

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ПРОТОНОВ В $\text{PbO}_2$ , ПРИГОТОВЛЕННОМ ИЗ ОКСИДОВ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

© 2019 г. Л. Рахмани<sup>a</sup>, Р. Фитас<sup>a</sup>, А. Мессаи<sup>b, \*\*</sup>, А. И. Айеш<sup>c, \*</sup>

<sup>a</sup>Университет им. Ферхата Аббаса, Сетиф, 19000 Алжир

<sup>b</sup>Университет им. аббатисы Лагрур, Кэнчела, 40000 Алжир

<sup>c</sup>Катарский 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  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) синтезированы из диоксида свинца, извлеченного из использованных аккумуляторов, путем его нагревания при различных температурах. Каждый из приготовленных промежуточных оксидов был обработан серной кислотой ( $1.28 \text{ г см}^{-3}$ ). Результаты рентгенодифракционного анализа показали, что только образец, приготовленный из  $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ , имеет дифрактограмму, подобную дифрактограмме исходного  $\text{PbO}_2$  и содержит фазы  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  и  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ . Измерения коэффициента диффузии протона  $\text{H}^+$  в различных образцах показали, что этот образец демонстрирует лучшее электрохимическое поведение, чем исходный  $\text{PbO}_2$ . Кинетика процесса отражает механизм внедрения протонов в  $\text{PbO}_2$ , другими словами, образец, приготовленный из  $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ , содержит большее количество структурной воды в форме гидроксидов  $\text{OH}^-$ . Эта вода дает вклад в механизм восстановления  $\text{PbO}_2$ . К тому же величина коэффициента диффузии протона в образце, приготовленном из  $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ , значимо больше, чем в исходном  $\text{PbO}_2$ , 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,  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ ,  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , оксиды свинца с промежуточной валентностью, диоксид свинца, термический анализ, структурная вода

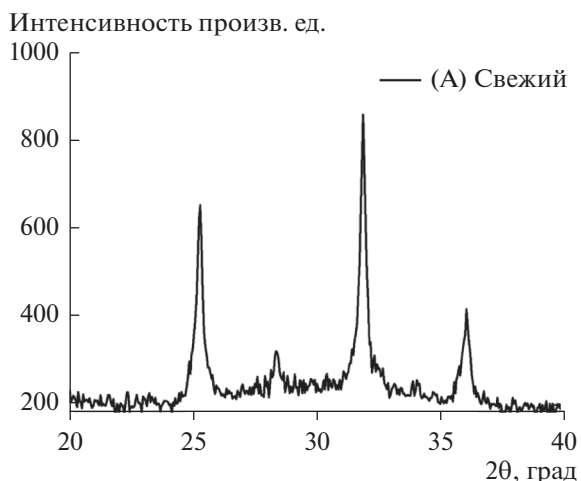
DOI: 10.1134/S0424857019070107

### ВВЕДЕНИЕ

Диоксид свинца ( $\text{PbO}_2$ ) — 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  $\text{PbO}_2$ :  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ , кристаллизующийся в орторомбической структуре, и  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , кристаллизующийся в тетрагональной структуре. К тому же, эти  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы  $\text{PbO}_2$  не соответствуют стехиометрической формуле  $\text{PbO}_2$  [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  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  и  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , присутствующих в пластине.

Многочисленные авторы исследовали кристаллическую структуру  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  и  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  методами рентгенофазового анализа [3–5] и дифракции нейтронов [6, 7]. В ряде работ [8–10] было обнаружено присутствие в решетке  $\text{PbO}_2$  протон-содержащих частиц, но их структурное положение так и не было выявлено. В наших предшествующих работах [1, 2, 11–13] мы показали, что электрохимическая активность оксида  $\text{PbO}_2$ , состав-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы свежего  $\text{PbO}_2$ , извлеченного из использованного аккумулятора (образец А).

ляющего активную массу положительной пластины, зависит от наличия структурной воды на поверхности. Поэтому срок хранения свинцово-кислотных аккумуляторов зависит от природы и количества этих водород-содержащих частиц. Активная масса — это система гель-кристалл (водород-содержащие 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  $\text{PbO}_2$  находится в гидратированном состоянии.

Диоксид свинца может быть получен в лаборатории либо химическим, либо электрохимическим способом. Известно, что  $\text{PbO}_2$ , полученный химическим способом, неактивен, в то время, как  $\text{PbO}_2$ , полученный электрохимическим способом, напротив, очень активен [11, 19–22]. Электрохимическая активность  $\text{PbO}_2$  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  $\delta$  обозначает недостаток кислорода, а  $m$  — количество воды. В работах [24, 25] предложена другая модель замещения в  $\text{PbO}_2$ , предполагающая, что вся вода находится в форме ионов  $\text{OH}^-$ , связанных с лагунами ионов  $\text{Pb}^{4+}$  или  $\text{Pb}^{2+}$ . На основе это модели для  $\text{PbO}_2$  была предложена следующая химическая формула:  $\text{Pb}_{1-y}^{4+}\text{Pb}_y^{2+}\text{O}_{2-2y}^{2-}\text{OH}_{2y}^-$ . Здесь  $y$  означает долю ионов  $\text{Pb}^{2+}$ , замещенных ионами  $\text{OH}^-$ .

Источник электрохимической активности связывают главным образом с существованием водород-содержащих 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  $\text{PbO}_2$  и только одну конфигурацию в химически приготовленном неактивном  $\text{PbO}_2$ . Эти водородсодержащие соединения в  $\text{PbO}_2$  были идентифицированы, как  $\text{H}_2\text{O}$  и группы  $\text{OH}^-$ .

В настоящей работе мы ставили своей целью сравнить значения коэффициентов диффузии протонов ( $D_{\text{H}^+}$ ) в  $\text{PbO}_2$ , регенерированном из оксидов свинца с промежуточной валентностью  $\text{PbO}_x$  ( $1.33 < x < 2$ ) после обработки серной кислотой. Эти новые оксиды вступают в спонтанные реакции, приводящие к образованию новых фаз  $\text{PbO}_2$ , и таким образом демонстрируют неустойчивость оксидов в серной кислоте. Эти новые активные массы положительных пластин охарактеризованы методами рентгенофазового и термogravиметрического анализа. Дополнительно, мы использовали метод вольтамперометрии для определения коэффициента диффузии  $\text{H}^+$  в  $\text{PbO}_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление образцов

Свежий оксид  $\text{PbO}_2$  был взят из промышленных положительных пластин отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов. Затем  $\text{PbO}_2$  промывали водой и сушили при  $105^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Полученный порошок  $\text{PbO}_2$  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

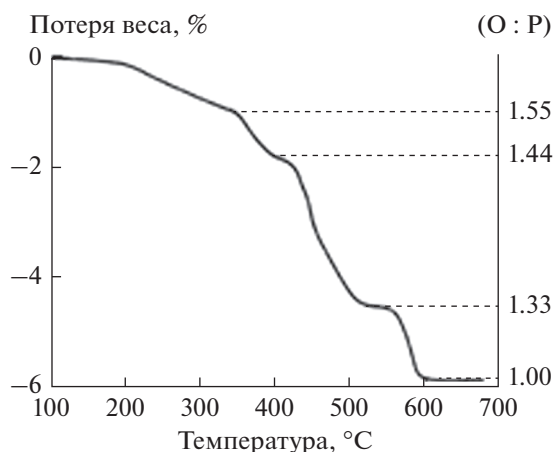


Рис. 2. термогравиметрическая кривая свежего PbO<sub>2</sub> (образец А).

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 °C 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 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> приблизительно при 480 °C. Между первым и вторым переходами происходит образование оксидов с промежуточной валентностью PbO<sub>x</sub> (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 Pb<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Pb<sub>12</sub>O<sub>17</sub> и Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Температуры этих переходов находятся в хорошем согласии с результатами термогравиметрического анализа (рис. 2).

Свежий PbO<sub>2</sub> (образец А) был взят из промышленных положительных пластин отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов. Оксиды с промежуточной валентностью были приготовлены нагреванием образцов свежего PbO<sub>2</sub> в течение до 8 ч при 330, 430 и 516 °C (эти температуры взяты из кривой дифференциального термогравимет-

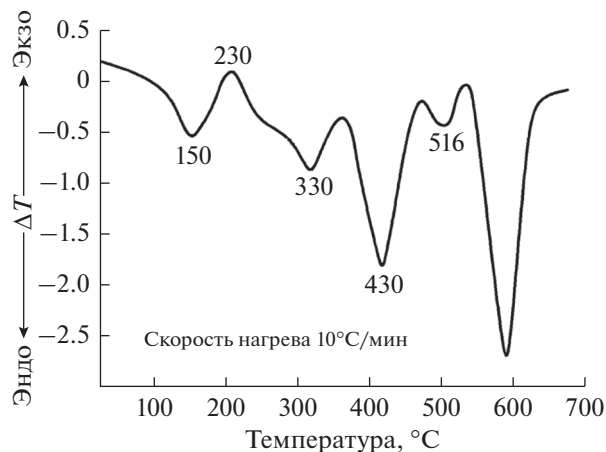
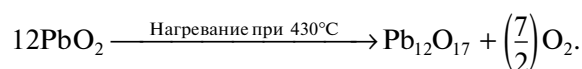
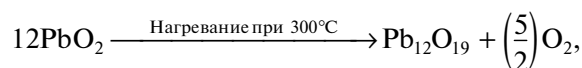


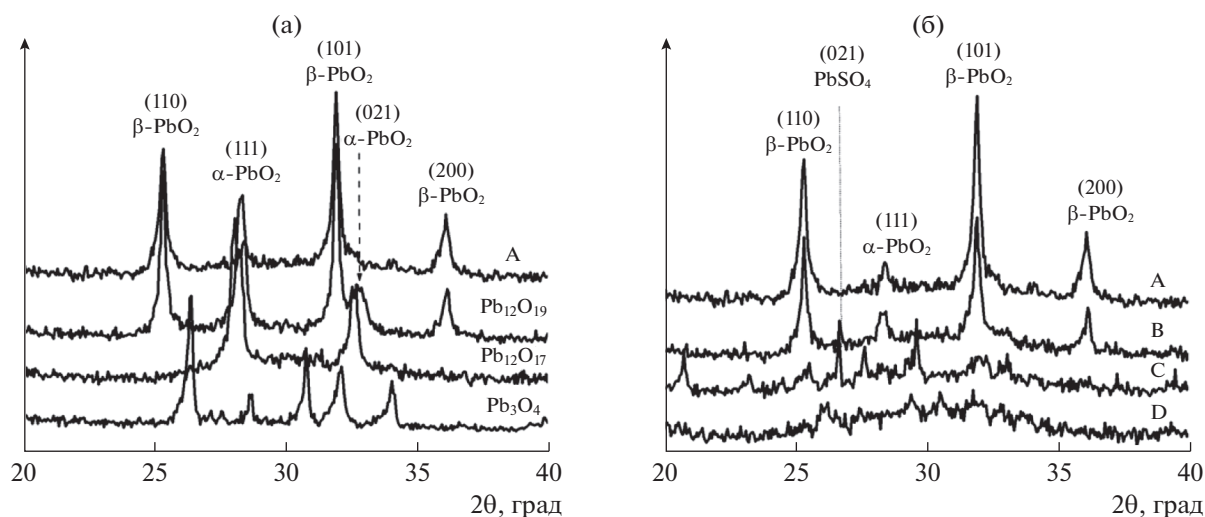
Рис. 3. кривая дифференциального термогравиметрического анализа свежего PbO<sub>2</sub> (образец А). Показаны переходные температуры для оксидов с промежуточной валентностью свинца.

рического анализа (рис. 3)) для получения оксидов, соответственно, Pb<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Pb<sub>12</sub>O<sub>17</sub> и Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, согласно следующим уравнениям реакций:

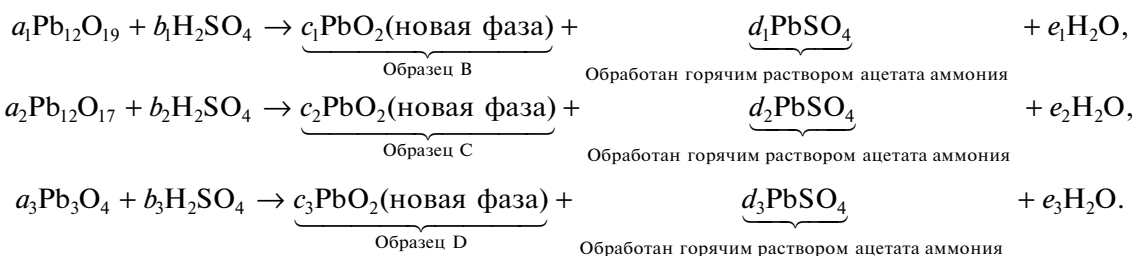


Фазовый состав различных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (рис. 4а). Этот рисунок также показывает, что нагревание образца при температуре до 230 °C вызывает потерю воды при сохранении первоначальной структуры и уменьшает интенсивность линий. В табл. 1 суммированы составы различных образцов. Таблица показывает, что для полного превращения в оксиды Pb<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Pb<sub>12</sub>O<sub>17</sub> и Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> необходимо нагревание продолжительностью до 8 ч.

Оксиды с промежуточной валентностью смешивали в течение 1 ч. Порошки PbO<sub>2</sub>, полученные реакцией оксидов с промежуточной валентностью с серной кислотой (1.28 г см<sup>-3</sup>), промывали кипящим насыщенным раствором ацетата аммония, чтобы удалить следы PbSO<sub>4</sub>, фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили в течение ночи при 105 °C. Эти образцы обозначим следующим образом: (А) свежий PbO<sub>2</sub>; (В), (С) и (D) — образцы, полученные после реакции с серной кислотой, т.е., соответственно, Pb<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Pb<sub>12</sub>O<sub>17</sub> и Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ниже приведены уравнения реакций с серной кислотой; образцы, полученные в результате их протекания, были идентифицированы методом рентгенофазового анализа (рис. 4б).



**Рис. 4.** (а) Рентгеновские дифрактограммы свежего  $\text{PbO}_2$  (образец А) и оксидов промежуточной валентности ( $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ); (б) рентгеновские дифрактограммы свежего  $\text{PbO}_2$ , (образец А) и образцов, синтезированных из оксидов промежуточной валентности после реакции с серной кислотой (образцы В, С и D).



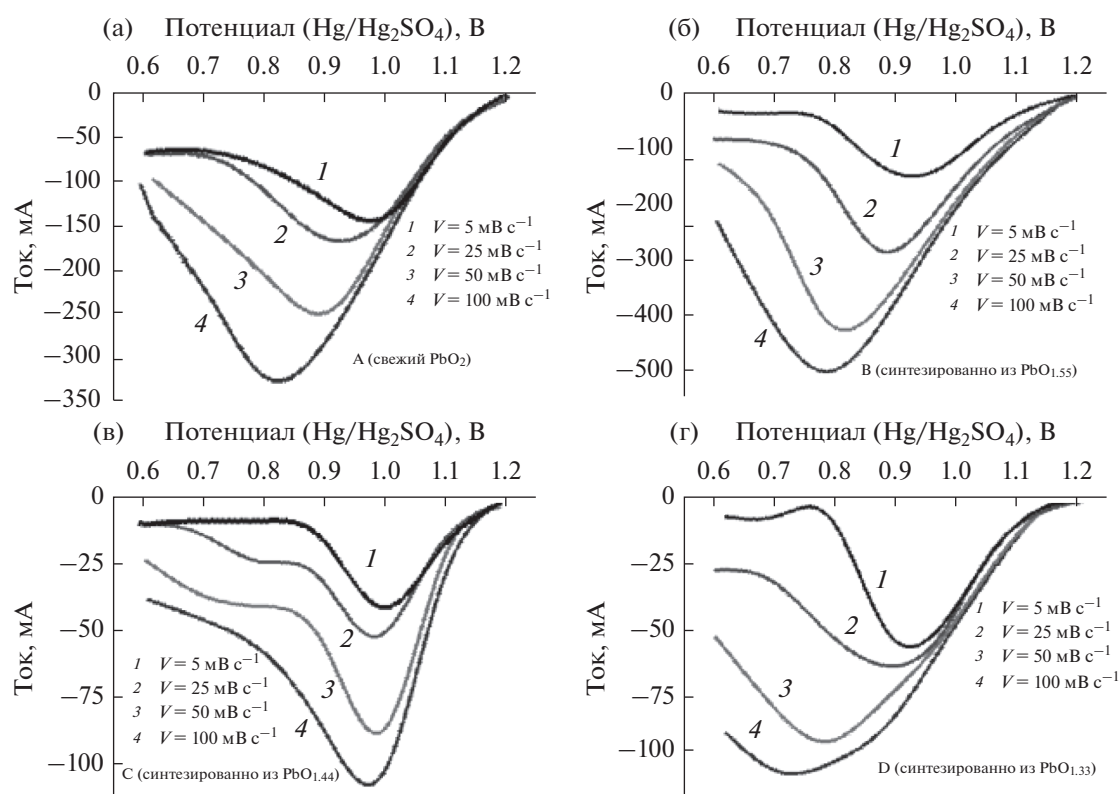
#### Электрохимические исследования

Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служил  $\text{PbO}_2$ , а противоэлектродом — большой лист платиновой фольги. Потенциалы измеряли по отношению к каломельному электроду сравнения ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ). Электролитом служил раствор серной кислоты ( $1.28 \text{ г см}^{-3}$ ). Для определения значения коэффициента диффузии

протонов в образцах  $\text{PbO}_2$ , 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 каломельному 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

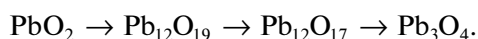
$T, ^\circ\text{C}$	Продолжительность нагрева		
	4 ч	6 ч	8 ч
330	55.14% $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ ; 44.86% $\alpha\text{-PbO}_2$	74.2% $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ ; 25.8% $\alpha\text{-PbO}_2$	99.11% $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ ; 0.89% $\alpha\text{-PbO}_2$
430	64.66% $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ ; 35.34% $\text{Pb}_3\text{O}_4$	80% $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ ; 20% $\text{Pb}_3\text{O}_4$	100% $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$
516	71.88% $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ; 28.12% $\text{PbO}$	94.92% $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ; 5.08% $\text{PbO}$	100% $\text{Pb}_3\text{O}_4$



**Рис. 5.** (а) Вольтамперограммы, снятые при различных скоростях развертки потенциала, (а) образца А (свежий  $\text{PbO}_2$ ), (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 D, синтезированного из оксида  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4а показаны рентгеновские дифрактограммы свежего  $\text{PbO}_2$  (образец А) и оксидов с промежуточной валентностью, полученных нагреванием ( $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ). Свежий оксид представляет собой фазу  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  с небольшой примесью  $\alpha$ -фазы. Еще отметим, что, с одной стороны,  $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$  сохраняет почти ту же структуру, что и свежий  $\text{PbO}_2$ , и дает дифрактограмму близкую к  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  с увеличенным содержанием  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ . С другой стороны, оксиды с промежуточной валентностью, а именно,  $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , демонстрируют дифрактограммы совершенно не похожие на дифрактограмму свежего  $\text{PbO}_2$ . 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  $\text{PbO}_2$ :



На рис. 4б показаны рентгеновские дифрактограммы порошков  $\text{PbO}_2$ , синтезированных по реакции оксидов промежуточной валентности с серной кислотой, в сравнении с дифрактограммой свежего диоксида свинца. Отсюда можно заключить, что образец В ( $\text{PbO}_2$ , приготовленный

из  $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ ) имеет дифрактограмму, подобную дифрактограмме образца А (свежий  $\text{PbO}_2$ ). Этот рисунок показывает, что образец В демонстрирует те же особенности дифрактограммы, что и образец А, с пиками как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -фаз  $\text{PbO}_2$ . Дополнительно, наблюдается новый пик при  $2\theta = 26.8^\circ$ , который, вероятно, связан с присутствием кристаллов  $\text{PbSO}_4$ . 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  $\text{PbO}_2$ . Дифрактограммы других образцов (С и D) отличаются от дифрактограммы референтного образца. Это можно объяснить тем, что эти оксиды были приготовлены, соответственно, из  $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , синтезированных из свежего оксида  $\text{PbO}_2$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

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

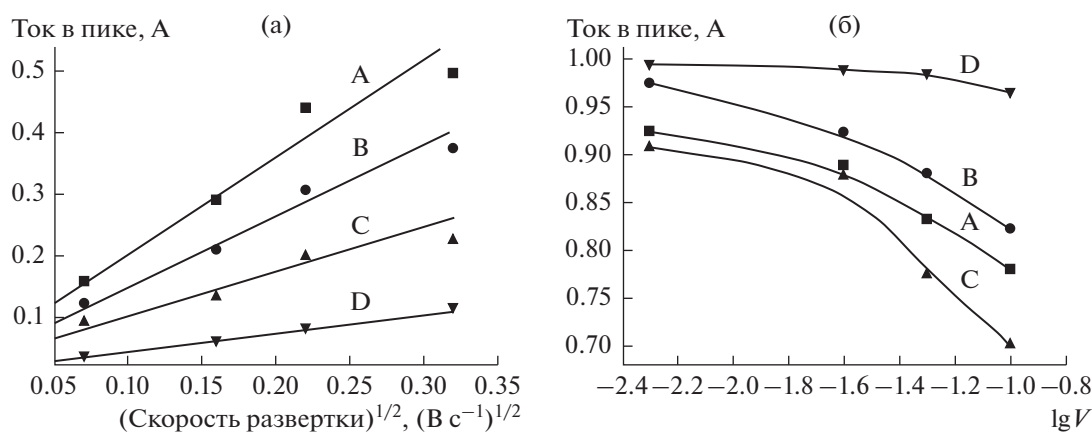


Рис. 6. (а) Зависимость  $I_{\text{peak}}$  от  $V^{1/2}$  для образцов А, В, С и D. (б) Зависимость  $E_{\text{peak}}$  от  $\lg V$  для образцов А, В, С и D.

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 ( $I_{\text{peak}}$ ) в зависимости от корня квадратного из скорости развертки потенциала ( $I_{\text{peak}} = f(V^{1/2})$ ); во-вторых, изменение потенциала пика ( $E_{\text{peak}}$ ) с логарифмом скорости развертки потенциала ( $E_{\text{peak}} = f(\lg V)$ ).

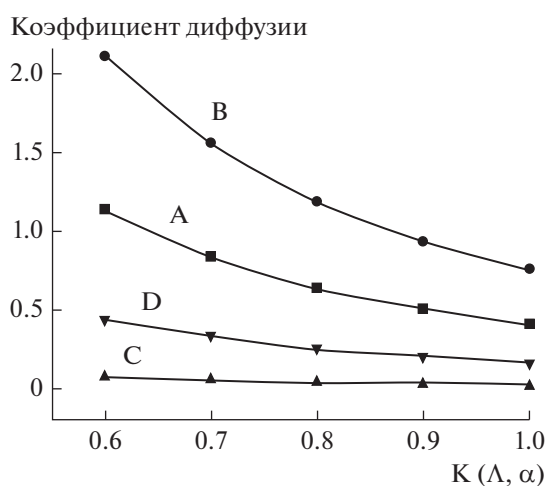


Рис. 7. Изменение коэффициента диффузии  $D_{\text{H}^+}$  в зависимости от константы  $K(\Lambda, \alpha)$  для образцов А, В, С и D.

На рис. 6а показано изменение  $I_{\text{peak}}$  в зависимости от  $V^{1/2}$  для различных образцов. Видно, что  $I_{\text{peak}}$  растет с  $V^{1/2}$  по линейному закону. Изменение  $E_{\text{peak}}$  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  $I_{\text{peak}} = f(V^{1/2})$  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]:

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

Здесь  $I_{\text{peak}}$  зависит от  $V^{1/2}$  по линейному закону с углом наклона  $(2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_{\text{H}^+}^{1/2} C_{\text{H}^+} K(\Lambda, \alpha)$ ;  $n$  – число переносимых электронов,  $A$  – площадь поверхности электрода ( $\text{cm}^2$ ),  $C_{\text{H}^+}$  – концентрация иона  $\text{H}^+$  (М). Константа  $K(\Lambda, \alpha)$  зависит главным образом от размерного параметра  $\Lambda$  и коэффициента переноса катодного процесса  $\alpha$ . Эта константа введена в работе [33], ее величина меняется в пределах от 0.6 до 1.0. В табл. 2 дана сводка уравнений зависимости  $I_{\text{peak}}$  от  $V^{1/2}$  и значения соответствующих наклонов.

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

**Таблица 2.** Уравнения зависимости  $I_{\text{peak}}$  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

для образцов А, В и С наблюдается большая разница величин  $D_{\text{H}^+}$ . С ростом  $K(\Lambda, \alpha)$  эта разница постепенно уменьшается. В табл. 3 приведены значения коэффициента диффузии иона  $\text{H}^+$ , как функция константы  $K(\Lambda, \alpha)$ . Здесь следует отметить, что оценочные значения  $D_{\text{H}^+}$  из табл. 3 близки к найденным в работе [34] (где была сделана оценка коэффициента диффузии  $\text{H}^+$  в  $\text{PbO}_2$  электрохимическим методом для различных значений рН и концентраций  $\text{Pb}^{2+}$ ; эта величина менялась в пределах от  $0.4 \times 10^{-7}$  до  $4.9 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ). Следует отметить, что в работе [35] приводились значения  $D_{\text{H}^+}$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , равные, соответственно,  $9.6 \times 10^{-10}$  и  $2.2 \times 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ; в работе [36] приведены значения, соответственно,  $5 \times 10^{-13}$  и  $10^{-14} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ . Таблица показывает, что у образца В самое высокое значение  $D_{\text{H}^+}$  по сравнению с другими образцами, независимо от величины  $K(\Lambda, \alpha)$ . Например, при  $K(\Lambda, \alpha) = 0.6$  значение  $D_{\text{H}^+}$  для образца В выше, чем для образца А, на  $0.98 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ , 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  $\text{H}^+$  в его структуре и его почти полная независимость от  $K(\Lambda, \alpha)$ .

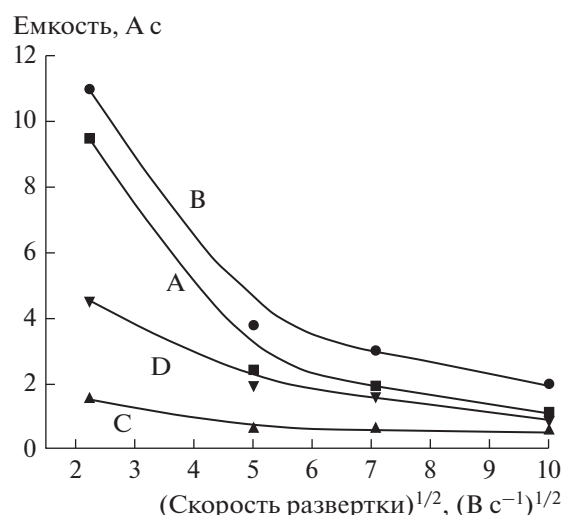
Общая потеря электрохимической активности  $\text{PbO}_2$  связана главным образом с отсутствием групп  $\text{ОН}^-$ , как это следует из кривой термогравиметрического анализа (рис. 2). С целью лучше осветить такое поведение  $\text{PbO}_2$ , связанное с водой, мы исследовали влияние скорости развертки потенциала на емкость, определяемую из вольтамперограмм (рис. 5). Эту емкость вычисляли интегрированием площади под вольтамперограммой для каждой использованной скорости раз-

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

$K(\Lambda, \alpha)$	$D_{\text{H}^+} \times 10^{+7}, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$			
	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

вертки 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  $\text{ОН}^-$  оказывает большое влияние на емкость образца С. К тому же описанные выше результаты указывают на то, что емкостное поведение частиц  $\text{PbO}_2$ , синтезированных на основе оксида  $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ , превосходит поведение  $\text{PbO}_2$ , извлеченного из активной массы положительных пластин использованных аккумуляторов. Другими словами, кинетика восстановления в случае частиц  $\text{PbO}_2$  в оксидах  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  и  $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$  самая медленная.

Поскольку эта кинетика представляет механизм внедрения протонов в  $\text{PbO}_2$ , это означает,

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

что образец  $Pb_{12}O_{19}$  содержит наибольшее количество структурной воды в форме гидроксильных групп  $OH^-$ . Это количество дает большой вклад в механизм восстановления в случае  $PbO_2$ , полученного из  $Pb_{12}O_{19}$ , по сравнению с  $PbO_2$  из активной массы, полученной из  $Pb_3O_4$  и  $Pb_{12}O_{17}$ . 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  $Pb_{12}O_{19}$ ,  $Pb_{12}O_{17}$  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,  $Pb_{12}O_{19}$  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  $Pb_{12}O_{19}$ , 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  $Pb_{12}O_{19}$ , содержит большое количество структурной воды в форме гидроксильных групп  $OH^-$ . 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  $Pb_{12}O_{19}$ , по сравнению с исходным  $PbO_2$ .

гидратация оксида со стехиометрией  $Pb_{12}O_{19}$  дает диоксид свинца, содержащий структурную воду. Количество этой воды дает большой вклад в механизм восстановления  $PbO_2$ , полученного из  $Pb_{12}O_{19}$ , 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  $Pb_{12}O_{19}$ , 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.

## 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. 57–60.
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. 1394–1398.
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  $\beta$ -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  $\alpha$ - and  $\beta$ - $PbO_2$  in the Positive Electrode Material of Lead – Acid Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1983, vol. 13, p. 1451.
8. Gavarrri, 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  $\alpha$ - and  $\beta$ - $PbO_2$  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  $\alpha$ - and  $\beta$ -battery lead dioxide and its relationship to capacity loss, *J. Power Sources*, 1996, vol. 58, p. 225–229.
13. Fitas, R., Zerroual, L., Chelali, N., and Djellouli, B., Mechanism of the reduction of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $PbO_2$  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  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, *J. Power Sources*, 2009, vol. 191, p. 51–57.
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. 285–289.
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. 146–150.
18. Pavlov, D., Hydration and Amorphization of Active Mass PbO<sub>2</sub> 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<sub>4</sub> as a precursor for positive active material electrodes, *J. Power Sources*, 2012, vol. 207, p. 51–55
21. Noufel, K., Bouzid, A., Chellali, N., and Zerroual, L., Electrochemical performance of  $\gamma$ MnO<sub>2</sub> prepared from the active mass of used batteries, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, vol. 88(10), p. 1711–1717
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. 140–147.
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<sup>-</sup> ions, Pb<sup>2+</sup> ions and cation vacancies in PbO<sub>2</sub>, *J. Power Sources*, 1991, vol. 13, p. 81.
25. Rüetschi, P., Influence of Crystal Structure and Interparticle Contact on the Capacity of PbO<sub>2</sub> Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139(5), p. 1347–1351.
26. Caulder, S.M., Murday, J.S., and Simon, A.C., ChemInform Abstract: the hydrogen loss concept of battery failure, the PbO<sub>2</sub> electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, vol. 120, p. 1515.
27. Hill, R.J. and Jessel, A.M., The Electrochemical Activity of PbO<sub>2</sub>: 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  $\alpha$ - and  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 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, 829.
30. Boiler, P., Gamier, P., and Gavarri, J.R., Mise en évidence et localisation des protons dans les bioxydes de plomb PbO<sub>2</sub> $\alpha$  et  $\beta$  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, *Gttinger 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. 494–503.
34. Münzberg, R. and Pohl, J.P., *15th International Power Sources Symposium*, 1986.
35. Chelali, N. and Guitton, J., Electrochemical behavior of  $\alpha$ - and  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. 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  $\alpha$ - and  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>: Part II: lithium diffusion from non-aqueous electrolyte, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 91, p. 289–294.