

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ПРОТОНОВ В PbO_2 , ПРИГОТОВЛЕННОМ ИЗ ОКСИДОВ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

© 2019 г. Л. Рахмани^a, Р. Фитас^a, А. Мессам^{b, **}, А. И. Айеш^{c, *}

^aУниверситет им. Ферхата Аббаса, Сетиф, 19000 Алжир

^bУниверситет им. аббатисы Лагрур, Кэнчела, 40000 Алжир

^cКатарский Университет, Доха, Катар

*e-mail: ayesh@qu.edu.qa

**e-mail: Messamel1@gmail.com

Поступила в редакцию 29.03.2018 г.

После доработки 28.07.2018 г.

Принята к публикации 27.08.2018 г.

Оксиды свинца с промежуточной валентностью ($\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ и Pb_3O_4) синтезированы из диоксида свинца, извлеченного из использованных аккумуляторов, путем его нагревания при различных температурах. Каждый из приготовленных промежуточных оксидов был обработан серной кислотой (1.28 г см^{-3}). Результаты рентгенодифракционного анализа показали, что только образец, приготовленный из $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, имеет дифрактограмму, подобную дифрактограмме исходного PbO_2 и содержит фазы α - PbO_2 и β - PbO_2 . Измерения коэффициента диффузии протона H^+ в различных образцах показали, что этот образец демонстрирует лучшее электрохимическое поведение, чем исходный PbO_2 . Кинетика процесса отражает механизм внедрения протонов в PbO_2 , другими словами, образец, приготовленный из $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, содержит большее количество структурной воды в форме гидроксидов OH^- . Эта вода дает вклад в механизм восстановления PbO_2 . К тому же величина коэффициента диффузии протона в образце, приготовленном из $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, значительно больше, чем в исходном PbO_2 , что подтверждает высказанную гипотезу. Приготовленные образцы охарактеризованы методами рентгенодифракционного анализа, термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализа и восстановительной циклической вольтамперометрии. Настоящая работа – вклад в охрану окружающей среды, она предлагает способ утилизации отработанного диоксида свинца и уменьшения его вредного воздействия.

Ключевые слова: свинцово-кислотный аккумулятор, серная кислота, α - PbO_2 , β - PbO_2 , оксиды свинца с промежуточной валентностью, диоксид свинца, термический анализ, структурная вода

DOI: 10.1134/S0424857019070107

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид свинца (PbO_2) – ключевой элемент положительных пластин свинцово-кислотных аккумуляторов. Текстура и структура диоксида свинца оказывает большое влияние на электрохимические и электрические свойства аккумулятора. В положительных пластинах свинцово-кислотных аккумуляторов присутствуют две фазы PbO_2 : α - PbO_2 , кристаллизующийся в орторомбической структуре, и β - PbO_2 , кристаллизующийся в тетрагональной структуре. К тому же, эти α - и β -фазы PbO_2 не соответствуют стехиометрической формуле PbO_2 [1, 2]. Поэтому присутствие любой из этих разновидностей диоксида в раз-

личных пропорциях влияет на электрохимическое поведение положительной пластины. Надлежащее функционирование свинцового аккумулятора связано с отношением содержаний α - PbO_2 и β - PbO_2 , присутствующих в пластине.

Многочисленные авторы исследовали кристаллическую структуру α - PbO_2 и β - PbO_2 методами рентгенофазового анализа [3–5] и дифракции нейтронов [6, 7]. В ряде работ [8–10] было обнаружено присутствие в решетке PbO_2 протонсодерживающих частиц, но их структурное положение так и не было выявлено. В наших предшествующих работах [1, 2, 11–13] мы показали, что электрохимическая активность оксида PbO_2 , состав-

ляющего активную массу положительной пластины, зависит от наличия структурной воды на поверхности. Поэтому срок хранения свинцово-кислотных аккумуляторов зависит от природы и количества этих водородсодержащих частиц. Активная масса – это система гель–кристалл (водородсодержащие частицы), в которой электрический ток переносят как электроны, так и (в гидратированных областях зоны геля) протоны [14–17]. Используя рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, Павлов [14, 18] показал, что больше 30% поверхности PbO_2 находится в гидратированном состоянии.

Диоксид свинца может быть получен в лаборатории либо химическим, либо электрохимическим способом. Известно, что PbO_2 , полученный химическим способом, неактивен, в то время как PbO_2 , полученный электрохимическим способом, напротив, очень активен [11, 19–22]. Электрохимическая активность PbO_2 напрямую связана с существованием протонированных частиц в зоне геля. Это обстоятельство заставило многих авторов предложить различные формальные объяснения. Например, в работах [19, 23] была предложена модель, предполагающая существование оксида состава $\text{PbO}_{2-\delta}m\text{H}_2\text{O}$, где δ обозначает недостаток кислорода, а m – количество воды. В работах [24, 25] предложена другая модель замещения в PbO_2 , предполагающая, что вся вода находится в форме ионов OH^- , связанных с лакунами ионов Pb^{4+} или Pb^{2+} . На основе этой модели для PbO_2 была предложена следующая химическая формула: $\text{Pb}_{1-y}^{4+}\text{Pb}_y^{2+}\text{O}_{2-2y}\text{OH}_{2y}^-$. Здесь y означает долю ионов Pb^{2+} , замещенных ионами OH^- .

Источник электрохимической активности связывают главным образом с существованием водородсодержащих частиц. Несколько авторов [26, 27], используя методы ядерного магнитного резонанса и неупругого [28, 29] и квазиупругого рассеяния нейтронов [30, 31], показали наличие, по крайней мере, двух конфигураций протонов в электрохимически активном PbO_2 и только одну конфигурацию в химически приготовленном неактивном PbO_2 . Эти водородсодержащие соединения в PbO_2 были идентифицированы, как H_2O и группы OH^- .

В настоящей работе мы ставили своей целью сравнить значения коэффициентов диффузии протонов (D_{H^+}) в PbO_2 , регенерированном из оксидов свинца с промежуточной валентностью PbO_x ($1.33 < x < 2$) после обработки серной кислотой. Эти новые оксиды вступают в спонтанные реакции, приводящие к образованию новых фаз PbO_2 , и таким образом демонстрируют неустойчивость оксидов в серной кислоте. Эти новые ак-

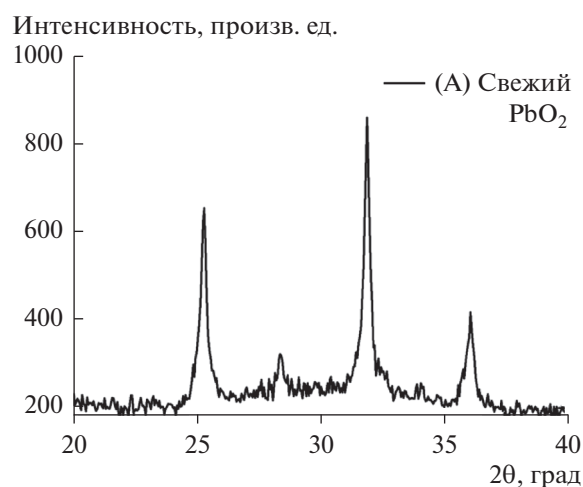


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы свежего PbO_2 , извлеченного из использованного аккумулятора (образец А).

тивные массы положительных пластин охарактеризованы методами рентгенофазового и термogravиметрического анализа. Дополнительно мы использовали метод вольтамперометрии для определения коэффициента диффузии H^+ в PbO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Свежий оксид PbO_2 был взят из промышленных положительных пластин отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов. Затем PbO_2 промывали водой и сушили при 105°C в течение 24 ч. Полученный порошок PbO_2 при необходимости промывали горячим насыщенным раствором ацетата аммония для удаления оставшихся сульфатов свинца и сушили на воздухе в течение ночи. Такой образец мы обозначили как образец А. Этот материал размалывали и просеивали сквозь сито с отверстиями диаметром 50 мкм. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы образца. Анализ этих дифрактограмм проводили по методу Дебая–Шеррера [32]. Заметим, что экспериментальные дифракционные пики для этого образца в точности совпадают с пиками для $\alpha\text{-PbO}_2$ и $\beta\text{-PbO}_2$ согласно американской системе тестирования металлов (ASTM), соответственно, cards No 11-549 и 25-447, что подтверждает чистоту приготовленного образца.

Образец подвергли термogravиметрическому анализу, а затем дифференциальному термogravиметрическому анализу с помощью анализаторов для термобалансных испытаний (SETARAM, модели RT 3000 и PRT 540). Анализ проводили

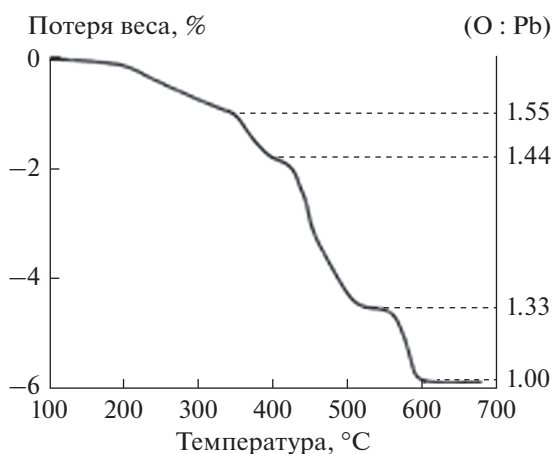


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая свежего PbO₂ (образец А).

при температурах от комнатной до 700 °C при скорости нагрева 10 °C/мин.

На термогравиметрической кривой (рис. 2) можно выявить три отчетливых температурных зоны. Первая зона между 20 и 230 °C соответствует уменьшению веса за счет удаления воды. Вторая зона между 230 и 450 °C с резким уменьшением веса соответствует потере кислорода, сопровождающейся появлением следующих один за другим оксидов с промежуточной валентностью свинца. Этим объясняется уменьшение отношения кислород : свинец в зависимости от температуры нагрева. Значения отношения O : Pb показаны на правой оси у на рисунке. Третья зона относится к разложению оксидов с образованием Pb₃O₄ приблизительно при 480 °C. Между первым и вторым переходами происходит образование оксидов с промежуточной валентностью PbO_x (1.33 ≤ x < 2).

На кривой дифференциального термогравиметрического анализа (рис. 3) имеется несколько эндо- и экзотермических пиков: (1) широкий эндотермический пик и уплощение, связанные с поверхностной водой, (2) экзотермический пик от структурной воды (ему предшествует небольшое плечо); и (3) три пика от эндотермического перехода в области температур между 300 и 550 °C, отвечающие образованию Pb₁₂O₁₉, Pb₁₂O₁₇ и Pb₃O₄. Температуры этих переходов находятся в хорошем согласии с результатами термогравиметрического анализа (рис. 2).

Свежий PbO₂ (образец А) был взят из промышленных положительный пластин отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов. Оксиды с промежуточной валентностью были приготовлены нагреванием образцов свежего PbO₂ в течение до 8 ч при 330, 430 и 516 °C (эти температуры взяты из кривой дифференциального термогравимет-

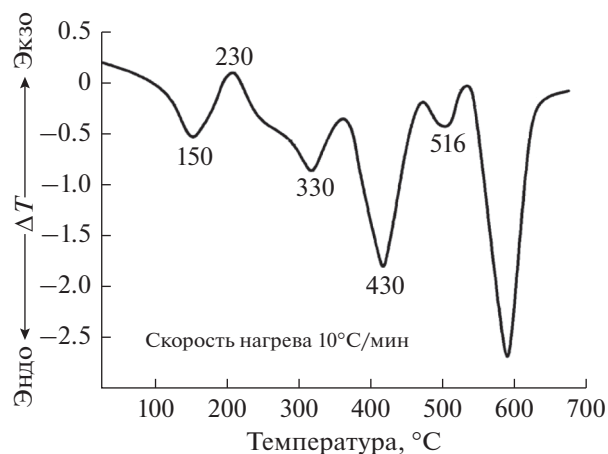
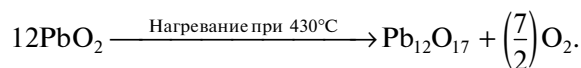
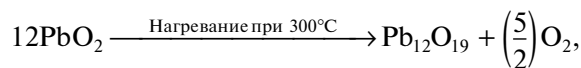


Рис. 3. Кривая дифференциального термогравиметрического анализа свежего PbO₂ (образец А). Показаны переходные температуры для оксидов с промежуточной валентностью свинца.

рического анализа (рис. 3)) для получения оксидов, соответственно, Pb₁₂O₁₉, Pb₁₂O₁₇ и Pb₃O₄, согласно следующим уравнениям реакций:



Фазовый состав различных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (рис. 4а). Этот рисунок также показывает, что нагревание образца при температуре до 230 °C вызывает потерю воды при сохранении первоначальной структуры и уменьшает интенсивность линий. В табл. 1 суммированы составы различных образцов. Таблица показывает, что для полного превращения в оксиды Pb₁₂O₁₉, Pb₁₂O₁₇ и Pb₃O₄ необходимо нагревание продолжительностью до 8 ч.

Оксиды с промежуточной валентностью смешивали в течение 1 ч. Порошки PbO₂, полученные реакцией оксидов с промежуточной валентностью с серной кислотой (1.28 г см⁻³), промывали кипящим насыщенным раствором ацетата аммония, чтобы удалить следы PbSO₄, фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили в течение ночи при 105 °C. Эти образцы обозначим следующим образом: (А) свежий PbO₂; (В), (С) и (D) — образцы, полученные после реакции с серной кислотой, т.е., соответственно, Pb₁₂O₁₉, Pb₁₂O₁₇ и Pb₃O₄. Ниже приведены уравнения реакций оксидов с серной кислотой; образцы, полученные в результате их протекания, были идентифицированы методом рентгенофазового анализа (рис. 4б).

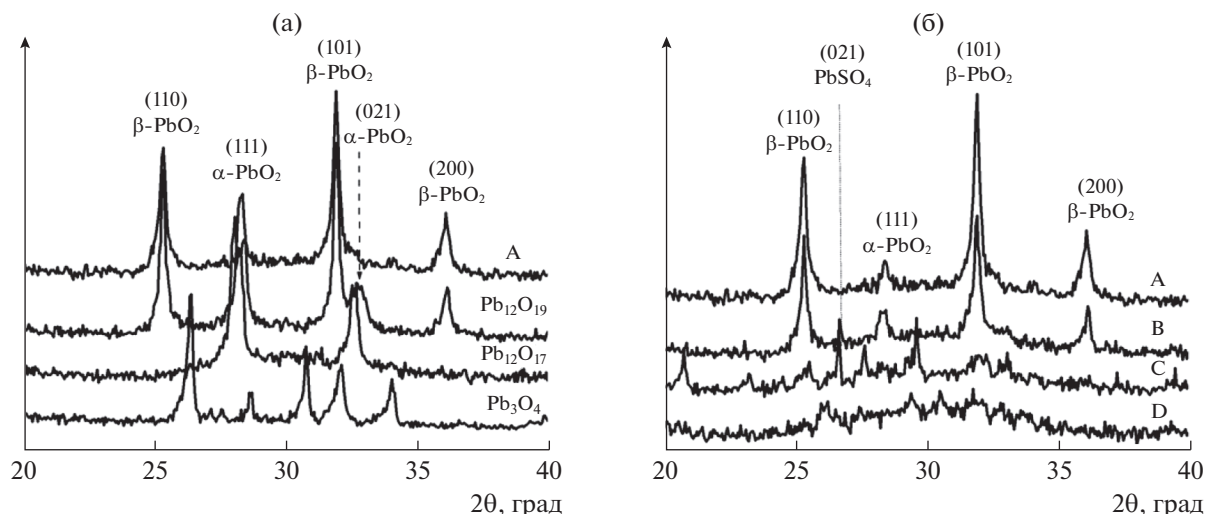
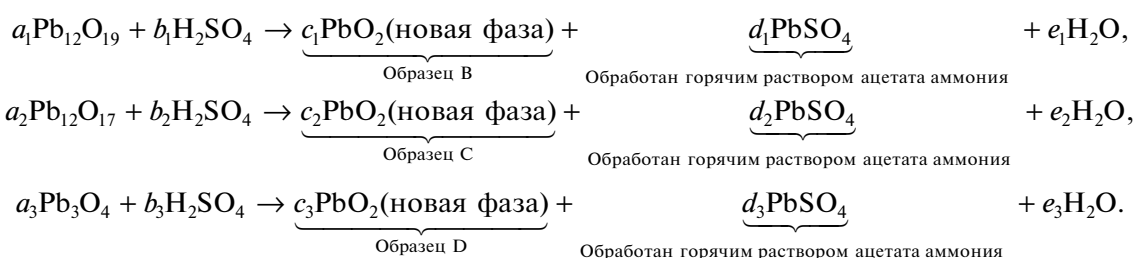


Рис. 4. (а) Рентгеновские дифрактограммы свежего PbO₂ (образец А) и оксидов промежуточной валентности (Pb₁₂O₁₉, Pb₁₂O₁₇ и Pb₃O₄); (б) рентгеновские дифрактограммы свежего PbO₂ (образец А) и образцов, синтезированных из оксидов промежуточной валентности после реакции с серной кислотой (образцы В, С и D).



Электрохимические исследования

Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служил PbO₂, а противоэлектродом – большой лист платиновой фольги. Потенциалы измеряли по отношению к Hg/Hg₂SO₄-электроду сравнения. Электролитом служил раствор серной кислоты (1.28 г см⁻³). Для определения значения коэффициента диффузии протонов в образцах

PbO₂, образованных из оксидов с промежуточной валентностью, мы использовали метод восстановительной вольтамперометрии при различной скорости развертки потенциала. Потенциодинамические циклические вольтамперограммы получали сканированием потенциала между 500 и 1400 мВ по отношению к Hg/Hg₂SO₄-электроду при скорости развертки потенциала 5, 25, 50 и 100 мВ/с.

Таблица 1. Составы различных образцов оксидов свинца, приготовленных нагреванием при различных температурах с различной продолжительностью

T, °C	Продолжительность нагрева		
	4 ч	6 ч	8 ч
330	55.14% Pb ₁₂ O ₁₉ ; 44.86% α-PbO ₂	74.2% Pb ₁₂ O ₁₉ ; 25.8% α-PbO ₂	99.11% Pb ₁₂ O ₁₉ ; 0.89% α-PbO ₂
430	64.66% Pb ₁₂ O ₁₇ ; 35.34% Pb ₃ O ₄	80% Pb ₁₂ O ₁₇ ; 20% Pb ₃ O ₄	100% Pb ₁₂ O ₁₇
516	71.88% Pb ₃ O ₄ ; 28.12% PbO	94.92% Pb ₃ O ₄ ; 5.08% PbO	100% Pb ₃ O ₄

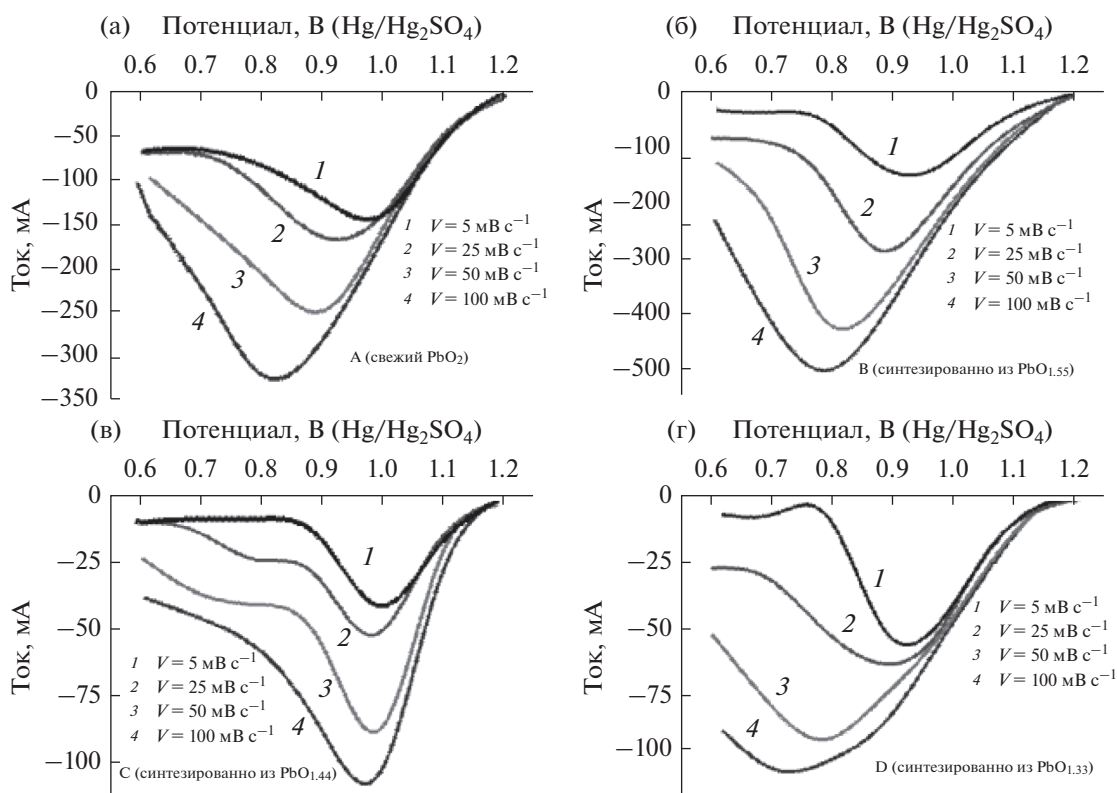
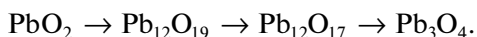


Рис. 5. Вольтамперограммы, снятые при различных скоростях развертки потенциала, (а) образца А (свежий PbO_2), (б) образца В, синтезированного из оксида $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, (в) образца С, синтезированного из оксида $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$, и (г) образца Д, синтезированного из оксида Pb_3O_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4а показаны рентгеновские дифрактограммы свежего PbO_2 (образец А) и оксидов с промежуточной валентностью, полученных нагреванием ($\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ и Pb_3O_4). Свежий оксид представляет собой фазу β - PbO_2 с небольшой примесью α -фазы. Еще отметим, что, с одной стороны, $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ сохраняет почти ту же структуру, что и свежий PbO_2 , и дает дифрактограмму близкую к β - PbO_2 с увеличенным содержанием α - PbO_2 . С другой стороны, оксиды с промежуточной валентностью, а именно $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ и Pb_3O_4 , демонстрируют дифрактограммы, совершенно не похожие на дифрактограмму свежего PbO_2 . Это означает, что температура прогрева играет важную роль в процессе приготовления оксидов с промежуточной валентностью. В свете вышесказанного мы предлагаем следующий механизм термического разложения массы PbO_2 :



На рис. 4б показаны рентгеновские дифрактограммы порошков PbO_2 , синтезированных по реакции оксидов промежуточной валентности с серной кислотой, в сравнении с дифрактограммой свежего диоксида свинца. Отсюда можно заключить, что образец В (PbO_2 , приготовленный

из $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$) имеет дифрактограмму, подобную дифрактограмме образца А (свежий PbO_2). Этот рисунок показывает, что образец В демонстрирует те же особенности дифрактограммы, что и образец А, с пиками как α -, так и β -фаз PbO_2 . Дополнительно, наблюдается новый пик при $2\theta = 26.8^\circ$, который, вероятно, связан с присутствием кристаллов PbSO_4 . Средний размер кристаллов в образцах А и В был определен с помощью уравнения Шеррера по полной ширине на половине высоты (ПШПВ) дифракционной линии [110]. У образца В средний размер кристаллов равняется 14.85 нм, а у образца А – 22.30 нм. Соответственно, образец В имеет более аморфный характер, чем свежий PbO_2 . Дифрактограммы других образцов (С и Д) отличаются от дифрактограммы референтного образца. Это можно объяснить тем, что эти оксиды были приготовлены, соответственно, из $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ и Pb_3O_4 , синтезированных из свежего оксида PbO_2 при высокой температуре. Эти образцы уже потеряли некоторое количество своего кислорода в дополнение к структурной воде, и эту потерю трудно восполнить из водного раствора при обработке с помощью H_2SO_4 .

На рис. 5 даны вольтамперограммы для различных образцов, снятые при скорости развертки потенциала от 5 до 100 мВ/с. Из рисунка видно,

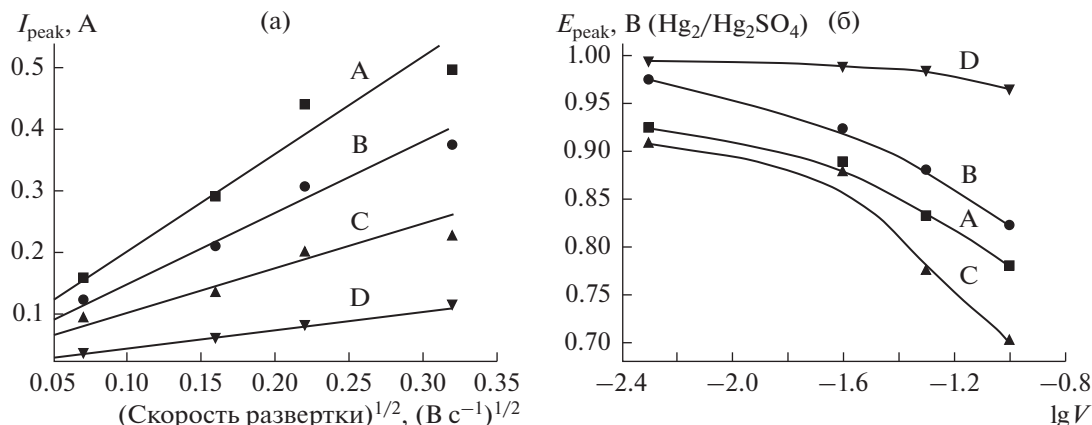


Рис. 6. (а) Зависимость I_{peak} от $V^{1/2}$ для образцов А, В, С и D. (б) Зависимость E_{peak} от $lg V$ для образцов А, В, С и D.

что (1) плотность тока в катодном пике увеличивается с ростом скорости развертки потенциала, и (2) потенциал катодного пика тока сдвигается к катодным (менее положительным) значениям потенциала.

Механизмы переноса электрона

Анализ различных пиков тока на вольтамперограммах, снятых при разной скорости развертки потенциала, может дать информацию о природе замедленной стадии электрохимического процесса. Это, во-первых, изменение плотности тока в пике (I_{peak}) в зависимости от корня квадратного из скорости развертки потенциала ($I_{peak} = f(V^{1/2})$); во-вторых, изменение потенциала пика (E_{peak}) с логарифмом скорости развертки потенциала ($E_{peak} = f(lg V)$).

На рис. 6а показано изменение I_{peak} в зависимости от $V^{1/2}$ для различных образцов. Видно, что I_{peak} растет с $V^{1/2}$ по линейному закону. Изменение E_{peak} в зависимости от $lg V$ для различных образцов дано на рис. 6б. Мы видим, что кривые вогнуты книзу. Это согласуется с заключением о достаточно быстром или квазиобратимом электрохимическом процессе, для которого зависимость $I_{peak} = f(V^{1/2})$ линейна; здесь пиковый ток имеет диффузионную природу [33].

Определение коэффициента диффузии

Для процесса, контролируемого диффузией, общее выражение для пикового тока в квазиобратимой системе таково [33]:

$$I_{peak} = \left[(2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_{H^+}^{1/2} c_{H^+} K(\Lambda, \alpha) \right] V^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь I_{peak} зависит от $V^{1/2}$ по линейному закону с углом наклона $(2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_{H^+}^{1/2} c_{H^+} K(\Lambda, \alpha)$; n –

число переносимых электронов, A – площадь поверхности электрода (cm^2), c_{H^+} – концентрация иона H^+ (М). Константа $K(\Lambda, \alpha)$ зависит главным образом от размерного параметра Λ и коэффициента переноса катодного процесса α . Эта константа введена в работе [33], ее величина меняется в пределах от 0.6 до 1.0. В табл. 2 дана сводка уравнений зависимости I_{peak} от $V^{1/2}$ и значения соответствующих наклонов.

На рис. 7 даны зависимости коэффициента диффузии иона H^+ от величины константы $K(\Lambda, \alpha)$ для образцов А, В, С и D. Этот рисунок показывает, что, во-первых, значение коэффициента диффузии иона H^+ уменьшается, когда величина $K(\Lambda, \alpha)$ растет, в частности, для образцов А и В; во-вторых, для образца С коэффициент диффузии иона H^+ почти не зависит от величины

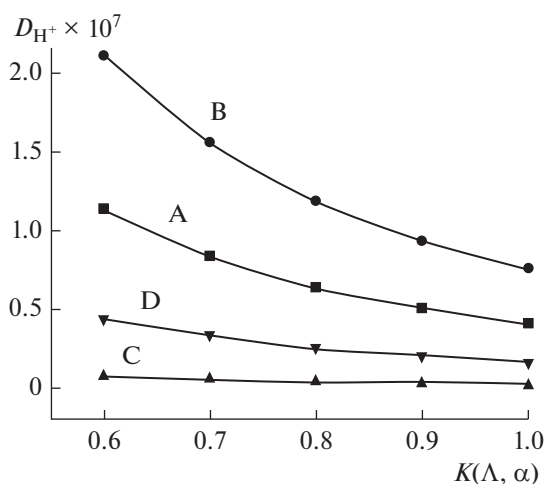


Рис. 7. Изменение коэффициента диффузии D_{H^+} в зависимости от константы $K(\Lambda, \alpha)$ для образцов А, В, С и D.

Таблица 2. Уравнения зависимости I_{peak} от $V^{1/2}$ для различных образцов (полученных в результате реакции оксидов промежуточной валентности с серной кислотой)

Образец	Уравнение	Наклон, $A/(B \text{ c}^{-1})^{1/2}$
A	$I_{\text{peak}} = 1.1547V^{1/2} + 0.0905$	1.15
B	$I_{\text{peak}} = 1.573V^{1/2} + 0.1211$	1.57
C	$I_{\text{peak}} = 0.280V^{1/2} + 0.0316$	0.28
D	$I_{\text{peak}} = 0.718V^{1/2} + 0.0635$	0.72

$K(\Lambda, \alpha)$; и, в-третьих, при малых значениях $K(\Lambda, \alpha)$ для образцов А, В и С наблюдается большая разница величин D_{H^+} . С ростом $K(\Lambda, \alpha)$ эта разница постепенно уменьшается. В табл. 3 приведены значения коэффициента диффузии иона H^+ как функция константы $K(\Lambda, \alpha)$. Здесь следует отметить, что оценочные значения D_{H^+} из табл. 3 близки к найденным в работе [34] (где была сделана оценка коэффициента диффузии H^+ в PbO_2 электрохимическим методом для различных значений рН и концентраций Pb^{2+} ; эта величина менялась в пределах от 0.4×10^{-7} до $4.9 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ c}^{-1}$). Следует отметить, что в работе [35] приводились значения D_{H^+} для α - и β - PbO_2 , равные, соответственно, 9.6×10^{-10} и $2.2 \times 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ c}^{-1}$; в работе [36] приведены значения, соответственно, 5×10^{-13} и $10^{-14} \text{ см}^2 \text{ c}^{-1}$. Таблица показывает, что у образца В самое высокое значение D_{H^+} по сравнению с другими образцами независимо от величины $K(\Lambda, \alpha)$. Например, при $K(\Lambda, \alpha) = 0.6$ значение D_{H^+}

Таблица 3. Значения коэффициента диффузии D_{H^+} в зависимости от величины константы $K(\Lambda, \alpha)$

$K(\Lambda, \alpha)$	$D_{\text{H}^+} \times 10^{+7}, \text{ см}^2 \text{ c}^{-1}$			
	A	B	C	D
0.6	1.14	2.12	0.07	0.44
0.7	0.84	1.56	0.05	0.33
0.8	0.64	1.19	0.04	0.25
0.9	0.51	0.94	0.03	0.2
1.0	0.41	0.76	0.02	0.16

для образца В выше, чем для образца А, на $0.98 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ c}^{-1}$, что составляет рост на $\sim 86\%$. Это можно объяснить присутствием воды, физически адсорбированной на группах ОН. Согласно работам [1, 2, 12, 13], отсутствие физически адсорбированной воды оказывает большое влияние на кинетику переноса заряда. Очевидно, такая вода совершенно отсутствует в кристаллической структуре образца С, чем и объясняется очень низкое значение коэффициента диффузии H^+ в его структуре и его почти полная независимость от $K(\Lambda, \alpha)$.

Общая потеря электрохимической активности PbO_2 связана главным образом с отсутствием групп OH^- , как это следует из кривой термогравиметрического анализа (рис. 2). С целью лучше осветить такое поведение PbO_2 , связанное с водой, мы исследовали влияние скорости развертки потенциала на емкость, определяемую из вольтамперограмм (рис. 5). Эту емкость вычисляли интегрированием площади под вольтамперограммой для каждой использованной скорости развертки потенциала (5, 25, 50 и 100 мВ/с). Влияние скорости развертки потенциала на емкость образцов А, В, С и D показано на рис. 8. Рисунок ясно показывает разницу в значениях емкостей образцов А, В и D. Для образца С емкость почти не зависит от скорости развертки потенциала, в особенности при ее больших значениях (при небольших скоростях развертки потенциала это различие для образца С несколько больше). Поэтому можно заключить, что отсутствие гидроксильных групп OH^- оказывает большое влияние на емкость образца С. К тому же описанные выше результаты указывают на то, что емкостное поведение частиц PbO_2 , синтезированных на основе оксида $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, превосходит поведение PbO_2 , извлеченного из активной массы положительных пластин использованных аккумуляторов. Другими словами, кинетика восстановления в случае частиц PbO_2 в оксидах Pb_3O_4 и $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ самая медленная.

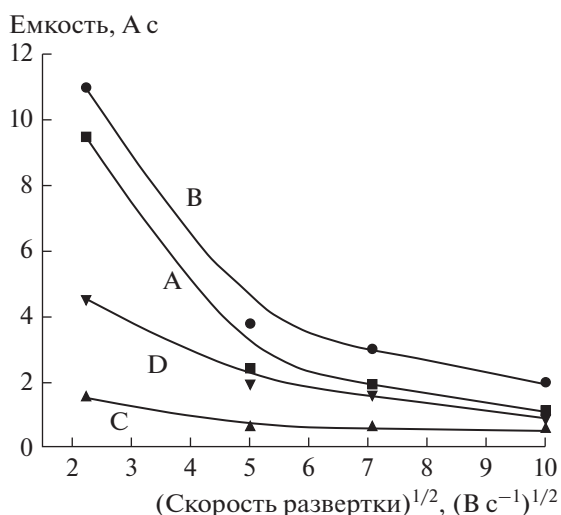


Рис. 8. Влияние скорости развертки потенциала на емкость образцов А, В, С и D.

Поскольку эта кинетика представляет механизм внедрения протонов в PbO_2 , это означает, что образец $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ содержит наибольшее количество структурной воды в форме гидроксильных групп OH^- . Это количество дает большой вклад в механизм восстановления в случае PbO_2 , полученного из $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, по сравнению с PbO_2 из активной массы, полученной из Pb_3O_4 и $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$. И значения емкости наибольшие при низких скоростях развертки потенциала. Такое поведение можно объяснить тем, что низкие значения скорости развертки потенциала лучше подходят для процесса в твердой фазе, на что указывают сравнительно низкие значения коэффициента диффузии, представленные на рис. 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование рентгеновских дифракционных спектров различных оксидов свинца показало, что оксиды с промежуточной валентностью $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ и Pb_3O_4 неустойчивы. Для превращения этих оксидов с промежуточной валентностью в более устойчивые формы была использована реакция с H_2SO_4 . В частности, $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ был преобразован в PbO_2 после удаления сульфатов. Оценка коэффициента диффузии протона H^+ (D_{H^+}) для PbO_2 методом вольтамперометрии показала, что величина D_{H^+} для PbO_2 , синтезированного из оксида $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, гораздо больше, чем для PbO_2 , извлеченного из пластин отработанного аккумулятора.

Большое значение D_{H^+} в структуре PbO_2 делает возможным восстановление Pb^{4+} до Pb^{2+} . Поскольку механизм внедрения протона в PbO_2 предполагает восстановительную кинетику, это указывает на то, что образец PbO_2 , синтезированный из оксида $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, содержит большое количество структурной воды в форме гидроксила OH^- . Эта вода служит переносчиком протонов из электролита и в ходе процесса восстановления внедряется в глубину материала. Это создает дефицит Pb^{4+} в структуре PbO_2 , который заполняется протонированными частицами, присутствующими в форме гидроксильных групп. Этим объясняется большое содержание OH^- в образце PbO_2 , синтезированном из оксида $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, по сравнению с исходным PbO_2 .

Гидратация оксида со стехиометрией $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ дает диоксид свинца, содержащий структурную воду. Количество этой воды дает большой вклад в механизм восстановления PbO_2 , полученного из $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, по сравнению с другими формами оксидов свинца. Это подтверждается величинами емкости, полученными интегрированием площади

под вольтамперограммами, снятыми при различной скорости развертки потенциала, которые указывают на превосходство емкостного поведения частиц PbO_2 , синтезированных на основе оксида $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, над другими формами PbO_2 . Таким образом, мы утверждаем, что на диффузию влияет количество воды, присутствующей в PbO_2 , так что утилизация диоксида свинца с помощью оксидов с промежуточной валентностью вполне возможна. Диоксид свинца, извлеченный из использованных аккумуляторов, может быть утилизирован, что снижает риск воздействия его утилизации на грунтовые воды.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fitas, R., Zerroual, L., Chelali, N., and Djellouli, B., Role of hydration water in the reduction process of PbO_2 in lead/acid cells, *J. Power Sources*, 1997, vol. 64, p. 57.
2. Lin Wei, Xuhui Mao, An Lin, and Fuxing Gan, PbO_2 - SnO_2 composite anode with interconnected structure for the electrochemical incineration of phenol, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 1394.
3. Brosset, A., *Arkiv Kemi. Mineral, Band, Geol.*, 1945, vol. A20, p. 11.
4. Pascal, P., *Nouveau Traité Chimie Minérale*, vol. VIII, Paris: Masson, 1960, p. 618.
5. Wyckoff, R.W.G., *The Structure of Crystals*, vol. 1, New York: Interscience, 1963.
6. Antonio, P.D. and Santoro, A., Powder neutron diffraction study of chemically prepared β -lead dioxide, *Acta Crystallogr.*, 1980, vol. B36, p. 2394.
7. Santoro, A., Antonio, P.D., and Caulder, S.M., A Neutron Powder Diffraction Study of α - and β - PbO_2 in the Positive Electrode Material of Lead – Acid Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1983, vol. 13, p. 1451.
8. Gavarrì, J.R., Garnier, P., and Boher, P., Proton motions in battery lead dioxides, *J. Solid State Chem.*, 1988, vol. 75, p. 251.
9. Hill, R.J., The crystal structures of lead dioxides from the positive plate of the lead/acid battery, *Mater. Res. Bull.*, 1982, vol. 17, p. 769.
10. Moseley, P.T., Hutchison, J.L., and Bourke, M.A.M., The Defect Structure of Lead Dioxide, *J. Electrochem. Soc.*, 1982, vol. 129, p. 876.
11. Fitas, R., Zerroual, L., Chelali, N., and Djellouli, B., Thermal degradation of α - and β - PbO_2 and its relationship to capacity loss, *J. Power Sources*, 2000, vol. 85, p. 56.
12. Fitas, R., Zerroual, L., Chelali, N., and Djellouli, B., Heat treatment of α - and β -battery lead dioxide and its relationship to capacity loss, *J. Power Sources*, 1996, vol. 58, p. 225.

13. Fitas, R., Zerroual, L., Chelali, N., and Djellouli, B., Mechanism of the reduction of α - and β - PbO_2 electrodes using an all-solid-state system, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 127, p. 49.
14. Pavlov, D., The Lead-Acid Battery Lead Dioxide Active Mass: A Gel-Crystal System with Proton and Electron Conductivity, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139(11), p. 3075.
15. Chahmana, N., Matrakova, M., Zerroual, L., and Pavlov, D., Influence of some metal ions on the structure and properties of doped β - PbO_2 , *J. Power Sources*, 2009, vol. 191, p. 51.
16. Chahmana, N., Zerroual, L., and Matrakova, M., Physicochemical and electrochemical study of lead acid battery positive active mass (PAM) modified by the addition of bismuth, *Bulg. Chem. Commun.*, 2016, vol. 48, no. 2, p. 285.
17. Foudia, M., Matracova, M., and Zerroual, L., Effect of a mineral additive on the electrical performances of the positive plate of lead acid battery, *J. Power Sources*, 2015, vol. 279, p. 146.
18. Pavlov, D., Hydration and Amorphization of Active Mass PbO_2 Particles and Their Influence on the Electrical Properties of the Lead-Acid Battery Positive Plate, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136(11), p. 3189.
19. Pohl, J.P. and Shendler, W., The electronic conductivity of compact lead dioxide samples with various stoichiometric compositions, *J. Power Sources*, 1981, vol. 6, p. 245.
20. Foudia, M., Zerroual, L., and Matracova, M., PbSO_4 as a precursor for positive active material electrodes, *J. Power Sources*, 2012, vol. 207, p. 51.
21. Noufel, K., Bouzid, A., Chellali, N., and Zerroual, L., Electrochemical performance of γMnO_2 prepared from the active mass of used batteries, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, vol. 88(10), p. 1711.
22. Dilmi, O. and Benaicha, M., Electrodeposition and characterization of red selenium thin film—effect of the substrate on the nucleation mechanism, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53(2), p. 140.
23. Pohl, J.P. and Rickert, H., Elektrochemische Untersuchungen zur Permeation und Löslichkeit von Wasserstoff in Bleidioxid, *J. Phys. Chem.*, 1978, vol. 112, p. 117.
24. Rüetschi, P. and Giovanoli, R., On the presence of OH^- ions, Pb^{2+} ions and cation vacancies in PbO_2 , *J. Power Sources*, 1991, vol. 13, p. 81.
25. Rüetschi, P., Influence of Crystal Structure and Interparticle Contact on the Capacity of PbO_2 Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139(5), p. 1347.
26. Caulder, S.M., Murday, J.S., and Simon, A.C., ChemInform Abstract: the hydrogen loss concept of battery failure, the PbO_2 electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, vol. 120, p. 1515.
27. Hill, R.J. and Jessel, A.M., The Electrochemical Activity of PbO_2 : A Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrogen in Battery and Chemically Prepared Material, *J. Electrochem. Soc.*, 1987, vol. 134, p. 1326.
28. Samoro, A., D'Amonio, P., and Caulder, S.M., A Neutron Powder Diffraction Study of α - and β - PbO_2 in the Positive Electrode Material of Lead-Acid Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1983, vol. 130, p. 1451.
29. Moseley, P.T., Hutchison, J.L., Wright, C.J., Bourke, M.A.M., Hill, R.I., and Rainey, V.S., Inelastic Neutron Scattering and Transmission Electron Microscope Studies of Lead Dioxide, *J. Electrochem. Soc.*, 1983, vol. 130, p. 829.
30. Boiler, P., Gamier, P., and Gavarri, J.R., Mise en évidence et localisation des protons dans les bioxydes de plomb $\text{PbO}_2\alpha$ et β chimiques et électrochimiques, *J. Solid State Chem.*, 1984, vol. 52, p. 146.
31. Gavani, J.R., Gamier, P., Boher, P., Dianoux, A.J., Chedeville, G., and Jacq, B., Proton motions in battery lead dioxides, *J. Solid State Chem.*, 1988, vol. 75, p. 251.
32. Scherrer, P., Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Göttinger Nachrichten*, 1918, vol. 2, p. 98.
33. Matsuda, H. and Ayabe, Y., The theory of the cathode-ray polarography of Randles-Sevcik, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 1955, vol. 59, p. 494.
34. Münzberg, R. and Pohl, J.P., *15th International Power Sources Symposium*, 1986.
35. Chelali, N. and Guitton, J., Electrochemical behavior of α - and β - PbO_2 . Part I: Proton diffusion from “all solid-state” protonic electrolyte, *Solid State Ionics*, 1994, vol. 73, p. 227.
36. Chelali, N., Zerroual, L., Hammouche, A., Kahoul, A., and Guitton, J., Electrochemical behaviour of α - and β - PbO_2 : Part II: lithium diffusion from non-aqueous electrolyte, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 91, p. 289.