

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Г. КИСЕЛЕВА и Б. Н. КАБАНОВ

**ОБ ОБРАЗОВАНИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ДВУОКИСИ СВИНЦА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 VI 1958)

Явление полиморфизма для случая двуокиси свинца описано в ряде работ (¹⁻⁵). Установлено, что PbO_2 существует в двух модификациях: тетрагональной (β -форма) и ромбической (α -форма). Возникновение той или другой модификации двуокиси свинца зависит от условий ее получения. Так, α -форма получается анодным осаждением из нейтральных или щелочных растворов солей свинца, окислением $PbSO_4$ в разбавленных растворах H_2SO_4 и превращением из β -формы под давлением; β -форма — окислением $PbSO_4$ в крепких растворах H_2SO_4 .

Анализ имеющихся данных показывает, что условия получения α - или β -формы при нормальном давлении различаются, в сущности, тем, что образование PbO_2 идет при наличии или в отсутствие H_2SO_4 . Поэтому можно было предположить, что получение разных кристаллических форм связано с адсорбцией серной кислоты, которая, как показано ранее, удерживается на PbO_2 очень прочно и в больших количествах (⁶).

Для подтверждения этого предположения мы провели сравнительные измерения адсорбционной способности и исследование структуры электродов из PbO_2 , полученных в различных условиях. Результаты приводятся в табл. 1. Адсорбционные измерения производились радиохимическим методом по изменению активности электродов; исследование структуры — рентгенографическим методом*. Исходные электроды из PbO_2 получались в виде гладкого осадка на золоте из 15%-го раствора $Pb(NO_3)_2$ при плотности тока $2 \cdot 10^{-4}$ а/см².

В соответствии с литературными данными, осадки, полученные нами из нейтрального раствора или окислением $PbSO_4$ в 0,01 N H_2SO_4 , состояли в основном из α - PbO_2 . В результате электрохимической рекристаллизации электрода в 8 N H_2SO_4 , а именно, катодного восстановления до $PbSO_4$ с последующим анодным окислением до PbO_2 происходит необратимая адсорбция H_2SO_4 на PbO_2 и превращение α - PbO_2 в β - PbO_2 **. Величина адсорбции в 8 N H_2SO_4 составляет от $6 \cdot 10^{-8}$ до $40 \cdot 10^{-8}$ М/см² в зависимости от толщины слоя PbO_2 . Адсорбированная H_2SO_4 может быть удалена из осадка PbO_2 при помощи вытеснения ее с электрода адсорбирующимся кобальтом (⁶). Был проведен рентгеноструктурный анализ двуокиси свинца, которая после осаждения ее из 8 N H_2SO_4 в течение 10—15 час. анодно поляризовалась в растворе 8 N H_2SO_4 +5% $CoSO_4$. Оказалось, что десорбция H_2SO_4 сопровождается превращением β - PbO_2 в α - PbO_2 .

Относительно природы адсорбции H_2SO_4 на PbO_2 можно сделать пред-

* Мы выражаем глубокую благодарность З. В. Семеновой за выполнение рентгеноструктурного анализа образцов двуокиси свинца.

** Следует отметить, что в чистом виде ни одна из модификаций в этих условиях не получается. Во всех случаях мы имели смесь обеих кристаллических форм, но из нейтрального раствора осаждается смесь, в основном состоящая из α -формы, а из кислого — β -формы. Эти осадки мы условно называем соответственно α - PbO_2 и β - PbO_2 .

положение, что поглощение H_2SO_4 происходит в объеме электрода на интеркристаллической поверхности. Об этом свидетельствуют большая величина адсорбции и зависимость ее от толщины слоя PbO_2 (табл. 1). Кроме того,

Таблица 1

PbO из раствора	Форма PbO_2	Толщ. слоя PbO_2 в μ	Адсорбция H_2SO_4 в молях		
			$M/\text{см}^2$ на вид. по- верхн.	$M/\text{см}^2$	$M/\text{см}^2$ на интеркрист. поверхн.
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	α	2—30	—	—	—
0,01N H_2SO_4	α	20	$0,01 \cdot 10^{-8}$	—	—
8N H_2SO_4	β	2	$6 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-11}$
8N H_2SO_4	β	20	$40 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-11}$
8N H_2SO_4 + + CoSO_4	$\beta \rightarrow \alpha$	Намазной электрод	Десорбция (6)		

установлено, что заметная необратимая адсорбция происходит лишь в процессе образования PbO_2 из PbSO_4 , и не наблюдается при длительной анодной поляризации PbO_2 в H_2SO_4 *. Это, по-видимому, означает, что серная кислота адсорбируется не на готовом осадке двуокиси свинца, а в процессе его образования **. Интересно отметить, что в 8 N H_2SO_4 кристаллы PbO_2 получаются в 100 раз более мелкими (по линейным размерам), чем в растворах $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или 0,01 N H_2SO_4 . Это можно объяснить известным явлением затруднения роста кристаллов благодаря хемосорбции.

Известно, что с изменением кристаллической модификации происходит изменение ряда свойств вещества. В связи с этим представляло интерес сравнить электрохимическое поведение α - и β - PbO_2 . Для этого на гладких электродах из PbO_2 тетрагональной и ромбической модификаций были измерены скорости анодного образования PbO_2 из PbSO_4 и катодного восстановления PbO_2 . Измерение скорости этих реакций производилось путем снятия кривых перенапряжения в 8 N H_2SO_4 . Для измерения перенапряжения электрод частично разряжался, т. е. часть PbO_2 переводилась в PbSO_4 . Кривые, изображающие зависимость $\varphi - \lg i$ для двух разных модификаций PbO_2 , представлены на рис. 1 ***. Анодные кривые, снятые быстро и при малых плотностях тока, а также катодные кривые, идут параллельно друг другу со смещением на 30—40 мв. Ток обмена на обеих модификациях почти одинаков. Ход кривых определяется отклонениями величины кон-

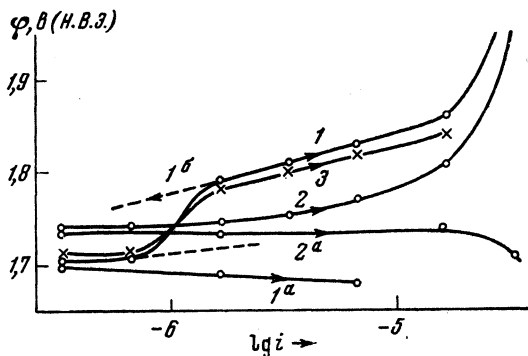


Рис. 1. Кривые перенапряжения. 1 и 1а — α - PbO_2 из раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 2 и 2а — β - PbO_2 из 8 N H_2SO_4 , 3 — α - PbO_2 из 8 N H_2SO_4 + 5 % CoSO_4

* В присутствии в растворе CoSO_4 изменение кристаллической модификации и адсорбции H_2SO_4 при непрерывной анодной поляризации могут быть объяснены рекристаллизацией, протекающей по схеме β - $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 \rightarrow \alpha$ - PbO_2 . Процесс этот ускоряется в присутствии CoSO_4 из-за снижения перенапряжения кислорода и, следовательно, приближения потенциала электрода к равновесному. Возможно также, что главную роль играет преимущественное восстановление β - PbO_2 , происходящее за счет выделения кислорода.

** Поглощение H_2SO_4 нельзя объяснить тем, что H_2SO_4 образует с PbO_2 стехиометрическое соединение (?), так как при этом количество поглощенной H_2SO_4 должно было бы быть на два порядка больше, чем на опыте.

*** Все кривые сняты на одном и том же электроде в порядке их нумерации.

центрации PbSO_4 у поверхности электрода от величины концентрации насыщения. Однако на $\alpha\text{-PbO}_2$ в области плотностей тока $10^{-6} - 3 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$ перенапряжение анодного процесса при одной и той же плотности тока растет во времени, повышаясь, примерно, на 80 мв. Поэтому сравнительно медленно (в течение 3—4 час.) снятая кривая имеет аномальный вид (рис. 1, 1) и при обратном порядке измерения, от больших плотностей тока к меньшим, наблюдается гистерезис (пунктир, кривая 1б). После анодной поляризации PbO_2 в течение 10—15 час. в $8 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + \text{CoSO}_4$, при которой происходит десорбция H_2SO_4 и $\beta\text{-PbO}_2$ превращается в $\alpha\text{-PbO}_2$, окисление PbSO_4 оказывается замедленным и кривая перенапряжения (рис. 1, 3) идет почти так же, как на $\alpha\text{-PbO}_2$, полученном из нейтрального раствора.

Замедленность процесса окисления PbSO_4 на $\alpha\text{-PbO}_2$ в $8 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, вероятно, связана с затруднением процесса электрокристаллизации ⁽⁹⁾, ко-

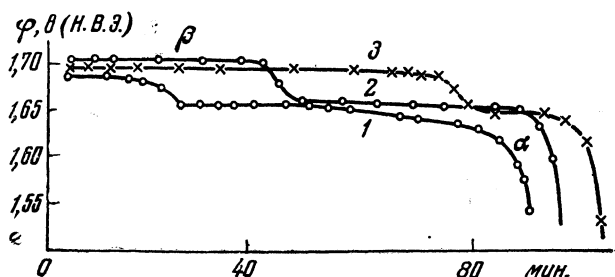


Рис. 2. Восстановление PbO_2 (разрядные кривые). 1 — 25% $\beta\text{-PbO}_2$, 2 — 50% $\beta\text{-PbO}_2$, 3 — 75% $\beta\text{-PbO}_2$

торое можно объяснить адсорбцией H_2SO_4 . Известно, что анодное окисление ионов Pb^{2+} в $8 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ приводит к образованию $\beta\text{-PbO}_2$. Если электродом является PbO_2 той же модификации, то процесс электрокристаллизации идет легко, так как продолжается рост имеющейся кристаллической решетки ⁽¹⁰⁾. В случае же электрода из $\alpha\text{-PbO}_2$, на котором еще не успела адсорбироваться H_2SO_4 , на активных точках легко образуется осадок $\alpha\text{-PbO}_2$. Постепенно число активных мест уменьшается, вероятно, из-за специфической адсорбции H_2SO_4 (которая происходит медленно), из-за чего постепенно прекращается выделение $\alpha\text{-PbO}_2$. После этого, уже при повышенном перенапряжении, может образовываться только $\beta\text{-PbO}_2$. В этом случае повышение перенапряжения обусловлено не только образованием осадка на поверхности, которая является чужеродной по отношению к образующейся PbO_2 , но и адсорбцией на этой поверхности серной кислоты. Поэтому скорость процесса после получения первых порций осадка не увеличивается, как этого следовало бы ожидать. По-видимому, достигнутое повышение потенциала способствует весьма большой специфической адсорбции H_2SO_4 , которая затрудняет рост образующихся зародышей PbO_2 , и процесс продолжает идти с замедленной скоростью.

Судя по кривым 1а, и 2а (рис. 1) при данном потенциале восстановление $\alpha\text{-PbO}_2$ идет с несравненно меньшей скоростью, чем $\beta\text{-PbO}_2$. В соответствии с этим, при разряде электрода, состоящего из смеси обеих модификаций PbO_2 , на разрядной кривой потенциал — время появляются две задержки, различающиеся по величине потенциала, приблизительно, на 30 мв (рис. 2). Исходным материалом для получения таких электродов служила $\alpha\text{-PbO}_2$, осажденная из нейтрального раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, или из $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$. Частичным восстановлением PbO_2 с последующим окислением образовавшегося PbSO_4 в $8 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ соответствующая часть $\alpha\text{-PbO}_2$ превращалась в $\beta\text{-PbO}_2$. Длина первой площадки определяется количеством $\beta\text{-PbO}_2$. В случае кривых 1, 2 и 3 на рис. 2 частичный предварительный разряд $\alpha\text{-PbO}_2$ составлял соответственно 25, 50 и 75% емкости.

Аналогичное явление наблюдалось в опытах Рючи и Каган (¹). Однако авторы склонны были объяснить его как различием потенциалов разряда α -PbO₂ и β -PbO₂, так и явлениями пассивации. Бэрбанк (⁵) пришел к выводу о замедленности разряда α -PbO₂ на основании того экспериментального факта, что в продуктах коррозии свинца, покрытого смесью α -PbO₂ и β -PbO₂, наряду с PbSO₄ обнаруживается α -PbO₂.

Таким образом, проведенное исследование позволяет считать, что причиной замедления процесса PbO₂ → PbSO₄, а также образования β -формы является химическая адсорбция серной кислоты на поверхности PbO₂. Влияние адсорбции H₂SO₄ на скорость другого анодного процесса на PbO₂ (выделение кислорода) было уже установлено ранее (⁶).

В заключение следует отметить, что дальнейшее изучение условий возникновения различных модификаций двуокиси свинца и их свойств представляет практический интерес. Так, на примере осадков двуокиси свинца на золоте мы наблюдали значительную разницу в механической прочности между осадками α -PbO₂ и β -PbO₂. Кроме того, известно, что твердость у PbO₂ из 8 N H₂SO₄ меньше, чем у PbO₂ из 0,1 N H₂SO₄ (¹¹). Следовательно возможно, что так называемое «оползание» активной массы положительного электрода в свинцовом аккумуляторе связано с понижением прочности за счет превращения α -PbO₂ в β -PbO₂ в процессе циклирования (³).

Институт] электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
10 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Камауама, Т. Фукимото, J. Soc. Chem. Japan, 49, 155 (1946).
² А. И. Заславский, Ю. Д. Кондрашов, С. С. Толкачев, ДАН, 75, 559 (1950). ³ Н. Водде, Е. Восс, Zs. f. Electrochem., 60, 1053 (1956). ⁴ Р. Рюетсchi, В. Д. Сахан, J. Electrochem. Soc., 104, 406 (1957). ⁵ J. Burbank, A. C. Simon, J. Electrochem. Soc., 100, 11 (1953). ⁶ И. Г. Киселева, Б. Н. Кабанов, ДАН, 108, 864 (1956). ⁷ R. Von Konow, Tekn. Fören. Finl. Förhand., 74, № 12, 257 (1954). ⁸ Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, Д. И. Лейкис, ДАН, 99, 804 (1954). ⁹ М. Fleischmann, Н. R. Thirsk, Trans. Farad. Soc., 51, 71 (1955). ¹⁰ П. Д. Данков, Тр. 2-й конфер. по коррозии металлов, 1943, стр. 121. ¹¹ Д. И. Лейкис, Е. К. Венстрем, ДАН, 112, 971 (1957).