

硫酸水溶液中铅阳极膜形成及其结构的非现场 FTIR 反射吸收光谱—电化学研究

张久俊 陆君涛 查全性

冯子刚

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

(武汉大学分析测试中心, 武汉 430072)

本文用非现场红外反射吸收光谱方法和电化学循环伏安法研究了 $1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中 -0.6 至 2.5 伏电势范围内 (相对 SCE) Pb 阳极膜的形成及其可能的结构。在此电势区内 Pb 阳极膜中始终存在硫酸铅或碱式硫酸铅, 其中 SO_4^{2-} 主要以桥式双齿配位方式与 Pb^{2+} 结合。另外, 上述电势范围内生成的膜中无可检测量的 H_2O 和 OH^- 存在。

关键词: 铅阳极膜的 FTIR 铅阳极膜

前 言

由于 Pb 在电化学工业 (如铅—酸蓄电池) 中的重要性, 对其电化学行为的研究一直是受重视的问题。多年来人们采用电化学方法^[1-3], X—射线分析法^[4], 激光 Raman 光谱^[5], 光电化学^[4,6], 扫描电镜^[6] 和红外透射光谱方法^[7] 对酸溶液中 Pb 阳极膜形成及其结构进行了研究。但至今, 关于 -0.6 至 2.0 伏 (相对 SCE) 电势范围内阳极膜的组成及结构尚无统一的看法。本文用非现场红外反射光谱和循环伏安法对此问题作进一步的探讨。

实 验

电极为面积约 6cm^2 的 Pb 片, 纯度 99.999%; 电极表面亦即红外反射面。使用前依次用 400, 800, 1200 和 4000 号的金相砂纸打磨出平滑的表面。电化学极化以前用抛光液 (组成为 1:1:2.5 体积比的冰乙酸, 36% H_2O_2 和甲醇的混合液) 腐蚀表面约 10 秒钟, 接着用甲醇和二次蒸馏水依次清洗腐蚀后的表面。此过程连续进行直至表面呈光亮的镜面。立即将此电极放入通 N_2 除 O_2 的电解池中恒电势在 -1.05 伏 (相对 SCE) 下极化约 10 分钟, 以去除表面上可能残存的氧化物。然后将电势跃阶至所选定的值上进行恒电势极化 60 秒, 在极化后期电流已基本降至零。将电极立即从电解池中取出, 二次蒸馏水冲洗, 滤纸吸去表面残留水后进行红外反射测量。测量另一电势下生成膜的光谱前, 电极须重新抛光, 重复上述操作。辅助电极为 Pt 片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 文中所报道的电极电势皆相对于此。

红外反射光谱测量在 NICOLET 170 SXFTIR 光谱仪上进行, 测量时红外光入射角约为 60° 。

实验中使用的药品皆为分析纯试剂, 溶液用二次蒸馏水配制。

结 果 和 讨 论

图1示出了-0.6至2.5伏电势范围内的非现场红外反射吸收光谱,可分为二个区域进行讨论。

1.4000~3000 cm^{-1} 。此波段范围为 H_2O 和 OH^- 的伸缩振动红外吸收区。由图1可见,所研究的电势区域内无吸收峰出现,这表明所生成的膜中无可检测量的 H_2O 或 OH^- 存在。Burbauk等^[1]认为在0.0伏附近膜中有 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 生成。上述实验直接表明膜中并不存在此化合物。本文的实验还表明在-0.1至0.1伏电势范围内极化1小时所得到的膜中亦无 H_2O 或 OH^- 存在。

2.1250~550 cm^{-1} 。此波段为硫酸铅或碱式硫酸铅中 SO_4^{2-} 的红外吸收区。图1中此波数范围内共有六个吸收峰,即1194, 1115, 1054, 960, 631和598 cm^{-1} 。电势从-0.6至2.5伏范围内各峰的相对强度随电势的变化较明显,这说明不同电势下生成膜组分及结构的不同。关于 PbSO_4 , $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 和 $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 的红外吸收峰位置,各个作者报道的波数有差别^[7-9]。在这些红外光谱的报道中皆无1194 cm^{-1} 峰出现。Eskenazi等^[10]研究过一系列 SO_4^{2-} 配位的金属配合物的红外光谱,结论是当 SO_4^{2-} 与金属离子以桥式双齿配位时,则可使其 ν_3 振动模式的红外吸收向高波数位移并分裂成三个峰。据此和上述实验结果,我们认为在硫酸铅或碱式硫酸铅膜中 SO_4^{2-} 主要以桥式双齿配位方式与铅离子结合,从而使其 ν_3 振动模式的红外吸收(自由 SO_4^{2-} 的 ν_3 红外吸收位置为1104 cm^{-1} ^[10])由单峰1104 cm^{-1} 分裂成1194, 1115和1054 cm^{-1} 三个峰,其配位方式可表述为:

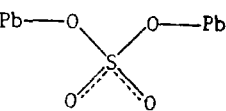


图1中所示电势范围内皆可得到此三个明显的吸收峰,说明不同电势下生成的膜中 SO_4^{2-} 皆主要以桥式双齿方式与 Pb^{2+} 结合。图1中960 cm^{-1} 为硫酸盐中 SO_4^{2-} 的 ν_1 振动,598和631 cm^{-1} 为其 ν_4 振动。

Burbauk^[1]等认为当电势正于1.6伏以后膜中基本不存在硫酸铅和碱式硫酸铅。而Elletcher^[11]等则认为电势正于2.5伏以后膜中仍有硫酸盐存在。由图1可见在整个电势范围内膜中皆有 SO_4^{2-} 的红外吸收,说明膜中存在硫酸铅或碱式硫酸铅,这和Elletcher的结果是一致的。膜中的硫酸盐的含量必须在正于2.2伏以上的电势下长时间地极化才能减少。图2示出了不同电势下极化20分钟的结果。

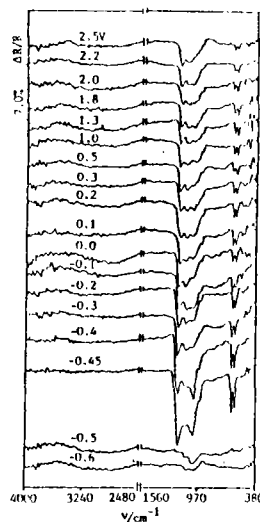


图1 1.0 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 /Pb体系的非现场红外反射吸收光谱,每一条光谱的恒电势极化时间为60秒

Fig.1 Ex - situ FTIR reflection - absorption spectra for 1.0 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 / Pb, polarization time is 60s at each marked potential

图 1 的另一个重要的特征是不同的电势区域内有明显不同的光谱特征。可分为五段讨论, 即 $-0.6 \sim -0.5$, $-0.45 \sim -0.4$, $-0.3 \sim 0.0$, $0.1 \sim 0.3$ 和 $0.5 \sim 2.5$ 伏。A) 在 $-0.6 \sim -0.5$ 伏区域内光谱的特征与文献报道的 PbSO_4 的基本相同^[8,9], 表明此电势内电极表面上主要是 PbSO_4 生成。B) $-0.45 \sim -0.40$ 伏范围内光谱中各峰的强度急剧增大, 说明电极上有大量的硫酸盐生成。 1194 和 1054cm^{-1} 峰的增强尤为显著。根据上文的讨论可知 1194cm^{-1} 为桥式双齿配位的 SO_4^{2-} 的特征吸收。 1054cm^{-1} 的增强可用电极表面上有 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 生成解释。Margulis 等^[8] 报道的 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 红外光谱中 SO_4^{2-} 吸收只在 1080cm^{-1} 有一个很强的单峰, 并认为此峰与 PbSO_4 中 1052cm^{-1} 对应的振动模式相同。因此 1054cm^{-1} 峰的强弱可能与膜中 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 的含量有关。 1054cm^{-1} 峰强度的显著增强是电极表面上 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 生成所致。C) 电势在 $-0.3 \sim -0.1$ 伏内光谱中各峰强度皆减弱, 表明电极上生成的硫酸盐量减少。 1054cm^{-1} 峰的减弱尤为显著, 说明膜中的 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 量减少。在 $550 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 波数范围内同时出现了一些弱的吸收峰。Grasselli 等^[9] 认为此波数范围为 PbO 的特征吸收区。因此 $550 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 波数区域内的吸收峰可被归属于电极表面上生成的 PbO 的吸收。此结果与文献报道的基本一致^[11,12]。此外, $-0.3 \sim 0.1$ 伏内的红外光谱与文献报道的 PbSO_4 , $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 和 $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 的光谱特征皆不同, 可能是一个多组份的混合红外吸收。D) $0.1 \sim 0.3$ 伏内的红外光谱特征与 $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 的相同^[8], 表明此电势内膜中有 $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 生成, 与文献的结果一致^[12]。同时 $550 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 内的峰强度亦增强, 说明电极上有更多的 PbO 生成。E) $0.5 \sim 2.5$ 伏范围内的光谱特征与 $0.1 \sim 0.3$ 伏内的不同, 主要区别在于 1054cm^{-1} 的相对强度减弱。这可能与硫酸铅或碱式硫酸铅向 $\alpha\text{-PbO}_2$ 和 $\beta\text{-PbO}_2$ 的氧化有关, 这种氧化过程是文献普遍报道的。尽管此电势范围内膜内发生了上述氧化过程, 但

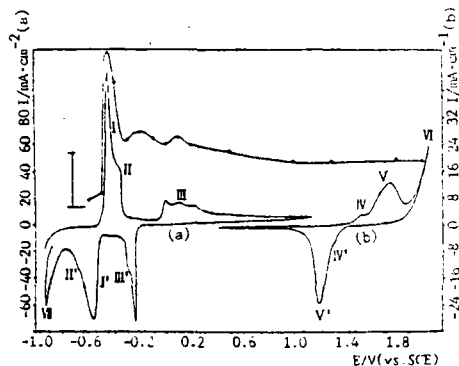


图3 (a),(b) $1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中 Pb 电极的循环伏安曲线, 电势扫描速率为 $0.034\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.3 (a),(b) cyclic voltammograms of Pb in $1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ aqueous solution, potential sweep rate is $0.034\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

光谱的特征基本不变, 表明膜外层的硫酸铅或碱式硫酸铅的结构基本与此氧化过程无关。

图 3a 和 b 示出了相同体系的循环伏安曲线。这方面的研究已有不少文献报道^[2,6,11]。由图 3a 和 b 可明显地看出若干电流波。根据文献的结果和以上对红外数据的讨论以及改变扫描电势范围等方法可将图 3a 和 b 中各阴阳极电流波对应的过程指认为表 1 所列。

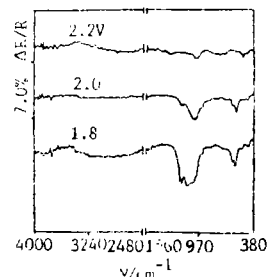


图2 $1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Pb}$ 体系的非现场红外反射吸收光谱, 每一条光谱的恒电势极化时间为 1200 秒

Fig.2 Ex-situ FTIR reflection-absorption spectra for $1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Pb}$, polarization time is 1200 s at each marked potential

光谱的特征基本不变, 表明膜外层的硫酸铅或碱式硫酸铅的结构基本与此氧化过程无关。图 3a 和 b 示出了相同体系的循环伏安曲线。这方面的研究已有不少文献报道^[2,6,11]。由图 3a 和 b 可明显地看出若干电流波。根据文献的结果和以上对红外数据的讨论以及改变扫描电势范围等方法可将图 3a 和 b 中各阴阳极电流波对应的过程指认为表 1 所列。

表1 图3a和b中各段电流波的可能指认

Table 1 Possible Assignment of Current Waves on the Cyclic Voltammograms Shown in Fig.3a and b

current waves	corresponding reactions	references
I / I'	$\begin{array}{l} -2e \\ \text{I: Pb} \longrightarrow \text{PbSO}_4 \\ +2e \\ \text{I': PbSO}_4 \longrightarrow \text{Pb} \end{array}$	(5, 6, 11, 12) and IR spectra
II / II'	$\begin{array}{l} -4e \\ \text{II: 2Pb} \longrightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \\ +4e \\ \text{II': PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \longrightarrow 2\text{Pb} \end{array}$	(2,4) and IR spectra
III / III'	$\begin{array}{l} -8e \\ \text{III: 4Pb} \longrightarrow 3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \\ +8e \\ \text{III': 3PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \longrightarrow 4\text{Pb} \end{array}$	(4), IR spectra and cyclic voltammogram
IV / IV'	$\begin{array}{l} -2e \\ \text{IV: PbO} \longrightarrow \alpha\text{-PbO}_2 \\ +2e \\ \text{IV': } \alpha\text{-PbO}_2 \longrightarrow \text{PbO} \end{array}$	(11)
V / V'	$\begin{array}{l} -2e \\ \text{V: PbSO}_4 \longrightarrow \beta\text{-PbO}_2 \\ +2e \\ \text{V': } \beta\text{-PbO}_2 \longrightarrow \text{PbSO}_4 \end{array}$	(11)
VI	$\begin{array}{l} -4e \\ \text{VI: 2H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 \end{array}$	(11)
VII	$\begin{array}{l} +2e \\ \text{VII: H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 \end{array}$	(11)

参 考 文 献

- (1) Burbauk, J., *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 369(1959).
- (2) Sunderland, J.G., *J. Electroanal. Chem.*, **71**, 341(1976).
- (3) Barradas, R.G., Nadezhdin, D.S., *Can. J. Chem.*, **62**, 596(1984).
- (4) Pavlov, D., Zanova, S., Papazov, G., *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1522(1977).
- (5) Bullock, K. R., Trischan, G.M., Burrow, R.G., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1283(1983).
- (6) Barradas, R.G., Nadezhdin, D.S., *J. Electroanal. Chem.*, **221**, 197(1987).
- (7) Thibeau, R., Goldfarb, A., Brown, C., Heidersbach, R., *C.A.*, **92**, 223552g((1980).
- (8) Margulis, E.V., Shokarev M.M., Beiskceva, I., Vershinina, F.I., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.*, **8**(2),393(1972).
- (9) Grasselli, M.C., Baran, E.J., *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**(11), 949(1984).

- (10) Eskenazi, R., Rasovan, J., Levitus, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 521(1966).
(11) Fletcher, S., Matthews, D.B., *J. Electroanal. Chem.*, **126**, 131(1981).
(12) Ruetschi, P., *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 331(1973).

EX-SITU FTIR REFLECTION—ABSORPTION SPECTRO— ELECTROCHEMICAL STUDIES OF LEAD ANODIC FILM FORMED IN SULFURIC ACID AQUEOUS SOLUTION

Zhang Jiujun Lu Juntao Zha Quanxing
(Chemistry Department, Wuhan University, Wuhan 430072)

Feng Zigang
(Center of Analysis, Wuhan University, Wuhan 430072)

The anodic film potential—statically formed on lead electrode in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulfuric acid aqueous solution was studied using ex-situ FTIR reflection—absorption spectroscopy and cyclic voltammetry. Lead sulfate and basic lead sulfates were found to exist while neither H_2O nor OH^- ions was detected in the anodic film formed in the potential range -0.6 to 2.5 V (vs. SCE). The bridged bidentate coordination mode of SO_4^{2-} to Pb^{2+} in the film was proposed based on the FTIR reflection—absorption spectra.

Keywords: FTIR of anodic film on lead anodic film on lead