

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 191–196

Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 191–196

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-191-196>

Научная статья

УДК 651.357

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ДИОКСИДА СВИНЦА НА ТИТАНОВУЮ ПОДЛОЖКУ

В. И. Шпекина[✉], В. А. Коротков, Н. Д. Соловьева

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.
Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77*

Шпекина Варвара Игоревна, кандидат технических наук, vshpekina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7197-6818>

Коротков Василий Анатольевич аспирант, korotkovag@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2390-9092>

Соловьева Нина Дмитриевна, профессор, доктор технических наук, tepeti@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0421-9347>

Аннотация. Современные технологии приводят к возобновлению интереса к физико-химическим свойствам твердых оксидных электродов. Среди них PbO₂/подложка привлекает значительное внимание, благодаря его использованию в качестве электрода в резервных источниках тока. Показано, что стабильное и активное покрытие из диоксида свинца может быть изготовлено путем соответствующей предварительной обработки титановой подложки, включающей покрытие подложки коллоидным графитом.

Ключевые слова: диоксид свинца, титан, коллоидный графит, ультразвук, резервный источник тока

Для цитирования: Шпекина В. И., Коротков В. А., Соловьева Н. Д. Электроосаждение диоксида свинца на титановую подложку // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 191–196. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-191-196>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Electrodeposition of lead dioxide on titanium substrate

V. I. Shpekina[✉], V. A. Korotkov, N. D. Solovyova

*Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia*

Varvara I. Shpekina, vshpekina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7197-6818>

Vasiliy A. Korotkov, korotkovag@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2390-9092>

Nina D. Solovyova, tepeti@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0421-9347>

Abstract. Modern technology causes the renewal of the interest to physical and chemical properties of solid oxide electrodes. Among these, PbO₂/substrate has attracted considerable attention due to its application as an electrode in backup current sources. It was shown that the stable and active lead dioxide coating can be produced by appropriate pretreatment of the titanium substrate, including the coating of the substrate with colloidal graphite.

Keywords: lead dioxide, titanium, colloidal graphite, ultrasound, backup current source

For citation: Shpekina V. I., Korotkov V. A., Solovyova N. D. Electrodeposition of lead dioxide on titanium substrate. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 191–196 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-191-196>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Резервные химические источники тока (ХИТ) занимают особое место среди многообразных источников химической энергии, благодаря способности к длительному сроку хранения, сравнительно высоким энергетическим характеристикам, работоспособности в широком диапазоне температур. Отмеченными достоинствами обладают ампульные ХИТ, которые успешно применяются в тех областях техники, где требуется сочетание длительных сроков хранения, высоких энергетических характеристик и минимальной инерционности при включении [1].

Среди ряда электрохимических систем, применяемых в резервных ХИТ, неослабевающим вниманием пользуется система свинец-диоксид свинца в хлорной кислоте, обеспечивающая стабильные электрохимические характеристики в широком температурном диапазоне. Развитие массового производства данного типа резервных ИТ тормозится из-за длительности технологических процессов при изготовлении диоксид свинцовых электродов, а также невысокого коэффициента использования активной массы электрода при разряде вследствие саморазряда. Снизить указанные недостатки можно, используя современные технологии, в частности, ультразвук при электроосаждении диоксида свинца, и применяя в качестве токоведущей основы материал, обеспечивающий меньший саморазряд и хорошее сцепление с основой.

В настоящее время использование влияния ультразвука на электрохимическое поведение различных систем является активным направлением исследований. Положительное влияние ультразвука наблюдалось на процесс массопереноса [2], на активацию поверхности электрода [3], на процесс адсорбции [4].

Титановая основа способна обеспечить меньшую скорость растворения при проведении анодного процесса за счет увеличения толщины оксидной пленки на поверхности, но это приводит к возрастанию переходного сопротивления на границе титан – диоксид

свинца. Для устранения данного отрицательного явления возможно использование промежуточного электропроводного слоя, например графитового.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния ультразвукового поля и предварительной обработки титановой основы на электроосаждение диоксида свинца из кислого электролита и свойства сформированного покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроосаждение PbO_2 проводилось на титан марки ВТ-1 из кислых электролитов в два слоя: защитный и активный. Составы электролитов и режимы электролиза приведены в табл. 1.

Изменение анодной плотности тока (i_a) в процессе электролиза проводилось с целью увеличения адгезии покрытия к материалу основы.

Предварительная подготовка титановой поверхности складывалась из химического обезжиривания в щелочном электролите состава: $NaOH$ 10–20 г/л, $CaCO_3$ 20–30 г/л, Na_3PO_4 30–50 г/л, Na_2SiO_3 3–5 г/л, препарат ОС-20 1.0 г/л при $t = 70–90^\circ C$ в течение 30 с и снятия окалины в щелочном электролите $NaOH$ 400–600 г/л, $NaNO_3$ 100–200 г/л при $140^\circ C$ в течение 30 с.

При создании электропроводящего слоя на титане использовался коллоидный графит (6 %), полученный в научно-исследовательской лаборатории Энгельского технологического института (филиала) Саратовского государственного университета имени Гагарина Ю. А.

Коллоидный графит наносился на титан путем окунания рабочего электрода в коллоидную композицию на 30 с и сушки на воздухе.

Толщина электроосажденного диоксида свинца измерялась микрометром ГОСТ 6207–90. Сцепление покрытия с материалом основы оценивалось по изгибу электрода на $90^\circ C$.

Таблица 1 / Table 1

Составы электролитов и режимы электролизов при электроосаждении PbO₂ на титановую подложку
 The electrolyte compositions and electrolysis regimes for PbO₂ electrodeposition on titanium substrate

| Слой PbO ₂ | Состав электролита, г/л | t, °C | Режим электролиза | |
|-----------------------|---|-------|-------------------------------------|--------|
| | | | i _a , mA/cm ² | τ, мин |
| Защитный | Pb(NO ₃) ₂ – 130 | 60 | 50 | 15 |
| | | | 10 | 5 |
| Активный | Pb(NO ₃) ₂ – 150 HNO ₃ – 33 CH ₃ COOH – 56 | 50 | 5 | 5 |
| | | | 10 | 10 |
| | | | 15 | 5 |
| | | | 20 | 5 |
| | | | 25 | 5 |

Кинетика электроосаждения PbO₂ на титановую основу изучалась в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей тока от 5 до 50 mA/cm² из раствора Pb(NO₃)₂ – 130 г/л на потенциостате P-8S (ООО «Элинс», Россия).

Измерения потенциалов рабочих электродов проводились относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения.

Исследовалось влияние ультразвукового поля на скорость осаждения PbO₂ и разрядные характеристики электрохимической системы Pb/HClO₄/PbO₂. Использовалась ультразвуковая установка УЗУ-0.25, применяемая в гальванике.

Разряд макетов химических источников тока Pb/HClO₄/PbO₂ с электролитически осажденным диоксидом свинца проводился в 40%-ном растворе HClO₄ объемом 20 мл при плотности тока 40 mA/cm² и температуре 25°C. В качестве анода использовался свинец марки С0.

Величину выхода по току ВТ определяли по формуле:

$$ВТ = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%,$$

где m_{факт} – масса фактически осаждённого материала, m_{теор} – теоретический возможный привес (в соответствии с законом Фарадея).

Коэффициент использования активной массы рассчитывался по формуле:

$$K_{\text{исп}} = \frac{C_{\text{факт}}}{q_{\text{теор}}} \cdot 100\%,$$

где C_{факт} – фактическая емкость; q_{теор} – теоретическая емкость

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электроосаждение защитного слоя PbO₂ из раствора нитрата свинца на титановую основу при плотностях тока от 5 до 50 mA/cm² показало, что при использовании титана без электропроводящего слоя повышение анодной плотности тока более 10 mA/cm² приводит к преимущественному окислению электрода (потенциал на электроде возрастает до 12–13 В). Наличие коллоидного графита на титановой основе позволяет повысить плотность тока до 40–50 mA/cm². Однако следует отметить, что при высоких плотностях тока PbO₂ покрытие становится более пористым.

Исследовалось влияние толщины слоя коллоидного графита на титановой подложке на разрядное напряжение электрохимической системы Pb/HClO₄/PbO₂. Установлено, что после нанесения шести слоев коллоидного графита его толщина возрастает до 30 мкм (табл. 2).

Разрядные кривые макета Pb/HClO₄/PbO₂ при 25°C показали, что диоксид свинца

повый электрод на титановой основе, покрытый тремя слоями коллоидного графита, имеет большую разрядную емкость (рис. 1).

Таблица 2 / Table 2

Толщина коллоидного графита на поверхности титана в зависимости от количества слоев

The thickness of the colloidal graphite on the titanium surface depending on the number of layers

| Количество слоев коллоидного графита | Толщина титановой подложки, мкм | Толщина слоя коллоидного графита, мкм |
|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| 3 | 365 | 10 |
| 4 | | 20 |
| 5 | | 25 |
| 6 | | 30 |

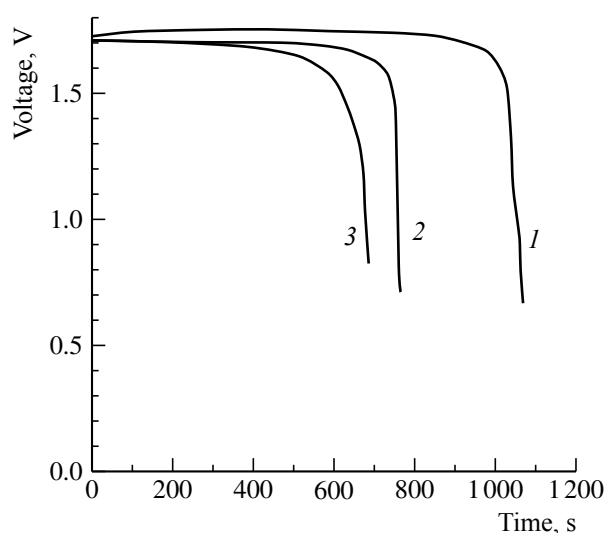


Рис. 1. Разрядные кривые макета резервного источника тока Pb/HClO₄/PbO₂ $i = 40 \text{ mA/cm}^2$ при $t = 25^\circ\text{C}$. Диоксид свинца наносился на титан, покрытый различным количеством слоев коллоидного графита: 1 – 3 слоя; 2 – 5 слоев; 3 – 6 слоев

Fig. 1. The discharge curves of RIT layout of Pb/HClO₄/PbO₂ $i = 40 \text{ mA/cm}^2$ at $t = 25^\circ\text{C}$. Lead dioxide was deposited on the titanium coated with different number of layers of the colloidal graphite: 1 – 3 layers; 2 – 5 layers; 3 – 6 layers

Вероятно, что с увеличением количества слоев коллоидного графита снижается адгезия диоксида свинца и под действием хлорной кислоты электрод начинает механически разрушаться.

Учитывая положительные влияние ультразвукового поля (УЗ) на скорость электрохимических процессов, было предложено сократить время осаждения защитного слоя до 15 мин и снизить температуру электролита до 25°C. При проведении ступенчатого режима под действием ультразвука: $i_a = 50 \text{ mA/cm}^2$, $\tau = 5 \text{ мин}$, $i_a = 10 \text{ mA/cm}^2$, $\tau = 10 \text{ мин}$, было получено равномерное покрытие из электролита Pb(NO₃)₂ – 130 г/л. Активный слой наносился в соответствии с режимом, представленным в табл. 1. Влияние УЗ на электроосаждение диоксида свинца из кислого электролита представлено в табл. 3.

Превышение выхода по току более 100% может быть связано с включением в состав осадка диоксида свинца молекулярной и связанной воды.

Разрядные кривые макетов источников тока с электроосажденным PbO₂ на титановую основу под действием УЗ (защитный слой покрытия) и без него представлены на рис. 2.

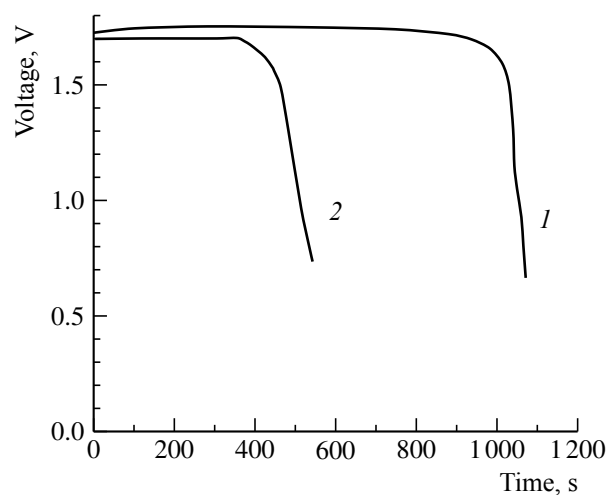


Рис. 2. Разрядные кривые макета источника тока Pb/HClO₄/PbO₂ при плотности тока 40 mA/cm², титановая подложка покрыта тремя слоями коллоидного графита: 1 – осаждение PbO₂ без воздействия УЗ; 2 – осаждение PbO₂ под действием УЗ

Fig. 2. The discharge curves of Pb/HClO₄/PbO₂ current source layout at the current density of 40 mA/cm², the titanium substrate is covered with three layers of the colloidal graphite: 1 – the deposition of PbO₂ without ultrasound influence; 2 – the deposition of PbO₂ under the influence of ultrasound

Таблица 3 / Table 3

Влияние ультразвукового поля, наличия подслоя из коллоидного графита на электроосаждение PbO₂
The influence of the ultrasound and the presence of the colloidal graphite sublayer on the electrodeposition of PbO₂

| Материал подложки | Количество электричества на электроосаждение, А·с/см ² | | Средняя толщина покрытия PbO ₂ , мкм | | Вт, % | |
|--------------------------|---|-------------|---|-------------|-----------|-------------|
| | в УЗ поле | без УЗ поле | в УЗ поле | без УЗ поле | в УЗ поле | без УЗ поле |
| Ti | 50.5 | 50.5 | 53 | 50 | 62.8 | 57.2 |
| Ti с коллоидным графитом | 46.5 | 73.5 | 75 | 55 | 111 | 55.5 |

Таблица 4 / Table 4

Электрохимические характеристики макетов Pb/HClO₄/PbO₂ при разряде плотностью тока 40 мА/см² с диоксидсвинцовыми покрытиями на титановой подложке, t = 25°C

The electrochemical characteristics of Pb/HClO₄/PbO₂ layouts at 40 mA/cm² current density discharge with lead dioxide coatings on the titanium substrate, t = 25°C

| Материал подложки | Осаждение в УЗ поле | | | Осаждение в отсутствие УЗ поля | | |
|-----------------------------|--|--|----------------------|--|--|----------------------|
| | Теоретическая емкость, А·с/см ² | Емкость по разрядным кривым, А·с/см ² | К _{исп} , % | Теоретическая емкость, А·с/см ² | Емкость по разрядным кривым, А·с/см ² | К _{исп} , % |
| Титан | 31.7 | 14 | 44 | 28.8 | 26.8 | 93 |
| Титан с коллоидным графитом | 48.3 | 16.4 | 34 | 40.4 | 37.6 | 96 |

Электрохимические характеристики макетов Pb/HClO₄/PbO₂ с изучаемым катодом представлены в табл. 4.

Несмотря на высокий выход по току, PbO₂, полученный на титане, покрытом коллоидным графитом под действием ультразвука, имеет низкую разрядную емкость. Причиной является неудовлетворительная адгезия. В результате в процессе разряда часть активной массы отслаивается и осыпается на дно ячейки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-2919121/1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов позволяет рекомендовать электроосаждение PbO₂ на титановую подложку, покрытую коллоидным графитом, без ультразвукового воздействия. Использование титана сокращает число операций по предварительной обработке поверхности используемых в производстве стальных подложек, обеспечивает требуемые разрядные характеристики электрохимической системы Pb/HClO₄/PbO₂.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was financially supported by RFBR according to the research project No. 18-2919121/1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нижниковский Е. А. Современные электрохимические источники тока. М. : Радиотехника. 2015. 294 с.
2. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Mason T. J., Walton D. J. Voltammetry in the presence of ultrasound : Mass transport effects // J. Appl.

Electrochem. 1996. Vol. 26. P. 775–784. <https://doi.org/10.1007/BF00683739>

3. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Sanders G. H. W., Booth J. Voltammetry in the presence of ultrasound. Sonovoltammetry and surface effect // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98. P. 12410–12410.

4. Walton D. J., Phull S. S., Chyla A., Lorimer J. P., Mason T. J., Burke L. D., Murphy M., Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D. Sonovoltammetry at platinum electrodes : Surface phenomena and mass transport processes // *J. Appl. Electrochem.* 1995. Vol. 25. P. 1083–1090.

REFERENCES

1. Nizhnikovskij E. A. *Sovremennye jelektrokhimicheskie istochniki toka* [Modern Electrochemical Current Sources]. Moscow, Radiotekhnika Publ., 2015. 294 p. (in Russian).

2. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Mason T. J., Walton D. J. Voltammetry in the presence of ultrasound : Mass transport effects. *J. Appl. Electrochem.*, 1996, vol. 26, pp. 775–784. <https://doi.org/10.1007/BF00683739>

3. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Sanders G. H. W., Booth J. Voltammetry in the presence of ultrasound. Sonovoltammetry and surface effect. *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, pp. 12410–12410.

4. Walton D. J., Phull S. S., Chyla A., Lorimer J. P., Mason T. J., Burke L. D., Murphy M., Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D. Sonovoltammetry at platinum electrodes : Surface phenomena and mass transport processes. *J. Appl. Electrochem.*, 1995, vol. 25, pp. 1083–1090.

Поступила в редакцию 29.10.2021 / После рецензирования 11.11.2021 / Принята 10.12.2021
Received 29.10.2021 / Revised 11.11.2021 / Accepted 10.12.2021