

硫酸溶液中阳极 Pb(Ⅱ)膜研究进展

复旦大学化学系 柳厚田 蔡文斌¹⁾ 周伟舫

摘 要 讨论了铅在硫酸溶液中生长的阳极 Pb(Ⅱ)膜的物相组成、膜的生长与相转化过程及其光电化学性质等方面的研究进展。

关键词 铅阳极膜, 铅的腐蚀, 阳极硫酸铅膜, 阳极 Pb(Ⅱ)氧化物膜

Progress on the study of anodic Pb(Ⅱ) film on Pb in H₂SO₄ solution

Liu Houtian, Cai Wenbin¹⁾ and Zhou Weifang

Department of chemistry, Fudan University, Shanghai 200433

Abstract The phase composition, the mechanism of phase formation and growth, the process of phase transformation, and the photoelectrochemistry of the anodic film formed on Pb in Pb/Pb(Ⅱ) potential region in sulfuric acid solution were reviewed.

Keywords anodic plumbous film on Pb, Lead corrosion, anodic PbSO₄ film, anodic Pb(Ⅱ) oxide film

自世界上第一只实用的二次电池——铅酸蓄电池诞生以来,历史已前进了一个多世纪。在这100多年中,铅酸蓄电池的基础理论及生产技术日趋成熟,从而促进了它在能量储存、邮电通讯、车辆动力以及发动机启动、点火、照明方面的广泛应用。

至今,仍广泛使用铅合金作为铅酸蓄电池板栅材料,这主要基于铅的资源丰富、价格低廉和合金所具有的良好机械性能。但铅蓄电池的正极板栅在电池体系中一直处于高电位和与硫酸介质接触的氛围,这些因素促进

板栅的腐蚀,从而影响电池的寿命。有关铅及其合金在硫酸介质中的腐蚀性质与行为,已有大量的研究论文和一些综述性文章发表^[1~6],但由于该腐蚀过程的复杂性,对不少疑问的看法尚未统一,即使对阳极 Pb(Ⅱ)膜的生长、相组成与转化等,也未达成统一的见解。因此,更深入的研究一直在进行之中。近十几年来,随着新的测试方法的运用,许多新的观点不断涌现。为此,有必要对阳极 Pb(Ⅱ)膜研究的现状和进展,重新作些介绍。

1 阳极膜物相组成的电位分区

有关铅阳极膜性质的早期研究工作,大量偏重于铅在硫酸溶液中的热力学行为。直到 Lander^[7], Burbank^[8], Ruetschi^[9], Pavlov^[10,11]等应用恒电位技术并将 X 射线衍

第一作者简介:柳厚田,男,1945年生,副教授

Liu Houtian, male, born in 1945, associate professor

1) 厦门大学化学系 Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005

射法用于阳极膜的分析,才逐步发现了适于酸性环境存在的 $\beta\text{-PbO}_2$ 和 PbSO_4 外,还存在着一些碱性环境下才能稳定的化合物,如 $t\text{-PbO}$ 、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 、 O-PbO 以及碱式硫酸铅等。近年来,周伟舫^[5,12,13]、卫昶^[14]等应用光电流法、交流阻抗法、电化学石英晶体微量测重法等更进一步确定了碱式硫酸铅在膜中存在的量是不可忽视的。Pavlov^[1]等在前人研究的基础上采用XRD和常规化学分析法详细地考察了铅阳极膜相组成与成膜电位之间的关系,并提出如下电位分区:

(1) $-950\text{mV} \sim -400\text{mV}$ (vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$,下同),相应于 Pb/PbSO_4 体系的电位区;

(2) $-400\text{mV} \sim +900\text{mV}$,相应于 $\text{Pb}/\text{PbO}/\text{PbSO}_4$ 体系的电位区;

(3) 950mV 以上,相应于 Pb/PbO_2 体系的电位区。

Bullock认为^[15],当成膜电位在 1.35V 以上时,形成了第四种电极形式, $\text{Pb}/t\text{-PbO}/\text{PbO}_2$ 。

但是我们认为在(ii)和(iii)区,特别是在(ii)区,其中尚包含相当量的碱式硫酸铅^[5,14]。

2 $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液电极过程

铅酸蓄电池在放电与充电时,其负极板栅分别发生了 $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$ 与 $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$ 的过程。 Pb/PbSO_4 循环电极过程相对单纯,在铅阳极膜的相转化过程中没有副的相转化伴随。即使如此,对其转化机理也未达成完全的一致,主要存在固相与液相机制之争。

2.1 $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$ 电极过程

Fleischmann认为^[16], PbSO_4 层的生长受制于高电场作用下固态离子的输送,首先提出了膜生长的固态机理。Hampson^[17,18]等也发现,在过电位较大时, PbSO_4 的形成主要通过固相机理,并符合二维瞬时成核与生长模型。然而,Pavlov^[19]等根据恒电位极化法和双

层电容的测量结果,认为 PbSO_4 膜生长是通过溶解与沉积机理形成的。Baugh等^[20]则提出了通过表面极限过饱和浓度的 Pb^{2+} 离子的沉积与成核生长 PbSO_4 膜。Harrison等^[21,22]对此过程做了一系列细致的研究,他们利用旋转圆盘电极和循环伏安法,发现在低氧化过电位下,铅被氧化形成了 Pb^{2+} 离子,其氧化速率随着电极转速的增大而增大。扫描至更正电位时,就有 PbSO_4 的生成。他们认为这是由于此时氧化溶解了更多的 Pb^{2+} 与 SO_4^{2-} ,它们结合而成。然而,低过电位下所发生的氧化步骤 $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ 是否必定存在于校正电位下 PbSO_4 的形成过程,尚无更有说服力的证据。后来同样的作者^[23]利用交流阻抗法进一步研究 $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$ 的过程,测得离子的扩散系数在约 $10^{-13}\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级,远小于本体液中离子的扩散系数,更倾向类似于固相机理。

2.2 $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$ 电极过程

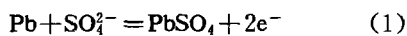
与其逆过程相比, PbSO_4 还原为 Pb 的过程研究得较少。Hampson^[24,25]认为该还原过程为固相过程,还原动力学可用修正孔性效应后的二维瞬时成核与生长模型来描述;Harrison等^[23]则提出三维成核与生长模型的可能性,且认为阳极硫酸铅膜只有少量能被还原;Varela等^[26]对短时间还原暂态 $i \sim t$ 曲线,用带校正项的三维瞬时成核与生长模型进行数学上的拟合,并认为是以固相机理为主;而Ruetschi^[2]在一篇综述中曾提及 PbSO_4 的还原本质上为溶解沉积机理,但他们都没有描述其微观模型。竹原等^[27]认为在硫酸铅晶粒与其表层已还原为铅的晶粒的界面间有一 500nm 厚的液层,硫酸铅还原为铅即受控于此液层中 Pb^{2+} 的扩散,但他们没有考虑铅晶粒层中离子的输送速度,特别在其较厚时,此速度要较上述液层中 Pb^{2+} 的扩散速率慢得多。此外,硫酸铅晶粒与溶液本体界面不能由邻近已生成的铅层延长铅层的假设也恐难

以成立。蔡文斌等^[28]采用线性电位扫描法, 电位阶跃法, 结合交流阻抗法, 对铅在 4.5 mol/L H₂SO₄中以 -0.6V 生长的阳极硫酸铅膜的阴极还原进行了跟踪研究。实验表明, 该膜大部分能被还原, 其中的硫酸铅颗粒先在表面按扩散控制下的三维成核与生长机理被还原, 然后 Pb²⁺自颗粒内径向扩散至已生成的铅层表面上进行还原, 其扩散系数 D 的值在约 10⁻¹²cm²·s⁻¹, 颗粒中微粒间的液膜为离子输送的主要途径。这里的“液膜运输”思想, 可能有助于弥合 Pb/PbSO₄循环转化研究中传统的固、液机理之争。因为室温下真正固相中 Pb²⁺离子的扩散系数极小, 在 150℃时也仅为 10⁻¹⁴cm²·s⁻¹^[29]。

3 Pb/Pb(II)氧化物/PbSO₄/H₂SO₄溶液电极过程

3.1 阳极膜内碱性的形成

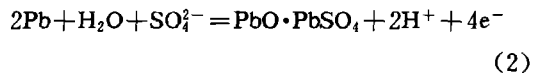
在 Ruetschi 等人^[30,31]提出的 Pb/H₂SO₄/H₂O 体系的电位-pH 图中, 指明了 PbO 及 PbO·PbSO₄, 3PbO·PbSO₄ 稳定存在于碱性的条件。然而在酸性很强的 H₂SO₄ 溶液中, 这种碱性环境是如何产生的呢? 这是因为在硫酸溶液中开始生长阳极 Pb(II)膜后不久, 在其表面即有一层 PbSO₄ 多晶体膜形成, 该膜仅 H⁺、OH⁻ 和 H₂O 可通过, 而 SO₄²⁻、Pb²⁺ 等则不能。该种半透性质已为 Ruetschi 用人工模拟法制备的硫酸铅膜所证实^[32]。如此, 我们^[6]认为只要在该膜内消耗 SO₄²⁻ 或产生 Pb²⁺ 离子, 则由于其半透性的缘故, 膜内溶液就势必增加相同当量的 OH⁻ 离子以维持电中性, 从而增大膜内 pH。因此, 在半透性 PbSO₄ 膜形成后, PbSO₄ 膜的继续生成和碱式硫酸铅的形成均能促使膜内碱性升高。比方说, 在铅上阳极生长 PbSO₄ 膜,



经一定时间后该 PbSO₄ 膜已具有一定的半透性, 若再继续生长, 则进行式(1)的离子电流应主要以 H⁺ 的电迁移出膜内或 OH⁻ 的电迁

移入膜内来维持, 从而提高了膜内的 pH。

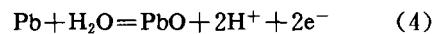
碱式硫酸铅不论由电极反应或化学反应生成, 均能升高 pH。现举 PbO·PbSO₄ 为例:



按式(2)由电极反应产生 PbO·PbSO₄ 而在膜内消耗 SO₄²⁻, 虽按此式, 每形成 1mol PbO·PbSO₄ 会产生 2mol H⁺, 但因膜的半透性同时又电迁移出 4mol H⁺ (或迁入 4mol OH⁻) 以维持式(2)的离子电流, 结果也使膜内 pH 增大。

上文已提及阳极 PbSO₄ 膜生长到一定时间后 pH 会增大, 若 pH 增加到大于 6, 则可按式(3)产生 PbO·PbSO₄^[6]。由式(3)生长 PbO·PbSO₄ 时虽产生 H⁺, 但同时消耗 PbSO₄ 而使 PbSO₄ 膜变薄, 降低了 PbSO₄ 膜的半透性。显然, 这又促使修补 PbSO₄ 膜至其厚度与原来的相近。此一修补 PbSO₄ 膜过程的 pH 增高与式(3)的 H⁺ 产生的净结果是增大膜内 pH。这是因为式(3)每消耗 1mol PbSO₄ 产生 1mol H⁺, 而式(1)在铅上阳极生长 1mol PbSO₄ 则需迁出 2mol H⁺。

但是按下式生长 PbO 并无 SO₄²⁻ 的消耗和 Pb²⁺ 的形成,



似乎不致使 pH 发生变化。但实际上, 由于 PbSO₄ 膜的半透性不会是 100%, H⁺ 或 OH⁻ 两者的迁移数之和总是小于 1, 则 pH 或多或少会降低一些。然后再由碱式硫酸铅的生长来维持 pH 的恒定。

3.2 PbO 的生长机理

在 PbO 形成的初期, 可能经由 Pb²⁺ + 2OH⁻ → Pb(OH)₂ → PbO + H₂O 的形成过程, PbO 层的进一步生长一般认为受制于氧负离子借助氧空位扩散至 Pb/PbO 界面与 Pb 反应而成^[1,33~35]。Pavlov 等^[11,12]测量了不同腐蚀时间下形成的腐蚀层的 X-射线谱, 发现 t-

PbO 含量随腐蚀时间而增加。但 PbSO₄ 的厚度则在生长一定时间后几乎不变^[13,36]。这些事实有利于表明扩散过程中的离子电导是由 O²⁻ 提供的,因为 O²⁻ 的扩散方向是自 PbO/PbSO₄ 膜界面向 Pb/PbO 界面,而 Pb²⁺ 扩散正相反,前者增加 PbO 的厚度,而后者则增加 PbSO₄ 的厚度。

然而,我们近些年的研究表明,氧扩散机理本身存在一些不足之处。若按此机理,则在 PbO 膜中应存在氧浓度梯度。我们曾用 AES 分析阳极膜内元素深度分布,未发现此种迹象^[37]。氧在 PbO 晶体中的扩散系数在 500℃ 时为 $4.3 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[38]。因此,在室温下按氧扩散控制 PbO 膜的生长和氧浓度梯度在 PbO 膜中的衰退两者速率都很小,这些都不利于氧扩散机理。为此,我们研究小组^[6]最近提出有关 PbO 生长的新机理,即 PbO 的生长是按式(4)在 Pb/PbO 界面上进行的。进行式(4)的 H₂O, H⁺ 可通过组成 PbO 膜的 PbO 微粒间的液膜输送。按式(4)生长 PbO 时产生 H⁺,则在膜内的 $\bar{\mu}_{\text{H}^+}$ 在发生反应处(Pb/PbO 界面)应高于它处而会形成 H⁺ 离子电流(或 OH⁻ 离子电流),且成膜电流也会因 PbO 膜的增厚而使其中 $\bar{\mu}_{\text{H}^+}$ 梯度降低而减小, H⁺ 离子电流(或 OH⁻ 离子电流)受扩散控制,也会有扩散机理的特征 i 与 $t^{-\frac{1}{2}}$ 的线性关系。此种“液膜机理”模型与实验中测量得到 PbO 膜的欧姆电阻相吻合。

3.3 光电化学方法研究阳极 Pb(Ⅰ)氧化物

60年代人们已积累了相当多有关铅氧化物的半导体特性参数^[39~43],例如 t-PbO, O-PbO, α-PbO₂, β-PbO₂ 的禁带宽度 E_g 和掺杂浓度,这为以后研究铅阳极膜内光活性氧化物的光电化学性质提供了颇有价值的参考。在铅的氧化物中,已发现 t-PbO, O-PbO 以及 PbO_x (1 < x < 1.4) 具有光电活性。

70年代, Pavlov^[44] 运用光电化学方法研究 PbO 电位区内铅阳极膜中的固相反应,并

指出强光照射下, PbO_x (1 < n < 2) 可由 PbO 氧化生成。此后, Pavlov^[33,45], Barradas^[46], Fletcher^[47], Bullock^[48], Peter^[49] 和本研究小组^[50,51] 等先后用光电流方法对铅阳极膜进行了全面细致的研究。由于 PbSO₄ 对可见光透明,而 PbSO₄ 膜下的铅氧化物具有光电活性,因此,可见光照射被腐蚀的铅电极,可得到膜中氧化物的光电流响应曲线。由于测量条件的差异和对禁带宽度求法的不同,导致了对相组成认识的差异。Barradas^[46] 测量 0.6 V 腐蚀 30min 后阳极膜内氧化铅的 E_g 为 2.75V,认为是 O-PbO 而非 t-PbO 存在于 PbSO₄ 层底下。Pavlov^[45] 测量了 0.4V 腐蚀 30min 至几百小时过程中的光电流谱,求得 E_g 为 1.9V 左右,确证了 t-PbO 为光电活性,并将光电流的红移现象归因于 t-PbO 对长波端光吸收随膜厚增长而增加所致。Peter^[49] 测得铅阳极膜的吸收系数 α 与波长 λ 的关系曲线,与单晶 t-PbO 的进行了比较后从另一角度确认为 t-PbO 的存在。Bullock^[48] 研究了铅在 0.8V 下腐蚀 72h 内的光电流谱,从测得的禁带宽度推断出 O-PbO 仅在腐蚀初期生成,当更长时间时, O-PbO 停止生长,仅 t-PbO 持续生长。我们研究小组^[13,51] 进一步定性及定量地表征了 0.9V 生长的阳极膜中光电活性物 O-PbO 和 t-PbO 随成膜时间的变化,指出了阳极光电流谱红移现象是由于膜内 t-PbO/O-PbO 的比例随时间而增加所引起的。我们还采用微光电流计对 t-PbO 的生长过程进行了现场跟踪^[50,52],发现量子效率与膜生长时间的平方根成线性关系,这与扩散规律是一致的,同时获得膜内 t-PbO 为 n 型半导体,平带电位 $E_{\text{fb}} = -0.2\text{V}$,施主浓度 $N_D = 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 数量级等半导体参数。为了进一步从微区角度研究 t-PbO 的生长规律,林祖康等^[53,54] 采用聚焦激光点线扫描光电流方法,发现在 5~10min 期间内光电流信号随时间均匀增加,更直接地表明了 t-PbO 初始匀速生长规律,

并且由面扫描光电流图谱,发现了 t-PbO 的生长按层状方式。

参考文献

- 1 Pavlov D. In: McNicol B D, Rand D A eds. Power Sources for Electric Vehicle, Amsterdam, 1984;111
- 2 Ruetschi P. J Power Sources, 1977/1978;2:3
- 3 Dawson J L. In: Kuhn A T ed. The Electrochemistry of Lead, London: Academic Press, 1979;309
- 4 Bullock K R. J Electroanal Chem, 1987;222:569
- 5 蔡文斌,柳厚田,周伟舫. 电化学, 1995;1:259
- 6 柳厚田,王群洲,万咏勤等. 电化学, 1996;2:123
- 7 Lander J J. J Electrochem Soc, 1956;103:1
- 8 Burbank J. J Electrochem Soc, 1957;104:693, 1959;106:369
- 9 Ruetschi P, Cahen B D. J Electrochem Soc, 1957;104:406
- 10 Pavlov D, Pouliouff C N, Klaya E, et al. J Electrochem Soc, 1969;116:316
- 11 Pavlov D, Iordanov N. J Electrochem Soc, 1970;117:1103
- 12 卫昶,陈霞玲,李宏珉等. 化学学报, 1989;47:569
- 13 Han J, Pu C, Zhou W-f. J Electroanal Chem, 1994;368:43
- 14 Wei C, Rajeshwar K. J Electrochem Soc, 1993;140:L128
- 15 Bullock K R, Butler M A. J Electrochem Soc, 1986;133:1085
- 16 Fleischmann M, Thirsk H R. Trans Faraday Soc, 1955;51:71
- 17 Hampson N A, Lakeman J. J Appl Electrochem, 1979;9:403
- 18 Hampson N A, Lakeman J. J Electroanal Chem, 1980;107:177
- 19 Pavlov D, Popova R. Electrochim Acta, 1970;15:1483
- 20 Baugh L M, Bladen K L, Tye F L. J Electroanal Chem, 1983;145:355
- 21 Archdale G, Harrison J A. J Electroanal Chem, 1972;34:21, 1972;39:357, 1973;43:321, 1973;47:93
- 22 Flemming A N, Harrison J A, Thompson J. In: Collins D H ed. Power Sources, Vol 5, London: Academic Press, 1975:1
- 23 Flemming A N, Harrison J A. Electrochim Acta, 1976;21:905
- 24 Brenna M P J, Hampson N A. J Electroanal Chem, 1974;52:1
- 25 Hampson N A, Lakeman J B. J Electroanal Chem, 1980;108:347
- 26 Varela F E, Gassa L M, Vilche J K. Electrochim Acta, 1992;37:119
- 27 Kanamura K, Takehara Z. J Electrochem Soc, 1992;139:345
- 28 蔡文斌,庄继华,周伟舫. 化学学报, 1995;53:1047
- 29 Weast R C ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69th Edn. Boca Raton, FL: CRC Press Inc, 1988-1989;F-51
- 30 Ruetschi P, Angstadt R T. J Electrochem Soc, 1964;111:1323
- 31 Guo Y. J Electrochem Soc, 1992;139:2114
- 32 Ruetschi P. J Electrochem Soc, 1973;120:331
- 33 Pavlov D. Electrochim Acta, 1978;23:845
- 34 Pavlov D, Dinev Z. J Electrochem Soc, 1980;127:855
- 35 Pavlov D. J Electroanal Chem, 1981;118:167
- 36 Varela F E, Gassa L M, Vilche J R. J Electroanal Chem, 1993;353:147
- 37 Xia S-j, Zhou W-f. J Appl Electrochem, 1994;24:894
- 38 Friaut R J. In: Hladik J ed. Physics of Electrolytes, Vol. 2, London: Academic Press, 1972;1143
- 39 Heijne L. J Phys Chem Solids, 1961;22:207
- 40 Van den Broek J. Phillips Res Rep, 1967;22:36
- 41 Schottmiller J C. J Appl Phys, 1966;37:3505
- 42 Izvochikov V A. Phys Status Solidi, A, 1972;14:161
- 43 Mindt W. J Electrochem Soc, 1969;116:1076
- 44 Pavlov D, Zanova S, Papazov G. J Electrochem Soc, 1977;124:1522
- 45 Dimitrov M, Kochev K, Pavlov D. J Electroanal Chem, 1985;183:145
- 46 Barradas R G, Nadezhdin N S, Shah N. J Electroanal Chem, 1983;147:193
- 47 Fletcher S, Mathews D B. J Electroanal Chem, 1981;126:131
- 48 Bullock K R, Trischan G M, Burrow R G. J Electrochem Soc, 1983;130:1283
- 49 Buchanan J S, Peter L M. J Electrochim Acta, 1988;33:127
- 50 Pu C, He Z-l, Zhou W-f. J Power Sources, 1992;39:233
- 51 何卓立,浦琮,柳厚田等. 化学学报, 1992;50:118
- 52 浦琮,周伟舫. 物理化学学报, 1994;10:348
- 53 Yang Y, Chen X-g, Zhuo X-d, et al. J Electroanal Chem, 1994;367:255
- 54 翟和生,陈旭光,尤金跨等. 电化学, 1995;1:65

收稿日期:1995-12-20