

М. М. НИКИФОРОВА и З. А. ИОФА

**ПАССИВАЦИЯ И ДЕПАССИВАЦИЯ СВИНЦОВОГО АНОДА  
В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КРЕМНЕФТОРИСОВОДОРОДНОЙ,  
ХЛОРНОЙ И БОРОФТОРИСОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТАХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 28 III 1957)

В последнее время в литературе описаны исследования по электрохимической системе  $PbO_2$ /кислота/ $Pb$  с электролитом из достаточно концентрированных хлорной, кремнефтористоводородной или борофтористоводородной кислот (<sup>1</sup>). Такие элементы работают при низких температурах и высоких разрядных токах. Однако поведение свинцового анода и условия, приводящие к его пассивации в указанных кислотах, подробно не изучались.

Для исследования процесса пассивации свинца ( $S-O$ ) были использованы перегнанная хлорная кислота, кремнефтористоводородная кислота, содержащая (в %):  $H_2SiF_6$  47,  $SiO_2$  0,14,  $SO_4$  0,01 и следы  $As$ . Борофтористоводородная кислота готовилась из х. ч.  $H_3BO_3$  и  $HF$  и имела состав (в %):  $HBF_4$  49,5;  $H_3BO_3$  3,04;  $Pb$  0,1. Опыты проводились в полистироловых ячейках в специальных криостатах (колебание температуры не более  $\pm 0,5^\circ$ ). Потенциал анода измерялся компенсационным методом или при помощи катодного вольтметра по отношению к неполяризуемому  $PbO_2$ -электроду в том же растворе кислоты\*.

В кислоте данной концентрации при постоянной температуре свинцовый анод остается активным и мало поляризуется, если анодная плотность тока ( $i_a$ ) не превышает определенной критической величины ( $i_{кр}$ ), зависящей от ряда факторов. Опыты показали, что время, после истечения которого анод пассивируется ( $t_p$ ), зависит от выбранной плотности тока пассивации и в интервале  $t_p$  от нескольких секунд до  $1\frac{1}{2}$  часа с хорошим приближением определяется известным уравнением:  $\lg t_p = A - B \lg i_a$ , где  $A$  и  $B$  — константы.

Снижение температуры во всех случаях сильно уменьшает величину  $i_a$ , при которой анод пассивируется за тот же срок. При большом снижении концентрации кислоты эта плотность тока заметно увеличивается. Наиболее легко пассивируется свинец в  $H_2SiF_6$ . В  $HClO_4$  и  $HBF_4$  при  $t > -20^\circ C$  и  $i_a < 100$  ма/см<sup>2</sup> свинец не пассивируется.

Начальная стадия пассивации, несомненно, является диффузионным процессом. Это следует из того, что при остальных равных условиях, перемешивание (вращение дискового электрода) увеличивает время пассивирования. Например, в  $7,9 N H_2SiF_6$  при  $i_a = 40$  ма/см<sup>2</sup> и  $t = -20^\circ$ :

Число оборотов	Без перемеш.	300	450	520	650	800
$t_p$ , мин.	0,86	3,26	7,25	13,3	34	60

При  $i_a > i_{кр}$  скорость ионизации свинца больше, чем скорость электрохимического переноса ионов  $Pb^{2+}$  и скорость их диффузии в раствор под влиянием появляющегося градиента концентрации. В результате происходит увеличение концентрации  $Pb^{2+}$  и образование пористого фазового слоя плохо проводящей двухвалентной свинцовой соли данной

\* Измеренный потенциал  $PbO_2$  электрода в  $7,9 N H_2SiF_6$  при  $25^\circ$  равен 1,774 в, по н. в. э.

кислоты. Плотность тока и потенциал в порах резко возрастают и на этих участках образуется пассивирующий слой из  $PbO_2$ .

На рис. 1 показана типичная кривая изменения потенциала со временем при пассивировании  $Pb$  анода в  $7,9 N H_2SiF_6$  при  $i_a = 40 \text{ ма/см}^2$  и  $t = -10^\circ$  без перемешивания. В начальной стадии пассивирования из-за сопротивления слоя соли потенциал резко поднимается, а ток падает

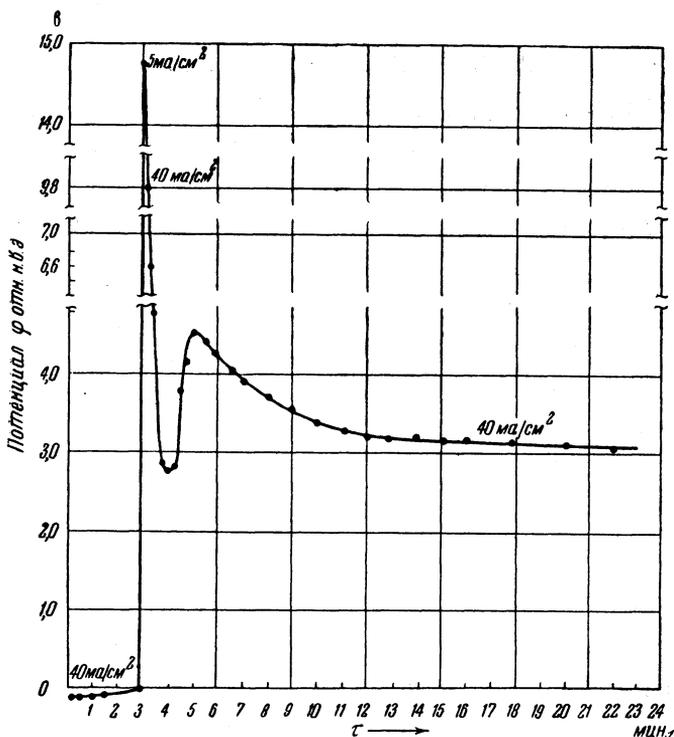


Рис. 1. Изменение потенциала во времени при пассивации свинцового анода в  $7,9 N H_2SiF_6$  при  $t = -10^\circ$

с  $40$  до  $5 \text{ ма/см}^2$ . Затем, вследствие образования в порах  $PbO_2$ , обладающей хорошей электронной проводимостью <sup>(2)</sup>, становится возможным прохождение тока с выделением кислорода. Поэтому потенциал снижается и ток возрастает до начального значения. Пассивирующий слой из  $PbO_2$  вскоре распространяется на всю площадь электрода, а слой свинцовой соли, не получая пополнения, быстро растворяется в кислоте, и устанавливается потенциал, отвечающий кислородному перенапряжению на  $PbO_2$  при данной  $i_a > i_{кр}$ .

На рис. 2 показаны кривые депассивации после выключения пассивирующего тока свинцового анода, запассивированного в  $7,9 N H_2SiF_6$  при  $i_a = 40 \text{ ма/см}^2$  и  $t = -10^\circ$  и выдержанного после запассивирования при той же величине  $i_a$  в течение  $1; 2; 4; 6$  и  $8$  мин. Из этого рисунка видно, что потенциал после выключения пассивирующего тока быстро спадает до  $\varphi = 0,70 \div 0,66$  в по н. в. э. Это значение, характеризующее потенциал пассивного свинца, сохраняется тем больше времени, чем дольше пропускался ток через запассивированный анод.

Вращение электрода ускоряет время депассивации; например, при  $700$  об/мин. оно уменьшается примерно в  $2$  раза.

Если после запассивирования через свинцовый анод пропускать ток небольшой плотности ( $i_a < i_{кр}$ ), то потенциал сохраняется некоторое время при том же значении ( $\varphi = 0,70 - 0,66$  в по н. в. э.), например, после выдержки при  $i_a = 40 \text{ ма/см}^2$  в течение  $4$  мин. пассивное состояние сохранялось при указанном потенциале в течение  $15$  мин. при

$i_a = 1 \text{ ма/см}^2$ , 27 мин. при  $i_a = 4 \text{ ма/см}^2$  и 40 мин. при  $i_a = 5 \text{ ма/см}^2$ .

При  $i_a > 6 \text{ ма/см}^2$  потенциал возрастает до значения, отвечающего выделению кислорода ( $\sim 2,2 \text{ в}$ )\*.

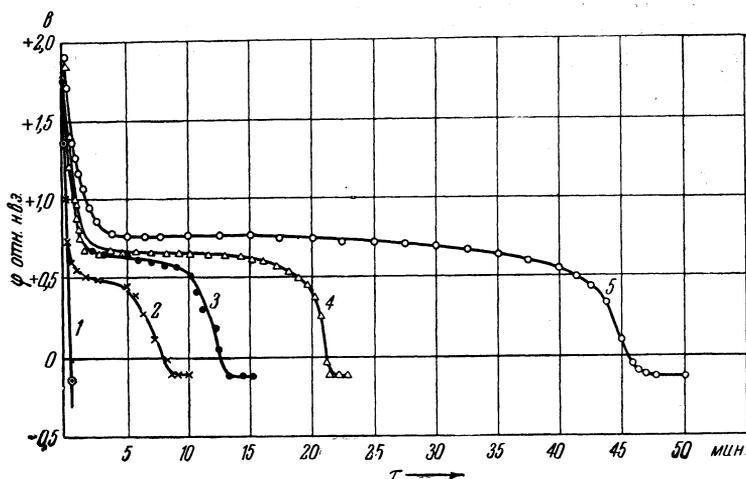


Рис. 2. Кривые изменения потенциала со временем при депассивации свинца в  $7,9 \text{ N H}_2\text{SiF}_6$  при  $t = -10^\circ$  после выдержки запассивированного анода при  $i_a = 40 \text{ ма/см}^2$ : 1 — 1 мин., 2 — 2 мин., 3 — 4 мин., 4 — 6 мин., 5 — 8 мин.

Указанная величина потенциала пассивного свинца близка к значению  $0,666 \text{ в}$ , приводимому Ландером <sup>(4)</sup> для реакции  $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{е}$ . Принимая эту реакцию для пассивного состояния свинца, мы должны предположить ответственным за пассивацию пористый слой  $\text{PbO}_2$  в контакте с чистой свинцовой поверхностью. Отсюда депассивация представляет собой разряд короткозамкнутого гальванического элемента  $\text{PbO}_2/\text{кислота}/\text{Pb}$ . При этом протекают реакции: анодная —  $\text{Pb} + \text{SiF}_6^{2-} \rightarrow \text{PbSiF}_6 + 2\text{е}$  и катодная  $\text{PbO}_2 + 2\text{е} + \text{SiF}_6^{2-} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{PbSiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Из приведенных результатов наших опытов можно сделать вывод, что с увеличением времени выдержки пассивного анода при постоянной плотности тока ( $i_a > i_{\text{кр}}$ ) слой  $\text{PbO}_2$  утолщается, возрастает длина и уменьшается диаметр пор, вследствие чего затрудняется диффузия продуктов реакции в порах и возрастает время депассивации (см. рис. 2).

При пропускании анодного тока величиной  $i_a < i_{\text{кр}}$  депассивация замедляется, что связано, очевидно, с замедлением катодного процесса восстановления  $\text{PbO}_2$ , а также с увеличением омического сопротивления работающего гальванического элемента вследствие увеличения концентрации ионов свинца в порах пассивирующего слоя.

Были проведены также потенциостатические измерения тока при постоянном значении потенциала. Запассивированный свинцовый анод при  $i_a = 40 \text{ ма/см}^2$  при  $t = -10^\circ$  в  $7,9 \text{ N H}_2\text{SiF}_6$  выдерживался при той же плотности тока в течение различного времени (4; 8 и 12 мин.). Затем уменьшением величины  $i_a$  потенциал снижался до  $\sim 0,75 \text{ в}$  и, начиная с этого значения, постепенно повышался при одновременном измерении силы тока при установившихся стационарных условиях. Результаты этих измерений показаны на рис. 3. Из кривых этого рисунка видно, что для поддержания любого стационарного значения потенциала в интервале от  $0,8$  до  $2,2 \text{ в}$  предварительно

\* При  $i_a = 6 \text{ ма/см}^2$  в указанных условиях опыта прежде чем потенциал примет значение, отвечающее выделению кислорода ( $\sim 2,1 \text{ в}$ ), на кривой  $\phi(\tau)$  появляется задержка при  $\phi = 1,15 \text{ в}$ . По Ландеру <sup>(4)</sup> система  $\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{е}$  имеет потенциал  $1,100 \text{ в}$ ; можно полагать, поэтому, что перед переходом к потенциалу выделения кислорода при  $i_a > i_{\text{кр}}$  металлический свинец в порах покрывается слоем  $\text{PbO}$  или двухвалентной соли свинца, переходящих вскоре в  $\text{PbO}_2$ .

запассивированного анода необходим анодный ток одной и той же величины. При  $\varphi < 0,8$  в ток стремится к уменьшению вследствие депассивации, при  $\varphi > 2,2$  в начинает выделяться кислород и ток с увеличением потенциала резко возрастает. Стационарный ток в интервале потенциалов от 0,8 до 2,2 в, поскольку он предотвращает депассивацию, может быть отождествлен с током коррозии гальванической пары  $\text{PbO}_2 - \text{Pb}$ . Снижение тока коррозии

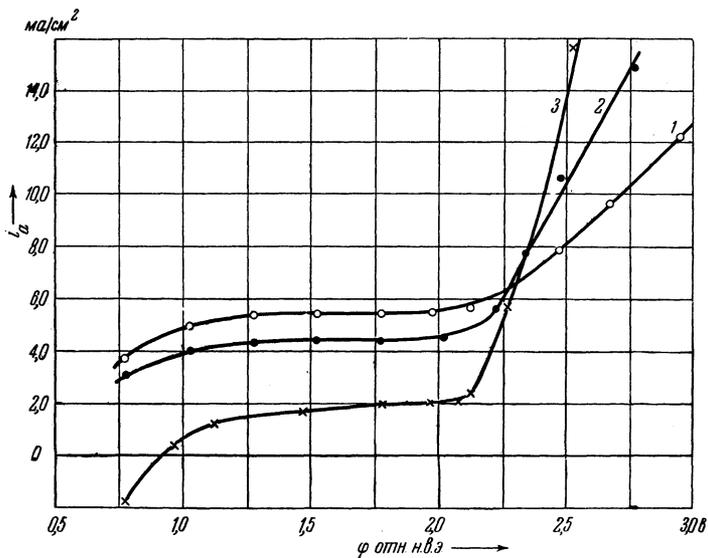


Рис. 3. Зависимость плотности тока от потенциала пассивного свинца в  $7,9 \text{ N H}_2\text{SiF}_6$  при  $t = -10^\circ$ , измеренная потенциостатическим методом при выдержке после запассивирования при  $i_a = 40 \text{ ма/см}^2$ : 1 — 4 мин., 2 — 8 мин., 3 — 12 мин.

с увеличением времени предварительной выдержки пассивного электрода при высокой плотности тока ( $i_a > i_{кр}$ ) вызывается увеличением толщины пассивирующего слоя и омического сопротивления гальванической пары (см. рис. 3). Постоянство тока коррозии в широком интервале потенциалов также связано, по-видимому, с тем, что увеличение потенциала в указанном выше интервале приводит к соразмерному возрастанию толщины пассивирующего слоя и длины каналов пор.

Пассивация свинца в концентрированной  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  имеет внешнее сходство с пассивацией железа в серной или азотной кислотах, описанной Бонгеффером с сотрудниками (3, 5). Однако, как следует из изложенного, механизм поддержания пассивного состояния свинцового анода и процесс депассивации его имеют иную природу. Различие заключается, в первую очередь, в том, что в случае железа анодный стационарный ток, необходимый для сохранения пассивности, на 3 порядка меньше, чем в случае свинца в  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и расходуется он на образование окиси железа, которая растворяется с постоянной скоростью, а не на подавление работы гальванической пары из пористого слоя двуокиси свинца, кислоты и металлического свинца.

Научно-исследовательский  
элементно-электроугольный институт

Поступило  
28 III 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. P. Schrodtt, W. J. Otting, J. O. Schoeger, D. N. Craig, Trans. Electrochem. Soc., 90, 405 (1946); J. C. White, W. H. Power, R. L. McMartrie, R. T. Rierse, Trans. Electrochem. Soc., 91, 73 (1947); G. W. Vinal, Primary Batteries, N. Y., 1950, p. 282—303; A. B. Garrett, J. Welsh et al., J. Phys. and Coll. Chem., 53, № 4, 505 (1949). <sup>2</sup> U. B. Thomas, Trans. Electrochem. Soc., 94, № 2, 43 (1948). <sup>3</sup> K. Bonhoeffer, U. Franck, Zs. Elektrochem., 55, 80 (1951). <sup>4</sup> J. J. Lander, J. Electrochem. Soc., 103, № 1, 1 (1956). <sup>5</sup> U. F. Franck, K. Weil, Zs. Elektrochem., 56, 814 (1952); A. M. Сухотин, Усп. хим., 25, в. 3, 314 (1956).