

УДК 651.357

## ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ РЕЗЕРВНОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

**В. И. Шпекина** ✉, **Е. А. Савельева**, **Е. Ю. Горбачёва**, **Н. Д. Соловьёва**

*Энгельсский технологический институт (филиал)  
ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.»  
413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, 17*

✉ E-mail: tepeti@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.14 г.

Изучен процесс электрохимического осаждения диоксида свинца на титане, покрытом коллоидным графитом. Показано, что при оптимальных условиях ведения процесса возможно получение качественных покрытий с хорошей адгезией к основе и высокими разрядными характеристиками. Получены разрядные характеристики макета резервного источника тока.

*Ключевые слова:* диоксид свинца, резервный источник тока, подложка, титан, покрытие, коллоидный графит, хлорная кислота.

## POSITIVE ELECTRODE FOR RESERVE CHEMICAL CURRENT SOURCE

**V. I. Shpekina** ✉, **E. A. Savelieva**, **E. Y. Gorbacheva**, **N. D. Solov'eva**

*Engelssky Institute of Technology (branch)  
The Saratov State Technical University named after Yu. A. Gagarin  
17, Freedom Sqr., Engels, 413100, Russia*

✉ E-mail: tepeti@mail.ru

Received 31.10.14

We studied the electrochemical deposition of lead dioxide on titanium coated with colloidal graphite. It is showing that under optimal process conditions possible to obtain high quality coatings with good adhesion to the base and high-bit characteristics. Received bit characteristics of the layout of the backup power source.

*Key words:* lead dioxide, reserve current source, titanium, coating, colloidal graphite, perchloric acid.

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из систем, применяемой в резервных химических источниках тока, является электродная пара Pb, PbO<sub>2</sub> в растворе хлорной кислоты. Напряжение разомкнутой цепи для этой системы составляет 1.9–2.0 В. Разрядные токи могут достигать 500 мА/см<sup>2</sup>. Для данной системы характерна работоспособность в широком интервале температур, устойчивость к механическим перегрузкам [1]. Растущие объёмы производства диктуют необходимость совершенствования резервного источника тока; одним из направлений является усовершенствование технологии изготовления электродов. Электроды источника тока получают электроосаждением активных материалов (свинца и диоксида свинца) на металлическую подложку; причём, вследствие того, что электроосаждение диоксида свинца является анодным процессом, то при электролизе может иметь место растворение подложки. В качестве подложки в действующем производстве широко используется сталь, которая требует создания на своей поверхности защитного оксидного слоя.

При работе активируемого хлорной кислотой источника тока происходит достаточно быстрое растворение активного слоя PbO<sub>2</sub> и возникновение на отдельных участках короткозамкнутых гальванических пар PbO<sub>2</sub>/HClO<sub>4</sub>/материал подложки. Работа короткозамкнутых пар приводит к бесполезной трате активного материала диоксидно-свинцового катода и потере его ёмкости [2]. Материал для наращивания осадков диоксида свинца должен удовлетворять следующим требованиям: он должен обеспечивать хорошее сцепление с покрытием и обладать достаточной химической стойкостью: растворение основы не должно происходить ни в процессе изготовления электрода, ни во время его работы.

Из недефицитных наибольший интерес в качестве материала подложки представляет титан.

При электроосаждении диоксида свинца на титановой поверхности формируется оксидная плёнка, что увеличивает контактное сопротивление на границе раздела диоксид свинца – титан. В процессе разряда такого электрода в хлорной кислоте омическое падение потенциала в этой плёнке вызывает

значительное снижение потенциала и ёмкости электрода. Подобного явления не наблюдается для титановых электродов, покрытых подслоем палладия [3].

В последнее время в связи с использованием диоксидносвинцовых электродов на титановой основе в качестве анодных материалов в различных электрохимических производствах такой подслоя предлагается изготавливать из благородных металлов или их оксидов, а также из смеси оксидов переходных металлов [4–5].

Привлекательным материалом в качестве промежуточного электропроводящего подслоя является графит в виде коллоидного раствора – суспензии. В Энгельсском технологическом институте разработан электрохимический способ синтеза коллоидного графита, позволяющий получать высокодисперсный препарат, который отличается высокой адгезией как к титановой основе, так и к слою диоксида свинца [6].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния подложки из титана, покрытого коллоидным графитом, на кинетику электроосаждения диоксида свинца, физико-химические свойства и разрядные характеристики диоксидносвинцового электрода.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве материала подложки использовался титан марки ВТ-1. Предварительная обработка титана включает операции химического обезжиривания и снятия окалины в щелочных электролитах [7].

Далее наносился коллоидный графит путём окунания, с последующей сушкой при комнатной температуре. Затем процедура повторялась до нанесения требуемого количества слоёв коллоидного графита. Коллоидная дисперсия готовилась по методике [6].

Толщина основы с коллоидным графитом измерялась микрометром. Бралась средняя величина из 5–6 измерений в разных точках поверхности электрода. Толщина графитового покрытия составляла 10–30 мкм в зависимости от количества слоёв графита (3–6 слоёв). Адгезия покрытия к основе определялась по изгибу на 90°.

Далее проводилось снятие циклических потенциодинамических кривых (ЦПДК) на титане, обработанном в коллоидном графите, при температуре 20 °С в растворе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  – 350 г/л и скорости развёртки потенциала 20 мВ/с. ЦПДК снимались от стационарного потенциала  $E_{\text{ст}}$  до +2.0 В и обратно до  $E_{\text{ст}}$  (относительно н.х.с.э).

На полученные электроды наносилось двухслойное диоксидносвинцовое покрытие из азотно-кислого электролита по методике [8], которая включает следующие стадии:

– осаждение защитного слоя  $\text{PbO}_2$  из нитратного электролита:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  – 130 г/л,  $\text{HNO}_3$  своб. – 0–4 г/л, при  $t = 50^\circ\text{C}$ , при использовании ступенчатого тока  $i_{\text{ан}} = 50 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau = 15 \text{ мин}$ ;  $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau = 5 \text{ мин}$ ;

– осаждение активного слоя  $\text{PbO}_2$  из нитратно-ацетатного электролита состава:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  – 150 г/л,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 60 г/л,  $\text{HNO}_3$  – 30 г/л, при  $t = 35\text{--}50^\circ\text{C}$ ,  $i = 5\text{--}10 \text{ mA/cm}^2$  с увеличением  $i$  до  $25 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau = 30 \text{ мин}$ .

Разрядные характеристики системы  $\text{Pb}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$  снимались при температуре 25 °С в растворе 40%-ной хлорной кислоты на потенциостате марки Эл – 02.082 с регистрацией на ПК.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При погружении электрода в раствор потенциал  $E_{\text{ст}}$  изменяется в пределах от 0.21 до 0.6 В в зависимости от количества слоёв коллоидного графита. При наложении анодной поляризации электрод остаётся в пассивном состоянии до потенциала 1.57–1.73 В (рис. 1), когда начинается резкий подъём плотности тока, связанный с образованием диоксида свинца и выделением кислорода. При обратном ходе ЦПДК наблюдается небольшая площадка в катодной области потенциалов, которая связана с восстановлением образовавшегося при анодной поляризации диоксида свинца [9]. Однозначной зависимости между толщиной графитового подслоя и потенциалом начала реакции образования диоксида свинца не обнаружено.

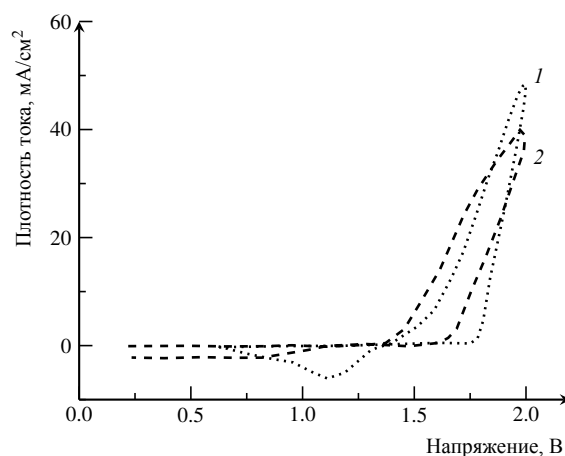


Рис. 1. Вольтамперограммы прямого и обратного хода титановых электродов, обработанных в коллоидном графите (5 слоёв) (1) и без коллоидного графита (2) при температуре 20 °С в растворе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (350 г/л) и скорости развёртки  $V_p = 20 \text{ мВ/с}$

Для области ЦПДК, отвечающей подъёму поляризационной кривой, строились кривые в координатах  $\Delta \lg i$ , наклон которых характеризует затруднённость процесса образования диоксида свинца на Ti с разным количеством слоёв коллоидного графита (таблица).

Значения наклона  $\Delta E - \Delta \lg i$  для области образования диоксида свинца на титановой подложке с разным количеством слоёв коллоидного графита

Кол-во слоёв коллоидного графита	Без коллоидного графита	3 слоя коллоидного графита	4 слоя коллоидного графита	5 слоёв коллоидного графита	6 слоёв коллоидного графита
$\Delta E / \Delta \lg i$	0.28	0.19	0.175	0.15	0.14

Из таблицы следует, что с наименьшими затруднениями при комнатной температуре процесс образования диоксида свинца идёт на титане, покрытом коллоидным графитом; увеличение толщины графитового подслоя незначительно облегчает процесс. Но увеличение толщины графитового подслоя увеличивает общую толщину электрода и ухудшает адгезию. Поэтому оптимальная толщина подслоя – 10 мкм (3 слоя коллоидного графита).

На титановых электродах с несколькими слоями коллоидного графита осаждали  $PbO_2$  в гальваностатическом режиме и снимали разрядные кривые [10]. Гальваностатические разрядные кривые снимались до полного израсходования активного реагента при 25 °С в 40%-ной хлорной кислоте со свинцовым противозатродом (рис. 2). Как видно, во всех случаях разрядные кривые характеризуются продолжительной площадкой потенциала.

Исследования показали, что разряд макетов резервного источника тока с электродами на титановой основе протекал при незначительном изменении напряжения. Окончание разряда было вызвано израсходованием активного вещества на положительном электроде и сопровождалось резким падением напряжения. Продолжительность разряда различна для электродов с различной толщиной графитового подслоя, но выше, чем для электродов со стальной основой, применяемой в действующем производстве.

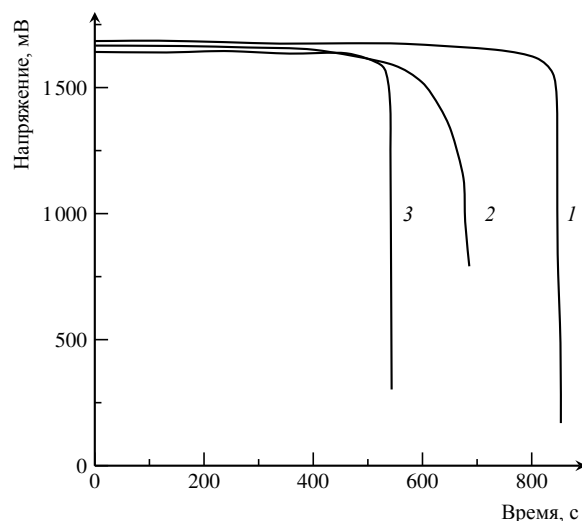


Рис. 2. Разрядные кривые макета  $Pb/HClO_4/PbO_2$ , плотностью тока  $40 \text{ mA/cm}^2$  при температуре 25 °С. Диоксид свинца осаждался электрохимически на разные подложки при пропускании через электроды одинакового количества электричества (185 Кл): 1 – титан, обработанный в коллоидном графите (3 слоя); 2 – титан, обработанный в коллоидном графите (5 слоёв); 3 – электрохимически окислированная сталь

Проведённые исследования показали, что применение титановой подложки, обработанной в коллоидном графите, позволяет увеличить разрядную ёмкость диоксидно-свинцового электрода, возможно, за счёт исключения его саморазряда, так как при контакте диоксида свинца с окислированной сталью в хлорной кислоте происходит его контактное восстановление, приводящее к снижению разрядных характеристик электрода [2].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые получены диоксидно-свинцовые электроды электроосаждением на титановую подложку, покрытую коллоидным графитом.
2. Установлено оптимальное количество наносимых слоёв коллоидного графита, позволяющее получить диоксидно-свинцовые электроды толщиной 60–80 мкм с хорошей адгезией к основе.
3. Изготовленные диоксидно-свинцовые электроды имеют разрядную ёмкость на ~30% выше, чем электродов, осаждённых на стальную основу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н. В., Скундин А. М. Химические источники тока: справочник. М., 2003. 740 с.  
 2. Радкевич Ю. Б., Черных Ю. Н. Влияние условий осаждения на свойства осадков диоксида свинца // Химические источники тока. Межвузовская коллекция. 1979. С. 44–55.  
 3. А.с. 396760 СССР, М. Кл. Н 01m 35/02. Положительный электрод для резервного химического источника тока

/ И. А. Азуф, М. А. Дасоян (СССР). – № 178550/24–7; заявл. 11.05.1972; опубл. 29.08.1973, Бюл. № 36.  
 4. Тураев Д. Ю. Исследование устойчивости нерастворимого диоксидно-свинцового титанового анода в процессе регенерации раствора осветления цинкового и кадмиевого покрытий методом мембранного электролиза // Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. № 2. С. 34–37.

5. Горбачев А. К., Тульский Г. Г., Сенкевич И. В. Об электродных процессах диоксидсвинцовых титановых анодов и возможности их применения для электролиза кислых растворов // Журн. прикл. химии. 1999. Т.72, № 3. С. 415–420.

6. Краснов В. В., Турков Н. И., Забудьков С. Л., Финаенов А. И. Получение коллоидно-графитовых препаратов при анодной обработке дисперсного графита // Нанотехнологии. Наука и производство. 2011. С. 53–56.

7. Мельников П. С. Справочник по гальваническим покрытиям. М., 1979. 296 с.

8. Горбачев Н. В., Боженова Е. Ю., Шпекина В. И. Совершенствование технологии изготовления электродных материалов

для химического источника тока // Инновации и актуальные проблемы техники и технологии: материалы Всерос. Науч.-практ. конф. молодых учёных: в 2 т. Саратов, 2009. Т. 1. С. 327–330.

9. Величенко А. Б., Гиренко Д. В., Данилов Ф. И. Механизм электроосаждения диоксида свинца на платинированном электроде // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 1. С. 104–107.

10. Кирилин А. Д., Савельева Е. А., Шпекина В. И. Диоксидсвинцовый электрод на титановой основе и его поведение в хлорной кислоте // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: докл. Междунар. конф. «Композит-2013». Саратов, 2013. С. 254–257.

#### REFERENCES

1. Korovin N. V., Skundin A. M. *Himicheskie istochniki toka: Spravochnik*. [Chemical current sources: Handbook.] M.: MJI, 2003. 740 p. (in Russian).

2. Radkevich U. B., Chernyh J. N. Vliyanie uslovij osazhdeniya na svoystva osadkov dioksida svinca [The influence of the deposition conditions on the properties of precipitation of lead dioxide]. *Himicheskie istochniki toka. Mezhvuzovskaja kollekcija* [Chemical current sources. Interuniversity collection], 1979, 44 p. (in Russian).

3. A.S. 396760 of the USSR, M. CL. N 01m 35/02. Polozhitel'nyj jelektrod dlja rezervnogo himicheskogo istochnika toka [Positive electrode for reserve chemical current source]. Aguf I. A., Dalian M. A. (USSR). – № 178550/24–7; Appl. 11.05.1972; publ. 29.08.1973, bull. № 36 (in Russian).

4. Turaev D. U. Issledovanie ustojchivosti nerastvorimogo dioksidsvincovogo titanovogo anoda v processe regeneracii rastvora osvetleniya cinkovogo i kadmievogo pokrytij metodom membrannogo jelektroliza [Investigation of the stability insoluble lead dioxide titanium anode in the process of regeneration solution clarification of zinc and cadmium coatings using membrane electrolysis]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti* – [Electroplating and surface treatment], 2008, no. 2, pp. 34–37 (in Russian).

5. Gorbachev A. K., Tul'skij G. G., Senkevich I. V. Ob jelektroodnyh processah dioksidsvincovyh titanovyh anodov i vozmozhnosti ih primeneniya dlja jelektroliza kislyh rastvorov [About electrode processes lead dioxide titanium anodes and their applicability for the electrolysis of acidic solutions], *Zhurnal prikladnoj himii* [Applied chemistry], 1999, vol. 72, no. 3, pp. 415–420 (in Russian).

6. Krasnov V. V., Turkov N. I., Zabud'kov S. L., Finaenov A. I. Poluchenie kolloidno-grafitovyh preparatov pri anodnoj obrabotke

dispersnogo grafita [Preparation of colloidal graphite products with anodized particulate graphite]. *Nanotekhnologii. Nauka i proizvodstvo* [Nanotechnology. Science and production.] 2011. pp. 53–56 (in Russian).

7. Melnikov P. S. *Spravochnik po gal'vanicheskim pokrytijam* [The Handbook of galvanic coatings]. Moscow, 1979, 296 p. (in Russian).

8. Gorbachev N. V., Bozhnova E. J., Shpecina V. I. Sovershenstvovanie tehnologii izgotovleniya jelektroodnyh materialov dlja himicheskogo istochnika toka [Improving the technology of electrode materials for chemical current sources] *Innovacii i aktual'nye problemy tehniki i tehnologii: materialy Vserossijskoj nauch.-prakt. konf. molodyh uchenyh: v 2 t.* [Innovation and actual problems of engineering and technology: proceedings of the national. Scientific-practical. conference of young scientists in 2 vol.]. Saratov, 2009, vol. 1, pp. 327–330 (in Russian).

9. Velichenko A. B., Girenko A. I., Danilov P. I. Mehanizm jelektroosazhdeniya dioksida svinca na platinirovannom jelektrode [Mechanism of electrodeposition of lead dioxide on platinized electrode]. *Elektrochimija* [Electrochemistry], 1997, vol. 33, no. 1, pp. 104–107 (in Russian).

10. Kirilin A. D., Savel'eva E. A., Shpekina V. I. Dioksidnosvincovyy jelektrod na titanovoj osnove i ego povedenie v hlornoj kislothe [Lead dioxide electrode on titanium substrate and its behavior in perchloric acid]. *Perspektivnye polimernye kompozicionnye materialy. Alternativnye tehnologii. Pererabotka. Primenenie. Jekologija: doklady Mezhduнародной konferencii «Kompozit-2013»* [Advanced polymer composite materials. Alternative technologies. The processing. Application. Ecology: papers of the International conference «Composite-2013»]. Saratov, 2013, pp. 254–257 (in Russian).

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Шпекина Варвара Игоревна** – аспирант, Энгельский технологический институт (филиал) ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.». Служебный телефон: (8453) 95-35-53, e-mail:kisa\_xxx\_86@mail.ru.

**Савельева Елена Анатольевна** – канд. хим. наук, доцент, Энгельский технологический институт (филиал) ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.». Служебный телефон: (8453) 95-35-53, e-mail.ru: Savel'eva\_e\_a@inbox.ru.

**Горбачева Екатерина Юрьевна** – аспирант, Энгельский технологический институт (филиал) ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.». Служебный телефон: (8453) 95-35-53, e-mail: bogenova\_engels@mail.ru.

**Соловьева Нина Дмитриевна** – д-р техн. наук, профессор, Энгельский технологический институт (филиал) ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.». Служебный телефон: (8453) 95-35-53.