

Т. И. ПОПОВА, В. С. БАГОЦКИЙ и Б. Н. КАБАНОВ

АНОДНАЯ ПАССИВАЦИЯ ЦИНКА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 I 1960)

В ряде работ (¹⁻³) высказывается мнение, что пассивация цинка обусловлена образованием фазовых пленок окиси или гидроокиси цинка; наступление пассивации иногда связывается с диффузионными процессами в приэлектродном слое. Однако механизм образования и природа пассивирующей пленки до сих пор еще не ясны. В частности, отсутствуют работы, в которых количественно учитывались бы диффузионные явления.

Задачей настоящей работы являлось выяснение влияния состава приэлектродного слоя раствора на пассивацию цинка и изучение характера пассивирующих слоев на цинке с целью выяснения вопроса о влиянии адсорбции кислорода и образования фазового окисного слоя на пассивацию цинка. Анодное поведение цинка в растворах КОН изучалось нами путем осциллографического снятия кривых потенциал — время ($\varphi - t$)

при постоянных плотностях тока на вращающемся дисковом электроде. Определялось количество электричества, необходимое для пассивации $Q_{\text{пасс}} = it_{\text{п}}$ (i — плотность тока, $t_{\text{п}}$ — время пассивации) в зависимости от плотности тока, от концентрации щелочи и от скорости перемешивания электролита. Кроме того, проводились потенциостатические поляризационные измерения, позволяющие определить зависимость скорости растворения активного и запассивированного цинка от потенциала и установить границу потенциалов, при которых происходит пассивация. Также снимались кривые катодной активации запассивированного цинка, позволяющие определить потенциал начала восстановления фазовой пленки.

На рис. 1 представлена зависимость $1/Q_{\text{пасс}}$ от i , полученная на основании осциллографических измерений при постоянных плотностях тока *. В области средних плотностей тока наблюдается линейная зависимость между $1/Q_{\text{пасс}}$ и i , аналогичная зависимости, наблюдавшейся и другими авторами (^{2, 3}). Из наших опытов следует, что $Q_{\text{пасс}}$, полученное при поляризации средними и высокими плотностями тока, не зависит от скорости перемешивания электролита от 60 до 5000 об/мин. При более низких плотностях тока указанная выше линейная зависимость нарушается и для наступления пассивации требуются высокие значения $Q_{\text{пасс}}$ (40 — 200 мкул/см²).

* $Q_{\text{пасс}}$ — средние значения количества электричества в мкул/см², взятые из 10—12 измерений.

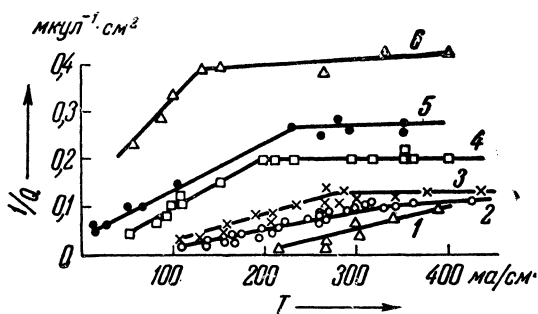


Рис. 1. Зависимость $1/Q_{\text{пасс}}$ от плотности анодного тока i в растворах КОН: 1 — 1,5 N; 2 — 1 N; 3 — 0,75 N; 4 — 0,5 N; 5 — 0,25 N; 6 — 0,1 N

С увеличением скорости перемешивания в этом случае наблюдается рост $Q_{\text{пасс}}$. При малых плотностях тока и особенно при сильном перемешивании (3000—5000 об/мин) в крепких растворах 0,5—2,5 N KOH пассивация вовсе не наступает. Расчеты показали, что в области средних и больших плотностей тока время пассивации меньше времени установления стационарного состояния диффузии. Этим можно объяснить независимость $Q_{\text{пасс}}$ от перемешивания, так как влияние перемешивания на скорость нестационарной диффузии вначале незначительно. Резкий рост $Q_{\text{пасс}}$ со скоростью

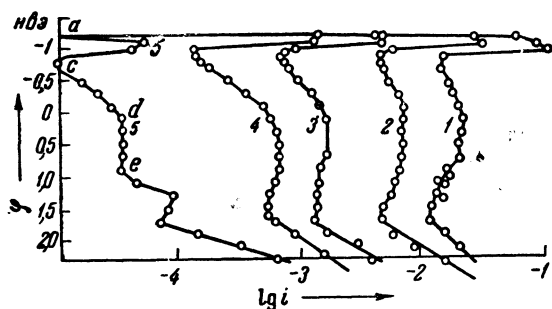


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые, снятые потенциостатическим методом в растворах KOH: 1 — 1 N; 2 — 0,5 N; 3 — 0,25 N; 4 — 0,1 N; 5 — 0,03 N

электродном слое. При малых токах и сильном перемешивании раствора не достигаются необходимые концентрационные изменения и даже после установления стационарного состояния диффузии не происходит пассивации цинка. Результаты опытов могут быть объяснены, если предположить, что при средних плотностях тока часть количества электричества, необходимого для пассивации, тратится на растворение цинка и сопровождающие его изменения концентрации ионов OH^- и цинката (Q_1), другая часть (Q_2), вероятно не зависящая от плотности тока, тратится на изменение состояния поверхности цинкового электрода, вызывающее пассивацию.

При больших плотностях тока Q_1 делается малым и измеряемое количество электричества, необходимое для пассивации, $Q_{\text{пасс}}$, приближается к Q_2 . Опытные данные показывают, что $Q_{\text{пасс}}$ для больших плотностей тока линейно снижается с уменьшением концентрации щелочи. В очень разбавленных растворах (0,01; 0,03 N KOH, а также насыщенном цинкатом 0,1 N KOH) $Q_{\text{пасс}}$ приблизительно равно 1 мкул/см². Если принять коэффициент шероховатости равным 2,5—3 и учитывать, что для образования одного монослоя адсорбированного кислорода требуется около 0,5 мкул/см², то из приведенных данных вытекает, что по крайней мере в разбавленных растворах пассивация наступает уже при монослое или даже неполном покрытии поверхности цинка адсорбированным кислородом.

На рис. 2 представлены анодные поляризационные кривые, снятые потенциостатическим методом в различных растворах KOH. Кривые имеют вид характерный для многих пассивирующихся металлов (^{4, 5})*.

При анодной поляризации вначале наблюдается активная область растворения цинка (например, рис. 2, кривая 5, участок ab). Пассивация цинка при изменении его потенциала в положительную сторону проявляется в снижении скорости растворения (участок bc), примерно на два порядка по сравнению с электрополированной до этого потенциала скоростью растворения активного цинка и в замедлении роста скорости растворения при дальнейшем росте потенциала (участок cd). При достаточно положительных значениях потенциалов скорость растворения цинка почти перестает зависеть от потенциала (участок de). Форма кривых и расчет показывают, что

* В самое последнее время подобные анодные кривые были получены и на цинке (⁶).

этот «предельный» ток в области пассивации не является обычным диффузионным предельным током. Можно предположить, что величина «предельного» тока определяется скоростью химического растворения фазовой пленки, толщина которой остается неизменной⁽⁴⁾. Опыты показали, что после наступления пассивации и сильного сдвига потенциала в положительную сторону, при выключении анодного тока, а также при слабой катодной поляризации наблюдается сначала быстрый возврат потенциала в отрицательную сторону, а затем при $-0,7-0,9$ в появляется задержка (см. рис. 3). Появление задержки связано с частичным восстановлением тонкой фазовой пленки, образующейся при анодной поляризации. Величина потенциала начала восстановления фазовой пленки показывает, что пленка содержит кроме окиси цинка и более положительное соединение, чем ZnO , — например, перекись цинка.

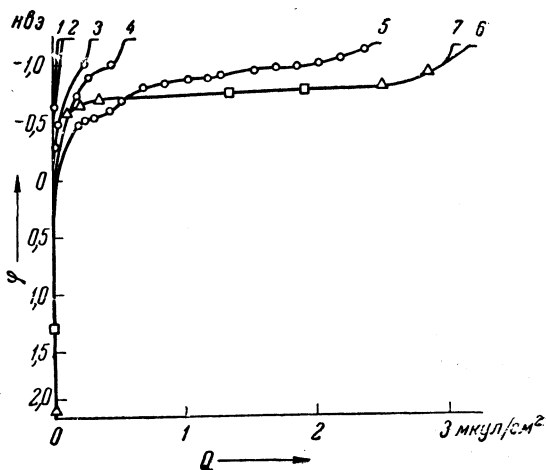


Рис. 3. Кривые возрастания потенциала при катодной плотности тока $0,017 \text{ ма/см}^2$ после пассивации в течение 60 мин. при различных постоянных потенциалах: 1 — $(-1,1 \text{ в})$ и $(-0,9 \text{ в})$; 2 — $(-0,7 \text{ в})$; 3 — $(-0,3 \text{ в})$; 4 — $0,1 \text{ в}$; 5 — $0,5 \text{ в}$; 6 — $1,3 \text{ в}$; 7 — $2,1 \text{ в}$.

Растворение цинка на «предельном» токе, по-видимому, определяется скоростью химической реакции растворения окиси (а также перекиси) цинка:

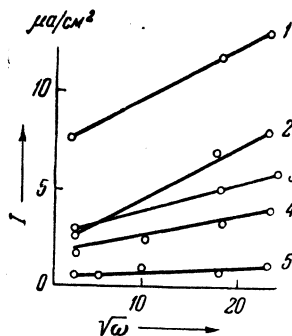
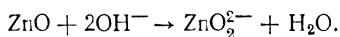


Рис. 4. Зависимость скорости растворения пассивного цинкового электрода от угловой скорости вращения (ω) в растворах $0,5 \text{ N KOH}$: 1 — $+0,6 \text{ в}$; 2 — $(-1,1 \text{ в})$; в насыщенном цинкатом $0,5 \text{ N KOH}$: 3 — $+0,6 \text{ в}$; 4 — $+0,25 \text{ в}$; 5 — $(-1,1 \text{ в})$.

Этим можно объяснить наблюдаемую сильную зависимость «предельного» тока от концентрации щелочи (рис. 2). Установленная нами зависимость «предельного» тока от концентрации ионов цинката в приэлектродном слое раствора* объясняется тормозящим влиянием ионов цинката на скорость растворения пленки. Этим же можно объяснить зависимость скорости растворения цинка от перемешивания электролита (рис. 4).

Образующаяся фазовая пленка и возникающая в ней перекись цинка обязательно для пассивации цинкового электрода. Это видно из того, что пассивация наступает уже при потенциале $-1,1$ или $-1,0 \text{ в}$ (рис. 2), т. е. при потенциалах более отрицательных, чем потенциал восстановления перекиси цинка в фазовой пленке. Кроме того, как описано выше, количество электричества Q_2 , идущее на пассивацию, при соответствующих условиях меньше того, которое достаточно для образования фазового слоя на поверхности электрода.

Образование перекиси цинка в фазовом слое является следствием пассивации электрода, а не ее причиной; без предварительной пассивации потенциал цинкового электрода невозможно довести до того значения, при котором начинается образование этого соединения.

* Например, при концентрации цинката $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ N}$ скорость растворения в $\Sigma=2,5$, раза меньше, чем при $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ N}$.

Из указанных выше опытов вытекает, что на пассивацию цинкового электрода при его анодной поляризации влияют концентрационные изменения вблизи поверхности электрода, которые способствуют изменению состояния поверхности, приводящему к торможению процесса растворения цинка. Так же как и в случае пассивации железа в щелочах (⁷), пассивация цинка в щелочи вызывается адсорбцией кислорода или гидроксидов в количестве, недостаточном для покрытия всей поверхности одноатомным слоем. Возникновение пленок, имеющих фазовую природу и содержащих перекись цинка, является вторичным процессом.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
11 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. А. Иофа, С. Я. Мирлина, Н. Б. Моисеева, ЖПХ, **22**, № 9, 983 (1949).
² З. Я. Никитина, ЖПХ, **31**, 213 (1958). ³ R. Landsberg, Zs. phys. Chem., **206**, 291 (1957); R. Landsberg, R. Bartelt, Zs. Elektrochem., **61**, № 9, 1162 (1957).
⁴ K. F. Bonhoeffer, Zs. Elektrochem., **59**, 594 (1955); U. F. Franck, K. Weil, Zs. Elektrochem., **56**, 314 (1952); K. Weil, K. F. Bonhoeffer, Zs. phys. Chem., **4**, 175 (1955). ⁵ Я. М. Колотыркин, З. М. Княжева, ЖФХ, **30**, 1990 (1956).
⁶ J. Sanghi, M. Fleischman, Proc. Indian Acad. Sci., A—**49**, 6 (1959).
⁷ Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, ДАН, **58**, 1685 (1947).