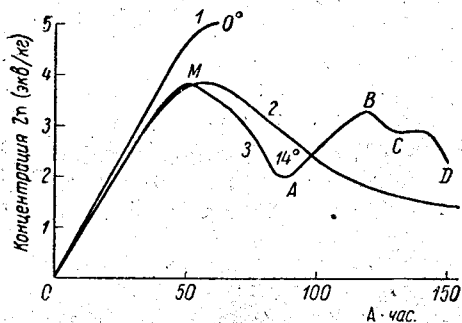


Рис. 7. Изменение концентрации цинката в электролите за первичный и вторичный периоды.

Таким образом, при рассмотрении этого явления в элементах нельзя ограничиваться лишь только результатами поляризационных измерений. Помимо указанных выше факторов, играющих роль при пассивировании цинкового анода возрастающей плотностью тока, в элементах, как будет далее показано, первенствующее значение имеют процессы, происходящие в электролите, а также состав и структура пленки, образующейся на электроде.

Связь структуры и состава осадка, отлагающегося на электроде, с работой элемента во время вторичного периода его работы. Связь между анодным поведением цинкового электрода и структурой осадка из окислов цинка, отлагающихся на этом электроде из раствора, напрашивается, исходя из того поразительного факта, что в концентрированных растворах КОН (35—40%) элемент может работать за время вторичного периода при комнатной температуре и неизменно прекращает работу к началу этого периода при температурах ниже нуля. В более разбавленных растворах КОН (15—22%), наоборот, — при комнатной температуре цинковый электрод неизменно пассивируется в начале вторичного периода и бесперебойно работает при температурах ниже нуля. Добавками в электролит или сплавлением цинка с другими металлами не удалось изменить указанные выше факты в благоприятную для нас сторону. Предложение Грэма [14] — сплавлять цинк с алюминием для получения непассивирующегося цинкового анода в цинкатоных и цианистых гальванотехнических ваннах, в применении к элементам не дало положительных результатов, если алюминия вводить менее 3%. При содержании его выше указанной величины начинается усиленная коррозия и разрушение цинкового электрода в щелочных растворах со временем.

Для уменьшения коррозии цинка целесообразно сплавлять его с 0.5—2% ртути. Электрод, содержащий ртуть, дает, кроме того, более устойчивый потенциал и значительно меньше покрывается корками, которые, впрочем, в некоторых случаях мало влияют на процесс анодного перехода электрода в ионное состояние. Однако эти корки, появляющиеся на электродах из чистого цинка, изменяют картину процесса как на электроде, так и в электролите.

На рис. 7 приведены кривые, показывающие изменение концентрации цинката во время работы элемента с электролитом из 40%-го КОН. Кривая 1 показывает накопление цинката за первичный период при $t=0^\circ$. Окончание прямой определяется пассивированием электрода в начале вторичного периода. Остальные две кривые относятся к комнатной температуре: 2 — для элемента с цинковым электродом, содержащим 0.5% ртути; 3 — для электрода из чистого цинка.

На первый взгляд малопонятным и удивительным представляется факт падения (участки *MA* и *BCD*) и роста (участки *OM* и *AB*) концентрации цинката со временем при одинаковом составе электролита.

Было замечено, что начало уменьшения концентрации цинка в электролите совпадает с началом интенсивного роста корок на цинковых электродах. Они начинают образовываться всякий раз, когда концентрация цинка в электролите достигает 50—65% от эквивалентов свободной щелочи. При дальнейшей работе элемента корки эти утолщаются и отслаиваются и, достигнув толщины 2—3 мм, начинают отваливаться и освобождать поверхность электрода. После того как это произойдет, концентрация цинката в электролите начинает нарастать (ветвь *AB*), аналогично тому, как это происходило в первичный период работы элемента (ветвь *OM*).

В других случаях эти корки за весь вторичный процесс либо совсем не образуются, либо легко отслаиваются. Кривая в этом случае (кривая 2, рис. 7) характеризует уменьшение концентрации цинката, происходящее вследствие большей скорости „старения“ по сравнению со скоростью растворения цинкового электрода.

Для выяснения причины указанной аномалии мы поставили опыт с учетом скорости „старения“ электролита. Элемент с электролитом из 6.2 экв./кг и цинковыми электродами, содержащими 0.5% ртути, работал при $i=0.006$ А/см² при комнатной температуре до появления тонкой пленки на цинковых электродах. Концентрация цинка к этому времени достигла 3.25 экв./кг. После этого часть электролита была отлита в другую банку, в которой он свободно (без электродов) мог „стареть“. На рис. 8 кривая 1 показывает изменение концентрации цинка со временем в работающем элементе, а кривая 2 — в банке с электролитом без электродов.

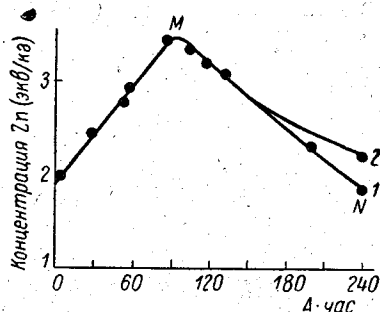


Рис. 8. Изменение концентрации цинката со временем в работающем элементе (кривая 1) и при „старении“ электролита без электродов (кривая 2).

Из кривых видно, что, несмотря на непрерывное растворение цинка в работающем элементе, концентрация его уменьшается со скоростью даже несколько большей, чем в свободно „стареющем“ электролите. Отсюда можно сделать вывод, что посылаемые током ионы цинка не проходят в электролит, а, образуя гидроокись, остаются между электродом и первоначально образовавшейся коркой, наращивая последнюю с внутренней стороны.

До наступления момента полного отслаивания корок элемент был разобран, корки тщательно отделены, просушены, взвешены, и средняя проба анализирована на содержание цинка. Общий вес корок за 54 А · час. был равен 119 г; цинка содержалось 75.4 г. Теоретически по току должно было раствориться 66 г цинка. Учитывая 6% коррозии (растворенное сверх рассчитанного по току), найденной определением убыли веса электродов за время опыта, получим 70 г вместо 75.4 г. Эти данные подтверждают вывод о том, что растворяющийся током цинк полностью идет на образование корок. Они растут преимущественно с внутренней стороны и только небольшая часть (около 7%) наращивается с наружной стороны

за счет отложения из раствора. Последнее обстоятельство приводит к несколько более крутому падению кривой 1 по сравнению с кривой 2 (рис. 8).

Из этих опытов можно сделать вывод, что отложение осадка и образование корки на электроде, если она пориста, не является причиной его пассивирования, наоборот, тонкая, часто не обнаруживаемая глазом, плотная, крепко пристающая к электроду пленка в отдельных случаях может привести к пассивированию электрода.

С целью выяснения связи между способностью осадка давать прочную пассивирующую пленку и ее структурой и составом мы провели исследование осадков, появившихся при анодном растворении активного цинкового электрода, а также после его пассивирования. Структура осадков исследовалась микроскопическим и рентгенографическим методами. Рентгенограммы получались по дебаевскому методу Ю. П. Симановым в Рентгеновской лаборатории Московского Государственного университета. Исследуемое вещество в виде взвеси помещалось в тонкостенные капилляры из специального стекла. Вычисленные из опытных данных межплоскостные расстояния сравнивались со значениями, имеющимися в литературе.

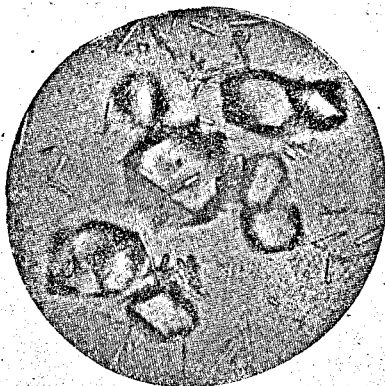


Рис. 9. Пассивирующий слой ϵ -Zn(OH)₂ на цинковом электроде.

Установлено, что в 15—20%-м растворе КОН при 0° и более низкой температуре осадок на электроде и в электролите состоит из игольчатой и призматической гидроокиси цинка γ -Zn(OH)₂ (рис. 3). Эта модификация гидроокиси устойчива только при низких температурах, представляет собой рыхлый, не пристающий к электроду осадок, легко спадающий на дно сосуда. Поэтому в таких условиях электрод не пассивируется и хорошо протекает вторичный период работы элемента.

Однако при повышении температуры до 15° γ -Zn(OH)₂ модификация переходит в ромбическую ϵ -Zn(OH)₂, хотя некоторое время призматическая модификация еще сохраняется (рис. 4). Вторичный процесс используется лишь частично.

При температуре выше 15° наряду со стабильной ϵ -Zn(OH)₂ образуется некоторое количество и окиси цинка, которая постепенно переходит в устойчивую в этих условиях ϵ -Zn(OH)₂.

Плотный осадок ромбической ϵ -Zn(OH)₂, осаждающийся на электроде в начале вторичного периода при $t > 15^\circ$, вызывает пассивирование последнего (рис. 9). Рентгеновский анализ осадка с запассивированного электрода в 20%-м растворе КОН показал, что он в основном состоит из ромбической гидроокиси с небольшим количеством окиси цинка и другой неизвестной модификации ($< 1\%$).

Химический анализ осадков, полученных в электролите из 20%-го раствора КОН, показал:

			При 20°	При 0°
Zn(OH) ₂	Найдено %:	Zn	64.00,	61.70
	Вычислено %:	Zn	65.00,	65.00
Zn(OH) ₂	Найдено %:	H ₂ O	16.77,	20.00
	Вычислено %:	H ₂ O	18.13.	18.13

Отсюда видно, что в обоих случаях осадок состоит преимущественно из гидроокиси цинка, однако при 0°, вследствие замедленного процесса „старения“, содержание в нем цинка меньше, т. е. осадок гидроокиси более гидратирован.

В крепких растворах щелочи (35—40%) при низкой температуре (0° и ниже) цинковый электрод в элементе в начале вторичного периода покрыт

плотной коркой из агломератов кристаллических зерен и кристаллической гидроокиси ромбической модификации. Осадок в растворе состоит из таких же кристаллов.

Таким образом, в крепких растворах при низкой температуре в течение значительного времени оказывается устойчивой $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$. В элементе при низких температурах переход образующихся на электроде зародышей кристаллов ромбической гидроокиси в окись цинка происходит очень медленно, следовательно, в незначительном количестве.

При комнатной температуре этот переход происходит гораздо быстрее. Кристаллы $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$, составляющие пассивирующую пленку на электроде, при низкой температуре не переходят в ZnO ; при комнатной же температуре этот переход через некоторое время происходит. Этим объясняется „оживление“ элемента при комнатной температуре, прекратившего работу при низкой температуре.

При 15° и выше в 35%-м растворе КОН элемент работает за счет вторичного процесса без пассивирования. Осадок, собранный с электрода, состоит из мелких зерен и хорошо образованных мелких коротких палочек с небольшим количеством обломков кристаллов (рис. 10).

В растворе осадок состоит из таких же хорошо образованных кристаллов (коротких палочек). Мелкие обломки и зерна в осадке через некоторое время исчезают, превращаясь в указанные выше мелкие короткие кристаллические палочки.

Этот осадок, получающийся в элементе при комнатной температуре, в отличие от получаемого при низких температурах, мелкий рыхлый, легко взмучивается и не пристаёт к стенкам сосуда и к электроду.

Химический, а также рентгенографический анализ его показали состав и структуру, отвечающие окиси цинка.

Представляет интерес добавить, что в опытах быстрого пассивирования цинкового анода возрастающим током без перемешивания и с перемешиванием раствора вблизи электрода в 20%-м растворе КОН, содержащем цинкат при комнатной температуре, плёнка на пассивном аноде состоит из хорошо образованных кристаллов ромбической гидроокиси цинка.

При низких температурах (0° и ниже) в тех же растворах пассивирующая плёнка состоит из обломков кристаллов также ромбической модификации гидроокиси цинка. Она окрашена, более плотна и более трудно разрушается. В растворе же вблизи электрода и на активном аноде обнаруживаются лишь кристаллы $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$.

В 35%-х растворах КОН, содержащих цинкат при комнатной температуре, пассивирующая плёнка окрашена и состоит из плохо образованных ромбических кристаллов гидроокиси, на которых расположены ориентированные палочки окиси цинка. В растворе же находятся мелкие кристаллы и зерна, переходящие более или менее быстро в окись цинка.

При температуре 0° в этих же растворах пассивирующая плёнка на аноде состоит из окрашенных хорошо образованных кристаллов ромбической гидроокиси цинка с некоторым количеством ориентированных палочек окиси цинка. В растворе же вблизи электрода имеются скопления мелких зерен, медленно переходящих в $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$.

Таким образом, во всех, повидимому, случаях, когда цинковый электрод пассивируется, плёнка на нем состоит из гидроокиси ромбической модифика-

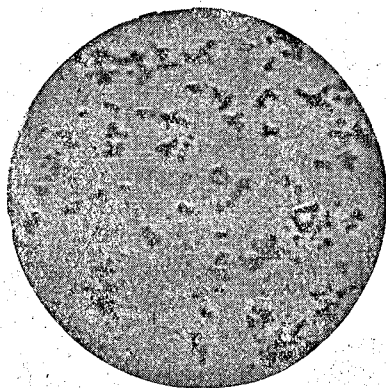


Рис. 10. Кристаллы окиси цинка, получающиеся в процессе распада ромбической гидроокиси.

ции. В элементе, при постоянной плотности тока, из растворов, достигших высокой степени пересыщения цинком, пассивирование цинкового электрода наступает, когда первичной формой осадка является ромбическая гидроокись или когда в эту форму достаточно быстро переходят первично выпадающие другие формы осадка гидроокиси цинка. В тех же случаях, когда стабильной формой в растворе является γ -Zn(OH)₂ или ZnO, γ -Zn(OH)₂, образующаяся первично, медленно переходит в более стабильную в данных условиях модификацию и электрод работает без пассивирования за счет вторичного процесса работы элемента.

Выводы

1. Изучалось равновесие в системе ZnO—KOH—H₂O.
2. Исследовались структура и состав осадков окислов цинка, выпадающих в различных условиях электролиза, а также процесс „старения“ этих окислов под раствором.
3. Сняты кривые зависимости потенциала от плотности тока при пассивировании и депассивировании цинкового анода в растворах едкого кали.
4. Показано, что рыхлые, легко спадающие с электрода осадки не препятствуют анодному растворению цинкового анода.
5. Показана связь между модификацией осадка, выделяющегося в объеме электролита, и структурой осадка на электроде.
6. Во всех случаях, когда в электролите и на электроде высаживается ромбическая модификация гидроокиси, цинковый электрод в начале вторичного периода работы элемента неизменно пассивируется, и элемент прекращает свою работу.
7. Ромбическая модификация устойчива в крепких растворах едкого кали при низких температурах и в средних концентрациях щелочи при комнатной температуре.
8. При комнатной температуре в крепких растворах щелочи устойчивой и равновесной формой является окись цинка, не дающая прочных, не пропускающих тока пленок и корок, вследствие чего элемент может работать без пассивирования во вторичном периоде его работы.
9. Элемент бесперебойно может работать за счет вторичного периода без пассивирования также в средних концентрациях щелочи, только при температуре 0° и ниже, так как в этих условиях устойчивой является первично выпадающая призматическая и игольчатая модификация гидроокиси, которая не образует пристающих к электроду пленок.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] П. Титов и Н. Палеолог, Юб. сб. научн. тр. Моск. инст. цветн. металл. и золота, 9, 692 (1940). — [2] П. Титов и Болданова, там же, стр. 580. — [3] Fischer u. Budilov, Z. f. Metallkunde, 32, 100 (1940). — [4] K. Huber, Helv. Chim. Acta, 26, 1037 (1943). — [5] E. Miller, Z. Elektroch., 33, 134 (1927). — K. Scholder u. Herndrich, Z. allg. anorg. Chem., 241, 76 (1939). — K. Scholder u. Weber, там же, 215, 355 (1933); F. Goudrian, Rec. Trav. Chim., 39, 505 (1929). — [6] F. Foerster u. O. Gunter, Z. Elektroch., 6, 301 (1899). — [7] R. Fricke, Z. allg. anorg. Chem., 136, 48 (1924); 172, 234 (1928). — [8] Лященко и Колпанский, ЖФХ, 8, 628 (1935). — [9] W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta, 13, 314 (1930). — [10] W. Fricke u. Meyring, Z. allg. anorg. Ch., 230, 357 (1937). — [11] Huttig u. Möldner, Z. allg. anorg. Ch., 211, 368 (1933). — [12] R. Fricke u. Arndt, Z. allg. anorg. Ch., 136, 344 (1924). — [13] Tomson, Proc. Physic. Soc., London, 40, 79 (1928). — [14] Graem, Trans. Am. Chem. Soc., 63, 121 (1933).

Поступило в Редакцию
1 октября 1948 г.