

1997-02-28

Problems of the Study of Anodic Films on Pb in Sulfuric Acid Solution(III)

Houtian Liu

Qunzhou Wang

Weifang Zhou

Recommended Citation

Houtian Liu, Qunzhou Wang, Weifang Zhou. Problems of the Study of Anodic Films on Pb in Sulfuric Acid Solution(III)[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997 , 3(1): Article 6.

DOI: 10.61558/2993-074X.3095

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss1/6>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

硫酸溶液中铅阳极膜研究的几个问题(三)

柳厚田* 王群洲 周伟航

(复旦大学化学系 上海 200433)

蔡文斌

(固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学系 厦门 361005)

1 阳极硫酸铅膜阴极还原为金属铅的液膜机理^[1]

奇怪的是,对铅蓄电池充电时的基本过程的机理研究并不多,其原因可能是对与此过程有关的离子输运途径难以确定,其微观模型不易建立的缘故。因此,大多工作只局限于该过程在早期的成核机理的研究,直到1992年才有竹原等考虑到该过程的微观模型。竹原等认为阳极硫酸铅膜中的硫酸铅晶粒的表面层先阴极还原为铅层后,此铅层与被它覆盖着的硫酸铅晶粒之间便有一厚为5 nm的液层, Pb^{2+} 离子在此液层中的扩散过程即为后继还原的控制步骤。

但是竹原等没有考虑到与 Pb^{2+} 离子配对的 SO_4^{2-} 离子的输运。如果 SO_4^{2-} 离子不和 Pb^{2+} 离子同时经上述液层输运出去(或等电量的 H^+ 离子输运进来),则由于负电荷的积累,原进行的阴极还原过程就无法继续。因此,有关 SO_4^{2-} 离子的输运过程也必须考虑。

此外,由上可知他们显然是认为该过程的电荷转移步骤是在铅层/5 nm液层界面进行的,且不考虑通过铅层的离子电流的大小,这些均值得商榷。从能量角度考虑,上述电荷转移步骤应在铅层/晶粒周围溶液界面进行。在这种情况下,其过电势不包含在铅层内与离子电流相应的电阻所产生的欧姆电阻过电势。这与我们测得的该过程的阻抗值的实数部分在还原开始时即急剧减小,并在1 s内迅速稳定是一致的。如此, Pb^{2+} 离子通过铅层的速率也不能忽视。

我们应用线性电位扫描法、电位阶跃法和交流阻抗法研究铅在 $4.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中以 $-0.6 \text{ V (vs Hg/Hg}_2\text{SO}_4)$ 恒定20 min所形成的阳极硫酸铅膜的阴极还原过程。根据实验结果,我们认为阳极膜中的硫酸铅晶粒先在其表面按扩散控制下的三维瞬时成核与生长机理被还原,然后 Pb^{2+} 离子带等同量的 SO_4^{2-} 自 PbSO_4 晶粒表面径向扩散至前已形成的铅层/晶粒周围溶液的界面并在该处进行还原,部分 SO_4^{2-} 离子再进入体溶液以维持离子电流(另有 H^+ 离子迁入,其速度视其迁数而定)。由电位阶跃法测出的 Pb^{2+} 离子的扩散系数为 $6.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,远大于 Pb^{2+} 离子在固相中的扩散系数。例如,铅在金属铅中的自扩散系数即使在150 °C时也仅为 $6 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。因此,我们认为铅层中微粒间的液膜为离子输运的主要途径。由于液膜极薄,液膜壁的化学物种与输运物种间的相互作用会严重阻缓物种的输运,

以致其扩散系数要较在体溶液中的 ($\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 小好几个数量级

2 铅合金中锑对阳极 Pb(II) 氧化物膜生长的影响与液膜机理

铅蓄电池正极板栅合金中的锑能增加其深放循环寿命, 但其机理至今仍不清楚^[2]. 我们曾应用交流阻抗^[2]和光电流^[3]等法测量在硫酸溶液中铅锑合金上生长的阳极 Pb(II) 氧化物膜的半导体性质, 并与该膜的生长率作比较. 结果得出该膜为 n 型半导体, 铅锑合金上阳极 Pb(II) 氧化物膜的施主密度明显高于纯铅的, 且随锑含量而增加; 但其生长率却明显低于纯铅的, 且随锑含量的增加而降低. 据此, 我们认为 Sb^{3+} 可能掺入 Pb(II) 氧化物的晶格中, 替代了 Pb^{2+} 位置, 从而增加了自由电子密度. 按照 Hauffe 规则^[4], 对 n 型氧化物半导体, 如果合金金属的价数高于母体金属, 则自由电子密度增加, 从而晶体缺陷密度(本文为氧离子空格)减小, 结果阳极膜生长率降低. 但是若合金添加剂为与锑同为 VA 族的砷和铋, 则它们的阳极 Pb(II) 氧化物膜的生长率与纯铅的差别不大, 并不遵循 Hauffe 规则, 特别是当添加剂含量较高时^[5~8].

我们认为现有的实验证据似难以支持阳极 Pb(II) 氧化物膜生长的氧扩散机理^[9]. 例如, 按照氧扩散机理, 铅阳极氧化过程中有吸附氧通过 Pb(II) 氧化物膜向基体表面扩散. 但是我们的实验结果表明在 Pb(II) 氧化物膜中不存在氧浓度梯度. 此外, 氧在 Pb(II) 氧化物晶体中的扩散系数很小, 难以支持膜的生长. 再, 可证明阳极 Pb(II) 氧化物膜生长过程中的电荷转移步骤并不是如氧扩散机理所假定的在 Pb(II) 氧化物/PbSO₄ 膜界面, 而是在 Pb/Pb(II) 氧化物膜界面发生的. 我们认为在此步骤中的 Pb(II) 氧化物膜内的离子电流主要是借其微粒间液膜而得以通行. 该膜外层由 PbSO₄ 半透膜覆盖而使膜内溶液浓度极稀, 电阻也不会太低. 显然, 在电荷转移步骤中产生(或消耗)的离子将在该膜中形成浓度梯度, 从而使其电流密度与时间的关系也具有扩散过程的特征.

研究 Pb-Sn、Pb-A s、Pb-Sb、Pb-B i、Pb-Cd、Pb-Cu 等二元铅合金上的阳极 Pb(II) 氧化物膜的生长率, 结果表明只有合金金属锡和锑能显著阻抑该膜的生长^[10~11]. 表 1 列出某些氧化物与它们在 25 °C, pH = 9 时平衡的含氧络合阴离子的浓度^[9, 12~17]. 取 pH 为 9 时的数据, 这是因为我们已如前述假定电荷转移步骤在膜内层的基体表面进行, 该处 pH 在 9 左右^[9].

表 1 25 °C, pH 9 时与氧化物平衡的含氧络合阴离子的浓度^[9, 12~17]

Tab 1 The concentration of various oxygen-containing complex anions in equilibrium with their relevant oxides at pH 9 and 25

氧化物	离 子	
	物 种	浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
斜方 Sb_2O_3	SbO_2^-	6.6×10^{-6}
A s ₂ O ₃	AsO_2^-	0.13
B i ₂ O ₃	—	—
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	SnOOH^-	4.2×10^{-6}
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	CdOOH^-	1.1×10^{-10}
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	CuOOH^-	2.4×10^{-9}
PbO	PbOOH^-	4.3×10^{-7}

比较表 1 各种阴离子的浓度, 或可解释合金添加剂对阻抑阳极 Pb(II) 氧化物膜生长的影响, 分三种情况说明如下。

1) 合金添加剂的含氧络合阴离子的饱和溶解度与 PbOOH⁻ 的相近

例如, SbO₂⁻ 和 SnOOH⁻ 的饱和溶解度均与 PbOOH⁻ 的相近(表 1)。如此, Pb-Sb 和 Pb-Sn 合金经阳极极化后, 产生含氧络合阴离子, 例如, 对 Sb 可能为^[18]:



待阳极溶解至它们的浓度都达到一定的过饱和后, 就可能在基体表面产生共沉积。此共沉积或使基体反应表面钝化, 或添加金属的离子掺入 Pb(II) 氧化物晶格中而改变了晶体的半导体性质, 结果阻抑阳极 Pb(II) 氧化物膜的生长。

2) 合金添加剂的含氧络合阴离子的饱和溶解度远大于 PbOOH⁻ 的

例如, AsO₂⁻ 的浓度要较 PbOOH⁻ 的大几个数量级。我们用俄歇电子能谱法测定 Pb-6 at % As 合金上阳极 Pb(II) 氧化物膜的元素深度分布, 得出外层 As 的浓度为 12 at %, 显著高于在基体中的^[18](但 Pb-3 at % Sb 合金上阳极 Pb(II) 氧化物膜中的 Sb 分布较为均匀, 与基体中的相似^[19])。

AsO₂⁻ 与 As₂O₃ 的平衡浓度随 pH 而增大, 而膜内层 pH 高于外层, 因此, 内层的 AsO₂⁻ 会扩散至外层并形成 As₂O₃ 沉淀。由此可见 As 难以在基体表面促使共沉积的产生, 也就无从阻抑膜的生长了。

3) 合金添加剂的含氧络合阴离子的饱和溶解度远小于 PbOOH⁻ 的

在此种情况下, 添加剂的氧化物在添加剂表面及附近的沉积要远早于 Pb(II) 氧化物, 也就不易产生共沉积, 不会发生如(1)所有的作用。铋的含氧络合阴离子未见文献报道。Bi(OH)₃ 在浓 NaOH 溶液中的饱和溶解度仅为 10⁻⁴ mol · dm⁻³^[20]。由此可见 pH 9 时 Bi(III) 浓度极低, 也不易和 Pb(II) 产生共沉积, 难以阻抑阳极 Pb(II) 氧化物膜的生长。

我们研究组用光电流法分别测量了 Pb、Pb-3at % As、Pb-3at % Sb、Pb-3at % Bi 等电极在 4.5 mol · dm⁻³ H₂SO₄ 溶液中以 0.6 V (vs Hg/Hg₂SO₄) 生长阳极 Pb(II) 膜 36 h 内的量子效率与时间的关系^[11], 并应用我组方法^[21] 从总量子效率中分解出膜中 o-PbO 和 t-PbO 的量子效率, 于是根据它们与时间平方的线性关系, 分别外推求出 o-PbO 和 t-PbO 开始生长时间 t₀(表 2)。

从表 2 可知合金中的铋可使 o-PbO 提早开始生长。这可能是因为上述共沉积中的 Sb₂O₃ 也是斜方微晶, 可作为晶核的缘故。

表 2 阳极 Pb(II) 膜中 o-PbO 和 t-PbO 的开始生长时间 t₀(m in)

Tab 2 The induction periods for the growth of o-PbO and t-PbO in anodic Pb(II) films

	Pb	Pb-3at % As	Pb-3at % Sb	Pb-3at % Bi
o-PbO	3	16	< 1	12
t-PbO	8	21	8	24

由于 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 的 x-射线衍射法 (XRD) 的主谱线与 $\alpha\text{-PbO}$ 的重叠, XRD 法难以分析在硫酸溶液中生长的阳极 Pb (II) 膜中的 Sb_2O_3 ^[19]. 但在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 溶液内的 Pb-3at % Sb 上生长的阳极 Pb (II) 氧化物膜内的 Sb_2O_3 经 XRD 法分析证实为斜方晶体^[22]. 此外, 应用 XRD 法则得 Sb 在 pH 为 1.5 的溶液中生长的阳极 Sb_2O_3 也是斜方晶体^[19], 也可用于以上讨论的佐证

但是 Pb-6at % As 上阳极 Pb (II) 膜中的 As_2O_3 是无定形晶体^[8], 又 Pb-9at % Bi 上的阳极 Pb (II) 膜中的 Bi_2O_3 也不是斜方晶体, 而是单斜或四方^[7]. 它们均无助于 $\alpha\text{-PbO}$ 的成核过程

在阳极极化不太短的时间内, 膜内碱式硫酸铅的生长仍未停止. 例如, 铅上阳极 Pb (II) 膜在 0.9 V (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) 下生长 4 h 后, 其中碱式硫酸铅的生长率仍无减小趋势^[23]. 碱式硫酸铅的生长需要消耗 SO_4^{2-} 离子, 往往使溶液 pH 增加^[9]. 因此, 至少在阳极 Pb (II) 膜开始生长的一定时期内, 膜内溶液 pH 值是随时间而增大的. pH12 及更高的溶液有利于 $\alpha\text{-PbO}$ 而不利于 $\alpha\text{-PbO}$ 的生长^[24]. 我们也在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 溶液里的 Pb 上生长的阳极 Pb (II) 膜内用 XRD 测出的 PbO 仅为四方晶体, 而无斜方晶体^[22]. 虽然, 在 Pb-3at % Sb 上生长的膜内两者都有, 但这可能是因膜中的 Sb_2O_3 也是斜方晶体的缘故

如此, 不难理解在 Pb、Pb-3at % As 和 Pb-3at % Bi 电极上分别经 9 h、7 h 和 16 h 生长后的阳极膜中的 $\alpha\text{-PbO}$ 停止继续生长. 而在 Pb-3at % Sb 上的膜, 则至少在 36 h 内并无停止在其中继续生长 $\alpha\text{-PbO}$ 的迹象, 可能与 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 有关

As_2O_3 和 Bi_2O_3 在酸性溶液中的饱和溶解度均大于 Sb_2O_3 的, 而尤以 Bi_2O_3 为最大^[12-14]. 我们测出在酸性环境中的 Pb-9at % Bi 合金上的阳极 Pb (II) 膜外层的 PbSO_4 膜中包藏有 Bi_2O_3 晶体^[25], 又据扫描电镜的观察, 可说明该 PbSO_4 膜的多孔性. 如此, 其半透性较差, 膜内层 pH 升到能形成 PbO 的时间就要大为推迟, 如表 2 所示

虽然我们的模型不够完善, 尚需进一步的工作, 但以上诸多讨论显然无法应用氧扩散机理而获得满意的结果

Problems of the Study of Anodic Films on Pb in Sulfuric Acid Solution (III)

Liu Houtian* Wang Qunzhou Zhou Weifang

(Dept. of Chem., Fudan Univ., Shanghai 200433)

Cai Wenbin

(State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surf., Dept. of Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract The interstitial liquid among the particles in anodic Pb (II) films could be the major passage for ion transportation. This is discussed with the mechanism of the cathodic reduction of anodic PbSO_4 film and the effect of Sb on the growth of anodic Pb (II) oxides film.

Key words Anodic Pb (II) film, Anodic PbSO_4 film, Sb effect, Ion transportation

References

- 1 蔡文斌, 庄继华, 周伟航 铅上阳极硫酸铅膜的还原过程 化学学报, 1995, 53: 1047, 及其所引文献
- 2 He ZL, Pu C, Zhou W F. Effect of antimony on the semiconducting properties of the anodic plumbous oxide film formed in sulfuric acid solution (I). *J. Power Sources*, 1992, 39: 225
- 3 Pu C, He ZL, Zhou W F. Effect of antimony on the semiconducting properties of the anodic plumbous oxide film formed in sulfuric acid solution(II). *J. Power Sources*, 1992, 39: 233
- 4 Hauffe K. *Oxidation of Metals* New York: Plenum Press, 1965
- 5 浦琮, 周伟航 VA 族元素对阳极 Pb(II) 氧化物膜半导体性质的影响(I). 物理化学, 1994, 10: 260
- 6 浦琮, 周伟航 VA 族元素对阳极 Pb(II) 氧化物膜半导体性质的影响(II). 物理化学, 1994, 10: 348
- 7 Xia S-J, Zhou W -F. Studies of the anodic film on lead+ bismuth alloy in sulfuric acid solution. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 371: 79
- 8 Xia S-J, Zhou W -F. Anodic film on lead+ arsenic alloy in sulphuric acid medium. *J. Appl Electrochem.*, 1994, 24: 894
- 9 柳厚田, 王群洲, 万咏勤, 周伟航, 蔡文斌 硫酸溶液中铅阳极膜研究的几个问题(二). 电化学, 1996, 2: 123
- 10 柳厚田, 徐品弟, 周伟航 低锡-铅合金的耐蚀性能对铅酸蓄电池循环寿命的影响 应用化学, 1991, 8: 60
- 11 万咏勤 VA 元素和 Sn 对铅的阳极行为的影响 硕士学位论文, 复旦大学, 1996
- 12 Pitman A L, Pourbaix M, de Zoubov N. Comportment electrochimique de l'antimoine. Proc 9th Meeting, Int Comm. Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (C. I T. C. E). London: Butterworths, 1959: 32
- 13 VanMuylder J, Pourbaix M. Comportment electrochimique de l'arsenic. Proc 9th meeting, Int Comm. Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (C. I T. C. E). London: Butterworths, 1959: 20
- 14 VanMuylder J, Pourbaix M. Comportment electrochimique du bismuth. Proc 9th meeting, Int Comm. Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (C. I T. C. E). London: Butterworths, 1959: 47
- 15 Deltombe E, Pourbaix M. Equilibrium potential-pH diagram for Cadmium at 25 . Proc 6th meeting, Int Comm. Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (C. I T. C. E). London: Butterworths, 1955: 134
- 16 Deltombe E, de Zoubov N, Pourbaix M. The electrochemical behavior of tin. Proc 7th meeting, Int Comm. Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (C. I T. C. E). London: Butterworths, 1957: 217
- 17 Latimer W M. *Oxidation Potentials* New York: Prentice-Hall, 1952
- 18 Past V in Bard A J (Ed). *Antimony. Encyclopedia of electrochemistry of the elements Vol. IV*. New York: Marcel Dekker, 1975: 33
- 19 浦琮, 周伟航, 张亿良 锡对在硫酸溶液中形成的阳极 Pb(II) 氧化物膜的半导体性质的影响 III 化学学报, 1994, 52: 331
- 20 Durrant P J, Durrant B. *Introduction to advanced inorganic chemistry*. London: Longmans, 1962: 772
- 21 蔡文斌, 柳厚田, 周伟航 硫酸溶液中铅阳极膜研究的几个问题(一). 电化学, 1995, 1: 259; 及其所引有关文献
- 22 Wang Q -Z, Liu G, Liu H -T, Zhou W -F. Effect of Sb on the properties of anodic Pb(II) oxide film formed in alkaline solution *Chinese J. Chem.*, 1996, 14: 244
- 23 Han J, Pu C, Zhou W -F. Determination of the phase composition of anodic lead(II) film formed in sulfuric acid solution. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 368: 43
- 24 Burbank J. The anodic oxides of lead. *J. Electrochem. Soc.*, 1959 106: 369
- 25 Xia S-J, Zhou W -F. The reduction process of the anodic Pb(II) oxide film on lead+ bismuth alloy in sulfuric acid solution. *Electrochim. Acta*, 1995, 40: 181