

УДК 541.546

*Н.Д. Кошель, Н.С. Герасика, М.В. Костыря*

## **ДИНАМИКА УСТАНОВЛЕНИЯ СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СВИНЦА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

**ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск  
Институт транспортных систем и технологий НАН Украины, г. Днепропетровск**

Изучали процессы, протекающие при установлении стационарного потенциала на электродах из чистого электроосажденного свинца в растворах  $H_2SO_4$  после обработки выделяющимся водородом. Использовали циклический двухимпульсный гальваностатический метод. Показано, что безтоковый потенциал Pb-электрода является компромиссным потенциалом корродирующей системы. Коррозия протекает с двумя деполяризаторами – ионами водорода и кислородом, растворенном в электролите. Пленка сульфата свинца образуется в момент контакта поверхности с электролитом и существует даже при сильной катодной поляризации. Потенциал поляризованного электрода включает большое омическое падение напряжения в пленке. После отключения тока выделения водорода в присутствии растворенного кислорода образуются оксидно-сульфатные соединения свинца, пассивирующие поверхность и устанавливается стационарный потенциал, близкий к кислородному (+1,23 В). В обескислороженном растворе стационарный потенциал близок к водородному (0,0 В).

**Введение**

Изучая электрохимические свойства электродов из чистого свинца и композитных материалов на его основе в растворах серной кислоты методом длительного гальваностатического циклирования, мы обнаружили существование сложных периодических процессов. Воспроизводимость результатов была недостаточной для того, чтобы их можно было надежно интерпретировать на основе известных закономерностей. Аналогичная проблема низкой воспроизводимости рассматривалась в работах S. Fletcher и D.V. Matthews [1,2]. Авторы обнаружили, что при кратковременной обработке Pb-электрода выделяющимся на нем водородом поверхность восстанавливается до воспроизводимого состояния, причем в процессе последующего многократного циклирования методом линейной треугольной развертки потенциала анодный ток пика реакции  $Pb \leftrightarrow PbSO_4$  сохранялся неизменным на уровне, более чем на порядок превышающем пиковые токи электродов, приготовленных разными способами.

Однако наши последующие исследования [3,4] не подтвердили тезис о стабилизации электрохимических характеристик свинца после водородной предобработки, хотя ее влияние действительно оказалось существенным. Были обнаружены сложные и быстрые процессы, протекающие на поверхности свинца после отключения тока катодной предобработки, и завершающиеся глубокой пассивацией металла в стационарном состоянии. Характер быстрых переходных процессов оказался зависящим от условий водородной предобработки. Поэтому представлялось необходимым установить закономерности и причины наблюдаемых явлений.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования быстрых процессов, протекающих на поверхности неполяризованного свинцового электрода в серной кислоте. Предварительная катодная обработка выделяющимся водородом использовалась как фактор, обеспечивающий регулируемые и одинаковые стартовые условия процесса установления стационарного состояния неполяризованной поверхности свинца.

**Методика экспериментов**

Эксперименты выполняли на свежих гальванических осадках чистого свинца в 0,5–3,5 М растворах серной кислоты квалификации “ХЧ” в стандартной электрохимической ячейке (ЯСЭ) [3]. Использовали насыщенный Ag/AgCl электрод сравнения, результаты измерений пересчитывали в стандартную водородную шкалу.

Платиновый рабочий электрод площадью 0,33 см<sup>2</sup> представлял собой пластинку, впесованную одной поверхностью в торец запаянной стеклянной трубки. На рабочую поверхность

электрода осаждали гальванический слой свинца из стандартного тетрафторборатного электролита состава:  $Pb(BF_4)_2$  – 200 г/л,  $HBF_4$  – 35 г/л, клей столярный – 1 г/л, плотностью тока 1–5 А/дм<sup>2</sup> в течение 15–20 мин. Выход по току свинца в указанных условиях составляет 98–99%. Масса осажденного свинца в слое превышала его количество, участвующее в зарядно-разрядных процессах при измерениях. Предварительная подготовка поверхности электрода перед покрытием включала электрохимическое и химическое травление в смеси концентрированных растворов уксусной и азотной кислот (соотношение кислот 4,5:1,0, продолжительность травления – 1 мин) для снятия предыдущего осадка, холодную промывку дистиллированной водой, обезжиривание технической содой, повторную холодную промывку и заключительную холодную промывку.

После получения покрытия электрод промывали последовательно в дистиллированной воде и серной кислоте той концентрации, в которой далее производились измерения. После промывки электрод в смоченном состоянии быстро переносили в стандартную электрохимическую ячейку.

Для удаления кислорода из электролита его перед каждым опытом предварительно кипятили в течение 5 мин, а эксперимент выполняли после охлаждения электролита до температуры 20°C.

**Метод измерения**

Электрохимические свойства свинцовых электродов определяли циклическим двухимпульсным гальваностатическим методом. На первом импульсе цикла (рис. 1) электрод поляризовали катодной плотностью тока до  $i_k = 2–36$  мА/см<sup>2</sup> различной длительностью  $t_1 = 6–30$  мин. На втором импульсе ток отключали и фиксировали динамику изменения потенциала. Таким образом, формируя определенное начальное состояние поверхности свинца путем ее катодной обработки выделяющимся водородом, можно было проследить по изменяющемуся значению потенциала характер процессов, протекающих на свинце при контакте с электролитом. В этих условиях могли иметь место только коррозионные процессы, сопровождающиеся образованием пленки малорастворимых продуктов. Пленка же должна оказывать существенное влияние на скорость процессов, изменяющееся во времени вследствие изменения ее состава, структуры и толщины.

**Результаты и их обсуждение****Импульс катодной поляризации**

Измерения показали, что на участке импульса катодной поляризации свинца протекают медленные нестационарные процессы с довольно большим переходным временем, и по-

тенциал электрода изменяется во времени (рис. 1).

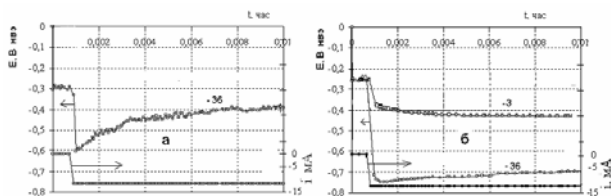
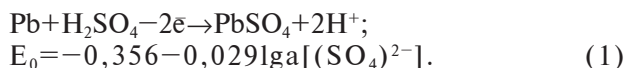
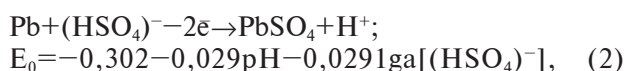


Рис. 1. Начальный участок катодной поляризации свинца (числа на кривых,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) в 1 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : а – при интенсивном перемешивании, б – без перемешивания (раствор обескислорожен)

1. На рис. 1 фиксируется вначале короткий (1–3 с) участок запуска, когда свежеприготовленный электрод погружен в электролит, но еще не поляризован. При этом устанавливается некоторый стационарный потенциал, близкий к стандартному потенциалу реакции:

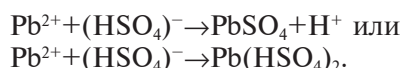


Это обозначает, что уже в короткий период контакта поверхности свинца с серной кислотой (промывка и погружение) в результате взаимодействия со средой образуется первичная пленка сульфата  $\text{PbSO}_4$ . Так как диссоциация серной кислоты протекает в две ступени,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + (\text{HSO}_4)^- \rightarrow 2\text{H}^+ + (\text{SO}_4)^{2-}$  с константами диссоциации соответственно  $10^3$  и  $1,2 \cdot 10^{-2}$ , в растворах с концентрацией кислоты более 0,5 М находятся преимущественно ионы  $(\text{HSO}_4)^-$ , поэтому более вероятно образование сульфата по реакции:



или образование бисульфата  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ , имеющего практически такую же растворимость ( $2,1 \cdot 10^{-4}$  г/л), как и сульфат ( $2,8 \cdot 10^{-4}$  г/л) [5].

Реакции (1) и (2) протекают по жидкофазному механизму через электрохимическую стадию образования ионов  $\text{Pb}^{2+}$  с последующей кристаллизацией сульфатной пленки

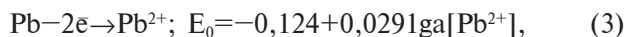


2. При включении катодного тока наблюдается скачок потенциала, который в зависимости от условий может принимать значения до  $E = -1,0$  В [3,4]. Очевидная причина скачка – падение напряжения в первичной сульфатной пленке.

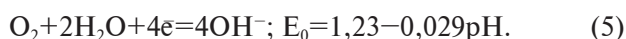
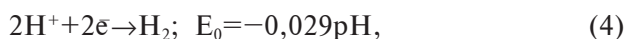
Далее на интервале катодного импульса

наблюдается медленное смещение потенциала в обратную (положительную) сторону (рис. 1), асимптотически приближающегося к значению потенциала реакций (1)–(2).

В этих условиях протекают четыре процесса, соотношения между которыми меняются с течением времени: растворение свинца в результате протекания анодной реакции в коррозионных парах



обратный процесс восстановления свинца из сульфатной пленки по реакциям (1) или (2), и катодные реакции в коррозионном процессе – восстановление водорода или растворенного кислорода



Наличие скачка потенциала в конце катодного импульса (момент отключения тока) однозначно свидетельствует о том, что сульфатная пленка существует на поверхности свинца даже при интенсивном выделении водорода. Мнение о том, что из-за большого перенапряжения выделения водорода на свинце при больших поляризациях сначала полностью восстанавливается сульфат свинца, и водород выделяется на свободной поверхности, не подтверждается.

3. Сравнивая результаты, полученные в кислоте с интенсивным перемешиванием раствора и поглощением кислорода из атмосферы и в обескислороженной кислоте, можно заметить значительное влияние растворенного кислорода на процессы при установлении стационарного потенциала.

При больших плотностях катодного тока, т.е. в условиях значительного выделения водорода при перемешивании кислородсодержащего раствора (рис. 1,а) потенциал почти на 200 мВ положительнее, чем в обескислороженном неподвижном растворе (рис. 1,б). То же самое видно и на рис. 2. Следовательно, даже, несмотря на весьма интенсивное выделение водорода, присутствие кислорода в электролите оказывает большое влияние на состав и структуру сульфатной пленки. Очевидно, что в обескислороженном растворе образуется плотная пленка сульфата свинца, которая непрерывно обновляется – формируется в коррозионном процессе и частично восстанавливается катодной поляризацией. В таких динамических условиях, по-видимому, происходит известное явление постепенного укрупнения кристаллов сульфата. Так как при этом (если считать общее количество сульфата постоянным) должна уве-

личиваться пористость пленки, будет уменьшаться и ее сопротивление и омическая составляющая поляризации, что и наблюдается на всем протяжении катодного импульса как непрерывное смещение потенциала в положительную область.

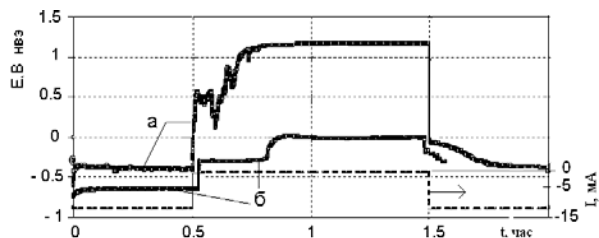
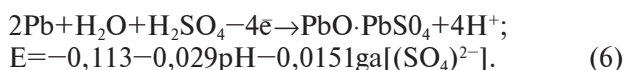


Рис. 2. Динамика изменения потенциала на первых трех импульсах ( $i = -36; 0; -36$  мА/см<sup>2</sup>) в 1М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  
 а – при интенсивном перемешивании;  
 б – без перемешивания, раствор обескислорожен.  
 На кривой (а) скачок потенциала ~1,23 В при t=1,5 ч – переход к водородному процессу деполяризации, а колебания на участке 0,5–1,0 В – концентрационная поляризация по кислороду в условиях интенсивного перемешивания

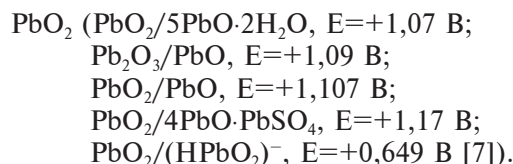
При доступе же кислорода сопротивление пленки (и поляризация) примерно вдвое меньше. Наиболее вероятной причиной этого эффекта может быть то, что в присутствии кислорода параллельно с сульфатом формируется основная соль PbO·PbSO<sub>4</sub>, термодинамический потенциал образования которой более положительный:



Основная соль намного более растворима по сравнению с сульфатом (по [6] константы равновесия реакций (1) и (6) соответственно равны  $1,5 \cdot 10^{-6}$  и 48). Поэтому понятно, что динамическая пленка, обладающая большей растворимостью, должна быть тоньше, а ее сопротивление меньше. Здесь тоже постепенное смещение потенциала может быть связано с перекристаллизацией. Смещение значительно более быстрое (~0,2 В за 0,005 ч, против 0,05 В за то же время в бескислородной среде, рис. 1) из-за повышенной растворимости смешанной оксидно-сульфатной пленки.

4. Приведенные соображения о роли растворенного кислорода однозначно подтверждаются данными на участке отключения тока (рис. 2). При воздействии кислорода стационарный потенциал свинца устанавливается за время ~0,25 ч на уровне около 1,2 В, близком к равновесному потенциалу кислорода. Так как это – компромиссный потенциал коррозионной системы Pb–O<sub>2</sub>, указанное значение потенциа-

ла обозначает, что поверхность свинца глубоко запассивирована слоем продуктов коррозии, скорость процесса полностью контролируется анодной системой реакций. В этой области потенциалов в пленке продуктов коррозии могут содержаться и соединения 4-валентного свинца, в частности диоксид свинца



В бескислородном растворе (рис. 2, кривая б) в результате протекания коррозии с водородной деполяризацией поверхность свинца также глубоко пассивируется, но стационарный потенциал устанавливается на уровне потенциала другой реакции деполяризации, в данном случае – реакции восстановления водорода (4).

5. Переходное время установления стационарного состояния на неполяризованном свинцовом электроде одинаково в обоих вариантах и составляет около 0,25 ч. В перемешиваемом обескислороженном растворе сульфатная пленка растет равномерно, и в момент полного перекрытия поверхности свинца возникает явление солевой пассивации и быстрый, почти скачкообразный переход потенциала в стационарное состояние (рис. 2, кривая б, рис. 3). Аналогичные скачкообразные переходы при катодной поляризации и гистерезис в области токов  $1-10^{-4}$  мА/см<sup>2</sup> были обнаружены еще Я.М. Колотыркиным и обсуждались в [8,9] как возможный результат замедленной адсорбции-десорбции ионов сульфата. Однако совокупность приведенных здесь данных говорит в пользу преимущественного действия механизмов солевой пассивации.

6. Данные, полученные в опытах с перемешиваемым раствором (рис. 3), показывают, что чем больше плотность тока обработки водородом, тем короче при нулевом токе второй участок образования пленки сульфата до скачка потенциала.

Если предположить, что скачок потенциала возникает после образования на всей поверхности сплошного монослоя кристаллов сульфата, можно заключить, что скорость коррозии неполяризованного свинца на втором (бестоковом) импульсе увеличивается с увеличением тока катодной обработки. Этот факт представляется вполне закономерным, так как водородная обработка очищает и восстанавливает поверхность металла. По времени образования сплошной пленки можно оценить скорость коррозии свинца, полагая толщину однослойной пленки равной максимальному размеру кристалла сульфа-

та  $h=85$  нм (согласно [5] размеры по кристаллографическим осям  $a/b/c$  соответственно равны 69,3/84,5/53,8 нм). Воспользуемся уравнением закона Фарадея в виде:

$$h = i_A \cdot q_V \cdot \Delta\tau,$$

где  $q_V$ ,  $\text{см}^3/(\text{А}\cdot\text{с})$  – объемный электрохимический эквивалент пленки, который можно вычислить по значению плотности кристаллического сульфата свинца  $\gamma=6,3$  г/см<sup>3</sup>, как  $q_V=q_M/\gamma$  ( $q_M=1,56\cdot 10^{-3}$  г/А·с):  $q_V=2,49\cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/А·с. Тогда оценка для  $\Delta\tau\sim 0,5$  ч дает значение скорости анодного растворения свинца  $\sim 3,8\cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>. Отметим, что полученное значение плотности тока лежит внутри области плотностей токов, где скачкообразные переходы обнаружил Я.М. Колотыркин [8,9] вблизи ее нижней границы.

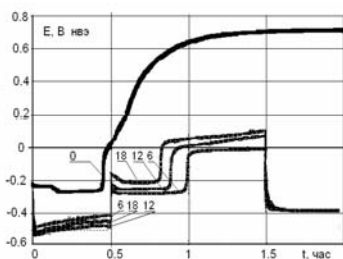


Рис. 3. Динамика изменения потенциала в 1 М растворе серной кислоты на первых трех импульсах при разных плотностях тока катодного импульса (числа на кривых – мА/см<sup>2</sup>). Опыт проводится с перемешиванием раствора (с растворенным атмосферным кислородом)

Динамика бестокового потенциала на электродах с водородной обработкой и без нее в условиях контакта с растворенным кислородом заметно различается. Начальный участок образования первичной сульфатной пленки по реакциям (1) и (2) в коррозионном процессе практически одинаковый как при водородной обработке, так и без нее (кривую  $i=0$  на рис. 3 для сравнения нужно сместить вправо на 0,5 ч). Однако на электродах без водородной обработки потенциал очень быстро переходит в область положительных значений  $E\sim 1\text{В}$ , тогда как на обработанном электроде после образования пассивирующего слоя и скачка потенциал останавливается в области  $E\sim 0\div +0,1$  В, т.е. вблизи водородного потенциала. Так как регистрируется потенциал коррозионной системы, его значение и наличие заметного тренда указывает на преимущественный водородный процесс деполяризации с постепенным включением кислородного процесса в том случае, если в растворе присутствует растворенный атмосферный кислород.

#### Заключение

Изучена динамика изменения бестокового потенциала свинцового электрода в серной кис-

лоте с концентрацией 1 М и 2 М. Потенциал электрода является компромиссным потенциалом корродирующей системы с двумя деполяризаторами – ионами водорода и атмосферным кислородом, растворенном в электролите.

При контакте с раствором серной кислоты практически мгновенно на поверхности образуется пленка сульфата свинца. При параллельном протекании интенсивной реакции выделения водорода слой сульфата непрерывно образуется в результате коррозии и восстанавливается катодно, а катодная поляризация включает преимущественно падение напряжения в пленке на поверхности. Параллельное образование и восстановление сульфатной пленки сопровождается ее постепенной рекристаллизацией.

После отключения катодного тока пленка в результате коррозионного тока постепенно растет и в определенный момент времени, после полной изоляции поверхности металла, пассивирует его и компромиссный потенциал устанавливается на уровне потенциала реакции деполяризации – водородного в обескислороженном растворе или кислородного в растворе, содержащем растворенный атмосферный кислород.

Предварительная катодная обработка электрода выделяющимся водородом тормозит образование основных сульфатов, и после отключения тока в коррозионном процессе продолжает формироваться пленка сульфата при потенциале реакции  $-0,25\div -0,3$  В.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fletcher S., Mattenews D.B. Behavior of lead electrodes in sulphate electrolytes. I. Effect of electrode preparation on discriminate curve cyclic voltammograms // J. of Applied Electrochemistry. – 1981. – Vol.11. – P.11-21.
2. Fletcher S., Mattenews D.B. Behavior of lead electrodes in sulphate electrolytes. II. Investigation of the electrode kinetics // J. of Applied Electrochemistry. – 1981. – Vol.11. – P.23-32.
3. Koshel' N.D., Gerasika N.S., Kostyrya M.V. The Effect of hydrogen treatment of lead surface on its electrochemical behavior // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. У Allerton Press, Inc. – 2014. – Vol.50. – № 2. – P.117-124.
4. Кошель Н.Д., Герасика Н.С., Костыря М.В. Влияние водородной обработки Pb/PbSO<sub>4</sub>-электрода // «ЗЕЛЕНА ЭНЕРГЕТИКА» («GREEN ENERGY»): Сб. тезисов VIII Международной конференции. Киев. – 2013. – С.425-431.
5. Справочник химика. – М: Химия, 1966. – Т.1. – 1070 с.
6. Каменев Ю.Б., Чуңц Н.И., Балушкина С.Р. Потенциодинамическое исследование процесса сульфатации отрицательных активных масс свинцово-кислотного аккумулятора // Электрохимическая энергетика. – 2010. – Т.10. – № 2. – С.71-78.
7. Справочник химика. – М: Химия, 1966. – Т.3. – 1000 с.

8. Делакэй П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. – М.: Мир, 1967. – 351 с.

9. Колотыркин Я.М. Mechanism of hydrogen generation on the lead in sulfuric acid // Proceedings of the International Committee in Electrochemical Thermodynamics and Kinetics. – London, 1959. – P.406-419.

Поступила в редакцию 21.05.2014

#### DYNAMICS OF THE ESTABLISHMENT OF A STEADY STATE OF LEAD SURFACE IN SULFURIC ACID

M.D. Koshel<sup>a</sup>, N.S. Gerasika<sup>b</sup>, M.V. Kostyrya<sup>b</sup>,

<sup>a</sup> Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

<sup>b</sup> Transport Institute of National Academy of Sciences and Technology of Ukraine, Dnepropetrovsk, Ukraine

*The processes were studied which occurring when a stationary potential is establishing on the electrodes of pure electrodeposited lead in sulfuric acid solutions after a treatment with hydrogen evolved. A cyclical double-pulse galvanostatic method was applied. It was shown that the electrode potential of Pb-electrode without external current is a compromise potential of corrosive system. Corrosion occurs with two depolarizers - the hydrogen ions and oxygen dissolved in the electrolyte. The film of a lead sulfate is formed in the course of contacting with the electrolyte; this film exists even at a very high cathodic polarization. The potential of the polarized electrode includes a large ohmic voltage drop in the film. After cathodic current interruption, some oxide-sulfate compounds of lead are formed in the presence of dissolved oxygen. These compounds passivate the surface, and a stationary potential appears which is close to the equilibrium potential of oxygen electrode (1.23 V). The value of a stationary potential is close to the equilibrium potential of hydrogen electrode (0.0 V) when the solution is free from oxygen.*

**Keywords:** dynamics; lead; lead-acid battery; lead electrode; hydrogen.

#### REFERENCES

1. Fletcher S., Mattenews D.B. Behavior of lead electrodes in sulphate electrolytes. I. Effect of electrode preparation on discriminate curve cyclic voltammograms. *J. Appl. Electrochem.*, 1981, vol. 11, pp. 11-21.
2. Fletcher S., Mattenews D.B. Behavior of lead electrodes in sulphate electrolytes. II. Investigation of the electrode kinetics. *J. Appl. Electrochem.*, 1981, vol. 11, pp. 23-32.
3. Koshel' N.D., Gerasika N.S., Kostyrya M.V. The Effect of hydrogen treatment of lead surface on its electrochemical behavior, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2014, vol. 50, no. 2, pp. 117-124.
4. Koshel' N.D., Gerasika N.S., Kostyrya M.V., The Effect of hydrogen treatment of lead surface on its electrochemical behavior. *Proceedings of the VIII International conference «GREEN ENERGY»*, Ukraine, Kyiv, 2013, pp. 425-431.
5. Nikolskii B.P. *Spravochnik khimika* [Chemistry reference book]. Khimiya, Moscow, 1966, vol. 1. 1070 p. (in Russian).
6. Kamenev U.B., Tchunts N.I., Balushkina S.P. Potenciodynamicheskoe issledovanie processa sul'fatatsii otricatel'nyh aktivnyh mass svincovo-kislotnogo akkumuljatora [Potentiodynamic study on the sulfatation process of negative active masses of lead acid battery]. *Elektrohimicheskaya energetika*, 2010, vol. 10, no 2, pp. 71-78. (in Russian)
7. Nikolskii B.P. *Spravochnik khimika* [Chemistry reference book]. Khimiya, Moscow, 1966, vol. 3. 1000 p. (in Russian).
8. Delahey P., *Double Layer and Electrode Kinetics*. Interscience Publishers, New York, 1965.
9. Kolotyrkin Y.M., Mechanism of hydrogen generation on the lead in sulfuric acid. *Proceedings of the International Committee on Electrochemical Thermodynamics and Kinetics*. Butterworths, London, 1959, pp. 406-419.