

В.Ф.Козин, А.В.Близнюк, В.Д.Литовченко

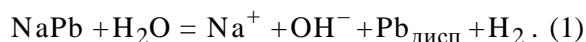
## РОЛЬ ГИДРИДООБРАЗОВАНИЯ В КАТОДНОМ РАЗРУШЕНИИ ЭЛЕКТРОДНОЙ МАТРИЦЫ СВИНЦА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Приведены результаты исследований катодного разрушения свинцовых электродов в растворах серной кислоты. Определены кинетические параметры выделения водорода на свинцовом катоде: коэффициенты переноса  $\alpha_k$ , теоретические и экспериментальные угловые коэффициенты  $b_{\text{теор}}$  и  $b_{\text{эксп}}$ , токи обмена  $i_0$ , перенапряжение выделения водорода ( $\eta_{\text{H}_2}^0 = 1.05$  В) и рассчитано значение энергии активации ( $E_{\eta_{\text{H}_2}^0} = 9.31$  кДж/моль). Показано, что причиной разрушения электродной матрицы является образование гидридов свинца. Приведены экспериментальные данные по образованию  $\text{PbH}_{\text{адс}}$  и  $\text{PbH}_2$  при катодной поляризации свинцового электрода. Предложен механизм восстановления водорода в процессе образования гидридов свинца на свинцовом катоде.

**ВВЕДЕНИЕ.** Свинец высокой чистоты обладает ценными физико-химическими свойствами, которые позволяют применять его в современных технологических процессах в промышленном электролизе (гидрометаллургия, электросинтез, химические источники тока) [1, 2]. В технологии электрохимических производств цинка, марганца, редких металлов, гальванотехнике в качестве анодов широкое применение нашли свинцовые аноды, легированные серебром и другими компонентами металлов [3–5]. Значительное количество свинца расходуется на производство свинцово-кислых аккумуляторов различных модификаций — безуходные [6], герметические [7], пленочные [5]. Свинец применяется также в химической, электротехнической промышленности для получения сверхпроводников состава  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{Vb}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$  [8], и  $\text{Pb}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.3}$  [9, 10]. Свинцовые сплавы являются перспективными теплоносителями для ядерной энергетики [11], реакторов на быстрых нейтронах с длительным сроком службы теплоносителей  $\text{NaPbBi}$  [12].

Многими авторами [13, 14] было показано, что при катодной поляризации свинца в водных сернокислых электролитах, в катодном пространстве и в объеме электролита наблюдается выделение дисперсного металлического порошка. Это явление приводит к разрушению не только катодов из свинца, но и олова, таллия, висмута, мышьяка, сурьмы и других металлов. Дезинтеграцию свинцовой электродной матрицы в щелочных растворах объясняли тем, что свинец

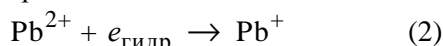
образует с выделившимся на катоде щелочным металлом интерметаллическое соединение, которое разлагается водой с образованием мелкодисперсного свинца



Изучению этого вопроса много внимания уделял Б.Н.Кабанов с сотрудниками [15, 16]. Авторы работы [13] катодную дезинтеграцию наблюдали не только в щелочных, но и в кислых электролитах. В этой связи Н.В.Зальцберг [17] предположил, что причиной катодного разрушения свинца является образование гидридов, поскольку в кислых растворах нет ионов щелочных металлов. Авторы [5, 17] отвергли эту гипотезу, отметив низкую энергию адсорбции водорода на свинце. Позже Е.Ф.Сперанская [18], признавая стадию образования гидридов, предложила иное объяснение механизма гидридообразования, рассматривая его как вторичный процесс. Первичной же стадией является образование отрицательных ионов  $\text{Me}^{n-}$ , где  $\text{Me}$  —  $\text{Sb}_7^{3-}$ ,  $\text{Pb}_9^{4-}$ ,  $\text{As}^{3-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$ . Все эти ионы неустойчивы, взаимодействуют с ионами  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  или собственными катионами, образуя гидриды, способные к саморазложению. За сравнительно большой срок до настоящего времени систематические исследования в этой области не проводили.

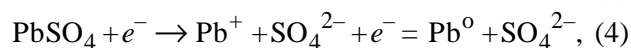
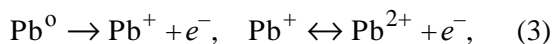
Свинец имеет электронную конфигурацию внешних  $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$  и может образовывать соединения со степенями окисления  $-4$ ,  $-2$ ,  $+1$ ,  $+2$ ,  $+3$ ,  $+4$ . В водных растворах его соединения находятся в степенях окисления  $+2$  и  $+4$  [19]. Об-

разование Pb(I) установлено методом ЭПР при низкотемпературном радиолизе водных растворов Pb(II) [20]. При использовании метода импульсного радиолиза (ИР) образуется гитратированный электрон ( $e_{\text{гидр}}^-$ ), который восстанавливает  $\text{Pb}^{2+}$  по реакции:



с образованием полосы поглощения с максимумом  $\lambda = 300$  нм.

Разряд и ионизация электрохимической системы  $\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}-\text{H}_2\text{SO}_4$  сопровождаются образованием интермедиатов  $\text{Pb}^+$  с последующим диспропорционированием по реакции  $2\text{Pb}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^0 + \text{Pb}^{2+}$  с высокой скоростью  $8.2 \cdot 10^9$  моль $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Процесс сопровождается следующими реакциями:



протекающими стадийно.

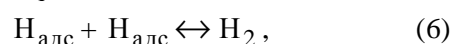
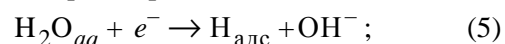
В данном сообщении приведены результаты исследований процессов при катодной поляризации свинцового электрода в серной кислоте. Предложен механизм, обуславливающий разрушение свинцового катода, предполагающий образование гидридов свинца.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Методом вольтамперометрии изучены катодные процессы, протекающие на свинцовых электродах, в растворах серной кислоты. Эксперименты проводили в термостатируемой герметической трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Для предотвращения проникновения кислорода в ячейку использовали жидкий галлий-индиевый затвор с температурой плавления  $16^\circ\text{C}$ . Катодное пространство и электролит очищали от растворенного кислорода продуванием высокочистого аргона в течение 30 мин. Температуру в ячейке поддерживали постоянной с помощью водяного термостата U-3 с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Электролит интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки. Потенциал свинцового электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М 3.1 в насыщенном растворе KCl. Для устранения экранирования к поверхности исследуемого электрода подводили капилляр Луггина. Вольтамперометрические исследования проводили на

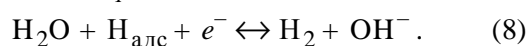
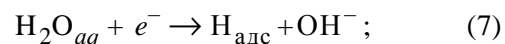
потенциостате IPC-PRO (максимальный выходной ток 1 А, диапазон регулируемых потенциалов электрода  $\pm 4$  В). Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с. Рабочим электродом служила пластинка металлического свинца чистотой С-0000 с поверхностью  $1 \text{ см}^2$ . Перед экспериментом рабочий свинцовый электрод электрохимически полировали, промывали этиловым спиртом и тридистиллятом воды. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка площадью  $10 \text{ см}^2$ .

Для идентификации гидридов свинца образовавшуюся газовую смесь подвергали химическому анализу. Полученный при катодной поляризации свинцового электрода газ поглощали 6 %-м раствором  $\text{HgCl}_2$  в 6 н. соляной кислоте, в котором с помощью родамида В определяли свинец. Установлено, что количество выделяющегося  $\text{PbH}_2$  из катодного пространства составляет примерно  $1.5 \text{ мг/см}^2$  при поляризации постоянным током плотностью  $50 \text{ мА/см}^2$  в течение 5 мин.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Определено, что между прямым и обратным ходом поляризационных кривых (ПК) на свинцовых электродах в растворах серной кислоты наблюдается гистерезис. На рис. 1 приведены катодные ПК-кривые при прямом ( $\uparrow a, в$ ) и обратном ( $\downarrow б, з$ ) ходе ПК, сопровождающиеся выделением водорода на свинцовом электроде в растворах 1 н. и 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Выделение водорода на свинцовом электроде при катодной поляризации может параллельно протекать, как по химическому механизму Фольмера–Тафеля:

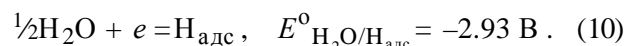
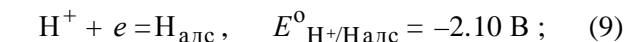
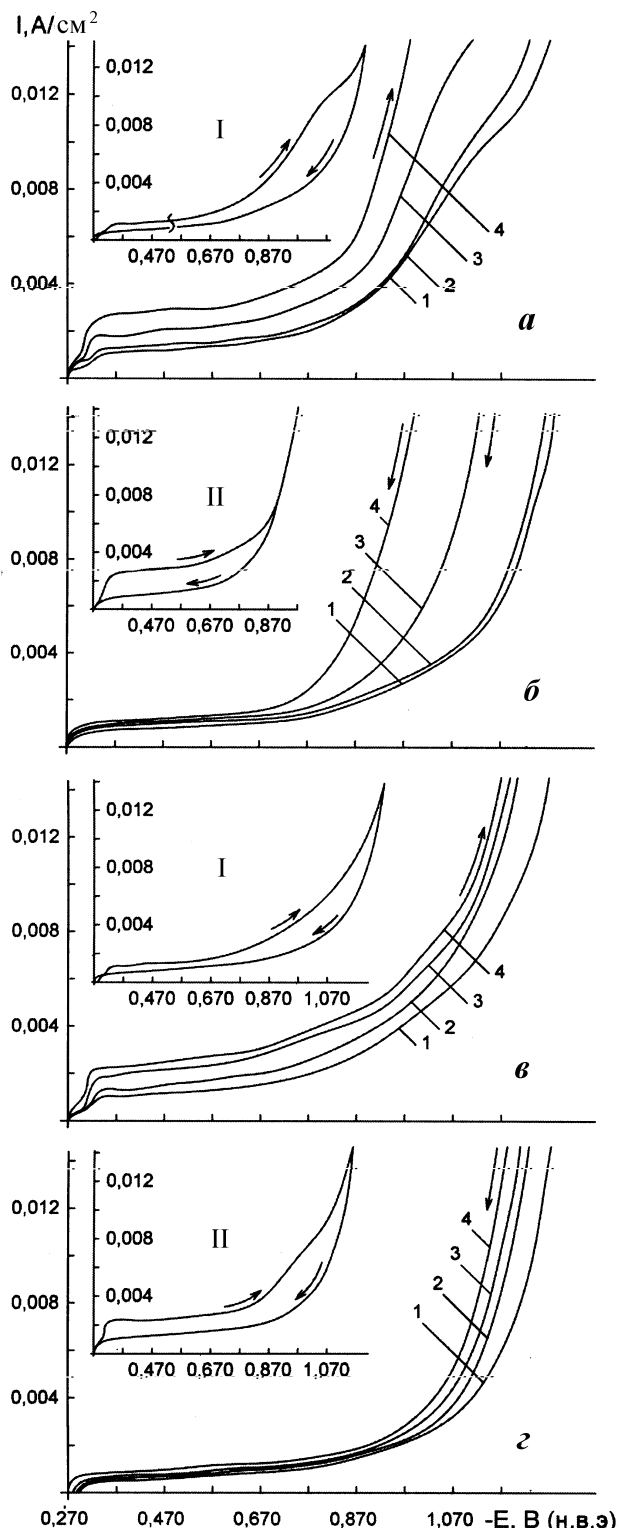


так и по электрохимическому механизму Фольмера–Гейровского [21, 22]:

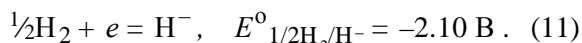


Согласно уравнению (5) образуется атомарный водород, обладающий высокой реакционной способностью, который за короткое время преобразуется в хемосорбированный водород на поверхности электрода  $\text{Pb}(\text{H})_{\text{хем}}$ . Приведенные стандартные электродные потенциалы полуреакций свидетельствуют о потенциальной ве-

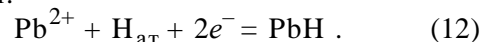
роятности протекания химических и электрохимических реакций с катодным свинцом:



Появление реакционного атомного водорода на поверхности катода обуславливает высокую вероятность образования гидридов свинца, так как стандартный потенциал полуреакции имеет следующее значение:



Соединения водорода, в которых водород присутствует в виде отрицательно заряженного гидрид-иона, обладают большой восстановительной способностью. Поэтому при электролизе водных растворов водород проникает в свинец преимущественно в виде протонов и со временем превращается в гидрид-ион. Ионы  $\text{H}^-$ , а также комплексные гидриды — сильные восстановители. При катодной поляризации свинца в системе протекают описанные выше полуреакции, приводящие к образованию гидроксида свинца по реакции:



Исходя из стандартных электродных потенциалов реакции (9)  $E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{адс}}} = -2.10 \text{ В}$  и  $E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0} = 0.13 \text{ В}$  (отн.н.в.э) [23] можно рассчитать константу равновесия ( $K_p$ ) в системе (12):

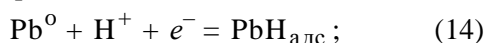
$$\lg K_p = \frac{nF(E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0} - E_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{ат}}})}{RT}, \quad (13)$$

которая составляет  $1.02 \cdot 10^{67}$ . Следовательно, равновесие уравнения (12) смещено в сторону образования  $\text{PbH}$ . На активной катодной поверхности свинца или в объеме приэлектродного слоя молекула  $\text{H}_2$  может под действием электрического поля диссоциировать на атомы протия  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ . Протий  $\text{H}$  обладает одним электроном и при контакте с поверхностью свинцового катода может присоединить еще один электрон и образовать гидрид-ион  $\text{H}^-$  с атомным радиусом 1.36 Å. Эффективный радиус протия равен

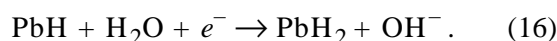
Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода на свинцовом катоде (а, б — прямой, в, г — обратный ход) в зависимости от концентрации серной кислоты: а, б — 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в, г — 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На вставках: I и II прямой и обратный ход ПК при температуре 293 (I) и 338 (II) К. Здесь и на рис. 2: 1 — 293; 2 — 308; 3 — 323; 4 — 338 К.

0.46—0.48 Å, и по элементарным геометрическим представлениям против может без деформации разместиться в пустотах кристаллической решетки свинца. Поэтому при электролизе на свинцовом катоде в сернокислых растворах параллельно с выделением водорода выделяется PbH. Термические константы PbH составляют:  $\Delta H^{\circ}_{298} = 33.39$ ,  $\Delta G^{\circ}_{298} = 31.77$  ккал/моль,  $S^{\circ}_{298} = 60$  кал/моль·град,  $\Delta H^{\circ}_f = 61.426$ ,  $\Delta H^{\circ}_{f298} = 60.847$ ,  $\Delta G^{\circ}_{f298} = 54.391$ ,  $D_o = 31.77$  ккал/моль,  $H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_O = 2074$  кал/моль·град,  $C^{\circ}_p 298 = 7.04$  кал/моль·град [24]. Гидриды свинца в соответствии с физическими и физико-химическими свойствами отнесены к ковалентным гидридам. Химия гидридов свинца недостаточно исследована вследствие неустойчивости связи металл-водород. Плюмбан PbH<sub>4</sub> — бесцветный газ с температурой сжижения -13 °С, очень неустойчив и легко разлагается на свинец и водород. Существование высших гидридов свинца маловероятно. Пространственная структура гидроксида PbH<sub>4</sub> отвечает тетраэдру с атомом Pb в центре. Теплота образования при 25 °С PbH<sub>4</sub> 59.7 ккал/моль, энергия связи Pb—H составляет 49.0 ккал/моль.

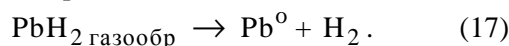
Обычно PbH<sub>2</sub> получают при температуре жидкого воздуха путем воздействия водорода на металлический свинец. Наряду с электрохимической десорбцией атома водорода по механизму Фольмера-Гейровского и реакцией взаимодействия ионов гидроксония с электродом, на поверхности свинцового катода могут протекать следующие реакции:



с образованием как хемосорбированного PbH, так и дигидрида свинца PbH<sub>2</sub> по реакции диспропорционирования (15). При катодной поляризации атомарный водород, полученный по реакции (6), обладает высокой реакционной способностью, что обуславливает образование PbH<sub>2</sub> в катодном приэлектродном слое:



Молекулы PbH<sub>2</sub> в зависимости от температуры неустойчивы, диффундируют от поверхности катода в раствор, где они и распадаются на свинец и водород:



Таким образом, протекание реакций (14) и (15) в приэлектродном слое приводит к диспергированию свинца на поверхности катода.

На рис. 1 приведены поляризационные кривые прямого и обратного хода свинцового электрода от концентрации серной кислоты. Как видно, ход поляризационных кривых имеет сложный характер и зависит от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и температурного градиента. Выход на плато предельного тока гидридообразования во всех случаях зависит от состава электролита. Этот экспериментальный факт можно объяснить исходя из величины потенциала нулевого заряда  $E_{\text{н.з}}$ . Потенциал  $E_{\text{н.з}}$  свинцового электрода в 1 н. серной кислоте по данным работ [25, 26] составляет -0.60 и -0.69 В. Из полученных результатов видно, что значение потенциала нулевого заряда -0.69 В приходится на плато предельного тока гидридообразования. С повышением температуры с 293 до 338 К и концентрации серной кислоты до 2.0 н. высота плато предельного тока возрастает и достигает 0.15—3 мА/см<sup>2</sup>. Надо отметить, что до  $E_{\text{н.з}} = -0.6$  — -0.69 В (отн. н.в.э) поверхность свинцового электрода заряжена положительно и, следовательно, протоны H<sup>+</sup> не могут адсорбироваться на поверхности электрода.

В водном растворе серная кислота диссоциирует с образованием анионов HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Поэтому предельный ток вплоть до величины  $E_{\text{н.з}} = -0.6$  — -0.69 В определяется концентрацией отрицательно заряженных ионов HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, адсорбирующихся на положительно заряженной поверхности свинцового электрода. При сдвиге потенциала поляризации в электроотрицательную сторону ( $E_i \leq E_{\text{н.з}}$ ) поверхность свинцового катода приобретает отрицательный заряд и на поверхности адсорбируются положительно заряженные ионы (H<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). Их концентрация значительно больше отрицательно заряженных ионов и поэтому при потенциале электрода, меньше  $E_{\text{н.з}} = -0.6$  — -0.69 В, ток поляризации, как видно из рис. 1, резко возрастает. Потенциал свинцового электрода в исследуемых растворах серной кислоты устанавливался высокой скоростью и не изменялся во времени. Поэтому равновесные потенциалы, измеренные на свинцовом электроде при различных температурах, были использованы для расчета перенапряжения водорода по уравнению:

$$\eta_{\text{H}_2} = E_{\text{равн}} - E_i, \quad (18)$$

где  $E_{\text{равн}}$  — равновесный потенциал;  $E_i$  — потенциал свинцового электрода, поляризованного током  $i$ . Полученные результаты зависимости перенапряжения водорода в координатах  $\eta_{\text{H}_2}$ — $\lg i_k$  от температуры и концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  отражены графически на рис. 2. Линейная зависимость между катодной плотностью  $i$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) и перенапряжением  $\eta$  для реакции выделения водорода описывается уравнением Тафеля [22]:

$$\eta_{\text{H}_2} = a + b \lg i. \quad (19)$$

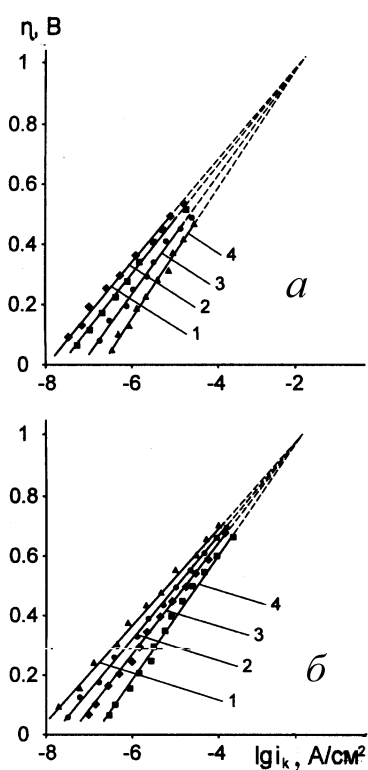


Рис. 2. Зависимость перенапряжения выделения водорода от  $\lg i_k$  (*a* — прямой, *б* — обратный ход) на свинцовом электроде в 2 н. серной кислоте.

Теория замедленного разряда, так же и теория электрохимической десорбции, дают одинаковые выражения для величин  $a$  и  $b$ :

$$a = \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha \cdot F} \lg i_{0,\text{H}} \quad (20); \quad b = \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha \cdot F}. \quad (21)$$

Рассчитанная из опытных данных при  $i = 1 \text{ A}/\text{cm}^2$  и  $T = 298 \text{ K}$  величина  $a$ , выраженная в вольтах,

$$a = 0.118 \lg i_{0,\text{H}} \quad (22)$$

служит мерой перенапряжения водорода,  $a = \eta_{\text{H}_2}$ . Коэффициент перед логарифмом плотности тока в уравнении Тафеля часто выражают через  $RT/\alpha F$ , где  $\alpha$  — константа, отвечающая перенапряжению при плотности тока, равной единице ( $i_k = 1 \text{ A}/\text{cm}^2$ ), соответствует выражению

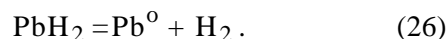
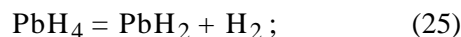
$$\alpha = \frac{RT}{b \cdot F}, \quad (23)$$

и для большинства металлов  $\alpha$  близко к значению 0.5.

Теоретические значения  $b_k$  выделения водорода на свинцовом электроде при прямой и обратной развертках потенциала приведены в таблице. Из экспериментально полученных кривых  $\eta_{\text{H}_2}$ — $\lg i_k$  были рассчитаны угловые коэффициенты  $b_k$  (таблица). Они не соответствуют теоретическим значениям  $b_k$  для свинцового электрода. Подробное изучение экспериментальных данных показывает, что отклонение тафелевских угловых коэффициентов от теоретических значений обусловлено тем, что в катодном процессе наряду с протеканием реакции (9) происходит перенос заряда не только адсорбированного  $\text{PbH}_{\text{адс}}$ , но и хемосорбированного водорода  $\text{PbH}$ , а также гидридов свинца по уравнениям (14) и (15). Плюмбан,  $\text{PbH}_4$ , образующийся по реакции диспропорционирования дигидрида  $\text{PbH}_2$ , представляет собой очень неустойчивое газообразное соединение:



Тетрагидрид свинца  $\text{PbH}_4$  менее устойчив, чем дигидрид  $\text{PbH}_2$ , и при его разложении стенки электрохимической ячейки покрываются зеркала согласно реакциям:



При протекании реакций (24) и (26) в катодном пространстве наблюдается выделение металлических порошков. Это явление может происходить как в результате распыления (деинтеграции) металла самого катода, так и при разряде ионов свинца, присутствующих в растворе.

Из уравнения (19) следует, что при замедлении стадии электрохимической десорбции (17) адсорбированного атомарного водорода — экспериментальные зависимости  $\eta_{\text{H}_2}$ — $\lg i_k$  долж-

**Кинетические параметры катодного выделения водорода на свинцовом электроде при прямой и обратной развертках потенциала в 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при T = 298—358 К**

T, К	α	b <sub>теор</sub>	b <sub>эксп</sub>	a <sub>к</sub> = η <sub>H<sub>2</sub></sub>	i <sub>0</sub> , А/см <sup>2</sup>	E <sub>а</sub> , КДж/моль
Прямая развертка						
298	0.388	0.118	0.150	0.501	1.023·10 <sup>-7</sup>	32.24
308	0.382	0.122	0.160	0.501	4.285·10 <sup>-6</sup>	38.96
323	0.343	0.128	0.187	0.501	1.439·10 <sup>-6</sup>	48.36
338	0.337	0.134	0.199	0.500	4.286·10 <sup>-5</sup>	76.81
Обратная развертка						
298	0.323	0.118	0.180	0.501	1.622·10 <sup>-7</sup>	22.97
308	0.322	0.122	0.191	0.501	6.152·10 <sup>-6</sup>	24.35
323	0.320	0.128	0.201	0.501	2.636·10 <sup>-6</sup>	29.48
338	0.292	0.134	0.230	0.500	6.998·10 <sup>-5</sup>	36.30

ны укладываться на прямой с теоретическими угловыми коэффициентами, которые рассчитаны по уравнению (21) в зависимости от температуры (таблица). Экспериментальные данные перенапряжения выделения водорода на свинце при прямой развертке потенциала в 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от температуры представлены на рис. 2, а. Из анализа ПК были получены кинетические параметры электродной реакции выделения водорода на свинцовом электроде, в том числе коэффициенты переноса электрона α; теоретические и экспериментальные угловые коэффициенты b<sub>теор</sub> и b<sub>эксп</sub>, токи обмена i<sub>0</sub>, перенапряжение выделения водорода η<sub>H<sub>2</sub></sub> при i = 1.0 А/см<sup>2</sup>. Полученные значения кинетических параметров приведены в таблице.

Рассчитанное значение коэффициента переноса α на свинцовом аноде в 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в интервале температур 298—338 К выше теоретического значения и составляет 0.337—0.388 В. Повышение значения α при протекании электродной реакции выделения водорода (6) обусловлено побочными реакциями выделения гидридов свинца на поверхности электрода.

Анализ катодных поляризационных кривых в координатах η<sub>H<sub>2</sub></sub>—lg i<sub>к</sub> при концентрации 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показал, что они не отвечают теоретическим значениям b<sub>теор</sub> для свинцового электрода. По-видимому, это объясняется тем, что первая равновесная стадия, отвечающая реак-

ции Фольмера (5), обусловлена не только образованием атомарного адсорбированного водорода, но и гидридов PbH<sub>4</sub>, PbH<sub>2</sub> и Pb<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, что приводит к деполяризационному эффекту.

В отличие от процесса Фольмера электрохимическая десорбция H<sub>2</sub> протекает по уравнению Гейровского (8) на занятой поверхности катода. Зависимость η<sup>0</sup><sub>H<sub>2</sub></sub>—lg i<sub>к</sub> должна укладываться на прямые с теоретическими угловыми коэффициентами b<sub>теор</sub>, зависящими от температуры и равными при 298 К – 0.118, 308 – 0.122, 323 – 0.128, 338 – 0.134 В. Угловые коэффициенты b<sub>экс</sub> при 298 К – 0.150, 308 – 0.160, 323 – 0.187, 338 – 0.199 увеличиваются с повышением температуры. Полученная тенденция для одноэлектронной реакции Гейровского (8) при условии, что α — некоторая постоянная, близкая к 0.5, обусловлена процессами

образования гидридов свинца по реакции (24) с последующей реакцией диспропорционирования (26), что приводит к деполяризационному эффекту и образованию мелкодисперсного свинца на поверхности свинцового электрода. Образование на поверхности свинцового электрода тетрагидридов и дигидридов свинца PbH<sub>4</sub>, PbH<sub>2</sub> приводит к возникновению межатомных связей у этих соединений и, как следствие, к увеличению токов обмена. В интервале температур 298—338 К ток обмена возрастает от 1.023·10<sup>-7</sup> до 4.286·10<sup>-5</sup> А/см<sup>2</sup>. Полученные большие токи обмена свидетельствуют о деполяризационном эффекте при восстановлении водорода с образованием гидридов с различными степенями окисления на поверхности свинцового катода.

В таблице приведены кинетические параметры выделения водорода на свинцовом электроде при обратной развертке потенциала в 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Из полученных результатов видно, что кинетические параметры α, b<sub>теор</sub>, b<sub>эксп</sub>, i<sub>0</sub> и E<sub>а</sub> незначительно отличаются от параметров выделения водорода прямого хода ПК. Токи обмена i<sub>0</sub> при температурах 298 и 308 К ниже и составляют 1.622·10<sup>-7</sup> и 6.152·10<sup>-6</sup> А/см<sup>2</sup>. В то же время при температурах 323 и 338 К они возрастают от 2.636·10<sup>-6</sup> до 6.998·10<sup>-5</sup> А/см<sup>2</sup>. Увеличение токов обмена обусловлено деполяризационным эффектом при образовании гидридов свинца Pb<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.

Энергия активации ( $E_a$ ) свинцового электрода при обратной развертке потенциала ниже и составляет при 298—338 К 22.97—36.30 кДж/моль, что обусловлено твердофазовыми реакциями образования и диссоциации гидридов свинца  $PbH$  и реакциями межфазного обмена:



Протекание реакции (27) связано с тем, что скорость термоадсорбционных процессов с ростом температуры и ростом при этом реакционной способности свинца к водороду ( $PbH$ ) возрастает. Об этом свидетельствует сдвиг потенциала на ПК при 293—338 К в область более положительных значений (рис. 1).

На рис. 2 приведена зависимость перенапряжения выделения водорода при прямой и обратной развертке потенциала. При этом наблюдается линейная зависимость  $\eta_{H_2}^0 - \lg i_k$ . С ростом плотности тока значение тафелевских наклонов участков  $\eta_{H_2}^0 - \lg i_k$  зависит от температуры (рис. 2). При увеличении плотности тока влияние температуры на перенапряжение водорода уменьшается и при экспонировании прямых (1–4) они пересекаются в одной точке.

В соответствии с теоретическими исследованиями авторов [27—30], точка пересечения экстраполированных тафелевских участков вольт-амперных кривых  $\eta_{H_2}^0 - \lg i_k$  отвечает достижению предельного перенапряжения  $\eta_{H_2}^0$ . Согласно теоретическим обоснованиям [27], точка пересечения экстраполированных тафелевских участков в координатах  $\eta_{H_2}^0 - \lg i_k$  отвечает достижению при  $i = i_{пред}$  ( $i_{пред}$  — предельная плотность тока) предельного перенапряжения (рис. 2):

$$\eta_{H_2}^0 = \frac{E_{\eta_{H_2}^0}}{\alpha z F}. \quad (28)$$

После достижения предельного перенапряжения при  $\eta^0 = 1.05$  В его можно определить не только графически, но и по уравнению (28), так как электрохимическая система переходит в безактивационную область, поскольку исчезает энергетический барьер для электродного переноса заряда через границу раздела свинцовый электрод/электролит, вследствие чего отпадает необходимость затраты энергии для дальнейшего повышения перенапряжения.

Преобразовав уравнение (28), можно рас-

считать энергию активации выделения водорода на свинцовом катоде с учетом обменного равновесия образования гидрид-иона  $H^-$  с  $z = 1$ :

$$E_{\eta_{H_2}^0}^0 = \eta_{H_2}^0 \cdot \alpha \cdot z \cdot F = 1.05 \cdot 0.388 \cdot 1 \cdot 96500 = \\ = 39.31 \text{ кДж/моль}. \quad (29)$$

Полученное по формуле (29) значение  $E_{\eta_{H_2}^0}^0$  является более точным, поскольку на нем меньше отражается вклад, обусловленный разложением гидридной составляющей свинцовой электродной поверхности при выделении водорода.

Расчетная энергия активации из температурной зависимости токов обмена для области температур 298—323 К равна 39.85 кДж/моль, а из предельного перенапряжения  $E_{\eta_{H_2}^0}^0 = 33.31$  кДж/моль хорошо согласуются между собой, что свидетельствует о кинетическом контроле скорости выделения водорода на свинце. Рассчитанные энергии активации водорода осложнены реакциями гидридообразования и сопровождаются деполяризационным эффектом.

**ВЫВОДЫ.** Исследованы кинетика и механизм катодного образования водорода и гидридов свинца в растворах серной кислоты. Установлено, что катодное выделение водорода на свинцовом катоде сопровождается процессами образования гидридов свинца, что отражается на кинетических параметрах электродного процесса. Рассчитаны кинетические параметры выделения водорода на свинцовом катоде: коэффициенты переноса  $\alpha_k$ , теоретические и экспериментальные угловые коэффициенты  $b_{теор}$  и  $b_{эксп}$ , токи обмена  $i_0$ , перенапряжение выделения водорода. Определено предельное перенапряжение выделения водорода ( $\eta_{H_2}^0 = 1.05$  В) и рассчитаны значения энергии активации, равные:  $E_{\eta_{H_2}^0}^0 = 39.31$ ,  $E_a = 39.85$  кДж/моль, что свидетельствует о кинетическом контроле скорости реакции выделения водорода. Показано, что образование гидридов свинца при выделении водорода на свинцовом катоде оказывает влияние на величины угловых коэффициентов  $b_{эксп}$  поляризационных кривых. Приведены экспериментальные данные по образованию  $PbH_{адс}$  и  $PbH_2$  при электролизе на свинцовом электроде. Установлено, что протекание реакции диспропорционирования моногидридов свинца приводит к образованию дигидридов свинца и мелкоди-

сперсного порошка свинца в объеме электролита и на поверхности электрода.

**РЕЗЮМЕ.** Приведено результати досліджень катодного руйнування свинцевих електродів у розчинах сірчаної кислоти. Визначено кінетичні параметри виділення водню на свинцевому катоді: коефіцієнти переносу  $\alpha_k$ , теоретичні та експериментальні кутові коефіцієнти  $b_{\text{теор}}$  і  $b_{\text{експ}}$ , струми обміну  $i_0$ , перенапруження виділення водню ( $\eta_{\text{H}_2}^0 = 1.05 \text{ В}$ ) і розраховані значення енергії активації  $E_{\eta_{\text{H}_2}^0} = 39.31 \text{ кДж/моль}$ . Показано, що причиною руйнування електродної матриці є утворення гідридів свинцю. Наведено експериментальні дані по утворенню  $\text{PbH}_{\text{адс}}$  і  $\text{PbH}_2$  при катодній поляризації свинцевого електрода. Запропоновано механізм відновлення водню в процесі утворення гідридів свинцю на свинцевому катоді.

**SUMMARY.** The paper presents results of studies of the cathodic breakdown of lead electrodes in sulfuric acid solutions. The kinetic parameters of hydrogen evolution at a lead cathode: transfer coefficients  $\alpha_k$ , theoretical and experimental angular coefficients  $b_{\text{th}}$  and  $b_{\text{exp}}$ , exchange currents  $i_0$ , hydrogen evolution overpotential ( $\eta_{\text{H}_2}^0 = 1.05 \text{ V}$ ) have been determined, and the value of activation energy ( $E_{\eta_{\text{H}_2}^0} = 39.31 \text{ kJ/mol}$ ) has been calculated. It has been shown that the cause of the breakdown of electrode matrix is the formation of lead hydrides. Experimental data on the formation of  $\text{PbH}_{\text{ads}}$  and  $\text{PbH}_2$  on the cathodic polarization of lead electrode are presented. A mechanism of the reduction of hydrogen during the formation of lead hydrides on lead cathode is proposed.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. Химические и электрохимические методы глубокой очистки. - Киев: Наук. думка, 2002.
2. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. Физикохимия и металлургия высокочистого свинца. -М.: Металлургия, 1991.
3. Kozin V.F., Sheka I.A., Pilipchuk N.A. // New Silver Techno. -1978. -№ 2.-Р. 2—3.
4. Козин Л.Ф., Козин В.Ф. // Защита металлов. -1997. -33, № 2. -С. 153—159.
5. Козин Л.Ф., Козин В.Ф. // Там же. -1997.-33, № 6. -С. 609—615.
6. Рыбалка К.В. // Электрохимия. -1992. -28, № 5. -С. 828—830.
7. Маишурян Э.Г. // Электронные компоненты. -2006. -№ 6. -С. 20—24.
8. Biju A., Aloysius R.P., Syamaprasal Y. // Mater. Lett. -2007. -61, № 3. -Р. 648—654.
9. Камзина Л.С., Раевский И.П. // Физика тв. тела. -2008. -50, № 2. -С. 297—302.
10. Serim P.M., Biju A. // J. Amer. Ceram. Soc. -2007. -90, № 10. -Р. 3138—3141.
11. Субботин В.А., Арнольд М.Н., Козлов Ф.А. // Атом. энергия. -2002. -92, № 1. -С. 31—42.
12. Безносос А.В., Пинаев С.С., Муравьев Е.В. // Там же. -2005. -98, № 2. -С. 111—118.
13. Bredig G., Haber F. // Ber. Deutst chem. Ges. -1998. -31, № 4. -Р. 2741—2744.
14. Гладышев В.П., Козловский М.Т., Гейнрихс К.Я. // Докл. АН СССР. -1969. -184, № 1. -С. 144—146.
15. Кабанов Б.Н., Астахов И.И., Киселева И.Г. // Успехи химии. -1965. -98. -С. 1813—1816.
16. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г. Астахов И.И., Томашова Н.Н. // Электрохимия. -1965. -1, № 3. -С. 1023—10269.
17. Salzberg H.W. // J. Electroch. Soc. -1953. -100. -Р. 146—152.
18. Сперанская Е.Ф. // Электрохимия. -1967. -3, № 10. -С. 1212—1213.
19. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Т. 2. - С. 345.
20. Еришов Б.Г., Александров А.И., Спицын В.И. // Докл. АН СССР. -1976. -229, № 5. -С. 1120—1124.
21. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
22. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. -М.: Наука, 1988.
23. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. -М.: Мир, 1980.
24. Термические константы веществ в. 4 т / Под ред. В.П.Глушко. -М.: Химия, 1970.
25. Хейфец В.Л., Красиков Б.С., Ротинян А.Л. // Электрохимия. -1970. -6, № 7. -С. 916—924.
26. Колотыркин Я.М. // Российский хим. журн. (Журн. Рос. хим. общ-ва Д.И.Менделеева). -1993. -37, № 1. -С. 46—55.
27. Городыский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза.-Киев: Наук. думка, 1988.
28. Городыский А.В., Карасева Т.А., Матиясевич А.М., Орешников В.Г. // Докл. АН СССР. -1987. -295, № 4. -С. 846—848.
29. Кристаллик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. -М.: Наука, 1979.
30. Кристаллик Л.И. // Успехи химии. -1965. -34, № 10. -С. 1831—1845.

Институт общей и неорганической химии им.В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 28.01.2013