

硫酸介质中Pb电极氧化物成长过程的研究^①

翟和生 陈旭光 尤金跨* 杨 勇 林祖赓

(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)

摘要 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, 对铅电极在硫酸溶液中PbO和PbO₂的生长过程进行了研究. 发现电极在PbO的形成区中氧化5 min后, 电极欧姆阻抗和 $t^{1/2}$ 呈一直线关系, 这表明PbO是均匀分布在电极表面而成长的. 激光扫描微区光电流的实验进一步证实了这一结论. 实验中还发现PbO₂在PbO层中是局部发生与发展的.

关键词 铅电极, 实时交流阻抗技术, 激光扫描

1 前 言

对铅酸电池中铅电极的行为虽有大量的研究, 但大多侧重于稳态过程和非现场方法, 而对其现场暂态实时过程的研究则较少. 仍有不少问题尚未得到一致看法和直接实验证据. 针对这一情况, 本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, 对铅电极在硫酸溶液中的阳极氧化过程进行研究, 提出了PbO和PbO₂的成长模式.

2 实 验

电解池为三电极体系. 所用研究电极用纯度为99.99%, 直径为3 mm的铅棒直接压入聚四氟乙烯棒制成, 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.

实验中所用的参比电极为Hg/Hg₂SO₄, 35%或1 mol/L H₂SO₄电极; 辅助电极为1 cm²的Pt片; 电解液为35%或1 mol/L H₂SO₄溶液, 用A. R. 级试剂与二次蒸馏水配制.

激光扫描微区光电流实验所用仪器为本实验室自建的激光扫描光电化学显微测试系统, 其中光源为 $\lambda \approx 488$ nm的Ar⁺激光. 交流阻抗实验用DHZ-1型电化学综合测试仪以选相检波方法完成. 电极交流阻抗的实数部分随时间的变化过程用LZ3-204型函数记录仪记录.

3 实验结果与讨论

3.1 铅电极在PbO电位区的阳极氧化过程的控制步骤及PbO的成长规律

Pb电极在35% H₂SO₄溶液中, 并于+0.6 V(vs. Hg/Hg₂SO₄, 35% H₂SO₄)恒电位阳极氧化时的现场电极欧姆电阻随时间的变化曲线见图1.

文献上一般都认为Pb电极在PbO电位区的阳极氧化过程是受氧离子空穴在氧化膜内传

^① 本文1994-09-11收到; 国家自然科学基金资助项目

输的控制^[1~3],即:阳极氧化电流 $i \propto t^{-1/2}$,但对于PbO的成长规律则缺少进一步研究.如果假定PbO是均匀分布在电极表面而成长的,那么PbO生成过程的电极电阻应该正比于生成PbO的电量,因而应有 $R \propto t^{1/2}$.将图1按 $R \sim t^{1/2}$ 作图,如图2所示.从图中可以看出在氧化经过5 min后, $R \sim t^{1/2}$ 成一直线,表明了PbO的成长规律是均匀地分布在电极表面上,而氧化初期除形成PbO外还有PbSO₄生成,但PbSO₄的生成只发生在氧化的初始阶段.

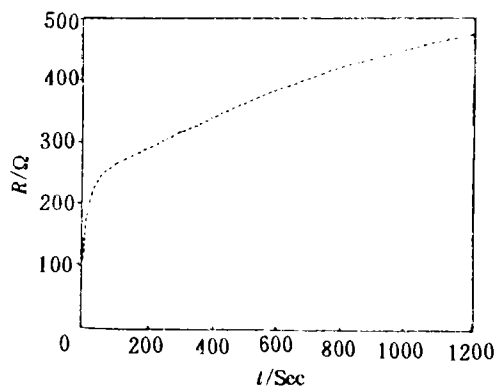


图1 Pb电极在35% H₂SO₄, +0.6 V (vs. Hg/HgSO₄, 35% H₂SO₄)下氧化时的欧姆电阻随氧化时间的变化曲线

Fig. 1 A curve of ohm resistance (R) vs. oxidation time (t) during the lead electrode is anodized in 35% H₂SO₄ at +0.6 V. Voltage is given as V vs. Hg/H₂SO₄/35% H₂SO₄ referent electrode

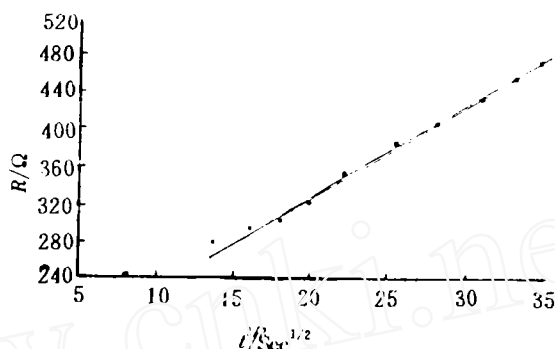


图2 Pb电极在35% H₂SO₄, +0.6 V (vs. Hg/HgSO₄, 35% H₂SO₄)下氧化时的 $R \sim t^{1/2}$ 曲线(选相检波法)

Fig. 2 A curve of $R \sim t^{1/2}$ during the lead electrode is anodized in 35% H₂SO₄ at +0.6 V (vs. Hg/H₂SO₄). The data are given by using PSD method

为进一步证实这一结论,利用聚焦激光点线扫描的方法,观测电极恒电位氧化时电极表面微区光电流信号随氧化时间的变化情况.实验中,将铅电极置于+0.8 V下氧化,5 min后在电极表面任选一个横面,用聚焦激光束(能量约为1 μW)在该处进行X方向线扫描.整个实验共进行20次扫描,每次间隔1 min,都从“0”位置开始.图3(a,b)给出了实验结果.从图中可看出在5~15 min期间,电极表面的光电流信号随时间均匀增加,其斜率约为0.5 nA/min,这就直接证实了PbO在电极上均匀生长的规律;但是氧化超过15 min,光电流在X方向的分布就显得高低起伏,这可能表明PbO达到一定厚度后,电极表面氧化物的分布变得不均匀.

图4(a,b,c)是同样条件下对Pb电极X-Y平面上扫描所得结果.可以看出,在第一层PbO没铺满之前看不到重叠出现[见图(a)];当第一层铺满之后,第二层才开始形成[图(b)];当PbO成长得较厚时,下面的PbO还是相当均匀,只是在表面开始显出不均匀分布[图(c)].

3.2 PbO₂ 阳极膜的形成过程

应用现场暂态电极交流阻抗法(选相检波法),可较好地研究PbO氧化为PbO₂的过程.由

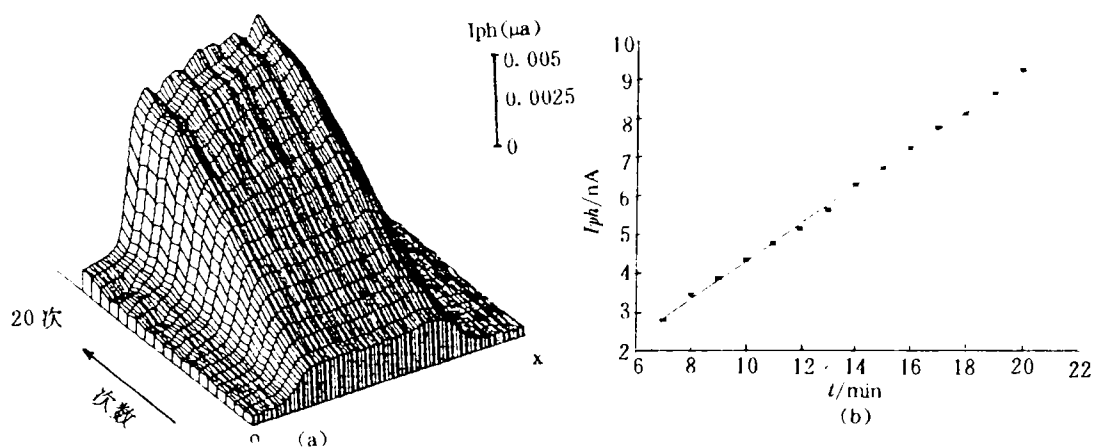


图3 (a) Pb 电极在 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$, $+0.8 \text{ V (vs. Hg/HgSO}_4, 1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4)$ 下氧化 5 min 后利用聚焦激光点线扫描测定电极固定横面光电流的变化

其中扫描范围: $5000 \mu\text{m}$, 步长: $50 \mu\text{m}$, 扫描次数: 20 次, 每次间隔: 1 min

(b) 图(a)中每次扫描所得电极固定横面光电流的平均值随时间的变化

Fig. 3 A three-dimensional figure (a) of i_{ph} vs. X during the growth of the lead oxides on lead electrodes. The interval time between each "line-scan" is 1 minute. The electrodes are pre-oxidized and measured at $+0.8 \text{ V}$. Figure (b) is the dependence of i_{ph} on oxidation time. Each dark square is the average photocurrent for each "scan line" in figure (a)

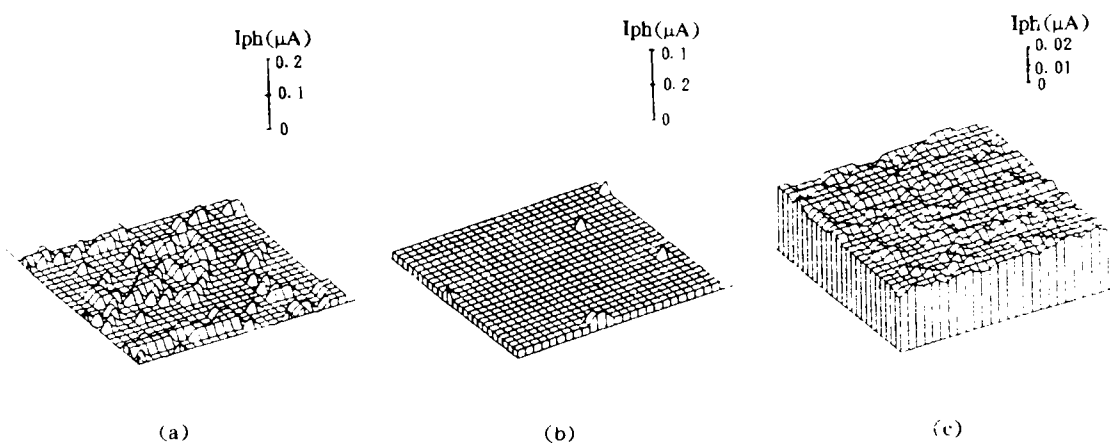


图4 Pb 电极在 $35\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, $+0.6 \text{ V (vs. Hg/HgSO}_4, 35\% \text{ H}_2\text{SO}_4)$ 下氧化不同时间的激光扫描微区光电流谱图 (a) 10 min , (b) 16 min , (c) 36 min

Fig. 4 Three-dimensional figures of i_{ph} for the lead electrode at different oxidation time (The electrode is oxidized in $35\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ at $+0.6 \text{ V}$)

于 Pb 电极在 PbO_2 电位区氧化时,除了发生 PbO_2 形成过程之外,在氧化开始阶段还有 PbO 和 PbSO_4 的形成过程.为了只突出 PbO_2 的形成过程,我们研究了纯 Pb 电极以及 Pb/PbO/PbSO_4 电

极在 PbO_2 电位区的氧化过程. 后一种电极是由纯 Pb 电极在 $+0.6 \text{ V}$ (PbO 电位区) 氧化 20 min 制得. 这两种电极在 $+1.2 \text{ V}$ (PbO_2 电位区) 阳极氧化时的电极欧姆电阻随时间的变化如图 5.

从图 5 可看出, 两种电极在氧化一小段时间后, 电极欧姆电阻都迅速下降并趋于一个相当小的稳定值. 我们认为阻抗迅速下降的阶段对应于 PbO_2 的生长阶段; 而对于 Pb 电极, 阻抗的上升阶段可能对应于 PbO 的形成阶段. 应该指出电极欧姆阻抗迅速下降的过程, 只有在暂态实时交流阻抗测量中才能观察到, 而在稳态或准稳态的测量中则不容易观察到.

将图 5 与图 1 比较, 可以看出 $\text{PbO} \rightarrow \text{PbO}_2$ 与 $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO}$ 的生长过程显然不同. 图 5 表明, 大量的 PbO 还未氧化成 PbO_2 时就可出现相应于 PbO_2 导电的通道. 有两种生长模式可以符合这种现象, 一种是 PbO_2 以局部的形式发生与发展; 另一种模式是整个 PbO 粒子外层均先氧化为 PbO_2 , 构成 PbO_2 的整体通道, 然后 PbO_2 从 PbO 粒子的外层向内层扩展. 但从图 5 中发生电阻突降所需电量与形成 PbO 电量的比以及电阻随时间变化的规律看, 我们认为 $\text{PbO} \rightarrow \text{PbO}_2$ 的成长规律更应是前者, 即 PbO_2 在 PbO 层中是以局部的形式发生与发展的, 而在 PbO 层中先形成的局部 PbO_2 则也可能是包在该局部 PbO 粒子的外层.

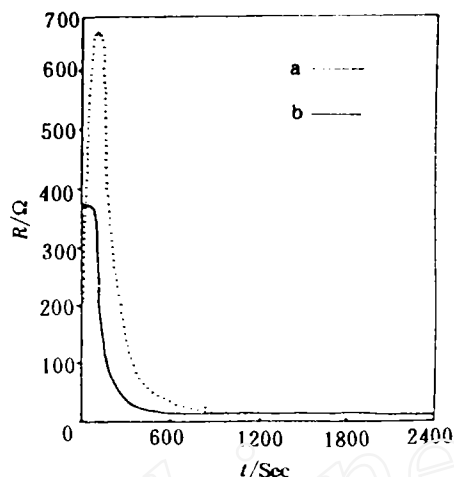


图 5 a: Pb 电极和 b: Pb 电极在 $+0.6 \text{ V}$ 下氧化 20 min 形成的 Pb/PbO/PbSO_4 电极在 $+1.2 \text{ V}$ 下氧化形成 PbO_2 过程的 $R \sim t$ 曲线

Fig. 5 $R \sim t$ curves that are given from Pb and Pb/PbO/PbSO_4 electrodes during they are oxidizing at $+1.2 \text{ V}$ to form PbO_2

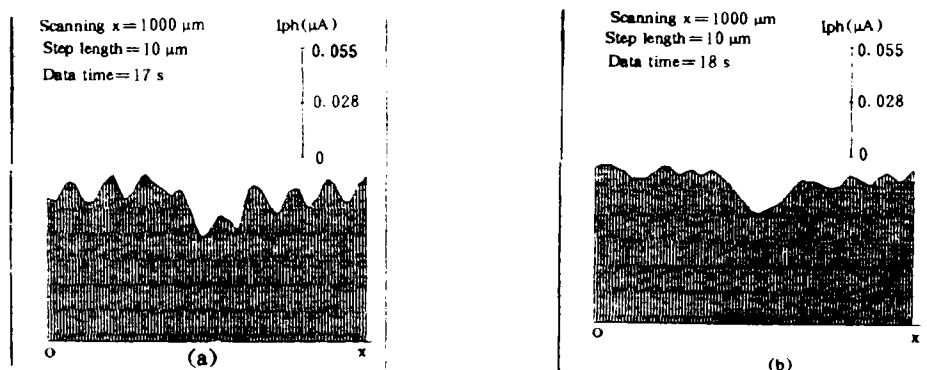


图 6 Pb 电极在 $1 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.8 \text{ V}$ (vs. Hg/HgSO_4 , $1 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$) 下氧化形成中等厚度的氧化膜, 在不同电位下所得的聚焦激光点线扫描图
(a) $+1.2 \text{ V}$ 下停留 1 min ; (b) 返回 $+0.8 \text{ V}$ 并停留 10 min

Fig. 6 A profile of photocurrent i_{ph} vs. x for lead oxide film, which was formed on lead electrode in $1 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$ at $+0.8 \text{ V}$
(a) after 1 minute under $+1.2 \text{ V}$; (b) stepped back to $+0.8 \text{ V}$ and measured after 10 minutes

在利用聚焦激光扫描的方法研究激光诱导形成的铅氧化物的光电流形状随电位的变化及其氧化还原行为的过程中,我们发现当电极电位正移至 PbO_2 形成区(+1.2 V)后,电极表面的光电流形状变得起伏不平(见图6);即使是在电位返回+0.8 V并停留10 min后再测量,其结果仍与+1.2 V下测量的类似.考虑到 PbO_2 不具有光电活性,图6中光电流降低的部分应是氧化铅局部被氧化成 PbO_2 所致.因此,电极表面微区光电流的变化,直观、形象地反映出 PbO_2 在电极表面的形成是具有空间不均一性的.

The Study of the Growth Processes of the Oxides on Lead Electrodes in Sulfuric Acid Solution

Zhai Hesheng Chen Xuguang You Jinkua* Yang Yong Lin Zugeng

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361035)

Abstract The growth processes of PbO and PbO_2 on lead electrodes have been investigated by using *in-situ* methods that are combined with temporary AC resistance measurement technique and *in-situ* laser scanning photoelectrochemical microscopy. It is found that a linear relationship exists between the electrode resistance(R) and $t^{1/2}$ after the electrode is oxidized at +0.6 V(vs. $\text{Hg}/\text{H}_2\text{SO}_4/35\% \text{H}_2\text{SO}_4$) for more than 5 min. This result suggests that the growth of PbO is well distributed during the early stage of oxidation. The study by using laser scanning photoelectrochemical microscopy has further proved this point. The results also show that the growth of PbO_2 takes place and develops.

Key words Lead electrode, Temporary AC resistance technique, Laser scanning

References

- 1 Pavlov D. in Bullock K R and Pavlov D(Ed.). *Advances in Lead-Acid Batteries, Proceedings Vol. 84-14*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1984;110
- 2 Barradas R G. The cathodic reduction of PbO in the passive layer on lead in aqueous sulfuric acid. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 158;165
- 3 杭瑚, Barradas R G. 硫酸溶液内铅电极上阳极氧化膜生长过程机理的研究. 中国科学技术大学学报, 1986, 16;263