

В.Ф.Козин, А.В.Близнюк

АНОДНЫЕ И КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВИНЦОВОГО ЭЛЕКТРОДА В СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Методом циклической вольтамперометрии исследованы кинетика и механизм формирования анодного многофазового металлоокисного слоя свинца с электронной проводимостью. Рассмотрено электрохимическое взаимодействие окисных форм свинца с промежуточными продуктами окисления воды. Спектрофотометрическим методом изучена система Pb^0-PbSO_4 . Установлено, что при контакте металлического свинца с ионами Pb^{2+} в сернокислых растворах образуются интермедиаы Pb^+ , характеризующиеся появлением на спектрах электронного поглощения полосы в области $41 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

ВВЕДЕНИЕ. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам свинец высокой чистоты и его соединения широко применяются в различных областях науки и техники [1]. Значительное количество свинца используют для производства аккумуляторов, а также нерастворимых многокомпонентных свинцовых анодов для электрохимического извлечения цинка, марганца, кадмия, и других цветных металлов из растворов [2]. Свинец применяют в электротехнической промышленности для получения сверхпроводников состава $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_{2-x}Vb_xCa_{1.1}Cu_{2.1}O_y$ [3] и $Pb_{0.94}Ba_{0.06}Sc_{0.5}Nb_{0.5}V_{0.3}$ [4]. Халькогениды свинца PbS , $PbSe$, $PbTe$ и твердые растворы на их основе $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$, $(Pb_{0.9}Sn_{0.1})_{1-x} \cdot xSe_x$, $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$, $Pb_{1-x}Cd_xS$ и другие проявляют свойства полупроводников, фотосопротивлений и их широко используют в оптоэлектронике и приборостроении [5]. Свинец имеет малое сечение захвата тепловых нейтронов. Это свойство делает его идеальным материалом для изготовления теплоносителей ядерных реакторов на быстрых нейтронах [6, 7].

Композиционные материалы на основе диоксида свинца находят широкое применение в качестве электродного материала для разрушения органических и неорганических соединений загрязнителей водных бассейнов [8, 9]. Диоксид свинца является одним из перспективных и широко применяемых на практике электрокатализаторов [10] с большим ресурсом работы для электрохимического рециклинга токсичных органических веществ, в частности, 4-хлорфенола, где требуются аноды с высоким перенапряже-

нием кислорода. Наиболее перспективным для этой цели является диоксид свинца, синтезированный электрохимическим методом.

Известно, что при катодной поляризации свинца в сернокислых электролитах в катодном пространстве наблюдается выделение металлического порошка. Этот процесс наблюдается не только на свинце, но и на олове, индии, висмуте, мышьяке, сурьме и других металлах. Дезинтеграцию — распыление свинца в щелочных растворах — можно объяснить тем, что он образует с выделившимся на катоде щелочным металлом интерметаллическое соединение, которое разлагается водой с образованием мелкодисперсного свинца. Некоторые авторы поставили под сомнение образование интерметаллических соединений как причину катодного распыления, поскольку в кислых растворах щелочные металлы интенсивно взаимодействуют с водой и кислотами [1]. Ряд исследователей выдвинули иное объяснение процесса дезинтеграции: образование и разложение не интерметаллических соединений, а гидридов свинца PbH_4 , PbH_2 , PbH и интермедиаов Pb^+ , Pb^{3+} [1].

Цель данной работы — изучение электрохимических процессов, протекающих на свинцовом электроде в системе $Pb^0-PbO_{n(1.2)}PbSO_4$ при анодной и катодной поляризации в водных сернокислых растворах, а также низших соединений свинца (Pb^+), образующихся в приэлектродном слое в процессе электролиза.

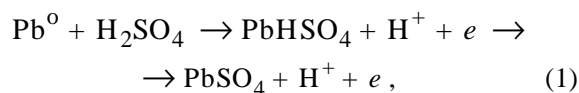
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Электрохимическое поведение свинца и его продуктов окисления Pb^+ , PbO , PbO_2 изучали методом

циклической вольтамперометрии 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 °С. Катодное пространство и электролит очищали от растворенного кислорода продуванием высокоочищенного аргона в течение 30 мин. Температуру в ячейке поддерживали постоянной с помощью термостата U-3 с точностью 0.5 °С. Электролит перемешивали, используя магнитную мешалку. Потенциал свинцового электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М 3.1 в насыщенном растворе KCl. Для устранения экранирования к поверхности исследуемого электрода подвели капилляр Луггина. Вольт-амперометрические исследования проводили на потенциостате IPC-PRO (максимальный выходной ток 1 А, диапазон регулируемых потенциалов электрода 4 В). Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с. Рабочим электродом служила пластинка металлического свинца чистотой С-0000 с площадью 1 см². Перед экспериментом рабочий электрод промывали этиловым спиртом и тридистиллятом воды. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка площадью 10 см². Вольтамперограммы снимали от стационарного потенциала свинцового электрода до потенциала выделения кислорода на диоксиде свинца (PbO₂) $E^0 = 2.48$ В и до потенциала выделения водорода $E^0 = -1.35$ В.

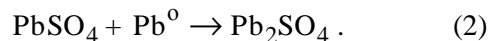
Простые качественные и количественные химические методы изучения элементарного состава химического соединения не всегда дают полную информацию о поведении химического соединения. Известные физические методы позволяют получать информацию исходя из характера электромагнитного излучения, прошедшего через исследуемое соединение, полученное непосредственно на электроде и находящееся в определенном агрегатном состоянии. ИК-спектры записывали на спектрофотометре Specord M-80 в спектральной области 2000—200 см⁻¹. Исследуемое вещество и KBr тщательно перемешивали, растирали и прессовали в изложнице в форме правильного диска.

Образование соединений свинца низших степеней окисления (Pb⁰) на границе раздела Pb⁰—H₂SO₄ исследовали также с помощью электронной спектроскопии, которая позволяет по изменению интенсивности поглощения света, непосредственно в процессе образования реакционно-активных соединений, регистрировать изменение состава без отбора проб, не нарушая концентрацию изучаемой системы. Метод позволяет идентифицировать продукты реакции, которые нельзя выделить из реакционной среды в силу их высокой реакционной способности. Эксперименты выполняли на приборе Specord UV-VIS в герметичной кварцевой кювете с плоскопараллельными окнами и длиной оптического пути 1 см. Кинетику образования ионов Pb⁺ изучали по поглощению света раствором заданного состава при погружении в него свинцовой пластинки площадью 2 см². Луч света пропускали по поверхности пластинки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При изучении кинетики и механизма анодных и катодных реакций на свинцовых электродах в сернокислых электролитах на вольтамперограммах фиксировали прямой и обратный ход поляризационных кривых. Типичные циклические вольт-амперные кривые для свинцового электрода в растворах серной кислоты приведены на рис. 1. Полученные кривые содержат характерные пики, соответствующие электрохимическим процессам, протекающим на свинцовом электроде при поляризации в серной кислоте. Известно, что в условиях анодной поляризации поверхность свинца покрывается слоем электропроводного PbO₂. Этот устойчивый слой толщиной до 0.05 мкм определяет свойства электрода Pb—PbO₂. При сдвиге потенциала в анодную сторону от значения равновесного потенциала на вольт-амперной кривой регистрируется участок $g-e$, при потенциалах которого протекает процесс образования PbO—PbO₂ и PbSO₄. Образование PbO возможно как в результате стадийного электрохимического окисления свинца:



так и химического взаимодействия по реакции репропорционирования:



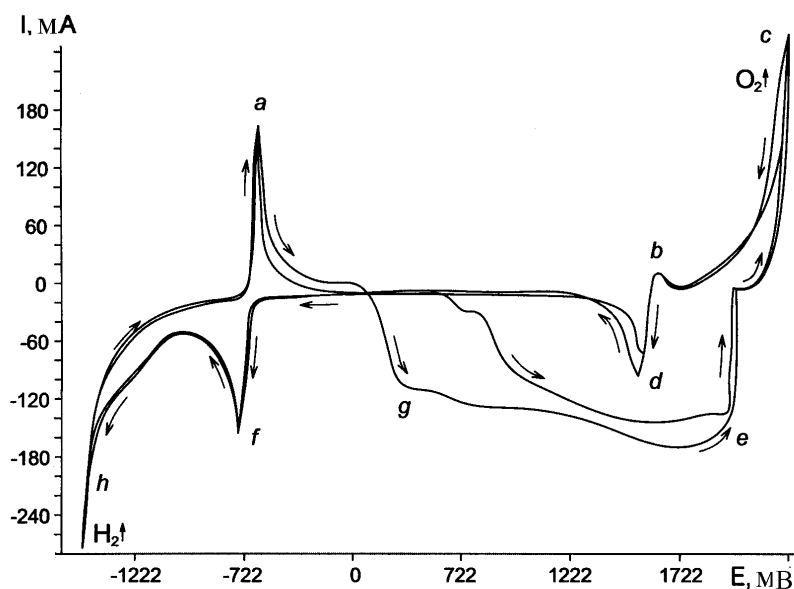
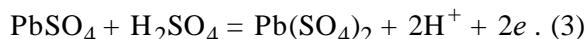


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, снятые на свинцовом электроде в 2 н. H₂SO₄.

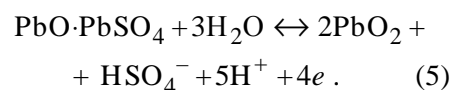
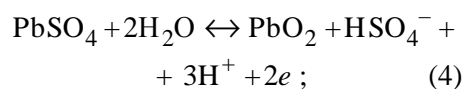
Также возможно окисление свинца до четырехвалентного состояния по реакции:



Отдельные кристаллы сульфата свинца PbSO₄ и Pb(SO₄)₂ имеют размеры от 0.1 до 10 мкм. При толщине от 0.1 до нескольких микрон сульфатные слои становятся непроницаемыми для ионов SO₄²⁻ и HSO₄⁻. Произведение растворимости (ПР) PbSO₄ составляет 1.61·10⁻⁸ [11,12], поэтому становится термодинамически возможным существование на аноде кристаллов сульфата свинца. Поверхностная фаза PbSO₄ может образовываться при достижении кристаллического насыщения приэлектродного слоя по отношению к растворимости PbSO₄ (L_{PbSO₄}). Известно, что вначале на поверхности свинцового электрода образуется не плотный, а пористый слой сульфата. Между его кристаллами имеются поры, проницаемые для электролита и обеспечивающие электролитическое протекание тока к металлу. Плотность тока при этом, благодаря градиенту концентраций ионов Pb²⁺ и SO₄²⁻, растет. Со временем размеры пор уменьшаются и пленка PbSO₄ пассивирует анод.

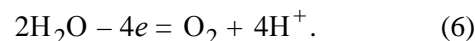
Низкое значение анодного тока в пассивной области связано с затруднением доставки разряжающихся ионов через слой PbSO₄. Об-

разование пассивирующего слоя на участке g–e протекает в области потенциалов от 0.5 до 1.72 В. Преимущественно по межкристаллитным границам к металлу проникает вода, вследствие чего на поверхности свинца под слоем PbSO₄ образуется подслоем PbO₂ [13]. Межфазный слой становится двухфазным: Pb–PbO₂ и Pb–PbSO₄. Согласно полученным результатам, электрохимическим реакциям окисления соединений свинца (PbSO₄, PbO·PbSO₄), соответствуют области потенциалов E^o 1.68 и 1.72 В.

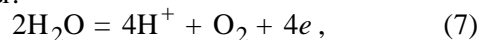


На восходящей кривой c (рис. 1) наблюдается совместный процесс образования PbO₂ и выделения кислорода.

В зависимости от состава электролита выделение кислорода при анодной поляризации может протекать различными путями. В кислых растворах разряду подвергаются молекулы воды:



В концентрированных растворах кислородсодержащих кислот в реакции выделения кислорода при высоких плотностях тока могут принимать участие анионы кислоты. В сернокислом электролите, как следует из рис. 1, выделение кислорода сопровождается разрядом молекул воды:



а также перекиси водорода:



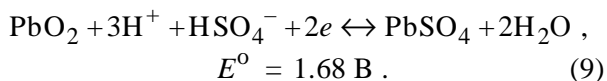
Образование пероксида протекает при потенциалах на электроде E_i = 1.72—1.78 В [14]. Кислород выделяется всегда при потенциалах более положительных, чем потенциал обратимого кислородного электрода при данных условиях. Для выделения газообразного кислорода из растворов кислот необходимо, чтобы потенциал анода был положительнее, чем равновесный потенциал кислородного электрода (+1.23 В),

на величину кислородного перенапряжения, отвечающего данной плотности тока. Электрохимическое выделение кислорода является сложным процессом, обусловленным протеканием нескольких параллельных стадий с близкими по величине константами скорости.

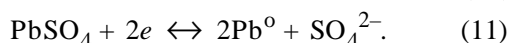
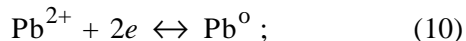
Установлено, что оксидный свинцовый электрод по электропроводности близок к аналогичным свойствам металлического электрода. Поверхностные слои диоксида свинца, на которых выделяется кислород, обладают высокой электронной проводимостью. Гельмгольцевая обкладка двойного слоя начинается не от поверхности металла, а от поверхности его окисла, обладающего иными свойствами, чем металл. Окисление поверхности свинцового электрода смещает потенциал незаряженной электродной поверхности в положительную область. Потенциал нулевого заряда чистого свинца равен -0.7 В, а потенциал нулевого заряда свинца, покрытого его диоксидом, — $+1.8$ В [15]. Электрохимическим процессом, обуславливающим концентрационную поляризацию в растворе, очевидно, является анодное выделение кислорода, приводящее к увеличению концентрации кислоты в микропорах PbO_2 .

При обратной развертке потенциала наблюдается сдвиг кривых выделения кислорода в более электроотрицательную область. Этот сдвиг обусловлен выделением кислорода на сплошном слое диоксида свинца.

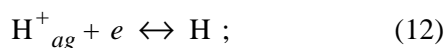
Анализ стандартных электродных потенциалов соединений свинца $PbO_2/PbSO_4$ в сульфатных растворах [15] дает основания полагать, что пики b и d отвечают катодным процессам восстановления диоксида свинца по реакции:



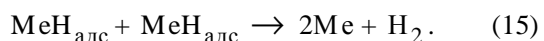
При смещении потенциала в катодную область образуется пик f , который отвечает восстановлению ионов свинца и сульфата свинца:



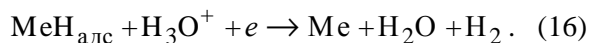
На свинцовых катодах выделение водорода протекает по механизму Фольмера–Тафеля:



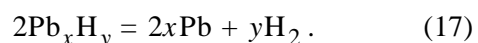
За реакцией Фольмера (12), при которой образуется атомарный водород, следует реакция рекомбинации адсорбированного водорода в молекулярный (13) (реакция Тафеля). Реакция (13) является чисто химической, торможение которой ведет к перенапряжению. Протекание процессов на электроде с участием водорода можно представить следующими уравнениями:



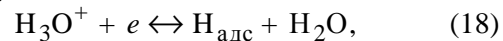
Адсорбированные атомы водорода вместо реакции рекомбинации (13) могут удаляться с поверхности электрода по механизму Гейровского, путем электрохимической десорбции:



Рассмотренная кинетика восстановления водорода с участием поверхности электрода, занятой адсорбционным слоем водорода, в случае скорость-определяющей стадии (12) связана с переходом электрона, поэтому коэффициент b близок к величине 0.118 В, а в случае доминирования реакции (13) коэффициент b равен 0.029 В. Как видно из рис. 1, в катодной области прямой и обратный ход ПК не совпадают. При обратном ходе отчетливо видна анодная составляющая электрохимического окисления гидридов свинца PbH и PbH_4 , образующихся при катодной поляризации свинцового электрода. Не высокая температура разложения (150°C) и низкая упругость пара гидридов свинца ($1.333 \cdot 10^{-8}$ Па) способствуют сдвигу равновесия вправо:



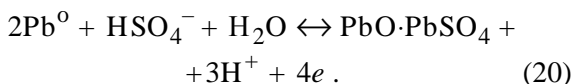
На поверхности катода за счет разряда ионов гидроксония, согласно механизму Фольмера, образуется адсорбированный атомарный водород:



который за короткое время переходит в хемосорбированный водород $PbH_{хем}$.

На обратной кривой, при анодном направлении развертки потенциала, образуются ионы свинца (восходящая кривая до пика a), которые насыщают приэлектродный слой, в результате чего поверхность покрывается малорастворимым сульфатом свинца (нисходящая кривая из

лика а) по уравнениям реакций:



Метод ИК-спектроскопии применяли для получения дополнительной информации о превращениях, происходящих на многофазных поверхностях свинцового электрода при поляризации в сернокислых электролитах. На рис. 2 представлены спектры поглощения продуктов электролиза, образовавшихся на границе раздела фаз $\text{Pb}^0\text{—H}_2\text{SO}_4$. На поверхности свинца образуется фазовый слой из PbSO_4 , который растет со временем.

Анализ полученных результатов рис. 2 (спе-

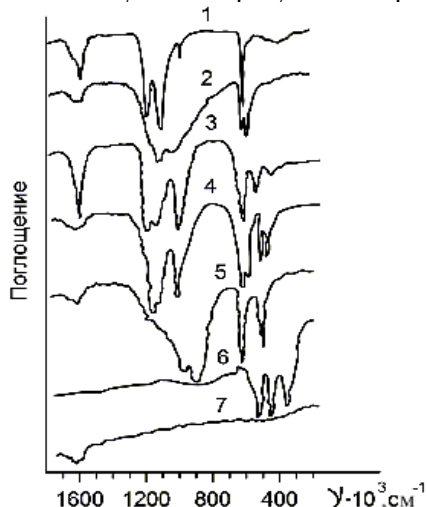


Рис. 2. ИК-спектры продуктов электролиза на межфазной границе $\text{Pb}^0/\text{H}_2\text{SO}_4$ (фазовые осадки на электроде): 1 — $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$; 2 — PbSO_4 ; 3 — $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$; 4 — PbS_2O_3 ; 5 — PbSO_3 ; 6 — Pb_3O_4 ; 7 — PbO_2 .

ктры 1, 3) показывает, что на ИК-спектрах фиксируются полосы поглощения в областях 1050—1145, 730—900 и 480—670 см^{-1} . Эти полосы поглощения хорошо согласуются с литературными данными [16] и относятся к соединениям $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ и $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Спектр 2 подтверждает наличие сульфата свинца, образующегося при формировании фазового слоя на свинце. Полосы поглощения ν_1 983, ν_2 450—599, ν_3 1115—1160, ν_4 611—625 см^{-1} соответствуют колебаниям частоты тетраэдрических соединений $(\text{MO}_4)^{n-}$ [16]. Спектр 4 соответствует соединению

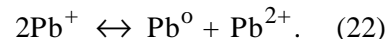
PbS_2O_3 и характеризуется колебаниями ν_1 1130, ν_2 1175—1130 см^{-1} .

Анодное окисление свинца не является простой схемой одного процесса, а проходит через ряд промежуточных стадий. В спектре 5 для соединения PbSO_3 наблюдаются поглощения в областях ν_1 980—925, ν_2 609—630, ν_3 900—925, ν_4 435—520 см^{-1} и хорошо согласуются с данными работы [16]. На электродах образуются окислы свинца различного состава Pb_xO_y ($x \leq y$). Стабильная на воздухе смесь состоит из окиси и двуокиси свинца. На спектре 6 фиксируются полосы поглощения в областях 660—729, 450—540 и 280—380 см^{-1} , характерные для соединения Pb_3O_4 . Для двуокиси свинца (спектр 7) полосы поглощения на всех значениях волновых чисел не фиксируются.

В литературе имеются сведения о кинетике и механизме разряда и ионизации свинца и его соединений в различных электролитах [14, 17—19]. Разряд и ионизация компонентов электрохимической системы $\text{Pb}^0\text{—Pb}^{2+}\text{—PbX}_n^{2-n}$, где X — ClO_4^- , Cl^- , сопровождается образованием интермедиатов Pb^+ и их диспропорционированием. Авторы работы [20] однозначно экспериментально доказали, что растворение свинца в расплавах происходит следующим образом:

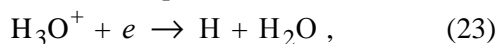


а при смещении равновесия осуществляется реакция диспропорционирования:

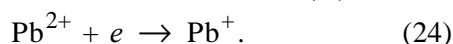


Реакция диспропорционирования (22) в водных растворах протекает с высокой скоростью 8.2·10⁹ моль⁻¹·с⁻¹ [21]. Механизм электродной реакции не изменяется в растворах и расплавах с различными лигандами, которые влияют лишь на кинетику реакции диспропорционирования интермедиатов. Известно, что свинец в химических соединениях и в водных растворах существует в степенях окисления +2 и +4 [22]. В промежуточных степенях окисления +1 и +3 он неустойчив. Образование Pb^+ и Pb^{3+} было установлено методом ЭПР при низкотемпературном радиолитическом разложении замороженных водных растворов Pb^{2+} [21]. Методом импульсного радиолитического разложения было показано, что в нейтральных водных растворах $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ [23] и PbCl_2 [24] образуется одновалентный свинец. Можно полагать, что подвижные

электроны, возникающие при радиоллизе, не только реагируют с H_3O^+ в кислых растворах, образуя атомы водорода:



но и восстанавливают ионы свинца (II):



Неспаренный электрон в Pb^+ занимает p -орбиталь (внешняя электронная конфигурация $6s^2 6p^1$), в то время как Pb^{2+} имеет $6s^2 6p^2$.

На рис. 3 приведено изменение интенсивности полос поглощения электронных спектров ионов Pb^+ системы $\text{Pb}^0 + \text{Pb}^{2+}$ в сернокислых растворах во времени. Первый спектр (кривая 1) записывали за 1 мин после контакта свинцовой пластинки с раствором серной кислоты, последующие (кривые 2–6) с интервалом 2 мин. Из полученных результатов видно, что при контакте си-

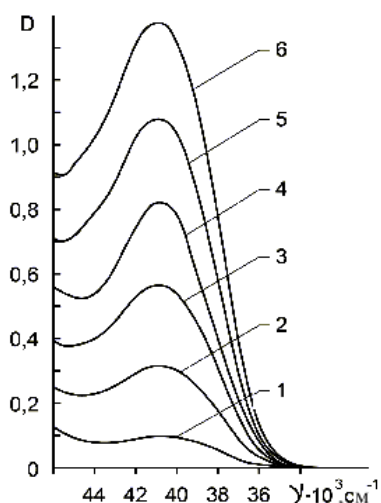


Рис. 3. Изменение интенсивности полос поглощения электронных спектров ионов Pb^+ системы $\text{Pb}^0 + \text{Pb}^{2+}$ в сернокислых растворах во времени, с: 1 – 60; 2 – 120; 3 – 240; 4 – 360; 5 – 480; 6 – 600.

стемы $\text{Pb}^0 - \text{PbSO}_4$ регистрируется интенсивная полоса поглощения с максимумом в области $41 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Благодаря высокой скорости протекания реакции (21) и сдвигу равновесия вправо, концентрация Pb^{2+} в исследуемых растворах составляла $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/см³.

Из полученных результатов (рис. 4, а) видно, что зависимость оптической плотности (D) в сернокислых растворах от содержания ионов Pb^+ подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера.

Зависимость оптической плотности от концентрации Pb^+ (при постоянной величине l — толщина слоя раствора) является линейной. Это дает основание полагать, что, наблюдая за изменением оптической плотности во времени, спектроскопическим методом можно изучать кинетику образования неустойчивых катионов одновалентного Pb^+ по реакции (19).

Оптическую плотность до начала взаимодействия реакционной смеси в начале реакции (23) обозначим D_0 , D_τ — в момент времени τ , а D_∞ — за бесконечно большое время, достаточное для полного превращения ионов свинца одной степени окисления в другую по окончании взаимодействия. Разность оптической плотности $D_\infty - D_\tau$ пропорциональна концентрации ионов Pb^+ в момент времени τ , а $D_\infty - D_0$ — начало регистрации спектров.

Константу скорости первого порядка находим из соотношения:

$$k = 2.303/\tau \log(D_\infty - D_0)/(D_\infty - D_\tau). \quad (25)$$

Зависимость равновесного содержания соединений одновалентного свинца в реакционной

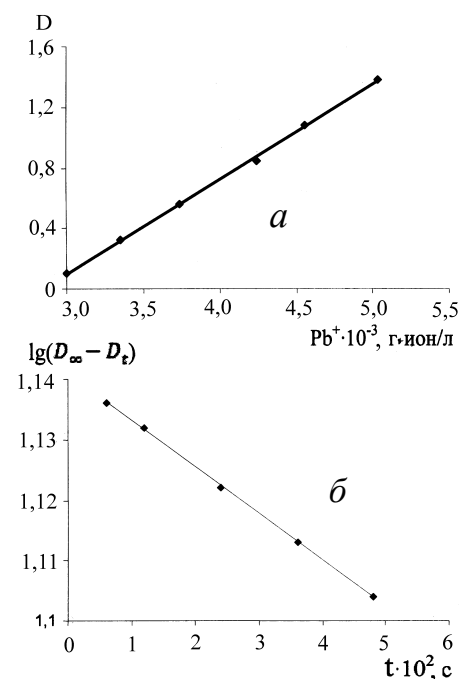


Рис. 4. Зависимость оптической плотности сернокислых растворов системы $\text{Pb}^0 + \text{Pb}^{2+}$: а — от концентрации образования Pb^+ ; б — от времени контакта при образовании Pb^+ .

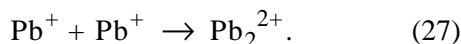
смеси от времени τ можно представить уравнением:

$$\log(D_{\infty} - D_{\tau}) = \log(D_{\infty} - D_0) - k\tau/2.303, \quad (26)$$

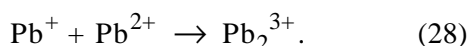
где k и τ — константа и время образования соответственных соединений. В координатах $\log(D_{\infty} - D_{\tau})$ эта зависимость имеет вид прямой с угловым коэффициентом, равным $k/2.303$.

Анализ полученных данных показал, что изменение оптической плотности реакционной смеси в случае образования ионов Pb^+ удовлетворительно описывается уравнением (26) (рис. 4, б). Константа скорости образования интермедиатов Pb^+ вычислена по углу наклона линейной зависимости $\log(D_{\infty} - D_{\tau})$ от τ и оценивается величиной $1.738 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Реакция диспропорционирования (22) протекает с высокой скоростью, что доказывает исчезновение полосы поглощения ионов Pb^+ в растворах 0.1 М Pb^{2+} . Исчезновение поглощения ионов Pb^+ , как утверждают авторы [25—28], можно объяснить протеканием реакции димеризации:



Ионы Pb^+ имеют изоэлектронную структуру и поэтому можно ожидать, что при высоких концентрациях Pb^{2+} в растворе они будут исчезать в соответствии с реакцией



Для жидких водных растворов данные по этой реакции отсутствуют, но в условиях низкотемпературного γ -радиолиза водных кислых и щелочных растворов Pb^{2+} образуются частицы Pb_2^{3+} , зафиксированные оптическим методом [26].

Константа скорости окисления ионов Pb^+ ($k_{ок}$) рассчитана нами по угловому коэффициенту зависимости $\log(D_{\infty} - D_0)/(D_{\infty} - D_{\tau})$ от времени (рис. 5) и равна $1.751 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

ВЫВОДЫ. Методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические процессы, протекающие на свинцовых электродах в сернокислых электролитах. Исследованы кинетика и механизм формирования анодного многофазового металлоокисного слоя свинца с электронной проводимостью, который определяет электрохимические свойства электрода. Рассмотрено электрохимическое взаимодействие окисных форм свинца с промежуточными продуктами окисления воды. Показано, что образова-

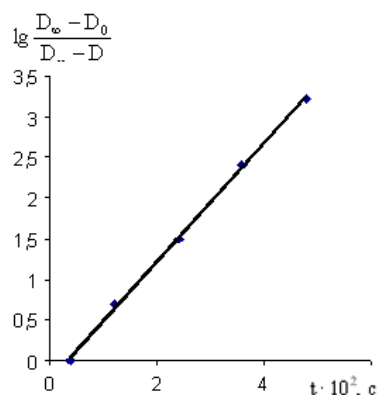


Рис. 5. Зависимость оптической плотности растворов системы Pb^0+Pb^{2+} от времени окисления Pb^+ .

ние гидридов свинца при выделении водорода оказывает влияние на величины угловых коэффициентов. Приведены экспериментальные данные по образованию PbH и PbH_4 при электролизе на свинцовом электроде. Рассмотрен механизм восстановления водорода в процессе образования гидридов свинца. Спектрофотометрическим методом изучена система Pb^0-PbSO_4 . Установлено, что при контакте металлического свинца с ионами Pb^{2+} в сернокислых растворах образуются интермедиаты Pb^+ , характеризующиеся появлением на спектрах электронного поглощения полосы в области $41 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

Для оценки кинетических параметров образования Pb^+ использована зависимость интенсивности полосы поглощения от времени контакта ионов Pb^{2+} с металлическим свинцом. Константа скорости образования интермедиатов Pb^+ вычислена по углу наклона линейной зависимости $\log(D_{\infty} - D_{\tau})$ от τ и оценивается величиной $1.738 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Константа скорости окисления ионов Pb^+ $k_{ок}$, рассчитанная по угловому коэффициенту зависимости $\log(D_{\infty} - D_0)/(D_{\infty} - D_{\tau})$ от времени, равна $1.751 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

РЕЗЮМЕ. Методом циклічної вольтамперометрії досліджено кінетику і механізм формування анодного багатозафазового металоокисного шару свинцю з електронною провідністю. Розглянуто електрохімічну взаємодію окисних форм свинцю з проміжними продуктами окислення води. Методом спектрофотометрії вивчено систему Pb^0-PbSO_4 . Встановлено, що при контакті металевого свинцю з іонами Pb^{2+} у сірчанокислих розчинах утворюються інтермедіати Pb^+ , що характеризуються появою на спектрах електрон-

ного поглинання смуги в області $41 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Для оцінки кінетичних параметрів утворення Pb^+ використано залежність інтенсивності смуги поглинання від часу контакту іонів Pb^{2+} з металевим свинцем.

SUMMARY. The kinetics and mechanism of the formation of multiphase lead oxide anode layer with electronic conductivity have been investigated by cyclic voltammetry. The electrochemical interaction between lead oxide forms and water oxidation intermediates has been considered. The Pb^0 — PbSO_4 system has been studied by the spectrophotometric method. It has been found that when metallic lead is in contact with Pb^{2+} ions, Pb^+ intermediates are formed in sulfate solutions, which are characterized by the appearance of a band at $41 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ in electronic absorption spectra. To estimate the kinetic parameters of Pb^+ formation, the dependence of absorption band intensity on the time of contact of Pb^{2+} ions with metallic lead was used.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. Физикохимия и металлургия высококачественного свинца. -М.: Металлургия, 1991.
2. Реми Г. Курс неорганической химии. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -Т. 1.
3. Biju A., Aloysius R.P., Syamaprasal Y. // Mater. Lett. -2007. -**61**, № 3. -P. 648—654.
4. Камзина Л.С., Раевский И.П. // Физ. тв. тела. -2008. -**50**, № 2. -С. 297—302.
5. Serum P.M., Biju A. // J. Amer. Ceram. Soc. -2007. -**90**, № 10. -P. 3138—3141.
6. Субботин В.А., Арнольдов М.Н., Козлов Ф.А. // Атом. энергия. -2002. -**92**, № 1. -С. 31—42.
7. Безносков А.В., Пинаев С.С., Муравьев Е.В. // Там же. -2005. -**98**, № 2. -С. 111—118.
8. Vu Q-T., Pavlik M., Hebestreit N. // Electrochim. Acta. -2005. -**51**, № 8. -P. 1117—1125.
9. Cattarin S., Frateur I., Guerriero P., Musiani M. // Ibid. -2000. -**45**, № 9. -P. 2279—2285.
10. Li G., Qu J., Zhang X., Ge J. // Water Reserch. -2006. -**40**, № 4. -P. 213—220.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1979.
12. Vaugh L.M., Bladen K.L., Tye F.L. // J. Electroanal. Chem. -1983. -**145**, № 2. -P. 355—377.
13. Pavlov D. // Electrochim.Acta. -1978. -**23**, № 9. -P. 845—854.
14. Филиппов А.П., Нестеров Ю.В. Редокс-процессы и интенсификация выщелачивания металлов. -М.: ИД "Руда и Металлы", 2009.
15. Фрумкин А.Н. Избр. тр.: Электродные процессы. -М.: Наука, 1987.
16. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. -М.: Мир, 1991.
17. Mosseri, S., Henglein A., Janata E. // J. Phys. Chem. -1990. -**94**, № 7. -P. 2722—2726.
18. Chang H., Jonson D.C. // J. Electrochem. Soc. -1989. -**136**, № 1. -P. 17—27.
19. Henglein A., Holzwarth A., Janata E. // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. -1993. -**97**, № 11. -P. 1429—1434.
20. Укше Е.А., Букун Н.Г. // Успехи химии. -1961. -**30**, № 2. -С. 243—273.
21. Еришов Г.Г., Александров А.И., Спицын В.И. // Докл. АН СССР. -1976. -**229**, № 5. -С. 1120—1123.
22. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Т. 2.
23. Breitenkamp M., Henglein A., Lilie J. // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. -1976. -**80**, № 10. -P. 973—979.
24. Mihalcea I., Hentz R.R. // Radiochem.Radioanal. Lett. -1978.-**34**, № 1. -P. 15—22.
25. Еришов Г.Г. // Успехи химии. -1997. -**66**, № 2. -С. 103—116.
26. Еришов Г.Г. // Журн. неорган. химии. -2002 -**47**, № 4. -С. 644—653.
27. Еришов Г.Г. // Успехи химии. -1981. -**50**, № 12. -С. 2137—2166.
28. Еришов Г.Г. // Изв. РАН. Сер. Химия. -1999. -№ 1. -С. 1—14.
29. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. -Долгопрудный: ИД "Интеллект", 2010.

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

Поступила 09.12.2012