

硫酸介质中铅阳极膜阴极还原过程的研究^①

翟和生^② 尤金跨 林祖康

(固体表面物理化学国家重点实验室 化学系)

摘要 采用光电化学技术和实时交流阻抗测量等现场方法研究铅阳极膜的阴极还原过程,发现 PbO 电位区阳极氧化形成的阳极膜在阴极还原时有两种 PbO 的还原,即 o-PbO 和 t-PbO 二种氧化物的还原,还原过程中的电极阻抗变化情况表明 PbO 层是均匀还原的,且是 t-PbO 先还原,o-PbO 后还原.还分析了铅阳极膜在阴极还原过程中所表现出来的阴极光响应.

关键词 铅电极,阳极膜,阴极还原

中国图书分类号 O 646.54

为了对铅酸电池充放电循环工作中所涉及的复杂过程有个比较全面的理解,有必要对铅阳极膜的形和还原过程进行细致的研究.特别是对于铅电极在 PbO 电位区阳极氧化所形成的阳极膜,由于该电位区域比较宽广(-0.5~+0.9V),组成和结构较复杂,所以文献上关于这方面的研究存在较多分歧.我们在前文采用实时交流阻抗测量与激光扫描微区光电流技术相结合的现场方法研究了 Pb 电极在 PbO 电位区的阳极氧化过程的控制步骤及 PbO 的成长规律^[1].文献上关于在 PbO 电位区形成的阳极膜的阴极还原过程研究较少^[2,3],而且基本上都是研究阳极膜在控制电位条件下的阴极还原过程.我们则采用实时交流阻抗测量研究了铅阳极膜的恒电流还原过程.

光照下铅阳极膜在阴极还原过程中可以表现出阴极光响应,对此阴极光响应的产生机制主要存在两种观点:一种认为阴极光电流是由基底金属向阳极膜发射光电子产生的^[4].另一种认为是由阳极膜内的 p 型氧化铅产生的^[5,6].为了进一步探索铅阳极膜阴极光响应的产生机制,我们研究了不同极化条件下形成的阳极膜的阴极光响应.

1 实 验

电解池为三电极体系.所用研究电极为纯铅电极,其纯度为 99.99%.每次实验前电极表面都要用 4#~6# 金相砂纸抛光并用二次蒸馏水冲洗.为了除去电极表面形成的氧化层,可在实验前于 -1.2V vs Hg/Hg₂SO₄, 35% H₂SO₄ 阴极极化 10 min.

实验中所用的参比电极为 Hg/Hg₂SO₄, 35% H₂SO₄ 电极,辅助电极为 1 cm² Pt 片(光电化学实验中采用铂丝辅助电极,它环绕在窗口周围).电解液为 35% H₂SO₄ 溶液,用 A. R. 级试剂与二次蒸馏水配制.

实时交流阻抗实验用 DHZ-1 型电化学综合测试仪以选相检波法完成^[7],电极交流阻抗的

① 本文 1995-11-29 收到; 国家自然科学基金资助项目

② 现工作单位:厦门大学分析测试中心

实数部分随时间的变化过程用 LZ3-204 型函数记录仪记录. 光电化学实验所用光源是 250W (24V) 卤钨灯, 通过高精度的 YJ69 型 0~30 V/20 A (上海沪华仪器厂) 直流稳压稳流电源恒定光源功率. 实验中光强为 $36\text{mW}/\text{cm}^2$.

2 结果与讨论

2.1 铅电极在 PbO 电位区形成的阳极膜的恒电流阴极还原过程

Pb 电极在 0.6 V 阳极氧化 20 min 后以恒定电流 $i = 18\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 进行阴极还原, 还原过程中的电极电位和欧姆电阻随时间的变化见图 1(a, b).

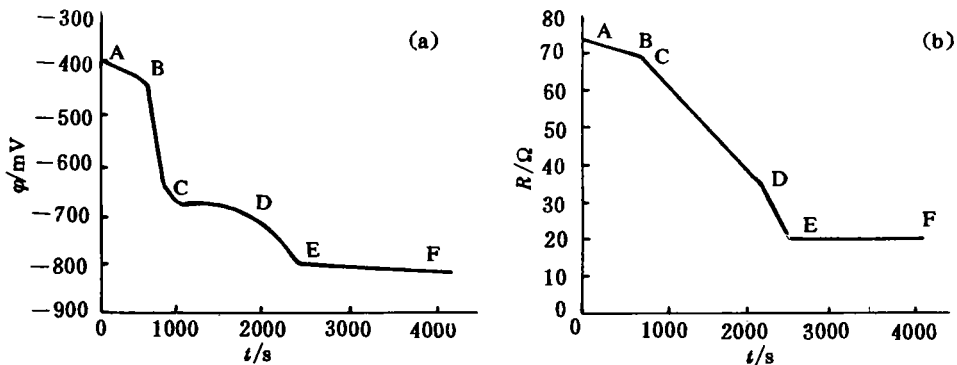


图1 铅电极在 0.6 V 氧化 20 min 形成的阳极膜以 $18\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 恒电流还原时的(a)电极电位~时间曲线, (b)欧姆电阻~时间曲线

Fig. 1 The curves of electrode potential (a) and ohmic resistance (b) vs. reduction time during the reduction of lead anodic film, formed at 0.6 V for 20 minutes, with a constant current density of $18\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$

在电位 $\varphi \sim t$ 曲线上, 可以看到有 3 个电位平阶. 其中电位平阶 EF 为 PbSO_4 的还原, 在 PbSO_4 还原电位平阶之前有两个明显不同的电位平阶. 两电位平阶分别在 $-400 \sim -430\ \text{mV}$ 和 $-680\ \text{mV}$ 附近, 两者相差较大. 无疑这代表两种 PbO 的还原过程. 我们认为这可能对应于 t-PbO 和 o-PbO 二种氧化物的还原. Bullock K R [采用开路电位衰退法 ($V_{oc} \sim t$) 证实了在 PbO 电位区形成的铅阳极膜中有 o-PbO 和 t-PbO, 表现在 $V_{oc} \sim t$ 曲线上有两个衰退过程电位平阶. 拉曼光谱微探针和 XRD 微探针也进一步证实了有 o-PbO 和 t-PbO.

在电极阻抗 $R \sim t$ 曲线上, 可以看出在 PbO 还原过程中, 尽管电阻随时间变化有明显的二个阶段, 但电极阻抗并未因 PbO 的还原表现出任何瞬间、无规则变化, 而是与时间成线性关系. 这就是说不仅 Pb 氧化形成 PbO 是以均匀分布的规律成长^[1], 而且 PbO 层在还原为 Pb 时也不会采取局部区域还原的形式, 而是均匀还原. 否则在 $R \sim t$ 曲线上将出现阻抗的突变过程.

对应电位 $\varphi \sim t$ 曲线上两种 PbO 还原的电位平阶, 在 $R \sim t$ 曲线上也有两个不同的阻抗变化阶段. 第一个阶段电阻变化较慢, 第二个阶段电阻变化较快. 因此, 可以认为第一个阶段是对应着电阻率较小的 PbO 的还原, 而第二个阶段则是对应着电阻率较大的 PbO 的还原. 根据两

种 PbO 的电阻率可知, o-PbO 的电阻率大于 t-PbO 的电阻率. 所以, 第一个阶段为 t-PbO 的还原, 而第二个阶段是 o-PbO 的还原. 在图 1(a) 的 $\varphi \sim t$ 曲线上, 第一电位平阶(AB 段)也就可被指认为 t-PbO 的还原, 第二电位平阶(CD 段)也就可被指认为 o-PbO 的还原.

从图 1(a, b) 我们还可以看出, o-PbO 和 t-PbO 数量有所不同, o-PbO 量大于 t-PbO, 这不同于文献上从非现场拉曼光谱实验所得结果^[8], 即 o-PbO 只占 1%. 我们认为阳极膜脱离现场时有可能发生 o-PbO \rightarrow t-PbO 的转化^[9], 导致 o-PbO 数量下降, 使现场测试结果与非现场测试结果不同.

2.2 铅阳极膜在阴极还原过程中的阴极光响应

将 Pb 电极在光照下不同电位阳极氧化所形成的阳极膜于 -0.7 V 进行阴极还原, 同时测量还原过程中阳极膜所产生的阴极光响应. 图 2(a, b) 为阴极光电流随还原时间的变化情况.

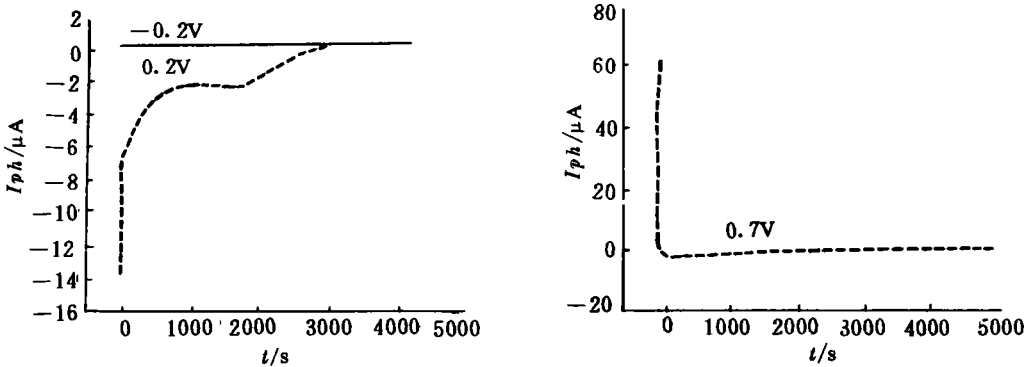


图 2 光照下不同电位氧化形成的阳极膜在 -0.7 V 时的阴极光电流~时间曲线(图上数据为氧化电位)

Fig. 2 The curves of cathodic photocurrent vs. time during the reduction at -0.7 V , of lead anodic film formed at different oxidation potential under illumination

当还原电位控制在 -0.7 V 时, 阳极膜中的 PbO 可被阴极还原, 而其中的 PbSO₄ 则不被还原. 由图 2(a) 可以看到, -0.2 V 阳极氧化形成的阳极膜在 -0.7 V 阴极还原时没有阴极光响应. 即使在 -0.2 V 阳极氧化长达 72 h 所形成的阳极膜在 -0.7 V 阴极还原时也没有阴极光响应. 此阳极膜在阳极氧化的形成过程中也没有光响应. 阳极氧化电位大于 0V 所形成的阳极膜在 -0.7 V 时则出现阴极光电流. 按照 Peter 关于产生阴极光电流的内反射机理^[4], -0.2 V 阳极氧化形成的阳极膜也应有阴极光电流. 因为 Pb 电极在 -0.2 V 阳极氧化时可以形成氧化铅层, 就可发生从 Pb 基底到氧化铅层的内部光电子发射, 从而产生阴极光响应. 但实验结果并非如此. 另外, 将 Pb 电极在 0.6 V 光照阳极氧化 72 h, 以形成足够厚度的氧化铅层, 其厚度大于入射光的穿透深度. 这样入射光将不能穿透氧化铅层而照射到金属 Pb 基体上, 该阳极膜在 -0.7 V 阴极还原时也就不能发生内反射过程, 即按 Peter 的解释此阳极膜也就没有阴

极光电流. 但实验结果却显示该阳极膜可产生明显的阴极光电流. 上述实验事实表明, 铅阳极膜的阴极光电流也可以不必是由金属内反射引起的.

我们认为铅阳极膜中存在 p 型氧化铅, 铅阳极膜在负电位区的阴极光电流主要不是因为金属内反射所产生的, 它主要是由阳极膜中的 p 型氧化铅产生的. 当然这不能完全排除金属内反射也可产生阴极光电流, 尤其是在阳极膜较薄的情况下.

由图 2(b) 还可以看到, 0.7 V 氧化形成的阳极膜, 在 -0.7 V 阴极还原时, 初始不是产生阴极光电流, 而是阳极光电流. 铅阳极膜在负电位区具有阳极光电流的实验现象, 到目前为止, 文献中尚未见报道过. 我们知道在负电位区 n 型半导体不处于耗尽层条件下, 故此阳极光电流不是 n 型半导体产生的, p 型半导体一般也不产生阳极光电流. 我们认为阳极光电流是由阳极膜中的固体 p-n 结在光照下产生的, p-n 结产生光电流是由于在 p-n 结界面附近存在内建静电场, 光照时依靠内建静电场的作用产生光电流, 电流方向由 p 区指向 n 区. 由于铅阳极膜中同时含有 n 型半导体和 p 型半导体, 所以 p-n 结的形成是可能的.

图 2(b) 中的阳极光电流下降过程代表形成 p-n 结的氧化铅的还原, 下降速度快说明形成 p-n 结的氧化铅量较少, 大部分氧化铅还是以 n 型或 p 型形式存在, 并没有形成有效的 p-n 结.

参 考 文 献

- 1 翟和生等. 硫酸介质中 Pb 电极氧化物成长过程的研究. 电化学, 1995, 1: 65
- 2 Guo Yonglang. The study of electrochemical properties of PbO film on lead in H_2SO_4 . *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138: 1 222~1 227
- 3 Guo Yonglang. The kinetics of the reduction processes of PbO film on Pb in H_2SO_4 — I. linear sweep voltammetry (lsv). *Electrochim. Acta*, 1992, 37: 495~499
- 4 Peter L M. photocurrent spectroscopy of anodic films on metal electrodes. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1987, 191: 419~426
- 5 Pavlov D. Semiconductor mechanism of the process during electrochemical oxidation of PbO to PbO_2 . *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 118: 167~185
- 6 Fletcher S et al. photoelectrochemistry in the lead-sulphuric acid system. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 126: 131~144
- 7 田昭武. 电化学研究方法. 北京: 科学出版社, 1984: 254~256
- 8 Bullock K R et al. corrosion of lead in sulphuric acid at high potentials. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133: 1 085~1 090
- 9 Bullock K R et al. photoelectrochemical and microprobe laser raman studies of lead corrosion in sulfuric acid. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, 130: 1 283~1 289

The Study of the Cathodic Reduction of the Lead Anodic Films in Sulfuric Acid Solution

Zhai Hesheng You Jinkua Lin Zugeng

(*State Key Lab. for Phys. Chem. of the Solid Sur., Dept. of Chem.*)

Abstract The cathodic reduction of the lead anodic films has been investigated by using in-situ temporary AC resistance measurement and photoelectrochemical technique. It is found that two forms of PbO, i. e. o-PbO and t-PbO, are reduced during the cathodic reduction of the anodic films formed in the potential region of PbO. The relationship between the electrode resistance (R) and t during the reduction suggests that the reduction of PbO is well-distributed on the electrode surface. The results also show that t-PbO is reduced before o-PbO. The cathodic photoresponse during the cathodic reduction of the lead anodic films are also studied.

Key words Lead electrode, Anodic film, Cathodic reduction