

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 2. С. 108–113

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 108–113

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-108-113>

Научная статья

УДК 651.357

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ДИОКСИДА СВИНЦА НА НИКЕЛЕВУЮ ПОДЛОЖКУ

В. А. Коротков<sup>✉</sup>, В. И. Шпекина, Н. Д. Соловьёва

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

**Коротков Василий Анатольевич**<sup>✉</sup>, аспирант, <https://orcid.org/0000-0003-2390-9092>, [korotkovag@rambler.ru](mailto:korotkovag@rambler.ru)

**Шпекина Варвара Игоревна**, кандидат технических наук, заведующий лабораторией кафедры «Химия и химическая технология материалов», <https://orcid.org/0000-0001-7197-6818>, [vshpekina@mail.ru](mailto:vshpekina@mail.ru)

**Соловьёва Нина Дмитриевна**, доктор технических наук, профессор кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», <https://orcid.org/0000-0002-0421-9347>, [tepeti@mail.ru](mailto:tepeti@mail.ru)

**Аннотация.** Исследовалось влияние ультразвукового поля на электроосаждение диоксида свинца из нитрата свинца (II) на никелевую основу. Показано, что наиболее высокие электрохимические характеристики наблюдаются для макетов резервных источников тока на основе системы Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>, в которых использовался диоксид свинца, полученный электроосаждением под воздействием ультразвукового поля на никелевую основу.

**Ключевые слова:** диоксид свинца, ультразвук, резервный источник тока

**Для цитирования:** Коротков В. А., Шпекина В. И., Соловьёва Н. Д. Влияние ультразвука на зародышеобразование при электроосаждении диоксида свинца на никелевую подложку // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 2. С. 108–113. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-108-113>

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

Article

### The influence of ultrasound on nucleation in electrodeposition of lead dioxide on a nickel substrate

V. A. Korotkov, V. I. Shpekina, N. D. Solovyova

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

**Vasily A. Korotkov**<sup>✉</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2390-9092>, [korotkovag@rambler.ru](mailto:korotkovag@rambler.ru)

**Varvara I. Shpekina**, <https://orcid.org/0000-0001-7197-6818>, [vshpekina@mail.ru](mailto:vshpekina@mail.ru)

**Nina D. Solovyova**, <https://orcid.org/0000-0002-0421-9347>, [tepeti@mail.ru](mailto:tepeti@mail.ru)

**Abstract.** The effect of ultrasound on the electrodeposition of lead dioxide from lead (II) nitrate on a nickel substrate was studied. It was shown that the highest electrochemical characteristics are observed for the prototypes of backup power sources based on the Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> system, in which lead dioxide obtained by electrodeposition under the influence of an ultrasonic field on a nickel substrate was used.

**Keywords:** lead dioxide, ultrasound, reserve current source

**For citation:** Korotkov V. A., Shpekina V. I., Solovyova N. D. The influence of ultrasound on nucleation in electrodeposition of lead dioxide on a nickel substrate. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 108–113 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-108-113>

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

## ВВЕДЕНИЕ

Резервные источники тока (РИТ), обладающие длительным сроком хранения, способностью к быстрой готовности к использованию при приведении в рабочее состояние, находят широкое применение в космической, военной технике, в аварийно-спасательных системах [1–3]. Среди различных электрохимических систем резервных источников тока, активируемых водным электролитом, не последнее место занимает система Pb/PbO<sub>2</sub>, обеспечивающая напряжения 1.5÷1.7 В в диапазоне температур от –40 до +60°С. Однако имеется ряд недостатков при изготовлении и эксплуатации, требующих решений.

Одним из недостатков этих РИТ является длительность технологических процессов при изготовлении диоксидсвинцовых электродов, а также невысокий коэффициент использования активной массы электрода при разряде, что тормозит развитие массового производства резервных источников тока.

Исходя из перспектив применения РИТ и роста объемов их производства, возникает необходимость в совершенствовании технологии изготовления резервных источников, в частности катода. Решение данного вопроса может реализовываться путем подбора материала подложки (токоотвода), интенсификацией процесса электролиза при использовании ультразвука.

Целью работы является изучение влияния ультразвукового поля при проведении технологических операций электроосаждения диоксида свинца на никелевую основу на разрядное напряжение системы Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>.

В качестве материала подложки при электрохимическом формировании диоксидсвинцового электрода могут быть использованы сталь, титан и никель [4]. Основными требованиями к материалу подложки являются электропроводность, коррозионная стойкость и ряд механических требований.

С целью уменьшения саморазряда (возникновения короткозамкнутых гальваниче-

ских элементов) при разряде РИТ поверхность материала подложки предварительно подвергается обработке для придания ей коррозионной стойкости. Наиболее часто используемая стальная основа при предварительной обработке проходит обязательную стадию электрохимического или химического оксидирования. При использовании титановой основы возникает проблема увеличения сопротивления электрода за счет наращивания оксидной пленки на поверхности титана при электроосаждении четырехвалентного оксида свинца. Никелевая подложка, обладающая исходным оксидным слоем, не требует предварительного оксидирования и достаточно коррозионностойка в хлорной кислоте.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материала подложки применялась электролизная никелевая лента толщиной 100 мкм марки НП1, НП2 (ГОСТ 492-2006).

Предварительная подготовка поверхности никеля состояла из обезжиривания в моющем средстве МС-25 при наложении ультразвука, время обработки 10 мин при 25°С, травления в растворе HNO<sub>3</sub> концентрацией 25% с добавкой 30% перекиси водорода в течение 10–15 с при температуре 25°С. Использование добавки перекиси водорода способствует лучшему выравниванию поверхности электрода, обеспечивает лучшее сцепление осажденного диоксида свинца с основой.

Осаждение PbO<sub>2</sub> проводилось в два этапа: нанесение защитного слоя и активного слоя четырехвалентного оксида свинца.

Составы электролитов и режимы электроосаждения приведены в табл. 1.

Согласно литературным данным [5, 6] для интенсификации электрохимических процессов, изменения структуры формирующихся покрытий, физико-химических и механических свойств успешно применяется ультразвуковое воздействие низкой частоты.

Таблица 1 / Table 1

Составы электролитов и режимы электроосаждения защитного и активного слоев PbO<sub>2</sub> на никелевую основу  
Electrolyte compositions and electrodeposition modes of protective and active PbO<sub>2</sub> layers on a nickel substrate

№ режима	Состав электролита, г/л	Частота ультразвука, кГц	Плотность тока $i_a$ , А/дм <sup>2</sup>	Время электролиза $\tau$ , мин	Температура $t$ , °С
1	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 130	–	2–2.5	60	50
2		35		30	25
1	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 150 CH <sub>3</sub> COOH – 56 HNO <sub>3</sub> – 33	–	1–2	30	25
2		35	1–2	15	25

Предварительно поставленный эксперимент по исследованию влияния ультразвука на толщину диоксида свинца при электроосаждении PbO<sub>2</sub> показал возможность уменьшения времени процесса и снижения температуры электролита при формировании защитного слоя (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Толщина осадка четырехвалентного оксида свинца, полученного при использовании режимов электролиза 1 (без ультразвука) и 2 (с ультразвуком)

The thickness of lead dioxide sediment obtained using mode 1 (without ultrasound) and mode 2 (with ultrasound)

Режимы электролиза	Средняя толщина покрытия, мкм	Масса привеса, г
1 (без ультразвука)	66.1 ± 1.7	0.093 ± 0.002
2 (с ультразвуком)	73.6 ± 0.8	0.1036 ± 0.001

Толщина покрытия диоксида свинца по требованиям должна лежать в пределах 45–90 мкм.

Определение толщины покрытия  $\delta$  проводилось гравиметрически при использовании уравнения:

$$\delta = (m_2 - m_1) \cdot 10^4 / (S \cdot \rho), \quad (1)$$

где  $m_2$  – масса образца после нанесения покрытия, г;  $m_1$  – масса образца до нанесения покрытия, г;  $S$  – площадь покрытия, см<sup>2</sup>;  $\rho$  – плотность покрытия, г/см<sup>3</sup>.

Электроды взвешивались на аналитических весах марки ВЛ-64 (НПП «Госметр», Россия) с точностью до 0.001 г.

Электроосаждение диоксида свинца под воздействием ультразвукового поля проводилось при использовании установки УВ-12 (НПП «Александра-плюс», Россия).

Адгезия электроосажденного покрытия к основе определялась методом сгиба покрытия под 90°.

Разрядные характеристики системы Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> снимались в ограниченном объеме 40%-ной HClO<sub>4</sub> при плотности тока 60 мА/см<sup>2</sup> и температурах +20, –10, –20°С.

В качестве анода использовался электрохимически осажденный свинец.

Расчет коэффициента использования активной массы проводился по формуле:

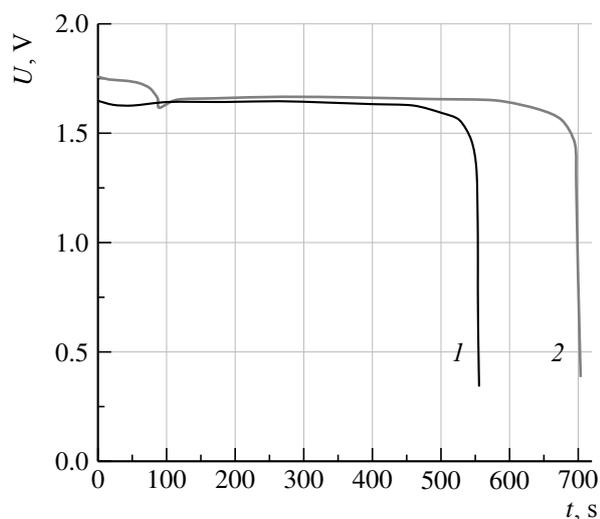
$$K_{\text{исп}} = \frac{C_{\text{ф}}}{C_{\text{т}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $C_{\text{ф}}$  – фактическая емкость;  $C_{\text{т}}$  – теоретическая емкость.

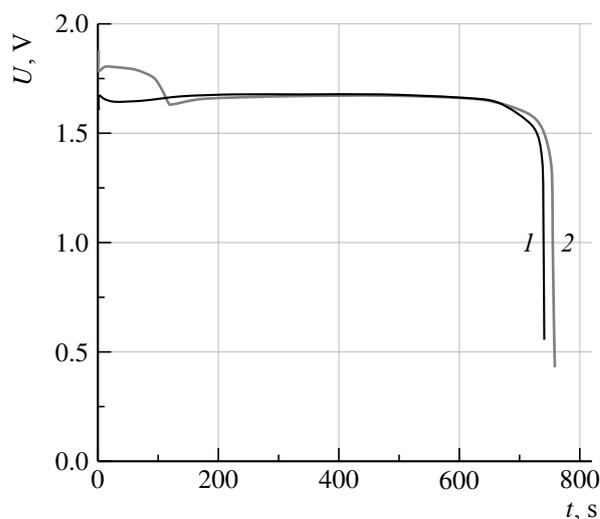
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты разряда РИТ Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> при температурах 20, –10, –20°С представлены на рисунке.

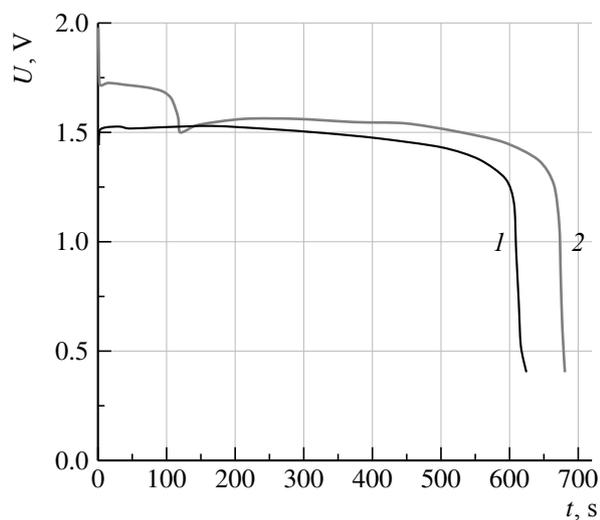
Как следует из полученных результатов, ЭДС электрохимической системы Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> и разрядное напряжение зависят от условий нанесения PbO<sub>2</sub>. Большие электрохимические характеристики и время



a/a



б/б



в/в

Разрядные  $U, t$  кривые макета РИТ Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> при  $i = 60 \text{ mA/cm}^2$  при различных температурах, °C: а – 20, б – –10, в – –20. Диоксид свинца электроосажден на никелевую подложку при следующих условиях: 1 – режим 1 (без ультразвука); 2 – режим 2 (с ультразвуком)

Discharge  $U, t$  curves of the BSC Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> prototype at  $i = 60 \text{ mA/cm}^2$  at different temperatures, °C: a – 20, b – –10, c – –20. Lead dioxide is electrodeposited on a nickel substrate under the following conditions: 1 – mode 1 (without ultrasound); 2 – mode 2 (with ultrasound)

разряда в сужаемом диапазоне температур наблюдаются для макетов РИТ, в которых использовался диоксид свинца, электроосажденный под воздействием ультразвукового поля на никелевую основу. Следует отметить, что на разрядных кривых макетов РИТ с PbO<sub>2</sub>, электроосажденным в режиме 2, наблюдаются две площадки: первая с более высоким значением напряжения (~1.75 В при 20°C; ~1.8 В при –10°C; ~1.7 В при –20°C) в течение ~90 с и вторая, равная или близкая по величине разрядному напряжению макета РИТ с PbO<sub>2</sub> электродом, полу-

ченным в режиме 1. Положительным является то, что снижение температуры незначительно влияет на разрядное напряжение первой площадки.

Результаты расчета разрядной емкости ( $C_{\phi}$ ) и коэффициента использования активной массы ( $K_{исп}$ ) макетов РИТ представлены в табл. 3.

Повышение разрядной емкости макета РИТ, коэффициента использования активной массы при использовании ультразвука в процессе электроосаждения PbO<sub>2</sub>, вероятно, связаны с изменением фазового состоя-

Таблица 3 / Table 3

Характеристики макетов РИТ Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> при разряде  $i = 60 \text{ mA/cm}^2$  в изучаемом диапазоне температур  
The characteristics of BSC/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> RHS prototypes at a discharge  $i = 60 \text{ mA/cm}^2$  in the examined temperature range

Характеристика	Температура разряда макета РИТ, °С					
	20		-10		-20	
	Режимы осаждения					
	1	2	1	2	1	2
$q$ , А·с/см <sup>2</sup>	103.5	108	103.5	108	103.5	108
$C_p$ , А·с/см <sup>2</sup>	49.4	62.6	66.1	67.3	54.4	59.9
$K_{\text{исп}}$ , %	44.7	58.0	63.8	62.3	52.6	55.5
Время разряда*, с	549	696	734	748	605	666

Примечание. \*Время разряда до  $U = 0.4 \text{ В}$ .  
Note. \*Discharge time up to  $U = 0.4 \text{ V}$ .

ния диоксида свинца. Согласно литературным данным под воздействием УЗ формируется преимущественно  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, обеспечивающий удельную разрядную емкость в 1.5–3 раза выше емкости  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было изучено влияние ультразвукового поля при проведении технологических опе-

раций электроосаждения диоксида свинца на никелевую основу на разрядное напряжение системы Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>. Показано, что для макетов резервных источников тока, в которых использовался диоксид свинца, электроосажденный под воздействием ультразвукового поля на никелевую основу, наблюдается повышение электрохимических характеристик и времени разряда в диапазоне температур от +20 до –20°С.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нижниковский Е. А. Современные электрохимические источники тока. М. : Радиотехника, 2015. 296 с.
2. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Mason T. J., Walton D. J. Voltammetry in the presence of ultrasound : Mass transport effects // J. Appl. Electrochem. 1996. Vol. 26. P. 775.
3. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Sanders G. H. W., Booth J. Voltammetry in the presence of ultrasound. Sonovoltammetry and surface effect // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 12410.
4. Шпекина В. И. Разработка технологии электроосаждения диоксида свинца на различные подложки в ультразвуковом поле : дис. ... канд. техн. наук. Саратов, 2016. 136 с.
5. Гинберг А. М., Федотова Н. Я. Ультразвук в гальванотехнике. М. : Metallurgy, 1969. 208 с.
6. Фоменко Л. А., Ловцова Л. Г., Серянов Ю. В. Кинетика локального электрохимического осаждения меди в узких каналах формообразующих углублений под влиянием ультразвуковой кавитации. Теоретические исследования // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2011. № 4, вып. 1. С. 86–91.

### REFERENCES

1. Nizhnikovskij E. A. *Sovremennye jelektrohimicheskie istochniki toka* [Modern Electrochemical Power Sources]. Moscow, Radiotekhnika Publ., 2015. 294 p. (in Russian).
2. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Mason T. J., Walton D. J. Voltammetry in the presence of ultrasound : Mass transport effects. *J. Appl. Electrochem.*, 1996, vol. 26, pp. 775.
3. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Sanders G. H. W., Booth J. Voltammetry in the presence of ultrasound. Sonovoltammetry and surface effect. *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, pp. 12410.

4. Shpekina V. I. *Razrabotka tekhnologii elektroosazhdeniya dioksida svintsy na razlichnyye podlozhki v ul'trazvukovom pole. Dis. kand. tekhn. nauk* [Development of technology for electrodeposition of lead dioxide on various substrates in an ultrasonic field. Diss. Cand. Sci. (Tech.)]. Saratov, 2016. 136 p. (in Russian).

5. Ginberg A. M., Fedotov N. Y. *Ultrasound*

*in Electroplating*. Moscow, Metallurgy Publ., 1969. 208 p. (in Russian).

6. Fomenko L. A., Lovtsova L. G., Seryanov Yu. V. Kinetics of local electrochemical deposition of copper in narrow channels of shaping depressions under the influence of ultrasonic cavitation. Theoretical research. *Bulletin of the Saratov State Technical University*, 2011, no. 4, iss. 1, pp. 86–91 (in Russian).

---

Поступила в редакцию 24.02.2021 / После рецензирования 14.04.2021 / Принята 26.05.2021  
Received 24.02.2021 / Revised 14.04.2021 / Accepted: 26.05.2021