

• 研究简报 •

铅锑电极上 PbO_2 生长过程的阻抗跟踪法研究^①

韦国林* 杨鸿兴 王家荣

(上海大学嘉定校区化学系, 上海, 201800)

利用交流阻抗技术研究 $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系中电化学过程, 通常采用某一等效电路, 并对所得的多频率阻抗频谱进行拟合处理, 由此获得相关电化学信息. 但多频率阻抗频谱很难对快速电化学暂态过程进行宽频域的阻抗跟踪实验. Valeriotte 等^[1]曾用频率为 10 Hz 交流电激励信号研究了 $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$ 转化过程, 并对铅阳极膜在这一过程中的电阻、电容变化进行了定性说明. 翟和生等^[2]采用实时交流阻抗技术研究了 PbO 和 PbO_2 生长过程欧姆阻抗随时间的暂态变化规律. 我们^[3]曾用频率为 1000 Hz 的正弦波交流电信号对铅锑电极上 PbO_2 生长过程进行了单频率阻抗跟踪研究. 由于研究体系的复杂性, 不可能简单地通过不同频率下的单频率阻抗跟踪结果加和而得到多频率阻抗跟踪谱, 文献中均未能对有关电容随时间变化行为作更深入分析. 如何从单频率电容-时间暂态响应获取定量信息尚有待探讨. 最近我们^[4]结合电流-时间暂态响应研究了电位阶跃后纯铅电极上阳极膜中 PbO_2 的生长过程. 本文报道有关铅锑电极上这一过程的研究结果.

1 实验部分

所用仪器、试剂及有关测试条件见文献[3, 4], 研究电极为含 Sb 量 (wt%) 分别为 1、3、5、7 的 Pb-Sb 合金电极. 电极首先用 01-04# 金相砂纸打磨处理至呈镜面, 用二次重蒸水冲洗, 然后在 $4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液中以 1.3 V (vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 下同) 极化 20 min, 再以 0.9 V 极化 5 min. 最后将电位阶跃至 1.3 V 并记录电流-时间响应曲线或跟踪电极阻抗变化. 阻抗等效电路由电阻 R_s 和电容 C_s 串联组成.

2 结果与讨论

2.1 电流-时间响应

图 1 示出当电极电位由 0.9 V 阶跃至 1.3 V 后不同锑含量的铅锑电极的电流-时间响应曲线. 曲线上的电流峰对应于 PbO_2 的成核生长^[3, 4, 5]. 响应曲线的早期很快下降源于基底铅的氧化, 其电流密度 i_1 可表示为^[6]:

$$i_1 = a_1 + a_2 t^{-0.5} \quad (1)$$

① 本文 1995-10-04 收到, 1996-02-02 收到修改稿

式中 a_1 、 a_2 为常数. 表1 给出了有关的线性拟合结果. PbO₂ 成核过程符合二维瞬时成核生长规律^[3], 其电流密度 i_2 可表示为^[7]:

$$i_2 = t \cdot \exp (b_1 - b_2 t^2) \tag{2}$$

其中

$$b_1 = \ln [2 n F \pi h (m / \rho) K^2 N_0] \tag{3}$$

$$b_2 = \pi M^2 K^2 N_0 / \rho^2 \tag{4}$$

式中 n 为反应电子数, F 为Faraday 常数, h 为二维晶核高度, M 和 ρ 为PbO₂的摩尔密度与质量密度, 而 K 是电化学反应速度常数, N_0 是晶核的最大密度.

公式(2)中与电流密度最大值所对应时间为:

$$t_m = 1 / (2 b_2)^{1/2} \tag{5}$$

PbO₂ 成核生长过程电流峰附近的总电流密度 i 可表示为:

$$i = i_1 + i_2 \tag{6}$$

由式(2)和式(6)可以得到:

$$\ln [(i - i_1) / t] = b_1 - b_2 t^2 \tag{7}$$

以此式对电流-时间曲线进行线性拟合即可以求得 b_1 、 b_2 . 有关结果也列于表1. 由式(5)和表1 中各 b_2 求得 t_m /s, 依次分别为51. 7, 71. 8, 1 198, 1 986, 而实验值依次为45. 0, 70. 0, 1 140, 1 935, 可见相当接近.

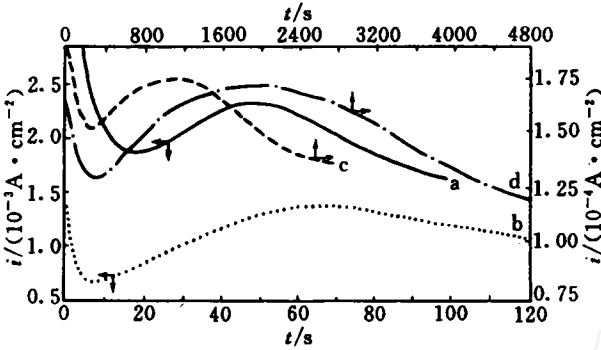


图1 电极电位由0.9 V 阶跃至1.3 V 后的电流-时间曲线
Fig. 1 Current-time curves after the electrode potential stepped from 0.9 V to 1.3 V
a) Pb-1 wt% Sb; b) Pb-3 wt% Sb; c) Pb-5 wt% Sb; d) Pb-7 wt% Sb

表1 电流-时间曲线拟合结果

Tab. 1 Simulation results of current-time curves

Sb(wt%)	$i_1 = a_1 + a_2 t^{-0.5}$				$\ln [(i - i_2) / t] = b_1 + b_2 t^2$			
	Δt	$a_1 \times 10^2$	$a_2 \times 10^3$	R	Δt	b_1	b_2	R
1	3.0~8.0	0.308	5.29	0.9982	27.0~86.3	-10.1	1.87×10^{-4}	0.9990
3	1.0~5.0	0.375	0.741	0.9980	30.0~100	-10.8	0.969×10^{-4}	0.9990
5	5.0~51.0	0.101	0.565	0.9995	430.0~1200	-16.3	3.49×10^{-7}	0.9991
7	20.0~144	0.0999	0.434	0.9998	970~4000	-16.8	1.29×10^{-7}	0.9990

Δt 拟合时间范围; R : 相关系数; i 单位用 $A \cdot cm^{-2}$; t 单位为 s.

2.2 电容-时间响应

图2 示出当电极电位由 0.9 V 阶跃至 1.3 V 后电容 C_s 随 t 的变化曲线, 此过程的 C_s 值均为 $mF \cdot cm^{-2}$ 数量级, 远大于通常双电层电容 ($\mu F \cdot cm^{-2}$ 数量级). 一般认为此时 C_s 贡献主要来

源于 PbO_2 组分.

电极在 1.3 V 极化 20 min 后形成的 PbO_2 在 0.9 V 下不可能被完全还原, 当电位再次阶跃至 1.3 V 后, 未还原的 PbO_2 在成核、生长过程中起到了晶核的作用, 新的 PbO_2 组分将围绕在其周围生长. 由此形成的阳极膜结构与 0.9 V 还原前 1.3 V 极化时的具有一定相似性^[4], 生成的 PbO_2 疏松多孔, 不可能是二维晶核逐层生长所得的致密层状结构.

若以电量密度表示 PbO_2 组分含量, 据式(5)则在时间 t 时的生成量为:

$$Q = \int_0^t i_2 dt = \exp(b_1)/(2b_2) * [1 - \exp(-t^2/2t_m^2)] \quad (8)$$

C_s 在 PbO_2 电位区域内由 PbO_2 组分决定, 它正比于 PbO_2 组分的真实表面积. 因此上述过程的电容 C_s 可表示为^[4]:

$$C_s = C_s^0 + k * [1 - \exp(-t^2/2t_m^2)]^{2/3} \quad (9)$$

C_s 相当于上式外推至电位阶跃后 $t=0$ 瞬间的 C_s 值, $k = k' * [\exp(2b_1/3)/(2b_2)^{2/3}]$, 为比例常数, k' 反映了 C_s 随 PbO_2 组分含量而增加的速度, 也即 PbO_2 组分真实表面积随 PbO_2 含量而增加的速度.

由式(9), 当 $t=0.630 t_m$ 时, $d^2C_s/dt^2 \approx 0$, 此时 dC_s/dt 达到最大值. 图2中同时给出各电极的 $(\Delta C_s/\Delta t)-t$ 实验结果与曲线的最大值, 其对应时间即为 $0.630 t_m$. 与电位阶跃法相比, 则如表2所列, 无论是 t_m 还是(按式2求算的) b_2 , 两者所得均非常接近. b_2 值的大小反映了 PbO_2 二维晶核生长速度快慢. 表2中, 随着 Sb 含量增加 b_2 依次减小, 可见 Sb 将阻止 PbO_2 晶核的生长. 有关 Sb 的作用机理尚待进一步研究, 可能是由于 Sb 的存在降低了生成 PbO_2 所需要的氧浓度所致^[5].

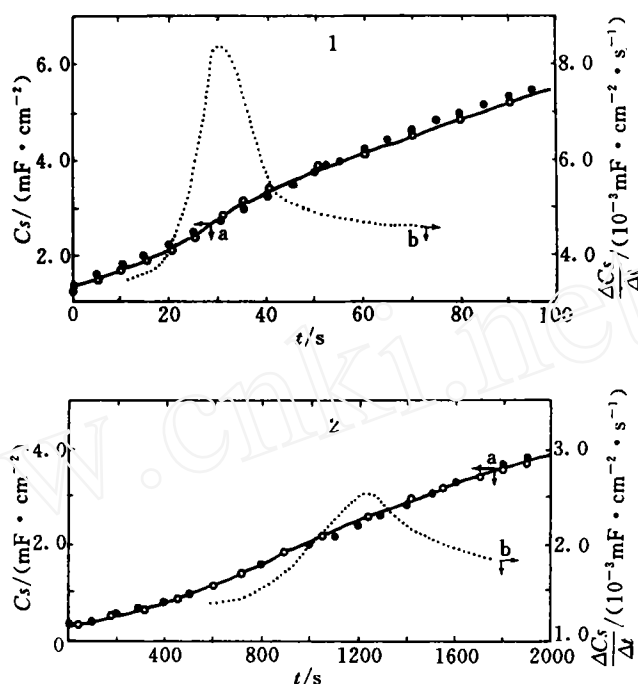


图2 电极电位阶跃至 1.3 V 后的 C_s-t 暂态响应和 $(\Delta C_s/\Delta t)-t$ 曲线

Fig. 2 C_s-t transients and $(\Delta C_s/\Delta t)-t$ curves after electrode potential stepped to 1.3 V

(1) Pb-1 wt% Sb; (2) Pb-7 wt% Sb

(a) C_s-t 响应: \circ —: 实验结果; $- \cdot -$: 拟合结果; (b) $(\Delta C_s/\Delta t)-t$ 实验结果

表2 C_s^* 和 t_m 实验值Tab. 2 Experimental values of C_s^* and t_m

Sb(wt%)	$C_s^*/\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.63 t_m/s	t_m/s	$b_2 \text{s}^{-2}$
1	1.31	30	48	1.6×10^{-4}
3	0.193	45	71	0.98×10^{-4}
5	0.320	7.5×10^2	1.2×10^3	3.5×10^{-7}
7	0.30	1.23×10^3	1.95×10^3	1.31×10^{-7}

表3 C_s - t 暂态响应拟合结果Tab. 3 Simulation results of C_s - t transients

Sb(wt%)	T/s	$C_s^*/\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$	$k/\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$	$k'/\text{mF} \cdot \text{C}^{2/3}$	R
1	10~100	1.29	4.42	19.3	0.9966
3	10~90	0.192	8.72×10^{-2}	0.360	0.9949
5	30~2000	0.304	1.18	5.34	0.9998
7	30~2000	0.301	6.88	20.4	0.9997

* T : 拟合时间范围; R : 相关系数; $k' = k / [\exp(2b_1/3) / (2b_2)^{2/3}]$ (b_1 和 b_2 见表1)

式(9)表明:若 PbO_2 生长过程符合式(2), C_s 将与 $[1 - \exp(-t^2/2t_m^2)]^{2/3}$ 成线性关系, 其斜率为 k , 截距为 C_s^* . 由于电流-时间响应和电容-时间响应不是同一次实验过程所得, 为使暂态响应定量处理具有更普遍意义, 同时避免简单地将由电流-时间响应得到的 t_m 值代入式(9) 而引入可能的误差(虽然本文中这一误差很小), 现将表2中所列 t_m 值代入式(9)并对 C_s - t 实验结果进行拟合. 拟合结果列于表3.

图2中各 C_s - t 曲线, C_s 与 $[1 - \exp(-t^2/2t_m^2)]^{2/3}$ 的线性相关系数均大于0.99, 得到的 C_s^* 值与表2中实验值相当一致. 相应的 C_s - t 的拟合曲线与实验结果也相当一致. 说明式(9)能很好地描述铅锡电极上 PbSO_4 氧化生成 PbO_2 过程中的电容随时间变化规律, 也证实了上述过程为 PbO_2 二维瞬时成核生长过程.

由于 b_1 值只能从电流-时间曲线中得到, 因此在由 k 求 k' 时仍然利用了表1中的 b_1 、 b_2 值, 这与 C_s - t 拟合过程并不矛盾. 从图2中的对应曲线或从表3中有关的 C_s^* 、 k 值及公式(9)都可以看到: 对于Sb含量较高的电极(wt%分别为3、5、7), 同一 t/t_m 的 C_s 值均随Sb含量而增加. 虽然在 PbO_2 生长的同时电极上还存在形成其它铅氧化物过程, 但式(8)中 i_2 代表的仅是 PbO_2 生长过程, 而不是电极上总的电化学反应^[3,4], 因此该式相应的 Q 当为在时间 t 时所生成的 PbO_2 数量. 对于上述三种电极, k 、 k' 随Sb含量而变化的趋势基本一致. 从 k' 的变化趋势看: 随着Sb含量增加, 相同数量的 PbO_2 表面积也更大. 这意味着其颗粒直径更小, 数目更多, 可见Sb含量的增加将促进形成更多的 PbO_2 晶核. C_s^* 值随Sb含量而变化的规律较复杂, 原因有待进一步研究.

致谢 感谢复旦大学化学系周伟舫教授对本文部分工作的帮助和指导.

Study on the Growth Process of Lead Dioxide on Lead-Antimony Electrodes by Impedance Tracing Method

Wei Guolin* Yang Hongxin Wang Jiarong

(Department of Chemistry, Shanghai University, Jiading Campus, Shanghai, 201800)

Abstract The growth process of PbO_2 formed by the oxidation of PbSO_4 in the anodic film on lead-(1,3,5,7)wt% antimony electrodes was investigated with impedance tracing method of single frequency and the current-time transient method. The influence of antimony on this process was studied. The simulation curves obtained for capacity-time transients fit the experimental results very well. It has been shown that the mentioned growth process is a two-dimensional instantaneous nucleation and growth process. Antimony will inhibit the growth of PbO_2 nucleus but enhance its nucleation.

Key words Impedance tracing, Lead-antimony electrode, Lead-dioxide electrode, Electrocrystallization

References

- 1 Valeriotte E M L, Gallop L D. The kinetics of the potentiostatic oxidation of lead sulfate films on lead in sulfuric acid solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1977, 124:370
- 2 翟和生,陈旭光,尤金跨,杨勇,林祖庚. 硫酸介质中Pb电极氧化物生长过程的研究. 电化学, 1995, 1(1):65
- 3 Guolin Wei, Jiarong Wang. Kinetics of the formation process of PbO_2 on lead-antimony electrodes. *J. Power Sources*, 1994, 52(2):193
- 4 Jiarong Wang, Guolin Wei. Kinetics of the transformation process of PbSO_4 to PbO_2 in a lead anodic film. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 390:29
- 5 韦国林,陈霞玲,周伟舫. 铅及铅锑合金阳极膜中硫酸铅的氧化过程. 化学学报, 1995, 53:313
- 6 Laitinen T, Pohl J P. The kinetics of oxide growth and oxygen evolution during potentiostatic polarization of lead in H_2SO_4 electrolyte. *Electrochim. Acta*, 1989, 34:3
- 7 Fleischmann M, Thirsk H R. ed. by Delahay P. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. New York: Interscience Publisher, 1963, 3:123