

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ СВИНЦА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

II. Влияние добавки соли кобальта, температуры и других факторов на срок службы положительного электрода свинцового аккумулятора

Е. В. Криволапова и В. Н. Кабанов

Коррозия решеток положительных пластин является одним из основных факторов, ограничивающих срок службы свинцового аккумулятора. Вследствие этого изучение условий, способствующих замедлению или ускорению этих процессов, представляет большой практический интерес.

Настоящее сообщение является продолжением сообщения, сделанного нами в 1941 г. [1], и включает материалы по исследованию влияния добавок на коррозию свинца в окислительной среде, особенно добавки соли кобальта, а также влияния плотности тока при анодном окислении, температуры и длительности поляризации.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование коррозии свинца в окислительной среде проводилось ускоренным методом в условиях, соответствующих работе положительного электрода свинцового аккумулятора. Сущность разработанного нами и подробно описанного ранее [1] метода состоит в анодном окислении в определенных условиях гладкой литой пластинки из свинца или из его сплава. В качестве электролита применялся 6,7 н. раствор серной кислоты. Степень коррозии определяется количеством образовавшихся на электроде продуктов окисления, которое измеряется путем снятия катодной поляризационной кривой на том же электроде. Таким образом, коррозия измеряется количеством электричества, необходимого для восстановления продуктов анодного окисления. Исследование коррозии решеток положительных аккумуляторных пластин проводилось как в отдельных намазных пластинах, так и в аккумуляторах.

АНОДНАЯ КОРРОЗИЯ СВИНЦА И ЕГО СПЛАВА С СУРЬМОЙ

1. Влияние температуры, плотности тока и длительности поляризации.

В литературе нет данных о влиянии на коррозионную стойкость свинцового анода длительности анодной поляризации, плотности тока и температуры. Наши опыты показали, что после анодного окисления свинцовых электродов, проводимого при одинаковой плотности тока, но в течение разных промежутков времени, кривые катодного восстановления [1] имеют одинаковый характер, но длина горизонтальных участков на них, т. е. продолжительность восстановления, равномерно увеличивается с увеличением продолжительности окисления (рис. 1). Это свидетельствует о

непрерывности анодного окисления свинца, несмотря на наличие как будто сплошного защитного слоя двуокиси свинца.

Для исследования влияния плотности тока было проведено анодное окисление при трех плотностях тока: 10, 5, 0,2 ма/см². При катодной поляризации плотность тока во всех случаях была одинаковой и равной 0,2 ма/см². Окисление велось столько времени, чтобы при всех плотностях тока количество электричества, затраченного на окисление, оставалось постоянным. Измерения показали, что с уменьшением плотности тока при

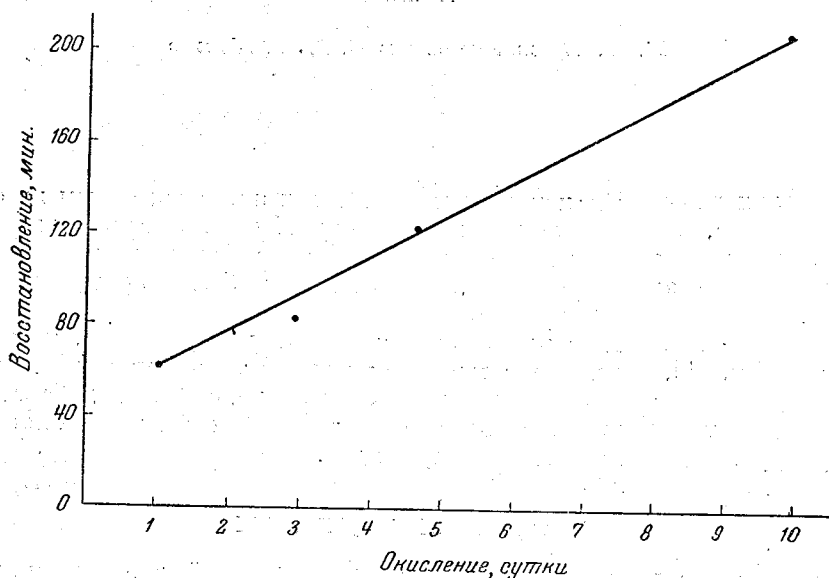


Рис. 1. Анодная коррозия свинца (выраженная в минутах длительности катодного восстановления) в зависимости от длительности анодной поляризации при плотности тока 0,3 ма/см². Плотность катодного тока 0,3 ма/см².

анодной поляризации получается несколько большее использование тока на окисление свинца.

Влияние температуры при анодном окислении свинца исследовалось при 9, 25 и 55°. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температура при анодном окислении, °С	9	25	55
Перенапряжение кислорода, в	0,78	0,75	0,72
Коррозия, % (коррозия при 25° принята за 100)	58	(100)	178

Полученные результаты показывают, что с повышением температуры коррозия сильно увеличивается.

В интервале исследованных температур наблюдается также заметное изменение перенапряжения кислорода с температурой. Средний температурный коэффициент перенапряжения оказался равным 1,3 мв.

2. Влияние содержания сурьмы.

Так как в свинцовом аккумуляторе применяется сплав свинца с 6—10% сурьмы, было исследовано влияние ряда факторов на поведение его при анодной поляризации. Исследовались сплавы с 3, 6, 10 и 15% сурьмы. Оказалось, что анодная коррозия металла при окислении малыми плотностями тока резко возрастает по мере увеличения содержания в нем сурьмы; при больших плотностях тока зависимость коррозии от содержания сурьмы проявляется значительно меньше. На рис. 2 показана зависимость количества протекшего катодного процесса (выраженного в минутах

процесса) от содержания сурьмы в металле при разных плотностях тока: 0,2 ма/см² (кривая 1) и 10 ма/см² (кривая 2). Различной зависимостью при разных плотностях тока, очевидно, объясняется разноречивость сведений, имеющихся в литературе в отношении влияния сурьмы на коррозионную стойкость свинца в окислительных условиях. Плотность тока 10 ма/см², по данным настоящей работы, близка к истинной плотности тока на решетке положительной пластины аккумулятора. При испытании образцов аккумуляторов, изготовленных с сетками из сплавов с разным содержанием сурьмы, резкой разницы в коррозии решеток также не наблюдалось, за исключением перехода от чистого свинца к сплаву с 3% сурьмы. Следовательно, практически наблюдаемые колебания в содержании сурьмы заметно на коррозии аккумуляторных решеток не сказываются.

3. Влияние добавок.

Было проведено исследование влияния большого числа добавок к электролиту на анодную коррозию свинца и его сплава с сурьмой.

В ранее опубликованном сообщении [1] были приведены результаты исследования влияния ряда органических и неорганических добавок к электролиту.

При дальнейшем исследовании влияния на анодное растворение свинца некоторых неорганических добавок, вводимых в электролит в количестве 0,1%, оказалось, что большинство из них, так же как и ранее изученные добавки, не оказывает большого влияния.

В табл. 2 приведены результаты опытов.

Значительное увеличение коррозии показала добавка соли таллия. Добавками, уменьшающими анодное растворение, оказались CoSO_4 , CuSO_4 , MoO_3 .

На сплаве свинца с сурьмой антикоррозийного влияния добавки соли меди не наблюдается. Соответственно этому добавка соли меди не оказывает антикоррозийного действия при введении ее в аккумулятор. Испытания показали также, что соль меди, добавленная в электролит в количестве

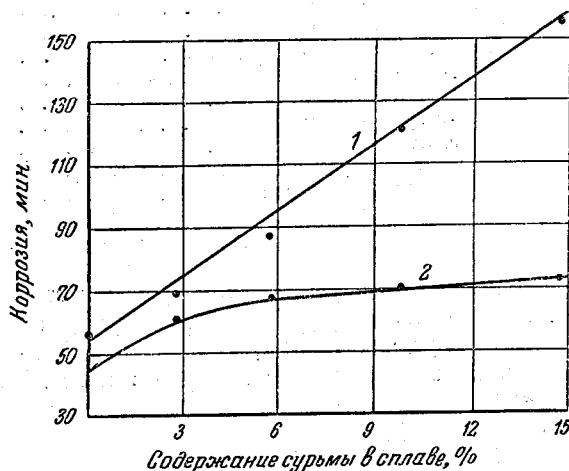


Рис. 2. Анодная коррозия свинца в зависимости от содержания сурьмы:

1 — плотность тока при окислении 0,2 ма/см²; 2 — плотность тока при окислении 10 ма/см²

Таблица 2

Добавленное вещество	Коррозия в % к коррозии в чистом растворе
Чистый 6,7 н. раствор H_2SO_4	100
Медь сернокислая	50
Кобальт сернокислый	59
Магний сернокислый	95
Никель сернокислый	97
Железо сернокислое	98,5
Аммоний фосфорнокислый	100
Цинк сернокислый	102
Натрий сернокислый	103
Литий сернокислый	106
Алюминий сернокислый	106
Таллий сернокислый	147

до 0,5%, на электрические характеристики аккумулятора, в том числе и на емкость при низких температурах (-20°), не влияет. В связи с этим следует заметить, что боязнь попадания в аккумулятор небольших количеств меди от проводов является преувеличенной. Интересно

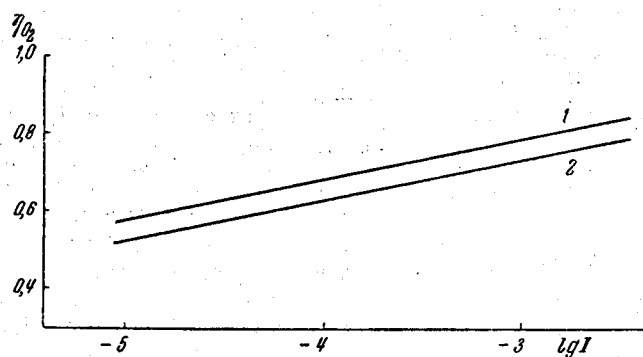


Рис. 3. Перенапряжение кислорода на двуокиси свинца в 6,7 н. растворе серной кислоты (1) и с добавкой 0,1 % $CoSO_4$ (2).

также отметить, что, в противоположность высказывавшемуся в литературе мнению, большого увеличения саморазряда в присутствии меди в аккумуляторе, в связи со сравнительно высоким перенапряжением водорода на меди, также не наблюдается.

При введении в аккумулятор азотной кислоты в количестве 0,1% к весу электролита коррозии решеток также не наблюдалось, однако она становилась заметной при введении 0,5% кислоты.

4. Влияние добавки соли кобальта.

Наиболее детально исследовалось антикоррозийное действие добавки соли кобальта (табл. 3).

Помимо антикоррозийного действия, добавка соли кобальта сильно снижает перенапряжение кислорода на двуокиси свинца, т. е. снижает

зарядное напряжение аккумулятора, что также является важным для работы аккумулятора. Снижение перенапряжения кислорода, как это следует из табл. 3, находится в прямой зависимости от количества добавленной соли кобальта. Кривые перенапряжения кислорода снимались в ин-

Таблица 3

Количество CoSO_4 , добавленное к электролиту (6,7 н. H_2SO_4), вес. %	Перенапряжение кислорода, в	Коррозия в % к коррозии в чистом растворе H_2SO_4
Без добавки	0,750	100,0
0,001	0,740	94,5
0,01	0,710	65,4
0,1	0,650	58,0
0,5	0,570	53,0
5,0	0,550	26,0

тервале плотностей тока 0,0009—2,2 ма/см² с добавкой 0,1 % соли кобальта (кривая 2, рис. 3) и без добавки (кривая 1, рис. 3). Снижение перенапря-

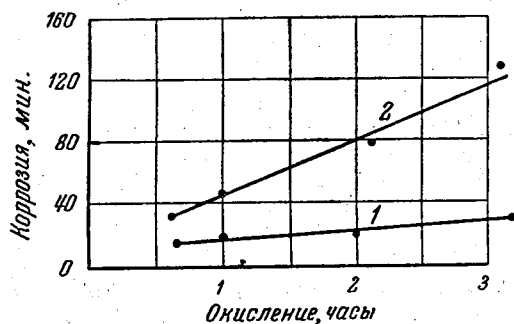


Рис. 4. Анодная коррозия сплава свинца с 8% сурьмы в зависимости от длительности окисления при плотности тока 10 ма/см² с добавкой (кривая 1) и без добавки соли кобальта (кривая 2).

жения кислорода от добавки соли кобальта в количества 0,1% к весу электролита наблюдается при всех плотностях тока и составляет в среднем 50 мв. Оно указывает на адсорбцию трех- или двухвалентного соединения кобальта на двуокиси свинца. В интервале концентраций CoSO_4 от 0,1 до 0,5% его антикоррозийное действие, как это следует из табл. 3, изменяется сравнительно мало, тогда как перенапряжение кислорода в том же интервале концентраций изменяется особенно сильно.

Опыты при разных плотностях тока во всех случаях показали уменьшение анодного окисления свинца в присутствии соли кобальта, но действие его ослабевает при переходе к меньшим плотностям тока. Этот эффект более резко выражен для электродов из сплава свинца с 8% сурьмы. При плотности тока 0,2 ма/см² заметное антикоррозийное действие соли кобальта на сурьмянистый свинец наблюдается лишь при длительности окисления до трех суток, вместо 24 часов для чистого свинца. В данном случае, очевидно, присутствие сурьмы замедляет пассивацию электрода. При плотности тока 10 ма/см² антикоррозийное действие добавки соли кобальта проявлялось во всех опытах со сплавом свинца, содержащим 8% сурьмы, в том числе и при минимальной проведенной длительности окисления — 40 минут (рис. 4).

Влияние температуры на анодное окисление исследовалось также с добавкой соли кобальта для электрода из чистого свинца и из свинцово-сурьмянистого сплава. Опыты проводились при 0, 12, 25 и 48° (рис. 5). В присутствии в электролите 0,1% CoSO_4 температурный коэффициент анодного окисления намного меньше, чем без соли кобальта. Следовательно, добавка соли кобальта во всех случаях, когда наблюдается повышенное окисление свинца при анодной поляризации, а именно, при

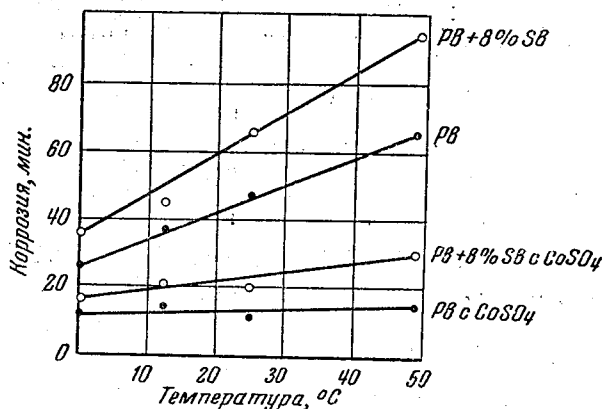


Рис. 5. Анодная коррозия свинца и сплава с 8% сурьмы с добавкой и без добавки кобальта в зависимости от температуры окисления при плотности тока 10 ма/см².

большой длительности анодной поляризации, при увеличении плотности тока и повышении температуры, резко снижает анодное окисление свинца и особенно свинцово-сурьмянистого сплава.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ СОЛИ КОБАЛЬТА НА РАБОТУ АККУМУЛЯТОРА

Действие добавки соли кобальта было проверено в аккумуляторе как с целью подтверждения антикоррозийного действия его, так и для выявления влияния на другие характеристики. Для проверки антикоррозийного действия соль кобальта добавлялась в электролит батареи, в формирочный электролит, в положительную и отрицательную пасту при замесе. Батареи, собранные из этих пластин, подвергались испытанию на срок службы методом 30-суточного заряда, который больше других характеризует коррозионную стойкость решеток. В то время как, в соответствии с опубликованными ранее данными, положительные пластины батарей без добавки соли кобальта в результате испытания приходили в полную негодность, рассыпаясь при малейшем нажатии, пластины батарей с добавкой соли кобальта в пасту положительной пластины, в формирочный электролит и в электролит готовой батареи оставались прочными. Добавка соли кобальта в отрицательную пасту защитного действия в отношении коррозии положительных решеток не оказывает вовсе.

Помимо антикоррозийного влияния, добавка соли кобальта в формирочный электролит и в электролит готового аккумулятора снижает конечное зарядное напряжение на 0,20—0,23 в на протяжении всего срока службы батареи. На рис. 6 показаны величины конечного зарядного напряжения в зависимости от числа циклов в случае контрольной батареи без соли кобальта (кривая 1) и с добавкой в электролит 0,1% CoSO_4

(кривые 2 и 3). Снижение напряжения происходит за счет положительного и отрицательного электродов. Снижение перенапряжения водорода, очевидно, связано с выделением на свинце следов металлического кобальта.

При добавке сернокислого кобальта в положительную и отрицательную пасты наблюдается меньшее снижение напряжения, чем при добавке в электролит.

Величина антикоррозийного влияния соли кобальта в аккумуляторе находится в зависимости от количества добавки. Методом 30-суточного непрерывного заряда были испытаны аккумуляторы с пластинами, сформированными в электролите с разным содержанием сернокислого кобальта.

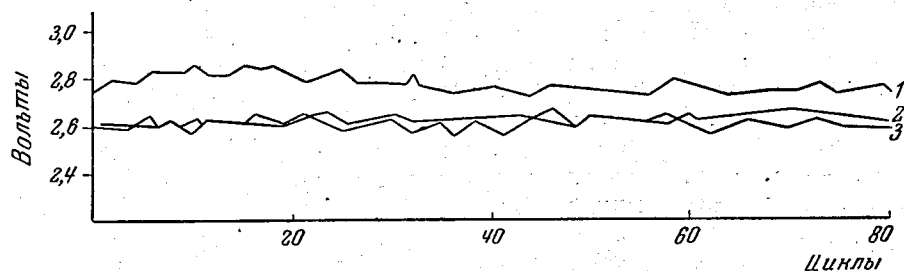


Рис. 6. Конечное зарядное напряжение батарей с добавкой и без добавки кобальта при циклировании:

1 — батарея без соли кобальта; 2, 3 — с добавкой в электролит 0,1 % CoSO_4 .

та: 0,02, 0,05, 0,075, 0,10, 0,15, 0,50 %. При этом отмечено, что конечное зарядное напряжение находится в прямой зависимости от количества добавки. Наиболее прочными после испытания оказались пластины с добавкой 0,1 % сернокислого кобальта к электролиту; мало отличающиеся результаты были получены при добавке 0,075 %, значительно слабее были решетки при добавке 0,05 % и совершенно непрочными — при добавке 0,02 % сернокислого кобальта. При добавке 0,15 % сернокислого кобальта, хотя решетки и оставались прочными, но при формировании затруднялось восстановление поверхностного сульфата, что, повидимому, связано со снижением перенапряжения кислорода и с влиянием соединения кобальта на адсорбцию на поверхности кристаллов сернокислого свинца. При добавке 0,5 % сернокислого кобальта ни положительные, ни отрицательные пластины отформировать не удалось. Положительные пластины почти сплошь были покрыты сульфатом свинца, наблюдалось выпадение массы целыми ячейками. Дальнейшие испытания этих пластин не производились.

К отрицательному влиянию соли кобальта относится разрушающее действие его на деревянные сепараторы (см. напр. стр. 549 настоящего сборника). При испытании батарей на срок службы в присутствии соли кобальта сепараторы приходят в негодность несколько раньше, чем в батареях без нее, на сепараторах появляются отверстия.

Можно предполагать, что разрушение деревянных сепараторов в работающем аккумуляторе происходит в основном из-за окисляющего действия образующейся на положительной пластине надсерной кислоты. Термодинамический расчет показывает, что равновесная концентрация $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у положительного электрода в конце заряда аккумулятора в 6,7 н. H_2SO_4 должна равняться приблизительно 10^{-4} М/л, а в 9,6 н. H_2SO_4 (уд. вес 1,28) более 10^{-2} М/л. При такой концентрации за время 30-суточного заряда к сепаратору могло бы продиффундировать количество надсерной

кислоты, достаточное для окисления многих десятков граммов целлюлозы в каждом сепараторе, если бы надсерная кислота не распадалась на пути. Возможно, что присутствие соли кобальта в электролите оказывает небольшое сенсibiliзирующее действие, усиливая разрушение сепараторов надсерной кислотой. Можно было предположить также, что окислительным агентом в последнем случае являются сами трехвалентные ионы кобальта, хотя их окислительный потенциал значительно ниже, чем окислительный потенциал надсерной кислоты*.

Для проверки этого предположения недавно авторами были проведены специальные опыты. Образцы деревянных сепараторов были помещены в стаканы, наполненные 6,7 н. раствором серной кислоты с добавкой 0,5% сернокислого кобальта и без добавки. Предварительно оба раствора подверглись электролизу. Электролиз велся между двумя платиновыми электродами, причем исследуемый раствор являлся анолитом. Катод был вынесен в другой стакан, соединение осуществлялось стеклянным сифоном. Плотность тока поддерживалась равной 0,35 а/см². Электролиз обоих растворов велся в последовательной цепи в течение не менее 10—15 часов. Электролиз прекращался тогда, когда раствор с добавкой соли кобальта приобретал ярко зеленую окраску, что свидетельствовало об окислении значительной части соли дивалентного кобальта до трехвалентного. Надсерная кислота в этом растворе не должна была получаться, т. к. для этого нужен более высокий потенциал, который не достигается при этой плотности тока в присутствии соединения кобальта, но достигается в его отсутствии.

Полученными таким образом растворами заливались образцы сепараторов. При появлении розового оттенка в растворе с добавкой соли кобальта последний заменялся свежим раствором трехвалентного сульфата кобальта. Одновременно заменялся свежеокисленным и раствор серной кислоты без добавки соли кобальта. По истечении трех суток сепаратор в стакане без добавки соли кобальта обесцветился и подвергся сильному разрушению. В то же время сепаратор, находившийся в растворе трехвалентного сульфата кобальта, который в течение опыта не менее 15 раз восстанавливался до дивалентного, приобрел темный оттенок, но сохранил прочность. Он почти не отличался от контрольных образцов, находившихся в растворах чистой 6,7 н. серной кислоты и с добавкой 0,5% сернокислого кобальта, не подвергавшихся электролизу. Эти опыты показывают, что сильное разрушающее действие на деревянный сепаратор оказывает не трехвалентный ион кобальта, а надсерная кислота*.

Надо заметить, что в наших опытах [1] с добавкой соли кобальта разрушающего действия ее на деревянный сепаратор замечено не было, напротив, наблюдалось защитное действие соли кобальта на сепараторы. Не исключена возможность, что применявшиеся реактивы в химическом отношении отличались от применяемых в новых работах и не содержали какой-нибудь примеси, увеличивающей разрушающее действие окислителя в аккумуляторе. Известно также, что наряду с положительными катализаторами, усиливающими окисляющее действие надсерной кислоты, имеются и отрицательные катализаторы, способствующие более медленному разложению надсерной кислоты. В работе по исследованию деревянной сепарации, проводившейся Е. В. Фодиман и продолженной

* Предположение о том, что повышенное разрушение сепараторов, наблюдаемое при введении добавки соли кобальта, обусловливается окисляющим действием образующихся у положительной пластины ионов трехвалентного кобальта, было высказано Л. И. Антроповым, С. Я. Поповым, Т. И. Почекаевой и Н. Н. Роменской на 3-м съезде по электрохимии [2].

затем Ф. Ф. Миславской, было показано, что предварительная пропитка деревянных сепараторов некоторыми веществами уменьшает разрушающее действие соли кобальта на сепараторы.

Разрушающего действия добавки соли кобальта на другие виды сепараторов (мипласт, микропористый эбонит, стекло) не наблюдалось.

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ДОБАВКИ СОЛИ КОБАЛЬТА НА КОРРОЗИЮ СВИНЦА

На основании проведенного исследования может быть высказано предположение, что антикоррозийное действие соединения кобальта является результатом его химической адсорбции на свинце, покрытом двуокисью свинца, т. е., в конечном счете, на двуокиси свинца. Адсорбционный механизм действия подтверждается тем, что влияют небольшие количества соединения кобальта.

В одной серии сравнительных испытаний батарей из пластин, формованных в чистом растворе серной кислоты и с добавкой 0,1% сернокислого кобальта, часть пластин, формованных с добавкой кобальта, была промыта, разряжена в чистом электролите с новыми отрицательными пластинами и затем из них были собраны батареи с вновь смененными отрицательными пластинами. Батареи были испытаны на срок службы. По окончании испытаний пластины, формованные в чистом электролите, имели, как обычно, полностью прокорродированные решетки, тогда как пластины, формованные с добавкой в электролит соли кобальта, имели прочные решетки; такими же были решетки пластин, обработанных (промытых), как сказано выше, после формования с добавкой соли кобальта. Количество соединения кобальта, могущего быть в активной массе пластин после формовки их в электролите, содержащем 0,1% соли кобальта, составляет всего лишь 0,001% к весу активной массы. Это количество в случае адсорбции соединения кобальта на поверхности активной массы положительного электрода, состоящей из двуокиси свинца, соответствует лишь 0,01 части монослоя. Свойства самой двуокиси свинца как фазы такая малая примесь не могла бы существенно изменить. Это подтверждает предположение, что механизм действия соединения кобальта адсорбционный. Адсорбируется, вероятно, Co^{3+} или CoO_2^* .

Следует отметить, что понижение потенциала свинцового электрода, покрытого двуокисью свинца, не обязательно дает эквивалентное понижение коррозии свинца, поэтому антикоррозийное действие добавки соли кобальта нельзя полностью объяснить его влиянием на перенапряжение кислорода. Так, в опытах с гладкими свинцовыми электродами наблюдается значительная разница в значениях перенапряжения кислорода при добавках сернокислого кобальта в электролит в количествах 0,1 и 0,5%, тогда как разница в коррозионной стойкости при этих концентрациях соли кобальта сравнительно невелика. Сильное уменьшение коррозионной стойкости обнаружено при добавке соли таллия, которая, однако, не только не повышает перенапряжения кислорода, а, наоборот, дает снижение его. С другой стороны, добавка к электролиту соединения молибдена увеличивает коррозионную стойкость свинца, не оказывая влияния на перенапряжение кислорода. Таким образом, можно полагать, что механизм антикоррозийного действия добавки соли кобальта, так же как

* Потенциал нулевого заряда двуокиси свинца в настоящее время точно не известен. Если он положительнее потенциала исследуемого электрода в условиях анодной поляризации его или близок к нему, то возможна адсорбция кобальта в виде трехвалентного или двухвалентного катиона.

и других исследованных добавок, не имеет прямой связи с перенапряжением выделения молекулярного кислорода.

Механизм коррозии свинца можно представить себе следующим образом: кислород, выделяющийся из воды на поверхности PbO_2 , при высоком потенциале частично входит в виде атомов в решетку (что придает перекиси свинца вследствие нарушения правильности кристаллической структуры черную окраску) и, пройдя через слой PbO_2 , окисляет свинец. По-видимому, соединение кобальта, адсорбированное на поверхности, затрудняет этот процесс внедрения атомов кислорода в решетку двуокиси свинца. Это подтверждается тем, что в присутствии соединения кобальта двуокись свинца при анодной поляризации сохраняет светлорыжий цвет, тогда как в отсутствие соли кобальта при близких потенциалах двуокись свинца становится черной и после прекращения поляризации длительное время из нее выделяется газообразный кислород. Свинец под слоем двуокиси свинца может, по-видимому, корродировать также и в результате проникновения раствора электролита между кристаллами или аггломератами двуокиси свинца. Такое проникновение должно усиливаться при увеличении смачивания двуокиси свинца в результате увеличения заряда двойного слоя или специфической адсорбции веществ, делающих поверхность более гидрофильной. Кроме того, добавки могут влиять различно на перенапряжение выделения молекулярного кислорода, с одной стороны, и атомарного кислорода, внедряющегося в решетку, с другой стороны.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что влияние добавок (например, сурьмы и соли кобальта) на коррозию свинца при анодной поляризации зависит от плотности тока.
2. Выяснена зависимость антикоррозийного действия соли кобальта от ее концентрации в растворе.
3. Высказано предположение о механизме коррозии свинца в окислительных условиях и о механизме защитного действия соединений кобальта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Криволапова и Б. Н. Кабанов, ЖПХ, 14, 335 (1941); ЖФХ, 14, 279 (1940).
2. Л. И. Антропов, С. Я. Попов, Т. И. Почекаева и Н. Н. Роменская. Настоящий сборник, стр. 549.