

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ
ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 546.815-121 + 621.311.61

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ
СВИНЦА В СОСТАВЕ РЕЗЕРВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ
ТОКА

© 2025 г. П. А. Щеглов^{а, *}, Д. А. Самсонов^а, А. Б. Павленков^а, Т. Л. Кулова^{б, **}, А. Ю. Рычагов^б,
А. М. Скундин^б, Е. Ю. Постнова^с

^аАкционерное общество “Научно-производственное объединение “Прибор” им. С. С. Голембиовского”,
Москва, 117587, Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071, Россия

^сИнститут физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Московская область, 142432, Россия

* e-mail: godforsaken@inbox.ru

** e-mail: tkulova@mail.ru

Поступила в редакцию 23.04.2024 г.

После доработки 23.04.2024 г.

Принята к публикации 07.05.2024 г.

Методами атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, вольтамперометрии, хронопотенциометрии изучены физико-химические свойства покрытия свинца на стальных подложках, полученного гальваническим методом. Изучено влияние поверхностного окисленного слоя и сквозных пор в свинцовом покрытии на функционирование данного покрытия в качестве анода химических источников тока. Показано, что при положительных температурах процесс анодного окисления стальной подложки может вносить вклад в функционирование анода при разряде. Высокие разрядные характеристики анодов с покрытием свинца без применения барьерных слоев на стальной подложке при температуре от -50 до $+50$ °C подтверждены испытаниями опытных партий резервных источников тока системы Pb/HClO₄/PbO₂. Продемонстрирована перспективность применения сплава олово-свинец ПОС 63 на медной подложке для изготовления анодов химических источников тока.

Ключевые слова: анод, свинец, сталь, сплав олово-свинец, хлорная кислота, растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгенофазовый анализ, хронопотенциометрия, вольтамперометрия, химический источник тока, разрядные кривые

DOI: 10.31857/S0044453725020211, EDN: DCSOQX

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и совершенствование источников тока повышенной надежности является актуальной научно-технической задачей в связи с текущим стремительным развитием автономной и роботизированной техники, функционирующей как в нормальных, так и в экстремальных условиях [1]. Особую нишу в системах электропитания автономных систем и устройств занимают резервные химические источники тока, особенности которых заключаются в возможности их длительного хранения в неактивированном состоянии и быстрой активации в необходимый момент времени [2–4]. Для рассматриваемых источников тока часто применяются свинцово-кислотные электрохимические системы, состоящие из свинца в качестве анодного

материала, диоксида свинца в качестве катодного материала и водного раствора сильной кислоты в качестве электролита. Несмотря на негативные экологические аспекты применения этих систем, связанные с высокой токсичностью соединений свинца, а также усиливающуюся конкуренцию со стороны электрохимических систем на основе лития, многие аналитики и ключевые специалисты дают благоприятный прогноз по средне- и долгосрочным перспективам роста объема применения свинцово-кислотных систем в электрохимической энергетике [5–7].

В ранних работах [8–10], посвященных изучению разрядных характеристик вариантов электрохимической системы Pb/HClO₄/PbO₂ в интервале температур от -40 до $+40$ °C, показана

эффективность ее использования для создания резервных химических источников тока, применяемых в условиях морской навигации, в высоких слоях атмосферы, а также в полевых условиях; выявлена возможность использования в качестве анодных материалов вместо свинца других металлов — железа, кадмия, алюминия, олова.

В рамках разработки малогабаритных быстроактивируемых резервных источников тока исследовано влияние свойств диоксида свинца в качестве материала положительных электродов на их функционирование [11–15]. Менее подробно исследованы физико-химические свойства анодных материалов, которые могут существенно влиять на функционирование источников тока [16–19].

В малогабаритных резервных химических источниках тока свинец чаще используется в виде покрытия на металлической подложке. Свойства гальванических покрытий свинца на стальных подложках в интервале температур от -30 до $+55^\circ\text{C}$ изучены в работах [17–19]. Установлено, что для обеспечения стабильных значений потенциала разряда целесообразно осаждение свинца осуществлять на предварительно оксидированную подложку. Данная технология формирования электродов обеспечивает наименьшую шероховатость поверхности покрытия. Авторы цитируемых работ интерпретируют характеристику шероховатости как неравномерность толщины покрытия, приводящую к контакту материала подложки с электролитом при разряде и изменению потенциала отрицательного электрода, что неблагоприятно сказывается на его функционировании. Авторы работы [4] утверждают, что пористость покрытия свинца ухудшает разрядные характеристики быстроактивируемых резервных источников тока. Однако железо имеет более отрицательное значение электродного потенциала окисления по сравнению со свинцом (значения стандартных электродных потенциалов $E^\circ_{(298\text{ K})}$ составляют -0.126 и -0.440 В для систем Pb^{2+}/Pb и Fe^{2+}/Fe соответственно [20]), поэтому вовлечение стальной подложки в электрохимический процесс анодного растворения не должно существенно ухудшать функциональные характеристики рассматриваемого электрода. Кроме того, повышенная шероховатость поверхности электрода и пористость являются факторами, увеличивающими удельную поверхность электрода, что может способствовать увеличению максимально допустимых рабочих значений тока разряда.

Наряду с покрытием свинцом, практический интерес представляет использование в качестве анодных материалов сплавов олово–свинец (припоев ПОС) с связи с возможностью совмещения технологии изготовления компонентов источников тока с хорошо развитой в настоящее время технологией нанесения припоя при изготовлении электронных схем на печатных платах [21].

Отсутствие в литературе подробных сведений о физико-химических свойствах анодов на основе свинца и их связи с функционированием электродов в составе источников тока в широком интервале температур от -50 до $+50^\circ\text{C}$ позволяет сформулировать следующие задачи исследования с целью совершенствования резервных источников тока:

1) определение физико-химических свойств покрытий свинца на стальной подложке (в том числе химический состав, пористость, морфология поверхности, микроструктура);

2) определение связи физико-химических свойств покрытий на основе свинца с функционированием анодов источника тока;

3) обоснование технологии нанесения покрытий свинца и выявление возможности применения сплава олово–свинец в качестве анодного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия свинца наносили гальваническим методом из кислого свинецсодержащего раствора по промышленной технологии [22] на производственной линии, состоящей из гальванических ванн с рабочим объемом 200–250 л и выпрямительных агрегатов Пульсар Про 240/12 (ООО “Навиком”, Россия). Толщина покрытия составила 25–30 мкм. В качестве подложки использовали холоднокатаную ленту из низкоуглеродистой стали марки 08кп ГОСТ 503–81. Поверхность стальной ленты перед нанесением покрытия обрабатывали по промышленной технологии [22].

Покрытие оловянно-свинцового припоя ПОС 63 ГОСТ 21930–76, средний состав которого представлен 63% Sn и 37% Pb и который приблизительно соответствует эвтектическому составу, наносили из расплава на медную поверхность фольгированного стеклотекстолита СФ-2–35Г ГОСТ 10316–78. Перед нанесением покрытия поверхность подложки промывали гексаном (“х.ч.”) ТУ 2631-158-44493179-13. Толщина покрытия составила 10–12 мкм. Перед исследованием поверхность покрытия промывали в спирте этиловом техническом марки А ГОСТ 17299–78, затем в ацетоне (“ч.д.а.”) ГОСТ 2603–79.

Для выявления микроструктуры поверхности покрытия свинца методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) использован микроскоп высокого разрешения Supra 50VP (Carl Zeiss, Германия), оснащенный системой микроанализа INCA Energy+ (Oxford Instruments, Великобритания). Определение элементного состава выполнено методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Определение рельефа поверхности покрытия свинца методом атомно-силовой микроскопии

(АСМ) выполнено с помощью микроскопа NTEGRA Prima (ООО “НТ-МДТ”, Россия) в полуконтактном режиме сканирования.

Для выявления возможного наличия примесных фаз в покрытиях свинца проведено их исследование непосредственно на стальных подложках методом рентгенофазового анализа (РФА). Исследования проводили в Центре коллективного пользования ИФТТ РАН с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab (Rigaku, Япония) на излучении CuK_α по Бреггу–Брентано в интервале углов 2θ от 10° до 140° с шагом сканирования 0.02° и скоростью сканирования $0.2^\circ/\text{мин}$.

Характеристику пористости покрытия свинцом определяли с помощью стандартизованного промышленно применимого способа [23]. Данный способ позволяет выявлять сквозные поры в покрытии, по которым осуществляется непосредственный контакт электролита с материалом подложки. Он основан на визуализации пор в результате взаимодействия основного металла подложки (железа) с реагентом (гексацианоферратом(III) калия) в водном растворе в присутствии активатора коррозии (хлорида натрия) с образованием соединений, окрашенных в синий цвет. Обработку образцов реагентом (раствором 32 ГОСТ 9.302–88) осуществляли методом погружения. Окрашенные поры анализировали методом оптической микроскопии с помощью микроскопа Saike Digital SK2126HDMI-T2 (Китай).

Для оценки функционирования отрицательных электродов при разряде применен метод хронопотенциометрии (ХП) в гальваностатическом режиме с использованием трехэлектродной ячейки, в которой вспомогательным электродом является платиновая проволока диаметром 0.5 мм , электродом сравнения – стеклоуглеродный электрод в корпусе из фторопласта с рабочей поверхностью диаметром 3 мм . Применение данного электрода сравнения связано с отсутствием классических электродов сравнения, работоспособных при пониженных температурах. Несмотря на то что при использовании стеклоуглеродного электрода значение потенциала рабочего электрода остается неопределенным по отношению к стандартному водородному электроду, благодаря относительной стабильности потенциала электрода сравнения в ходе измерения возможно надежное определение важной количественной характеристики разряда – перенапряжения. Измерения состояли из двух стадий – разомкнутая цепь в течение 5 с и разряд в течение 30 с при плотности тока 25 мА/см^2 .

Указанным методом исследованы электроды с покрытием свинца на стальной подложке и с покрытием сплава олово–свинец на фольгированном стеклотекстолите с площадью рабочей поверхности 0.5 см^2 . Для сравнения характеристик разряда

данных электродов с разрядом компактного образца свинца с зачищенной поверхностью проведено исследование электрода с площадью рабочей поверхности 0.1 см^2 , представляющего собой штабик прямоугольного сечения из свинца марки С0 ГОСТ 3778–98, боковая поверхность которого защищена термоусадочной трубкой из сшитого полиэтилена.

Анодное поведение стальной подложки исследовано методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала со скоростью 5 мВ/с от начального значения потенциала, соответствующего потенциалу разомкнутой цепи. Площадь рабочей поверхности электрода составляла 0.5 см^2 .

Для изучения функционирования исследуемых электродов в процессе разряда в составе электрохимических элементов с участием диоксида свинца в качестве катодного материала применен метод ХП в гальваностатическом режиме с использованием двухэлектродной ячейки. Рабочая площадь поверхности электродов составляла 1 см^2 . Электроды с покрытием диоксида свинца изготавливали по технологии двуслойного покрытия с толщиной $55\text{--}65\text{ мкм}$, описанной в [14].

Электрохимические исследования проводили в интервале температур от $+50$ до -50°C , соответствующих температурным пределам эксплуатации источников тока, и плотности тока 25 мА/см^2 (в случае гальваностатического режима). В качестве электролита использовали водный раствор хлорной кислоты марки “ч.д.а.” ТУ 6-09-2878-84 с концентрацией 40%. Измерения выполняли с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х (Electrochemical Instruments, Россия). Термостатирование ячеек осуществляли в камере тепла-холода КТХ 74-65/165 (ОАО “Смоленское СКТБ СПУ”, Россия).

Промышленные опытные партии быстроактивируемых резервных источников тока с рабочим объемом электролита 0.02 мл на один элемент изготовлены и испытаны на функционирование по ранее опубликованным методикам [13–16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первичная характеристика рельефа поверхности методом АСМ (рис. 1) выявляет на различных участках нанесенного покрытия свинца значения параметров шероховатости (в соответствии с ГОСТ 2789–73) R_a от 0.40 до 1.00 мкм , R_z от 1.60 до 4.0 мкм , что не превышает шероховатость покрытий, полученных в работе [18]. Шероховатость приводит к увеличению истинной площади поверхности не менее, чем в $1.2\text{--}1.3$ раза в сравнении с площадью электродов в проекции (данное значение является оценочным, так как не учитывает наличие более мелких элементов рельефа, менее 40 нм , и пор). Шероховатость представлена двумя

типами возвышений: более крупными (порядка нескольких или десятков мкм) и более мелкими (субмикронными).

По результатам РЭМ нанесенные покрытия свинца обладают сплошностью и высокой степенью гомогенности (рис. 2). Микроструктура представлена кристаллическими зёрнами свинца с характерными размерами от 3 до 20 мкм (эти зёрна соответствуют более крупным структурным элементам рельефа, полученного методом АСМ). Контакт между кристаллитами относительно плотный, без включений по их границам. РЭМ не выявляет значительного количества пор, что однако не исключает наличия узких извилистых пор, образованных межкристаллитными промежутками.

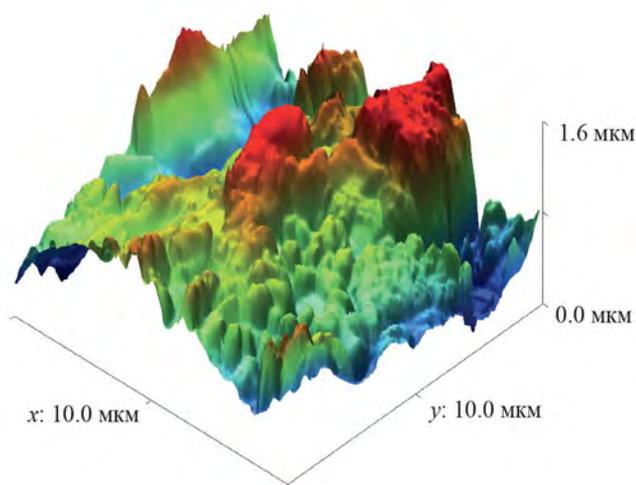


Рис. 1. Типичный профиль поверхности покрытия свинца на стальной подложке.

На поверхности зерен видны кристаллические образования с характерными размерами 100–500 нм (на изображении поверхности, полученном методом АСМ, эти образования регистрируются как субмикронные элементы рельефа). При большом увеличении на поверхности наблюдаются образования, напоминающие высохшую пленку.

По сравнению с более толстыми покрытиями свинца, функционирующими в качестве отрицательного электрода проточных свинцово-кислотных элементов и осажденных из кислых метансульфонатных электролитов [24], полученные покрытия характеризуются значительно большей плотностью и меньшей шероховатостью.

По данным РСМА (табл. 1) поверхностный слой покрытия свинца толщиной 2–3 мкм наряду со свинцом содержит значительные количества кислорода и углерода, что в совокупности с анализом изображений, полученных методом РЭМ, позволяет сделать предположение о наличии на поверхности покрытия примесных фаз, вероятнее всего состоящих из соединений свинца (II) – оксида PbO , карбоната $Pb(CO_3)_2$ или гидроксокарбоната свинца $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, часто образующихся при коррозии свинца в процессе хранения [25, 26]. Возможно также образование других родственных

Таблица 1. Элементный состав покрытия свинца по данным РСМА

Элемент	Содержание, ат.%
C	15.94
O	39.96
Pb	44.10

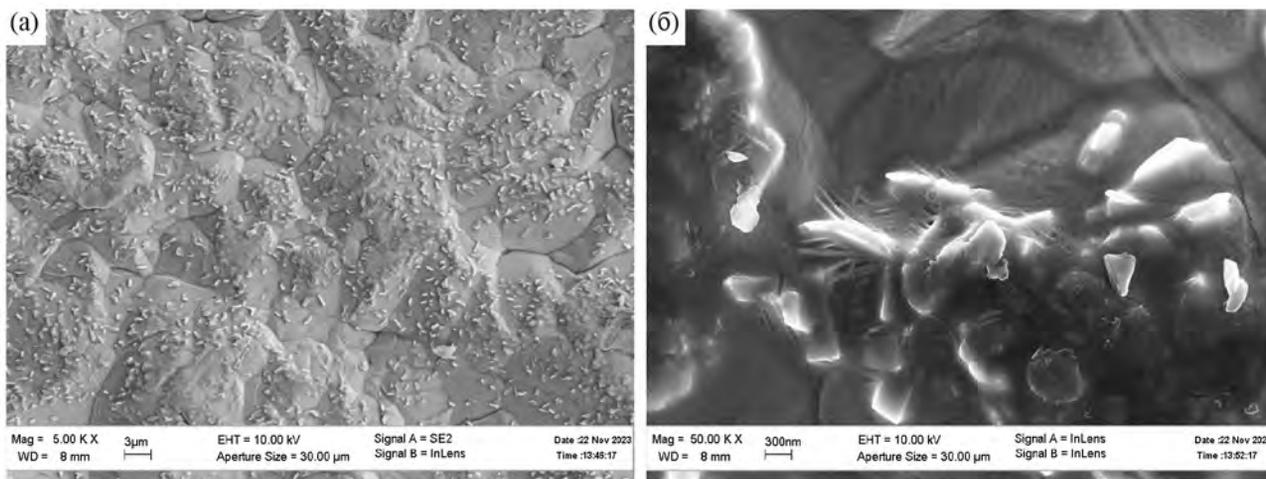


Рис. 2. Изображения поверхности покрытия свинца, полученные методом РЭМ при увеличении 5×10^3 (а) и 5×10^4 (б).

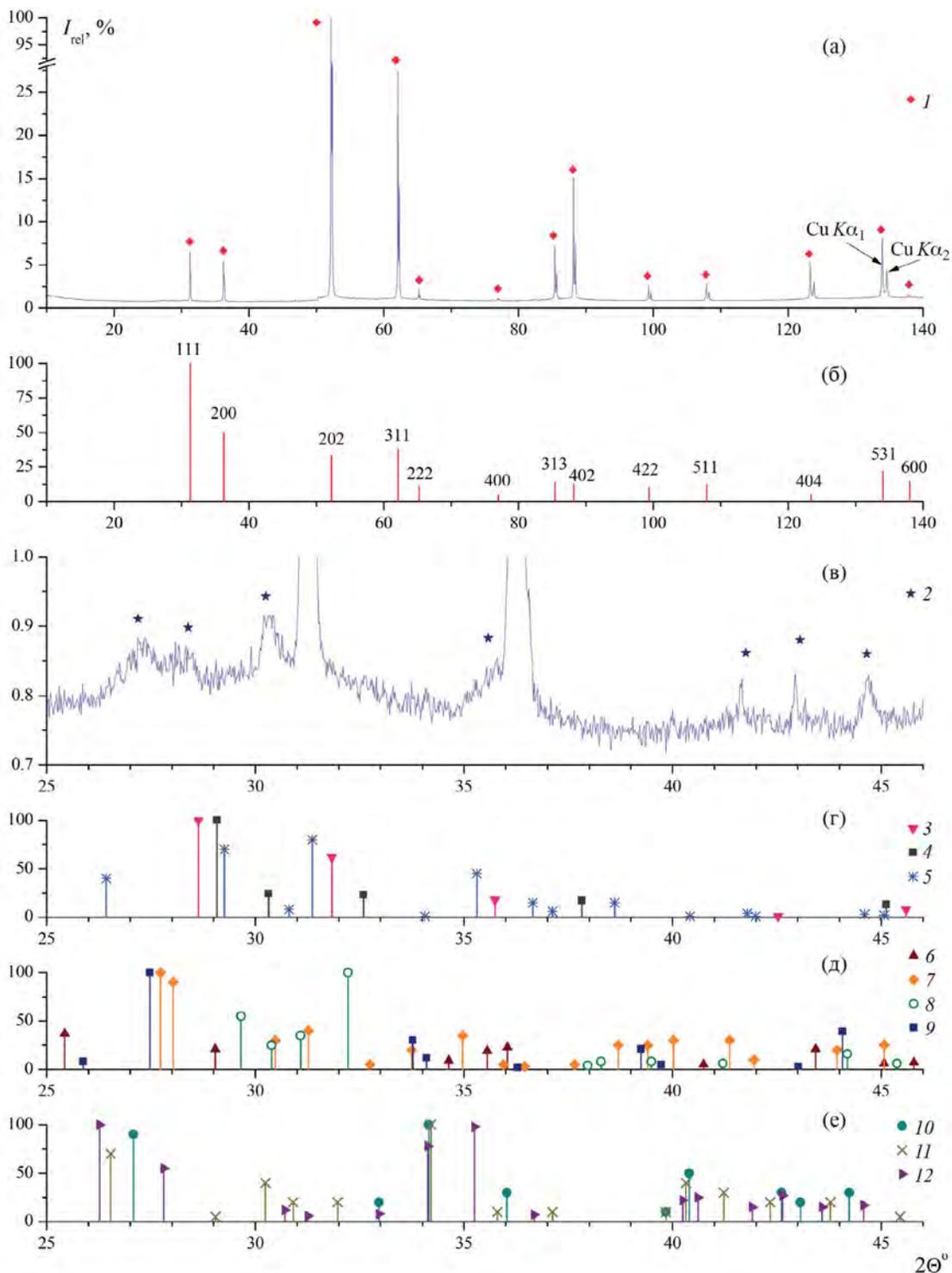


Рис. 3. Дифрактограмма покрытия свинца на стальной подложке в сравнении с литературными данными: а – дифрактограмма в широком диапазоне углов сканирования; б – стандартные данные для металлического свинца (ICDD 96-153-1229); в – фрагмент дифрактограммы в увеличенном масштабе; г, д, е – литературные данные для возможных продуктов коррозии: оксидов и оксогидроксида свинца (г); карбоната и оксокарбонатов свинца (д); гидроксокарбоната и оксогидроксиокарбонатов свинца (е); 1 – фаза металлического свинца; 2 – примесные фазы; 3 – глет α - PbO_2 (ICDD 5-0561); 4 – массивот β - PbO_2 (ICDD 38-1477); 5 – $Pb_6O_4(OH)_4$ [27–29]; 6 – церуссит $PbCO_3$ (ICDD 47-1734); 7 – шаннонит $Pb_2O(CO_3)$ [30]; 8 – $Pb_3O_2CO_3$ (ICDD 17-0731); 9 – хрутфонтейнит $Pb_3O(CO_3)_2$ [31]; 10 – гидроцеруссит $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ [32, 33]; 11 – плумбонакрит $Pb_5O(OH)_2(CO_3)_3$ [32]; 12 – соммерсетит $Pb_8O(OH)_4(CO_3)_5$ [32]; I_{rel} – относительная интенсивность; Θ – угол скольжения.

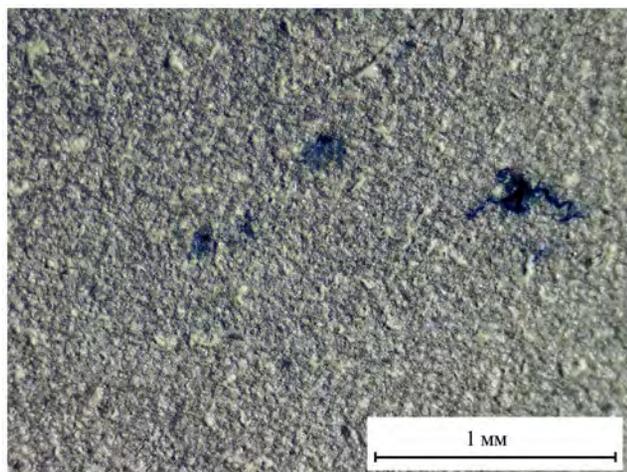


Рис. 4. Внешний вид поверхности покрытия свинца на стальной подложке со сквозными порами, проявившимися после обработки раствором реагента в виде пятен темно-синего цвета.

соединений, а также оксогидроксосоединений свинца полимерной природы в результате гидролиза Pb^{2+} .

РФА выявляет наличие основной фазы металлического свинца, которая сильно текстурирована, что проявляется в повышенной интенсивности рефлекса (220) по сравнению со стандартными данными, а также примесных фаз в малом количестве (менее 0.1%), о чем свидетельствуют пики малой интенсивности, не относящиеся к основной фазе (рис. 3). Положение этих пиков соответствует некоторым рефлексам возможных продуктов коррозии свинца [27–33], однако надежно идентифицировать данные фазы не удается.

Стандартизированный метод визуализации сквозных пор покрытия [23], который позволяет выявить поры не только прямой, но и извилистой конфигурации, показывает наличие небольшого количества сквозных пор в покрытии свинца в количестве ~10–20 пор на 1 см^2 (рис. 4).

Таким образом, совокупность примененных методов исследований позволила выявить ряд существенных свойств покрытий свинца на стальных подложках, которые могут влиять на их функционирование в качестве анодов источников тока: 1) повышенная удельная площадь поверхности вследствие шероховатости; 2) наличие поверхностного слоя с примесными фазами; 3) наличие сквозных пор.

Метод ХП (рис. 5, табл. 2) выявляет наличие резкого повышения перенапряжения в начале разряда при температуре -50°C для электродов с покрытием свинца (кривая 2 на рис. 5), при этом значения перенапряжения существенно больше, чем

при разряде при температуре $+25^\circ\text{C}$ (кривая 1 на рис. 5). Тем не менее, зафиксированные значения перенапряжения составляют относительно небольшую величину (менее 0.15 В), что позволяет прогнозировать их применимость для изготовления источников тока в соответствии с ранее установленными критериями применимости электродов для источников тока [13, 15]. Наличие максимума на хронопотенциометрической кривой в начальный период разряда при пониженной температуре, очевидно, связано с тормозящим действием обнаруженной пленки с примесными фазами на поверхности свинцового покрытия, которая растворяется в электролите и не блокирует поверхность электрода. Данное предположение подтверждается кривой разряда указанного образца электрода, полученной при повторном цикле разряда (кривая 3 на рис. 5), которая практически совпадает с кривой разряда компактного свинца с зачищенной поверхностью (кривая 4 на рис. 5).

В связи с наличием в свинцовом покрытии сквозных пор, открывающих доступ электролита к стальной подложке, представляют интерес особенности анодного поведения стали в водных растворах хлорной кислоты.

Потенциодинамическая кривая анодного окисления стали, зарегистрированная при температуре $+25^\circ\text{C}$ (кривая 1 на рис. 6), имеет сложный характер. Анодное растворение железа с функционально значимой скоростью (т.е. при плотности тока порядка десятков $\text{мА}/\text{см}^2$ и более) наблюдается от достаточно малого смещения потенциала электрода в положительную сторону на $\sim 0.12\text{ В}$ вплоть до 0.76 В по отношению к потенциалу разомкнутой цепи. При дальнейшем смещении потенциала в анодную область наблюдаются три участка пассивации. Первый участок (А на рис. 6) соответствует явлению пассивации железа в растворе хлорной кислоты, которое ранее было объяснено блокированием поверхности металла адсорбированным кислородом [34, 35]. При дальнейшем смещении потенциала рабочего электрода в анодную область наблюдается активация процесса анодного растворения. Второй и третий участки частичной пассивации (В и С на рис. 6), очевидно, связаны с образованием поверхностной пленки оксидов железа (II) и (III) соответственно, о чем можно судить по визуально наблюдаемому образованию сплошной пленки черного цвета и островковой пленки коричневого цвета на поверхности электрода соответственно на участках пассивации В и С.

При температуре -50°C (кривая 2 на рис. 6) анодное растворение железа протекает со значительно меньшей скоростью. С функционально значимой скоростью этот процесс протекает только при достаточно больших смещениях потенциала электрода в положительную сторону (от $\sim 1.1\text{ В}$) по отношению к потенциалу разомкнутой цепи.

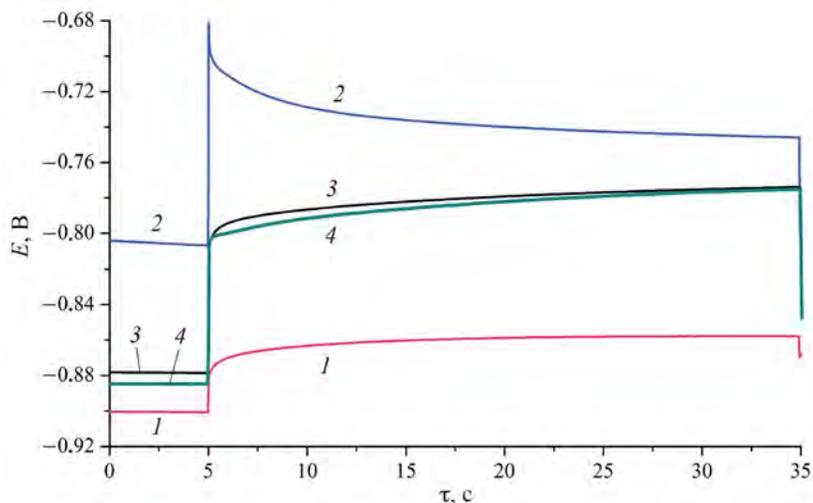


Рис. 5. Хронопотенциометрические кривые для анодов с покрытиями свинца (1, 2, 3) в сравнении с компактным свинцом (4). Температура испытаний: +25°C (1), -50°C (2, 3, 4). Кривая 3 получена при повторном цикле разряда; E — потенциал; τ — время.

Данные результаты позволяют спрогнозировать возможность функционирования стальной подложки в качестве анода источника тока в области относительно высоких температур, поскольку пассивация анода в диапазоне функциональных рабочих характеристик источника тока не достигается. При относительно низких температурах функционирование стальной подложки в качестве анода источника тока невозможно вследствие малой скорости анодного процесса. Данное предположение подтверждается кривыми разряда электрохимических элементов Fe/HClO₄/PbO₂ (рис. 7, кривые 1 и 2): при температурах +50 и +25°C регистрируется устойчивый разряд; при температуре -50°C генерации электроэнергии не происходит.

Таким образом, участки стальной подложки при контакте с электролитом, который может осуществляться через сквозные поры в свинцовом покрытии или через обнажающиеся в процессе анодного растворения свинца участки подложки, при относительно высоких температурах могут участвовать в процессе генерации электроэнергии, а при относительно низких температурах находятся в неактивном состоянии и не препятствуют функционированию свинца в качестве анодного материала. Кривые разряда электрохимических элементов Pb/HClO₄/PbO₂ (рис. 7, кривые 3 и 4) при температурах, соответствующих верхнему и нижнему температурному пределу эксплуатации, подтверждают стабильное функционирование анодов, изготовленных без применения оксидного барьерного слоя на стальной подложке. Особенностью кривой разряда при температуре +50°C является наличие трех участков, первый и второй из которых (А и В на рис. 7), очевидно, соответствуют разряду

Таблица 2. Перенапряжение при разряде испытанных образцов

Исследуемый образец	T , °C	η_{\min} , В	η_{\max} , В
Покрытие свинцом	+25	0.02	0.04
	-50	0.06 0.07*	0.13 0.10*
Компактный свинец	-50	0.08	0.11
Покрытие сплавом олово-свинец	+25	0.05	0.08
	-50	0.12	0.14

Обозначения: T — температура, η_{\min} — минимальное значение перенапряжения, η_{\max} — максимальное значение перенапряжения. Примечание: * — повторный цикл разряда.

свинцового покрытия совместно с наружным и внутренним слоем двухслойного покрытия PbO₂, а третий (С) связан с разрядом стальной подложки (после израсходования свинцового покрытия) совместно с остатком покрытия PbO₂.

Исследование методом ХП анодов из сплава олово-свинец (ПОС 63), нанесенного по технологии пайки электронных схем на фольгированный медью стеклотекстолит, показало, что при разряде указанных электродов наблюдаются несколько повышенные значения перенапряжения по сравнению с перенапряжением разряда свинцовых анодов (рис. 8, табл. 2). Однако эти значения перенапряжения не выходят за рамки ранее установленного критерия применимости для изготовления источников тока (не более 0.1–0.2 В) [13, 15].

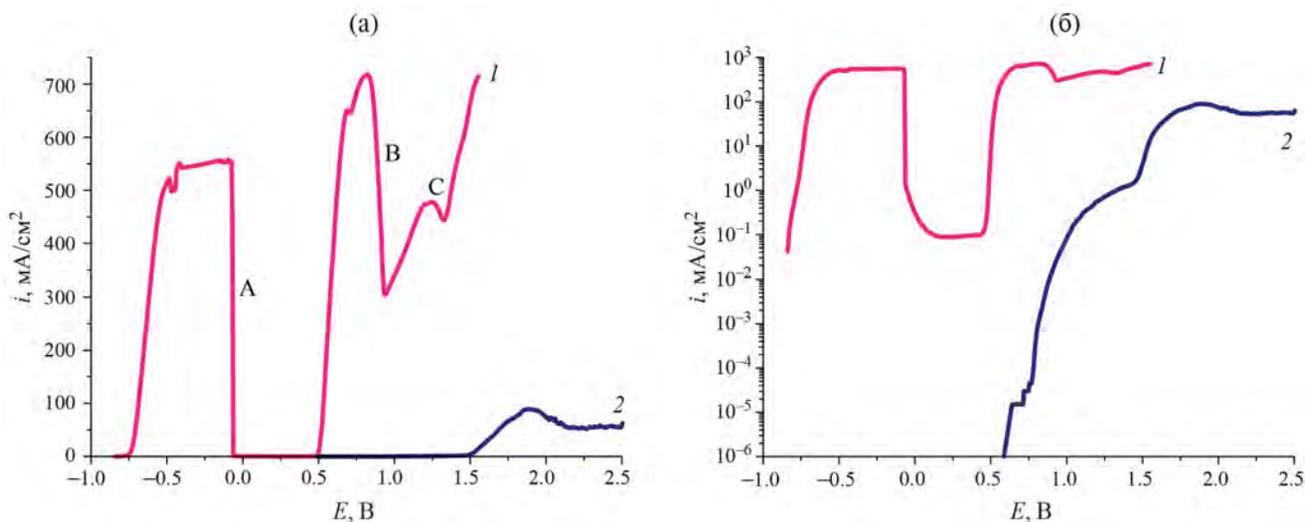


Рис. 6. Потенциодинамические кривые образцов из стальной ленты 08кп в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах при температуре $+25^{\circ}\text{C}$ (1) и -50°C (2). Обозначение: i – анодная плотность тока.

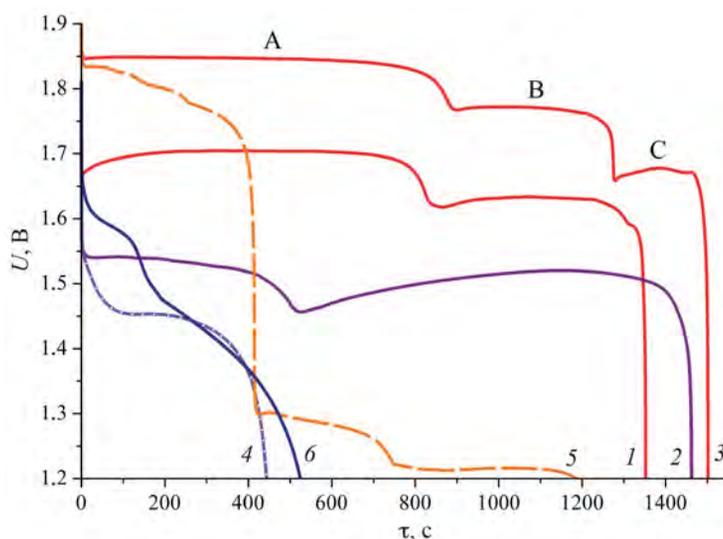
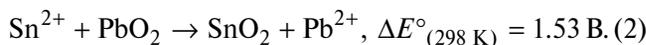
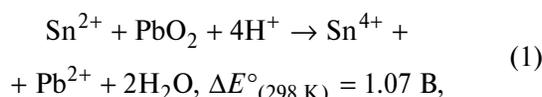


Рис. 7. Хронопотенциметрические кривые разряда электрохимических элементов $\text{Fe}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$ (1, 2), $\text{Pb}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$ (3, 4) и $(\text{Sn}, \text{Pb})/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$ (5, 6). Температура испытаний: $+50^{\circ}\text{C}$ (1, 3, 5), $+25^{\circ}\text{C}$ (2), -50°C (4, 6); U – напряжение.

Несмотря на близость значений стандартных электродных потенциалов $E^{\circ}_{(298\text{ K})}$ анодного растворения олова и свинца, составляющих соответственно -0.136 и -0.126 В для систем Sn^{2+}/Sn и Pb^{2+}/Pb [20], разрядные кривые электрохимических элементов $(\text{Sn}, \text{Pb})/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$ (рис. 7, кривые 5 и 6) характеризуются менее стабильным напряжением разряда по сравнению с системой $\text{Pb}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$, что однако не препятствует использованию сплава олово–свинец в качестве анодного материала первичных источников тока. Одна из причин проявления данной нестабильности

может заключаться в протекании побочных реакций окисления ионов Sn^{2+} катодным материалом до Sn^{4+} (1) или до SnO_2 (2), образование которого возможно при локальном уменьшении концентрации ионов водорода при разряде катода.



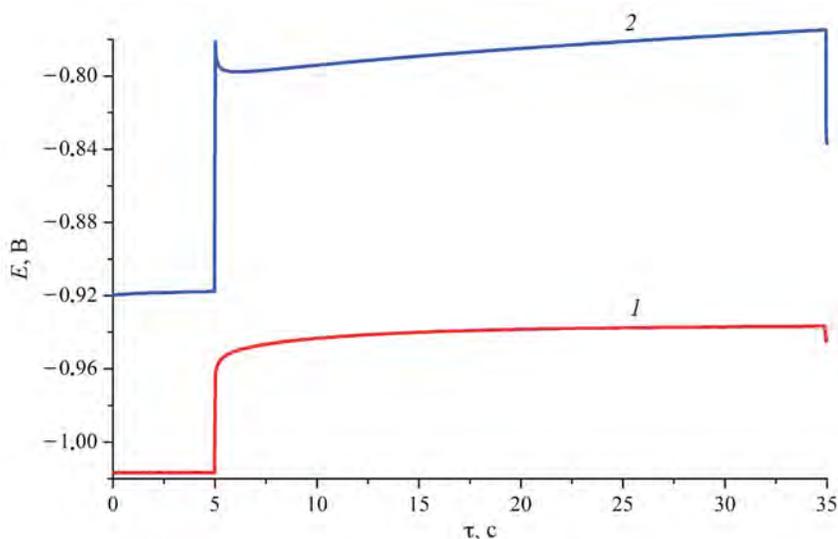


Рис. 8. Хронопотенциометрические кривые для анодов с покрытиями сплавом олово–свинец при температуре +25°C (1) и –50°C (2).

Вышеприведенные стандартные значения ЭДС $\Delta E^\circ_{(298\text{ K})}$ рассчитаны по [20, 36] с учетом уточненных данных по электродному потенциалу $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ [37, 38].

Для системы $(\text{Sn}, \text{Pb})/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$ нами не зафиксировано явления переполюсовки элементов (по терминологии [39]), о возможности возникновения которого ранее сообщалось для родственных систем $\text{Sn}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$ [9] и $\text{Zn}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$ [16]. Полученные результаты показывают применимость исследованных покрытий для изготовления анодов резервных источников тока в составе разработанных миниатюрных автономных устройств генерации электроэнергии [40, 41].

Для подтверждения высоких разрядных характеристик исследованных отрицательных электродов со свинцовыми покрытиями изготовлены и испытаны опытные партии миниатюрных резервных источников тока системы $\text{Pb}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$. Разрядные кривые (рис. 9) свидетельствуют об их стабильном функционировании и достижении требуемых малых значений времени активации (порядка нескольких десятков миллисекунд) во всем температурном диапазоне эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены физико-химические свойства покрытий свинца на стальной подложке (в том числе химический состав, пористость, морфология поверхности, микроструктура), изготовленных гальваническим методом без применения барьерного оксидного слоя на стали, что существенно упрощает технологию формирования электродных покрытий.

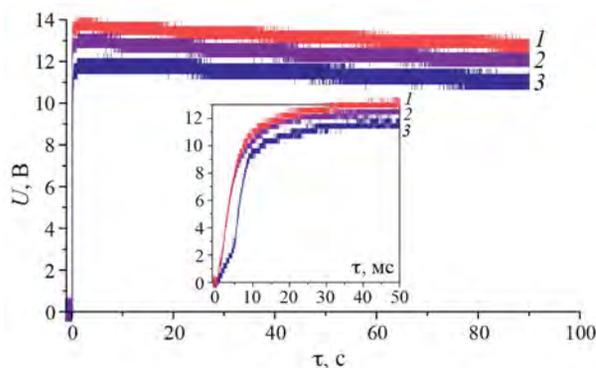


Рис. 9. Кривые разряда опытных партий источников тока системы $\text{Pb}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$ при температуре +50 (1), +25 (2) и –50°C (3). На вставке приведены начальные участки кривых разряда в увеличенном масштабе по оси времени.

Обнаружено, что наличие поверхностного слоя на покрытии свинца, образовавшегося при хранении электродов в нормальной атмосфере, приводит к повышению перенапряжения анодного растворения свинца в начальный момент разряда при температуре –50°C (0.13 В по сравнению с 0.08 В для компактного свинца с зачищенной поверхностью), что существенно не ухудшает разрядные характеристики химических источников тока системы $\text{Pb}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$.

Исследовано анодное поведение стали 08кп в растворе хлорной кислоты. Показано, что стальная подложка, контактирующая с электролитом через сквозные поры в покрытии свинца, может участвовать в качестве анодного материала в процессе

разряда источника тока. При температуре -50°C процесс анодного окисления стали блокируется вследствие ее пассивации. Результаты свидетельствуют о возможности функционирования стали 08кп в качестве анодного материала химических источников тока системы в области положительных температур. Подтверждено стабильное функционирование свинцовых покрытий, изготовленных без применения оксидного барьерного слоя на стальной подложке, в интервале температур от -50 до $+50^{\circ}\text{C}$ в составе резервных источников тока с временем активации менее 30 мс.

Показана возможность использования сплава олово-свинец в качестве анодного материала химических источников тока системы (Sn, Pb)/ $\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$, что открывает перспективы интеграции технологии изготовления компонентов источников тока с технологией изготовления электронных схем.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность главному металлургу Ю. М. Сидорову, ведущим инженерам-химикам С. Г. Кокоревой и С. Н. Кричевцовой (АО “НПО “Прибор” имени С. С. Голембиовского”) за выполнение контроля качества электродов и содействие во внедрении разработки в промышленное производство, инженеру О. Ф. Шахлевич (ИФТТ РАН) за выполнение РФА, а также ООО “Активная фотоника” и ООО “НТ-МДТ” за проведение характеристики поверхности методом АСМ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wong C., Yang E., Yan X.-T., Gu D. // Syst. Sci. Control Eng. 2018. V. 6. № 1. P. 213. <https://doi.org/10.1080/21642583.2018.1477634>
2. Handbook of Batteries / Ed.D. Linden and T.B. Reddy. New York, Chicago, etc.: McGraw-Hill, 2002. 1453 p.
3. Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volfkovich Yu.M. Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2015. 400 p. <https://doi.org/10.1002/9781118942857>
4. Yoon S.-H., Son J.-T., Oh J.-S. // J. Power Sources. 2006. V. 162. № 2. P. 1421. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.051>
5. Lead is not dead: Three Ways that Lead Can Prove its Place in the Energy Transition. Wood Mackenzie, UK. Текст: электронный // www.woodmac.com: [сайт]. 2020. 16 июня. URL: [woodmac.com/news/opinion/lead-is-not-dead](http://www.woodmac.com/news/opinion/lead-is-not-dead) (дата обращения: 29.03.2024).
6. Riegel B. Lead is not dead – It’s a Critical Foundation for Europe’s low Carbon Future. Hoppecke Batterien GmbH & Co. KG, BRD. Текст: электронный // chargethefuture.org: [сайт]. 2020. 19 окт. URL: <https://chargethefuture.org/blog/lead-is-not-dead-its-a-critical-foundation-for-europes-low-carbon-future> (дата обращения: 29.03.2024).
7. The world lead Factbook 2023. International Lead and Zinc Study Group, Portugal. Текст: электронный // www.ilzsg.org: [сайт]. 2023. URL: https://www.ilzsg.org/wp-content/uploads/SitePDFs/1_ILZSG%20World%20Lead%20Factbook%202023.pdf (дата обращения: 29.03.2024).
8. White J.C., Power W.H., McMurtrie R.L., Pierce Jr.R.T. // Trans. Electrochem. Soc. 1947. V. 91. № 1. P. 73. <https://doi.org/10.1149/1.3071768>
9. Brook P.A., Davies A.E. The Tin-Lead Dioxide Reserve Cell // J. Appl. Chem. 1956. V. 6. № 4. P. 174. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010060409>
10. Schrodt J.P., Otting W.J., Schoegler J.O., Craig D.N. // Trans. Electrochem. Soc. 1946. V. 90. № 1. P. 405–417. <https://doi.org/10.1149/1.3071755>
11. Шпекина В.И., Савельева Е.А., Горбачева Е.Ю., Соловьева Н.Д. // Электрохимическая энергетика. 2014. Т. 14. № 4. С. 214. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2014-14-4-214-217>
12. Шпекина В.И. Разработка технологии электроосаждения диоксида свинца на различные подложки в ультразвуковом поле. Дис. ... канд. техн. наук. Саратов, ФГБОУ ВО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.”. 2016. 136 с.
13. Щеглов П.А., Самсонов Д.А., Павленков А.Б. и др. // Электрохимия. 2023. Т. 59. № 12. С. 824. <https://doi.org/10.31857/S0424857023120125> [Shcheglov P.A., Samsonov D.A., Pavlenkov A.B. et al. // Russ. J. Electrochem. 2023. V. 59. № 12. P. 1062. <https://doi.org/10.1134/S1023193523120121>]
14. Щеглов П.А., Самсонов Д.А., Павленков А.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 12. С. 1783. <https://doi.org/10.31857/S0044453723120269> [Shcheglov P.A., Samsonov D.A., Pavlenkov A.B. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 12. P. 2836. <https://doi.org/10.1134/S0036024423120269>]
15. Shcheglov P.A., Samsonov D.A., Pavlenkov A.B. et al. // Chimica Techno Acta. 2024. V. 11. № 1. Article № 202411103. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2024.11.1.03>

16. *Shcheglov P.A., Samsonov D.A., Pavlenkov A.B. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. V. 98. № 6. P. 1322. <https://doi.org/10.1134/S0036024424700328>
17. *Горбачев Н.В., Горбачева Е.Ю., Соловьева Н.Д., Краснов В.В.* // Электрохимическая энергетика. 2011. Т. 11. № 3. С. 154. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2011-11-3-154-157>
18. *Горбачев Н.В., Горбачева Е.Ю., Соловьева Н.Д. и др.* // Вестн. Саратовского гос. техн. ун-та. 2011. № 4 (49). Вып. 1. С. 83.
19. *Горбачев Н.В.* Технология формирования анодных слоев электродов резервных источников тока с хлорной кислотой. Дис. ... канд. техн. наук. Саратов: ФГБОУ ВО "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.", 2011. 127 с.
20. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
21. *Judd M., Brindley K.* Soldering in electronics assembly. 2nd ed. Elsevier, 1999. 369 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3545-5.X5000-6>
22. ГОСТ 9.305–84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий: межгосударственный стандарт: издание официальное. Москва: ИПК Издательство стандартов, 2003. [GOST 9.305–84. Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Technological process operations for coating production: interstate standard: official publication (in Russian). Moscow, 2003.]
23. ГОСТ 9.302–88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля: межгосударственный стандарт: издание официальное. Москва: ИПК Изд-во стандартов, 2001. [GOST 9.302–88. Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods: interstate standard: official publication (in Russian). Moscow, 2001.]
24. *Pletcher D., Zhou H., Kear G. et al.* // J. Power Sources. 2008. V. 180. № 1. P. 621. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.024>
25. *Leygraf C., Wallinder I.O., Tidblad J., Graedel T.* The Atmospheric Corrosion Chemistry of Lead / Atmospheric Corrosion. 2nd Edition. Hoboken NJ, John Wiley & Sons. 2016. Appendix G.P. 316. <https://doi.org/10.1002/9781118762134>
26. *Graedel T.E.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. № 4. P. 922. <https://doi.org/10.1149/1.2054858>
27. *Holleman A.F., Wiberg E.* Inorganic Chemistry. San Diego, London, etc., Academic Press. 2001. P. 916.
28. *Todd G., Parry E.* // Nature. 1964. V. 202. № 4930. P. 386. <https://doi.org/10.1038/202386a0>
29. *Howie R.A., Moser W.* // Nature. 1968. V. 219. № 5152. P. 372. <https://doi.org/10.1038/219372a0>
30. *Roberts A.C., Stirling J.A.R., Carpenter G.J.C. et al.* // Mineral. Mag. 1995. V. 59. № 395. P. 305. <https://doi.org/10.1180/minmag.1995.059.395.14>
31. *Siidra O.I., Jonsson E., Chukanov N.V. et al.* // Eur. J. Mineral. 2018. V. 30. № 2. P. 383. <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2723>
32. *Olby J.K.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 11. P. 2507. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80373-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80373-1)
33. *Siidra O., Nekrasova D., Depmeier W. et al.* // Acta Cryst. B. 2018. V. B74. № 2. P. 182. <https://doi.org/10.1107/S2052520618000768>
34. *Кащеев В.Д., Кабанов Б.Н., Лейкус Д.И.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 147. № 1. С. 143.
35. *Кабанов Б.Н., Кащеев В.Д.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. № 4. С. 883.
36. *Séby F., Potin-Gautier M., Giffaut E. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. № 18. P. 3041. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00645-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00645-7)
37. *Gajda T., Sipos P., Gamsjäger H.* // Monatsh. Chem. 2009. V. 140. P. 1293. <https://doi.org/10.1007/s00706-009-0188-5>
38. *Gamsjäger H., Gajda T., Sangster J., Saxena S.K., Voigt W.* Chemical Thermodynamics. V. 12: Chemical Thermodynamics of Tin / Ed.J. Perrone. Issy-les-Moulineaux, OECD Nuclear Energy Agency. 2012. 609 p.
39. ГОСТ Р 58593–2019. Источники тока химические. Термины и определения: Национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное. Москва: Стандартинформ, 2019. [GOST R58593–2019. Primary and secondary cells and batteries. Vocabulary: national standard of the Russian Federation: official publication (in Russian). Moscow, 2019.]
40. *Голембиовский В.С., Есиев Р.У., Колпашников Ю.В. и др.* Энергосодержащий источник тока, Патент RU2487313 (Россия). Заявл. 03.02.2012, опубл. 10.07.2013. [*Golembiovskij V.S., Esiev R.U., Kolpashnikov Yu.V. et al.* Energy-Containing Power Source, Patent RU2487313 (Russia), Applied 03.02.2012, published 10.07.2013]
41. *Набоков Ю.А., Корченков И.А., Трофимов П.В., Павленков А.Б., Самсонов Д.А., Щеглов П.А.* Энергосодержащий источник тока, Патент RU2822542 (Россия). Заявл. 18.07.2023, опубл. 09.07.2024. [*Nabokov Yu.A., Korchenkov I.A., Trofimov P.V., Pavlenkov A.B., Samsonov D.A., Shcheglov P.A.* Energy-containing power source, Patent RU2822542 (Russia). Applied 18.07.2023, published 09.07.2024.]

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND FUNCTIONING OF NEGATIVE ELECTRODES WITH LEAD-BASED COATINGS AS PART OF RESERVE CHEMICAL POWER SOURCES

P. A. Shcheglov^{a, *}, D. A. Samsonov^a, A. B. Pavlenkov^a, T. L. Kulova^{b, **},
A. Yu. Rychagov^b, A. M. Skundin^b, and E. Yu. Postnova^c

^aJSC Scientific and Production Association Pribor named after S. S. Golembiovsky, Moscow, 117587 Russia

^bA. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119071 Russia

^cYu. A. Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

*e-mail: godforsaken@inbox.ru

**e-mail: tkulova@mail.ru

Abstract. Physicochemical properties of lead coating on steel substrates obtained by the galvanic method are studied by atomic force microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction phase analysis, voltammetry, and chronopotentiometry. The influence of the surface oxidized layer and through pores in the lead coating on the functioning of this coating as an anode of chemical power sources is studied. It is shown that at positive temperatures the process of anodic oxidation of the steel substrate can contribute to functioning of the anode at discharge. High discharge characteristics of lead-coated anodes without barrier layers on a steel substrate at temperatures from -50 to +50°C are confirmed by tests of pilot batches of reserve power sources of the Pb/HClO₄/PbO₂ system. Application of POS 63 tin-lead alloy on a copper substrate is shown to be promising for manufacturing anodes of chemical power sources.

Keywords: anode, lead, steel, tin-lead alloy, perchloric acid, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction phase analysis, chronopotentiometry, voltammetry, chemical power source, discharge curves