

ДВНЗ «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

Груздєва Олена Володимирівна

УДК 541.138

Електрохімічна система Pb(II) метансульфонат – PbO₂

02.00.05 – електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Державному вищому навчальному закладі “Український державний хіміко-технологічний університет”, Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України, на кафедрі фізичної хімії.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Веліченко Олександр Борисович,
ДВНЗ “Український державний хіміко-
технологічний університет”,
професор кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Кошель Микола Дмитрович,
ДВНЗ “Український державний хіміко-
технологічний університет”,
завідувач кафедри технічної електрохімії

кандидат хімічних наук, доцент
Полонський Володимир Анатолійович,
Дніпропетровський національний
університет ім.Олеся Гончара,
доцент кафедри фізичної та неорганічної хімії

Захист відбудеться “___” _____ 2011 року о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 при ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8, ауд. 220.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” (м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8)

Автореферат розісланий “___” _____ 2011 р.

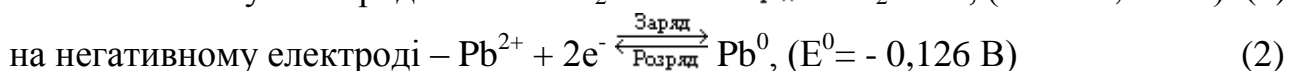
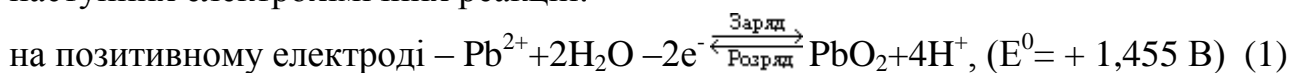
Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

І. Д. Пініелле

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми

Використання різних технологій резервного накопичення енергії дозволяє вирішувати безліч важливих проблем глобального масштабу, зокрема, забезпечити можливість безперервного використання низки нетрадиційних екологічно чистих способів отримання електроенергії, наприклад, повітряних генераторів і сонячних батарей. Зараз, відомо декілька принципово відмінних можливостей резервного накопичення енергії, однією з яких є використання хімічних перетворень у вторинних джерелах струму. Є декілька типів хімічних джерел струму, які можуть мати потенційний інтерес як резервні накопичувачі енергії: стаціонарні батареї (свинцеві акумулятори, нікель-кадмієві і нікель-металгідридні батареї) і проточні окисно-відновні акумулятори. Останні є найбільш привабливими і перспективними, оскільки мають відносно невеликі розміри, можуть бути побудовані за модульним типом (уніфікація виробництва, гнучкість у побудові із стандартних елементів накопичувачів необхідної потужності), їх можна легко транспортувати і обслуговувати. Зараз розроблено 6 типів таких пристроїв, які перебувають на стадії випробовувань і подальшої доробки. На нашу думку найбільш перспективним є елемент Pb/Pb(CH₃SO₃)₂/PbO₂, який вперше був запропонований у 2004 р. англійськими дослідниками. Робота цього пристрою здійснюється за рахунок протікання наступних електрохімічних реакцій:



Використання такої системи для перетворення енергії має істотні переваги порівнянно з існуючими аналогами, наприклад, свинцевими акумуляторами. Оскільки плюмбум(II) метансульфонат має високу розчинність, з'являється можливість реалізувати вторинне джерело струму без сепаратора. Це значно підвищує його ефективність: знижуються втрати при накопиченні енергії за рахунок зменшення омичного опору і витрати на виготовлення та обслуговування системи.

Варто відзначити, що до цього часу опубліковано менше десятка робіт, присвячених проточному окисно-відновному акумулятору з електролітом на основі плюмбум(II) метансульфонату. Відсутність інформації про процеси, що протікають, зокрема, на позитивному електроді, істотно уповільнює розвиток

таких систем. Подальше вдосконалення проточних накопичувачів енергії з електролітом на основі плюмбум(II) метансульфонату можливе за умов отримання систематичних даних про основні закономірності електрохімічних процесів, які протікають на Pb^{2+}/PbO_2 електроді. Отже, виконання такої роботи є вельми своєчасним і актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Роботу виконано відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України і Державного фонду фундаментальних досліджень “Електроосадження свинцю і PbO_2 з електролітів на основі метансульфонової кислоти” (2007-2008 рр.; номер держреєстрації 0108U009390), “Електрохімічний синтез наноструктурних матеріалів в системах з метансульфонатними електролітами, які містять добавки ПАР” (2009-2011 рр.; номер держреєстрації 0109U001259); “Новий проточний Red-Ox накопичувач енергії з електролітом на основі плюмбум(II) метансульфонату” (2010-2011 рр.; номер держреєстрації 0110U000045).

Мета і задачі роботи

Встановити основні закономірності реакцій електроокиснення і відновлення, що протікають на Pb^{2+}/PbO_2 електроді проточного окисно-відновного акумулятора в електролітах на основі плюмбум(II) метансульфонату.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Вивчити кінетику електроосадження плюмбум(IV) оксиду в метансульфонатних електролітах різного складу, зокрема у присутності добавки фторид-іонів, і встановити кінетичну схему процесу. Виявити вплив режимів електролізу і складу електроліту на закономірності і ефективність утворення PbO_2 .

2. Встановити вплив режимів електролізу, складу електроліту і матеріалу колектора струму на ефективність відновлення і природу проміжних продуктів, що утворюються у процесі відновлення, вивчити поведінку системи в умовах одно- та багаторазово відтворюваних циклів заряду – розряду.

3. Встановити вплив складу електроліту і умов осадження на фізико-хімічні властивості матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду, зокрема, морфологію поверхні, фазовий і хімічний склад.

Об'єкт дослідження – електрохімічні процеси в проточних окисно-відновних акумуляторах.

Предмет дослідження – закономірності електроосадження і електровідновлення плюмбум(IV) оксиду у системі Pb(II) метансульфонат – PbO₂, в умовах одно- та багаторазово відтворюваних циклів заряду – розряду.

Методи дослідження – стаціонарна і циклічна вольтамперометрія, хроноамперометрія, потенціометрія, вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу, обертовий дисковий електрод (ОДЕ) (вивчення електрохімічних процесів).

Гравіметрія, кулонометрія, амперометричне та об'ємне титрування, спектрофотометрія в УФ- та ІЧ-областях (аналіз складу, визначення функціональних груп).

Скануюча електронна мікроскопія (SEM), елементний рентгенівський мікроаналіз, рентгенівська дифракція і оже-спектроскопія (вивчення морфології покриття і структури матеріалів, визначення хімічного складу поверхневих шарів активної маси).

Наукова новизна одержаних результатів.

У роботі вперше:

– одержано комплексні дані про процеси окиснення і відновлення, які протікають на Pb²⁺/PbO₂ електроді проточного акумулятора в метансульфонатних електролітах. На основі одержаних кінетичних параметрів запропоновано схему процесу, згідно з якою утворення плюмбум(IV) оксиду протікає в п'ять стадій з участю адсорбованих оксигенвмісних частинок і метансульфонатного комплексу Pb²⁺, а також двох типів розчинних проміжних продуктів три- і чотиривалентного свинцю. Показано, що добавка фторид-іонів в електроліт знижує швидкість стадії перенесення заряду без зміни механізму процесу.

– визначено, що причиною зниження коефіцієнта використання активної маси є утворення твердофазних сполук змінного складу PbO_{1,49-1,15} при електровідновленні плюмбум(IV) оксиду у метансульфонатних електролітах.

– встановлено, що іони F^- включаються до складу діоксидносвинцевих покриттів, що осаджуються з електролітів на основі метансульфонової кислоти, а їх кількість може змінюватися в межах від 1,1 до 4,3 ат.% залежно від умов осадження і складу електроліту. Модифікований фтором плюмбум(IV) оксид характеризується вищою перенапрягою виділення кисню при заряджанні електрода і меншою схильністю до утворення сполук, які не до кінця відновлюються при його розряді, що дозволяє пришвидшити процес заряду – розряду порівняно з немодифікованим PbO_2 .

– одержано дані про процеси, що протікають на Pb^{2+}/PbO_2 електроді в умовах циклічної поляризації в метансульфонатних електролітах з добавками фторид-іонів. Зарядно-розрядне циклування у цих системах можна виконувати при струмах заряду/розряду до 120/120 мА/см при високих значеннях коефіцієнта використання активної маси (0,85–1,00), що істотно перевищує відомі аналоги.

Практичне значення отриманих результатів

У результаті виконаних досліджень було розроблено загальні рекомендації з ефективної організації процесів на Pb^{2+}/PbO_2 електроді в проточному окисно-відновному джерелі струму з метансульфонатним електролітом. Запропоновано склад електролітів, режими електролізу і матеріал колектора струму для ефективного функціонування Pb^{2+}/PbO_2 електрода в умовах циклічної поляризації: 1 – 1,0 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +0,1 М CH_3SO_3H , $i_{зар}/i_{розр}=100/100$ мА/см², колектор струму – ОРТА; 2 – 1,0 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +0,5 М CH_3SO_3H +0,06 М NaF, $i_{зар}/i_{розр}=120/120$ мА/см², колектор струму – ОРТА.

Особистий внесок здобувача

Аналіз наукових праць, експериментальні дослідження (вивчення закономірностей процесів електроосадження і електровідновлення PbO_2 у метансульфонатних електролітах; дослідження поведінки системи в умовах багаторазово відтворюваних циклів заряду – розряду; вивчення впливу складу електроліту і умов осадження на фізико-хімічні властивості матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду), обробку експериментальних даних виконано здобувачем особисто. Постановку завдань дослідження і обговорення результатів виконано спільно з науковим керівником д.х.н. Веліченком О.Б, д.х.н. Даниловим Ф.Й. і к.х.н. Гиренком Д.В. Вибір добавок до електроліту виконано спільно з к.х.н. Лук'яненко Т.В. Обговорення результатів досліджень

поверхні матеріалів фізичними методами виконано спільно з професором Амаделлі Р. (Університет Феррарі, Феррара, Італія). Аспірант Максаков І. брав участь у виготовленні лабораторного прототипу проточного окисно-відновного акумулятора $Pb/Pb(CH_3SO_3)_2/PbO_2$.

Апробація роботи

Результати дисертації доповідалися та обговорювалися на 7th International conference on lead-acid batteries LABAT'2008 (Bulgaria, Varna, 2008), V Українському з'їзді з електрохімії (Чернівці, Україна, 2008 р.), XII Науковій конференції “Львівські хімічні читання-2009” (Львів, Україна, 2009 р.), Міжнародній конференції “Сучасні проблеми фізичної хімії і електрохімії розчинів”, (Харків, Україна, 2009 р.), IV Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених “Хімія і сучасні технології” (Дніпропетровськ, Україна, 2009 р.)

Публікації

Результати дисертації опубліковано у 9 працях: 4 статті в спеціалізованих наукових журналах і 5 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг дисертації

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури. Дисертація викладена на 139 сторінках, де є 16 таблиць, 87 рисунків і список використаної літератури з 109 найменувань.

На захист виноситься наступне:

– результати кінетичних досліджень електроосадження і відновлення PbO_2 у метансульфонатних електролітах, уточнена кінетична схема електроосадження плюмбум(IV) оксиду;

– результати дослідження впливу умов електролізу і складу електроліту на закономірності процесів електроокиснення і відновлення, що протікають на Pb^{2+}/PbO_2 електроді проточного окисно-відновного джерела струму в метансульфонатних електролітах;

– результати досліджень процесів, які протікають на Pb^{2+}/PbO_2 електроді в умовах циклічної поляризації в метансульфонатних електролітах різного складу;

– результати досліджень впливу складу метансульфонатних електролітів і умов осадження на фізико-хімічні властивості матеріалів на основі PbO_2 .

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі наведений огляд наукових праць за темою дисертації, в якому розглянуто різні типи проточних акумуляторів, закономірності електроосадження і електровідновлення плюмбум(IV) оксиду у різних електролітах, фізико-хімічні властивості одержаних матеріалів на основі PbO_2 .

Як свідчить аналіз наукових праць, система свинець–плюмбум(II) метансульфонат–плюмбум(IV) оксид з електролітом на основі метансульфонової кислоти є вельми перспективною для створення ефективного проточного окисно-відновного акумулятора. Використання такого пристрою має істотні переваги порівняно з існуючими аналогами, наприклад, застосування однакового електроліту для забезпечення катодного і анодного процесів.

У другому розділі описано об'єкти і методи дослідження.

Робочі електроліти готували з концентрованого розчину плюмбум(II) метансульфонату ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$), що містить 450 г/л іонів плюмбуму, і 12 г/л вільної метансульфонової кислоти і 69,9 %-ного розчину метансульфонової кислоти ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) (BASF).

Всі експерименти з вивчення кінетичних закономірностей електроосадження і відновлення плюмбум(IV) оксиду виконували на Pt – ОДЕ ($S=0,196 \text{ см}^2$), вмонтованому в тефлоновий корпус.

Всі потенціали наведені відносно хлорсрібного електроду порівняння.

Морфологію поверхні PbO_2 досліджено методом скануючої електронної мікроскопії. Структуру покриттів вивчено методом рентгенівської дифракції. Дані про розподіл і хімічну природу елементів, що входять до плюмбум(IV) оксиду, який був осаджений при різних складах електроліту, умовах осадження, товщині осаду, було одержано методом електронної оже-спектроскопії.

У третьому розділі визначено закономірності електроосадження PbO_2 з метансульфонатних електролітів.

Сумарні і парціальні поляризаційні криві осадження плюмбум(IV) оксиду з метансульфонатних електролітів можна за величинами поляризацій умовно

поділити на три області (рис. 1): 1 – малих ($E < 1,45$ В); 2 – середніх ($E = 1,50$ – $1,75$ В) і 3 – високих ($E > 1,75$ В).

Для визначення числа електронів, які беруть участь у кінетичній стадії електроосадження PbO_2 (область 1), використано метод вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу (рис. 2,а). Зміщення потенціалу піка в анодну область зі зростанням швидкості розгортки потенціалу вказує на необоротне перенесення електрона. Число електронів в елементарній стадії, розраховане за рівнянням Делакхея із залежності струму піка від квадратного кореня з швидкості розгортки потенціалу (рис. 2,б), дорівнює одиниці, що вказує на стадійність процесу перенесення заряду, тобто на існування двох одноелектронних стадій у процесі утворення PbO_2 . Порядок реакції по іонах свинцю дорівнює одиниці. Коефіцієнт перенесення β практично не залежить від концентрації метансульфонат-іонів в електроліті і близький до 0,5. Тафелівський нахил b складає 0,124 В, а гетерогенна константа швидкості $k_s = 2,28 \cdot 10^{-4}$ м/с.

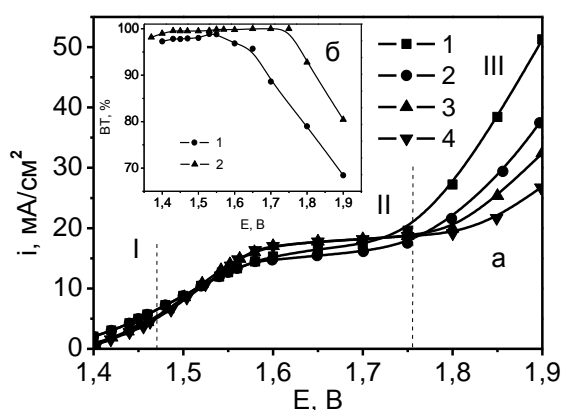


Рис. 1. Сумарні (1,2) та парціальні (3,4) стаціонарні поляризаційні криві (а) електроосадження PbO_2 : 1,2–0,1 М CH_3SO_3H +0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$; 3,4–0,1 М CH_3SO_3H +0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +0,01 М NaF. Залежність виходу за струмом PbO_2 (б) від потенціалу осадження для: 1 – 0,1 М CH_3SO_3H + 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$; 2 – 0,1 М CH_3SO_3H + 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +0,01 М NaF

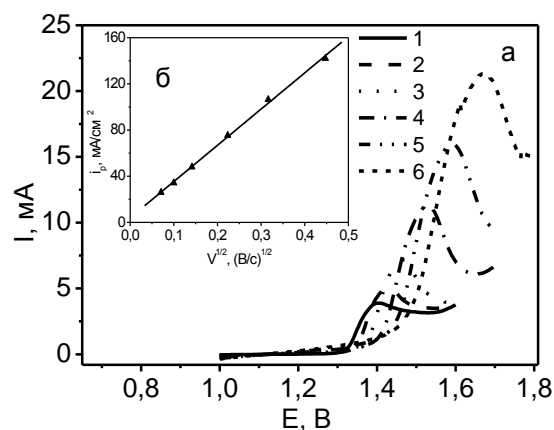
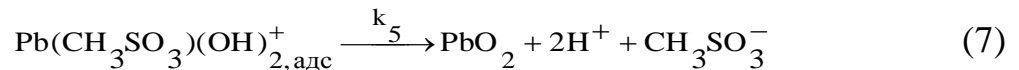
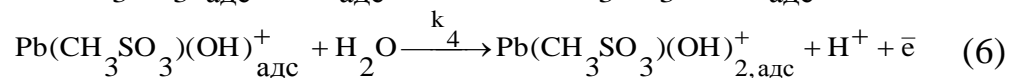
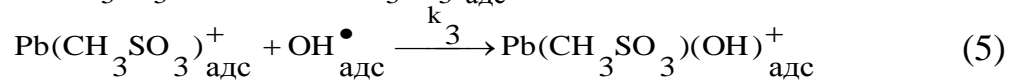
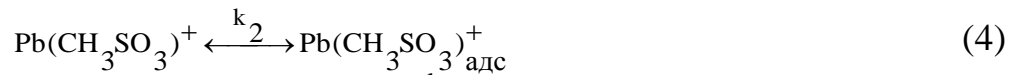
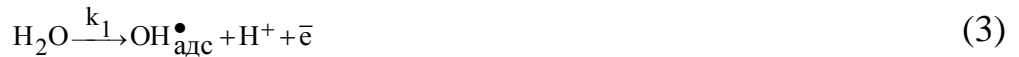


Рис. 2. Сумарні поляризаційні криві електроосадження PbO_2 на Pt в 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +0,1 М CH_3SO_3H при різних швидкостях обертання Pt-ОДЕ (об./хв): 1 – 0; 2 – 300; 3 – 500; 4 – 1000; 5 – 1500; 6 – 2000. $V=5$ мВ/с

При збільшенні анодної поляризації (рис. 1, обл. II) на стаціонарній поляризаційній кривій спостерігається граничний струм осадження PbO_2 . У даному діапазоні потенціалів значення вимірюваних парціальних струмів електроосадження PbO_2 залежать від швидкості обертання ОДЕ і підпорядковуються рівнянню Левича, що свідчить про загальний дифузійний контроль процесу. Із зростанням концентрації метансульфонат-іонів з 0,6 до

1,6 М коефіцієнт дифузії сполук Pb(II) знижується з $7,4 \cdot 10^{-6}$ до $5,2 \cdot 10^{-6}$ см²/с, що швидше за все пов'язане зі збільшенням розмірів частинок через комплексоутворення. Ймовірно, процес утворення PbO₂, відбувається з участю адсорбованого на електроді метансульфонатного комплексу плюмбуму. Методом рентгенівського мікроаналізу було знайдено сірку в об'ємі електроосажденного плюмбум(IV) оксиду, яка, згідно з даними хімічного аналізу з *n*-толуїдіном, присутня у вигляді метансульфонат-іонів.

На підставі одержаних даних було запропоновано кінетичну схему електроосадження PbO₂ з метансульфонатних електролітів, згідно з якою процес утворення оксиду протікає у п'ять стадій за участю адсорбованих оксигенвмісних частинок і метансульфонатного комплексу Pb²⁺, а також двох типів розчинних проміжних продуктів три- і чотиривалентного плюмбуму:



Початковими стадіями є перенесення першого електрона з утворенням на поверхні електрода оксигенвмісних частинок, типу OH[•]_{адс} (3) і адсорбція частинок Pb(II) у вигляді комплексу Pb(CH₃SO₃)⁺ (4), як найвірогіднішої сполуки іонів свинцю в метансульфонатних середовищах. Потім йде хімічна стадія окиснення Pb(II) оксигенвмісними частинками типу OH[•]_{адс} (5) з утворенням неміцнозв'язаного здатного до десорбції продукту Pb(III) типу Pb(CH₃SO₃)(OH)⁺_{адс}, який надалі (6) окиснюється з перенесенням другого електрона. В результаті цієї реакції утворюються сполуки чотиривалентного плюмбуму, асоційованого з Оксигеном типу Pb(CH₃SO₃)(OH)⁺_{2,адс}, що розпадаються в останній стадії (7) за хімічним механізмом з утворенням плюмбум(IV) оксиду і збагаченням приелектродного шару іонами CH₃SO₃⁻. Чим більша швидкість процесу, тим вища концентрація іонів CH₃SO₃⁻ у приелектродному шарі, і тому, збільшується вірогідність утворення комплексів Pb(CH₃SO₃)₂ і Pb(CH₃SO₃)₃⁻. У області низьких поляризацій лімітуючою є кінетична стадія перенесення другого електрона (6), а при високих – дифузійна

стадія доставки метансульфонатного комплексу плюмбуму(II) до поверхні електрода.

Добавка фторид-іонів до електроліту знижує швидкість стадії перенесення заряду (гетерогенна константа швидкості $k_s=0,57 \cdot 10^{-4}$ м/с) без зміни механізму процесу. Доведено, що іони F^- включаються до складу діоксидносвинцевих покриттів, а їх вміст може змінюватися у межах від 1,1 до 4,3 ат.% залежно від умов осадження і складу електроліту.

Як впливає з рис. 3, введення в електроліт 0,02 М NaF призводить до розширення області 100%-вого виходу за струмом порівнянно з базовим електролітом більш ніж у два рази (з 100 до 225 mA/cm^2), що є особливо важливим при роботі проточного джерела струму. Модифікований Фтором плюмбум(IV) оксид характеризується більшим перенапруженням виділення кисню (рис. 4), що і є основною причиною такого ефекту. При цьому слід зазначити, що на перенапруження РВК впливає не стільки наявність іонів фтору у розчині, скільки стан поверхні і склад оксидного матеріалу, сформованого у присутності цих іонів (рис. 4).

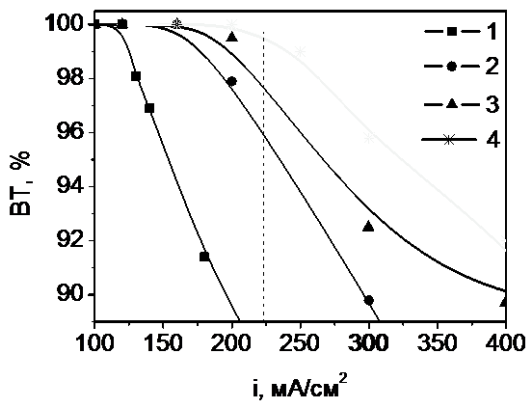


Рис. 3. Залежність виходу за струмом PbO_2 від щільності струму при осадженні на нерухомому Pt електроді з розчинів наступного складу $1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2+0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}+X \text{ NaF}$; X, М: 1-0; 2-0,005; 3-0,01; 4-0,02

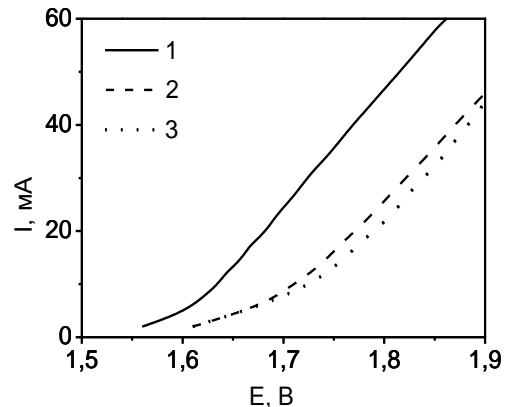


Рис. 4. Поляризаційні криві виділення кисню на PbO_2 , осадженого з $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2+0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (кр. 1) і $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2+0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}+0,001 \text{ M NaF}$ (кр. 2,3), у розчині $0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (кр. 1,2) і $0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}+0,001 \text{ M NaF}$ (кр. 3). $V=1 \text{ мВ/с}$

У четвертому розділі наведені закономірності електровідновлення PbO_2 з метансульфонатних електролітів. Відновлення PbO_2 є рН-залежною стадією і протікає згідно з сумарним рівнянням:



Як і слід було чекати, рН розчину істотно впливає на швидкість і потенціали відновлення PbO_2 (вольтамерограми було одержано при однаковій кількості PbO_2 на електроді), що відображається у формі катодного піка на вольтамперних кривих (рис. 5). Інтеграція катодних піків засвідчила, що їх площа не залежить від рН і що відновлення плюмбум(IV) оксиду відбувається зі 100%-вим виходом за струмом. Проте, зростання рН розчину робить форму піка менш гострою і зменшує потенціали відновлення. Таким чином, збільшення кислотності електроліту дає можливість відновлювати плюмбум(IV) оксид з більшою швидкістю і при вищих потенціалах (рис. 5), що дозволяє підвищити ЕРС системи.

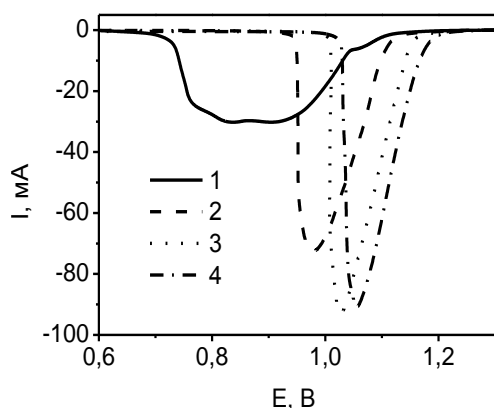


Рис. 5. Вольтамперні криві відновлення PbO_2 на Pt-ОДЕ в 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2 + 0,1$ М $CH_3SO_3H + X$ $HClO_4$; де X, М: 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,7; 4 – 1; $w = 0$ об./хв. $V = 20$ мВ/с

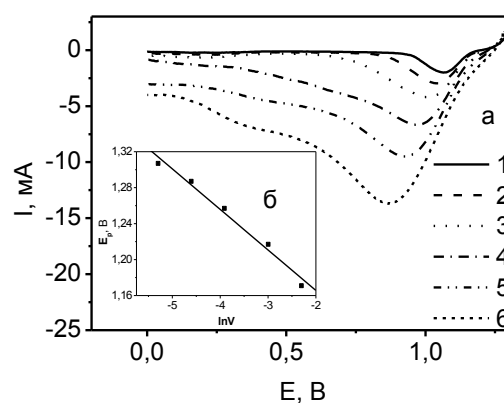


Рис. 6. Залежність струму катодного піка відновлення PbO_2 від потенціалу (а), в 0,1 М $Pb(CH_3SO_3)_2 + 0,1$ М CH_3SO_3H при різних швидкостях розгортки, мВ/с: 1–5; 2–10; 3–20; 4–50; 5–100; 6–200. Залежність катодного струму (б) від логарифму швидкості розгортки потенціалу

Слід зазначити, що при протіканні процесу відновлення плюмбум(IV) оксиду, без примусової конвекції електроліту, приелектродний шар буде істотно збіднюватись протонами, особливо це буде відчуватись при швидкому протіканні процесу (високих струмах розряду). При цьому у часі спостерігається зниження швидкості відновлення і зміщення потенціалу у негативну область. У зв'язку з цим відновлення товстих шарів плюмбум(IV) оксиду необхідно здійснювати в умовах перемішування електроліту.

Для визначення числа електронів, які беруть участь в кінетичній стадії електровідновлення PbO_2 , було використано метод вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу (рис.6а). Лінійна залежність потенціалу піка від логарифму швидкості розгортки потенціалу вказує на необоротне перенесення електрона (рис.6б). З цієї залежності було визначено коефіцієнт

перенесення ($\alpha \approx 0,5$). Число електронів в елементарній стадії, розраховано із залежності струму піка від швидкості розгортки потенціалу, і дорівнює одиниці. Таким чином, при електрохімічному розчиненні плюмбум(IV) оксиду в метансульфонатних електролітах перенесення електрона відбувається у двох необоротних одноелектронних стадіях, як мінімум одна з яких протікає за участю протонів.

Оскільки будь-яке вторинне джерело енергії найчастіше працює в гальваностатичному режимі, то значний інтерес становить отримання і аналіз розрядних кривих (РК). Повноту процесу відновлення зарядно – розрядних кривих оцінено за коефіцієнтом використання активної маси (Θ_q), який залежить від температури, складу електроліту і природи колектора струму. Необхідно відзначити, що при відсутності перемішування значно скорочується тривалість горизонтальної площадки РК (початок швидкого спаду потенціалу при $E \approx 0,80$ В). У цьому випадку коефіцієнт використання активної маси складав всього 61%, тоді як в умовах перемішування електроліту – $\Theta_q \approx 95 - 100\%$.

При швидкому розряді позитивного електрода (колектор струму Ti-Pt) різко знижується коефіцієнт використання активної маси (рис. 7, кр. 3). Це відбувається через нерівномірне локальне розчинення плюмбум(IV) оксиду (в умовах примусового розряду) і втрати електричного контакту окремих частинок оксиду з колектором струму. У кінці процесу відновлення (після

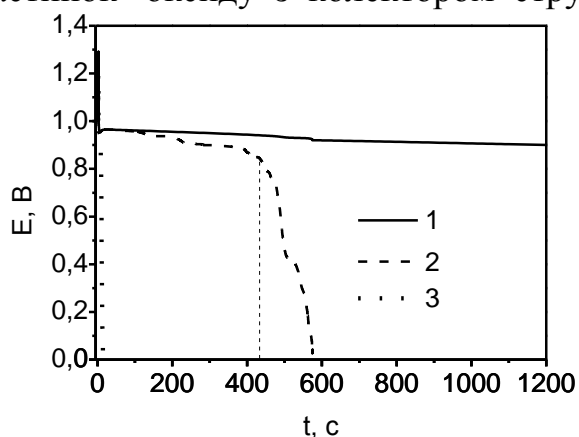


Рис. 7. Залежність потенціалу PbO_2 від часу на Ti-Pt в процесі катодного відновлення в 1 М $Pb(CH_3SO_3)_2 + 0,1$ М CH_3SO_3H при різній щільності струму розряду при $i_{зар} = 60$ mA/cm^2 (600 с.); $i_{розр}$, mA/cm^2 : 1–30, 2–60; 3–80. $\Theta_q(1) \approx 95-100\%$; $\Theta_q(2) = 71\%$; $\Theta_q(3) = 2\%$; $w \approx 300$ об./хв

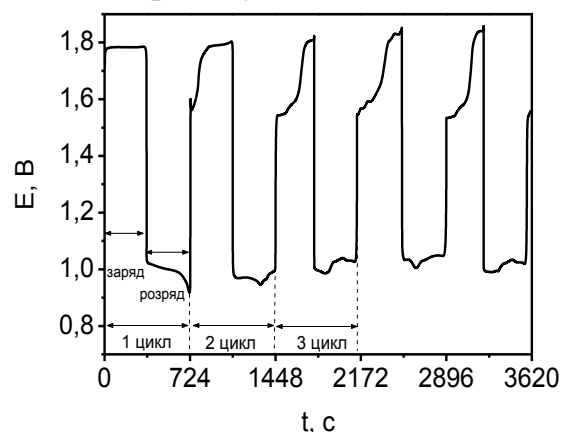


Рис. 8. Залежність потенціалу PbO_2 від часу на ОПТА протягом 5 зарядно – розрядних циклів в 1 М $Pb(CH_3SO_3)_2 + 0,5$ М $CH_3SO_3H + 0,02$ М NaF ; $i_{зар}/i_{розр} = 100/100$ mA/cm^2 ; $\tau_{зар}/\tau_{розр} = 362$ с. $\Theta_q \approx 95-100\%$; $w \approx 300$ об./хв; $t = 25^\circ C$

різкого падіння потенціалу до 0 мВ), поверхня електрода повністю покрита недовідновленими продуктами PbO_2 . Модифікований фтором плумбум(IV) оксид має меншу схильність до утворення недовідновлених сполук, що дозволяє підвищити струм розряду.

Встановлено, що за умов циклічної поляризації мінімальна величина перехідного опору між колектором струму і активною масою при задовільній адгезії покриття спостерігається на ОРТА, що забезпечує тривалу роботу електрода з високою ефективністю (рис. 8). При використанні метансульфонатних електролітів з добавками фторид-іонів циклування можна виконувати при струмі заряду/розряду $120/120 \text{ mA/cm}^2$ з коефіцієнтом використання активної маси 95-100% протягом 40 циклів.

У результаті виконаної роботи було запропоновано склад електроліту, оптимальні режими експлуатації $\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2$ електрода в проточному джерелі струму: 1 – $1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, $i_{\text{зар}}/i_{\text{розр}} = 100/100 \text{ mA/cm}^2$, колектор струму – ОРТА; 2 – $1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,5 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,06 \text{ M NaF}$, $i_{\text{зар}}/i_{\text{розр}} = 120/120 \text{ mA/cm}^2$, колектор струму – ОРТА.

У п'ятому розділі розглянуто вплив умов осадження на морфологію, фазовий і хімічний склад електролітичного PbO_2 , осадженого з метансульфонатних електролітів.

Як впливає з СЕМ (рис. 9), поверхня PbO_2 , одержаного з метансульфонатних електролітів, являє собою кристали нано- і субмікронних розмірів хаотично орієнтованих в просторі, і має високу питому поверхню. Збільшення потенціалу осадження і температури розчину, а також зниження рН електроліту призводять до збільшення розмірів кристалів і прояву пріоритетних

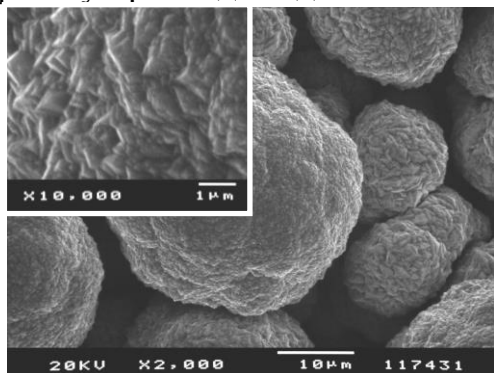


Рис. 9. Мікрофотографія плумбум(IV) оксиду, осадженого з розчину $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ при $i = 12 \text{ mA/cm}^2$, $t = 20^\circ\text{C}$

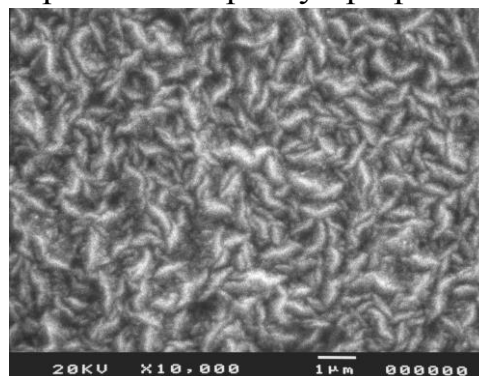
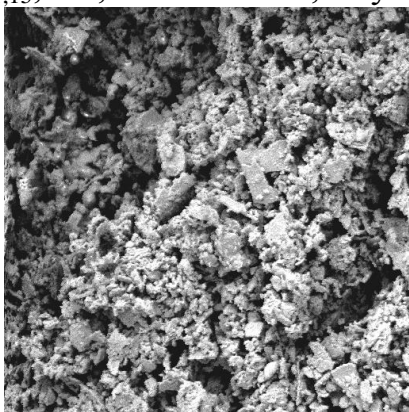


Рис. 10. Мікрофотографія плумбум(IV) оксиду, осадженого з розчину $1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,02 \text{ M NaF}$, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $t = 2000 \text{ мкм}$

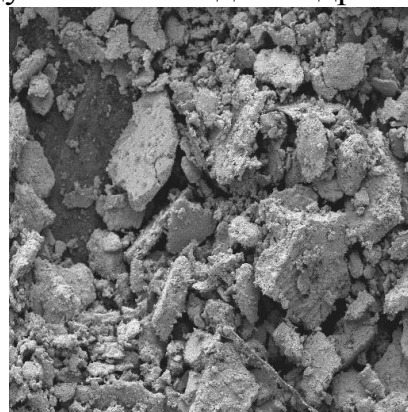
напрямів у кристалографічній орієнтації. На морфологію осадів плюмбум(IV) оксиду суттєво впливає введення в електроліт осадження іонів F^- (рис. 10).

Головна відмінність полягає в збільшенні числа полікристалічних блоків однорідної зернистості, що вірогідно, обумовлено адсорбцією фторид-іонів на поверхні плюмбум(IV) оксиду, у процесі зростання покриття, і за рахунок цього, зміни швидкості зростання різних граней. Збільшення числа полікристалічних блоків і зернистості так само спостерігається і при підвищенні щільності струму.

При швидкому розряді спостерігається утворення аморфних недовідновлених сполук плюмбуму. В наслідок цього на гладкій поверхні колектора утворюється пухкий пористий шар, слабо пов'язаний з електродом, частинки якого осипаються на дно комірки або відводяться в об'єм розчину в умовах потоку. Як видно з рис. 11а, тетрагональна модифікація оксиду в кінці розряду перетворюється на більш аморфну фазу. За даними Оже-спектроскопії в результаті такого перетворення PbO_2 переходить в нестехіометричні сполуки $PbO_{1,49-1,15}$, які, більш за все, є сумішшю індивідуальних оксидів і гідроксидів.



а)



б)

Рис.11. Мікрофотографії малоокиснених сполук плюмбуму, у кінці процесу розряду з 1 М $Pb(CH_3SO_3)_2 + 0,1$ М CH_3SO_3H (а), 1 М $Pb(CH_3SO_3)_2 + 0,1$ М $CH_3SO_3H + 0,06$ М NaF (б).

У електроліті, до складу якого входять фторид-іони, проміжні недовідновлені сполуки плюмбуму утворюються меншою мірою (рис. 11б). Ймовірно, це пов'язано з повнішим відновленням активної маси через менше число катіонних вакансій, в яких $Pb(II)$ асоційований з Оксигеном.

Типова рентгенівська дифрактограма електроосадженого плюмбум(IV) оксиду з метансульфонового електроліту при кімнатній температурі надана на рисунку 12. Оксид є полікристалічною сполукою, що складається з суміші α - і β -фаз різної кристалографічної орієнтації з переважанням останньої. Основними орієнтаціями α -фази є грань (111); β -фази – грані (110), (101), (200),

(211), (310), (301), (321). Кристалографічна орієнтація як α -, так і β -фази залежить від потенціалу осадження. Так, наприклад, відношення інтенсивностей піків для граней (110), (101), (200) и (300) β - фази зменшується зі зростанням потенціалу електрода.

Дифрактограма плумбум(IV) оксиду, одержаного з електролітів, які містять іони F^- , суттєво відрізняється від описаних раніше. Не зважаючи на те, що осадження виконувалось при кімнатній температурі, плумбум(IV) оксид майже повністю складається з β -фази кристалографічних орієнтацій (110), (101), (211), (301), (321), де орієнтація (101) є пріоритетною. У присутності фторид-іонів спостерігається значне збільшення інтенсивності піків і зменшення їх ширини, що вказує на підвищення кристалічності зформованого покриття. Знайдено, що при збільшенні вмісту фторид-іонів до 0,06 М у електроліті осадження спостерігається переважне зростання кристалографічної грані (211). Одержані дані, вказують на збільшення кристалічності плумбум(IV) оксиду в присутності фторид-іонів.

За даними оже-спектроскопії (рис. 13), співвідношення $Pb:O$ і $Pb:O:F$ практично не залежить від товщини покриття і від умов електроосадження PbO_2 . Постійна атомна концентрація F^- -іона по всій товщині покриття свідчить про вбудовування аніона, в процесі зростання покриття, починаючи з початкових стадій формування активної маси.

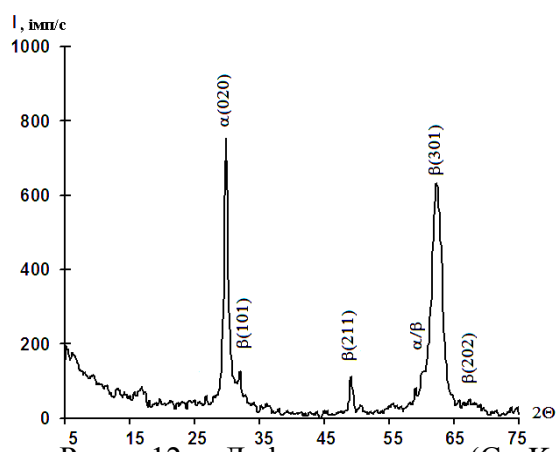


Рис. 12. Дифрактограма ($Cu-K\alpha$) плумбум(IV) оксиду, осадженого на Ti-Pt електроді з 0,1М HCH_3SO_3 +1М $Pb(CH_3SO_3)_2$ при $i=10$ mA/cm^2 , $t=20^\circ C$

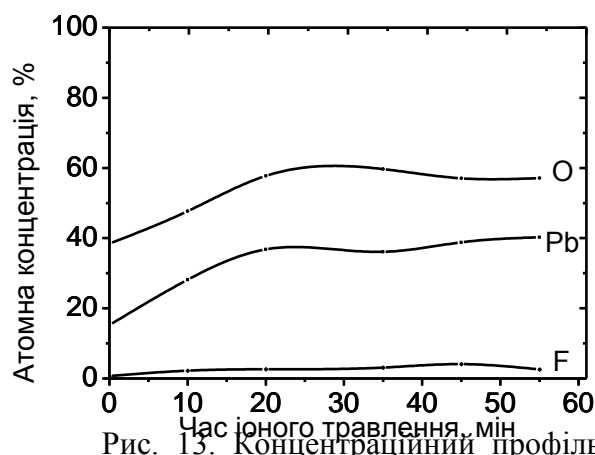


Рис. 13. Концентраційний профіль оже-спектра розподілу елементів за товщиною в покритті PbO_2 , одержаного з електроліту складу: 1 М $Pb(CH_3SO_3)_2$ +0,1 М CH_3SO_3H +0,06 М NaF

ВИСНОВКИ

1. Встановлено кінетичні параметри електроосадження плумбум(IV) оксиду в метансульфонатних електролітах: перенесення електрона здійснюється за рахунок двох необоротних одноелектронних стадій, коефіцієнт перенесення $\beta \approx 0,5$, порядок реакції по іонах Pb^{2+} дорівнює одиниці. Для лімітуючої стадії перенесення другого електрона Тафелівський нахил $b=0,124$ В і гетерогенна константа швидкості $k_s=2,28 \cdot 10^{-4}$ м/с. Зі зростанням концентрації метансульфонат-іонів з 0,6 до 1,6 М коефіцієнт дифузії сполук $Pb(II)$ зменшується з $7,4 \cdot 10^{-6}$ до $5,2 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s через зростання розмірів частинок у зв'язку з комплексоутворенням. Запропоновано кінетичну схему електроосадження PbO_2 з метансульфонатних електролітів, згідно з якою процес утворення оксиду протікає в п'ять стадій за участю адсорбованих оксигенвмісних частинок і метансульфонатного комплексу Pb^{2+} , а також двох типів розчинних проміжних продуктів три- і чотиривалентного плумбуму.

2. Добавка фторид-іонів в електроліт знижує швидкість стадії перенесення заряду (гетерогенна константа швидкості $k_s=0,57 \cdot 10^{-4}$ м/с) без зміни механізму процесу. Показано, що іони F^- включаються до складу діоксидносвинцевих покриттів, а їх вміст може змінюватись в межах від 1,1 до 4,3 ат.% залежно від умов осадження і складу електроліту. Модифікований фтором плумбум(IV) оксид характеризується більшою перенапругою виділення кисню при заряджанні електроду, що дозволяє більш ніж у два рази, підвищити густину струму осадження оксиду (з 100 до 225 mA/cm^2) при 100%-вих виходах за струмом.

3. При електрохімічному розчиненні плумбум(IV) оксиду в метансульфонатних електролітах перенесення електрона здійснюється за допомогою двох необоротних одноелектронних стадій, коефіцієнт перенесення $\alpha \approx 0,5$. Ступінь розряду PbO_2 електроду залежить від густини струму, складу електроліту, його рН і температури, а також природи колектора струму. Встановлено, що при високих рН і щільності струму зниження коефіцієнта використання активної маси обумовлене утворенням твердофазних сполук змінного складу $PbO_{1,49-1,15}$. Модифікований фтором плумбум(IV) оксид має меншу схильність до утворення недовідновлених сполук, що дозволяє підвищити струм розряду в метансульфонатних електролітах з добавками фторид-іонів.

4. Встановлено, що в умовах циклічної поляризації мінімальна величина перехідного опору між колектором струму і активною масою при задовільній адгезії покриття спостерігається на ОРТА. При використанні метансульфонатних електролітів з добавками фторид-іонів циклування можна виконувати при струмі заряду – розряду $120/120 \text{ mA/cm}^2$ без деградації ємності.

5. Доведено, що плюмбум(IV) оксид, осаджений з метансульфонатних електролітів за кімнатної температури, є сумішшю β - і α - фаз, при цьому вміст останньої не перевищує 2%. При підвищенні температури і введенні фторид-іонів в електроліт осад представлений тільки $\beta\text{-PbO}_2$, при цьому спостерігається значна переорієнтація кристалів, що зростають, з одночасним збільшенням їх розмірів. Підвищення вмісту фторид-іонів у електроліті осадження призводить до зростання тільки одного напрямку кристалографічної орієнтації.

6. Розроблено загальні рекомендації для ефективно організації процесів на $\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2$ електроді в проточному акумуляторі з метансульфонатним електролітом. Запропоновано склад електролітів, режими електролізу і матеріал колектора струму для ефективного функціонування $\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2$ електрода в умовах циклічної поляризації: 1 – $1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, $i_{\text{зар}}/i_{\text{розр}} = 100/100 \text{ mA/cm}^2$, колектор струму – ОРТА; 2 – $1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,5 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 0,06 \text{ M NaF}$, $i_{\text{зар}}/i_{\text{розр}} = 120/120 \text{ mA/cm}^2$, колектор струму – ОРТА.

Основний зміст дисертації відображено у наступних публікаціях:

1. Електроосадження PbO_2 з метансульфонатних електролітів / О.В. Груздева, Т.В. Лук'яненко, Р. Амаделі, О.Б. Веліченко // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – Вип. 401. – С. 29–31.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з вивчення закономірностей електроосадження PbO_2 з метансульфонатних електролітів і фізико-хімічних властивостей покриттів, проведено обробку експериментальних даних і сформульовано висновки.

2. Electrodeposition of lead dioxide from methanesulfonate solution / A.V. Velichenko, R. Amadelli, E.V. Gruzdeva, T.A. Luk'yanenko, F.I. Danilov // Journal of Power Sources. – 2009. – № 191. – P. 103 – 110

Здобувачу належить визначення закономірностей електроосадження PbO_2 з метансульфонатних електролітів методами хроноамперометрії, вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу, циклічної та

стаціонарної вольтамперометрії, вивчення фізико-хімічних властивостей покриттів. Здійснено обробку експериментальних даних.

3. Влияние NaF на электроосаждение PbO₂ из метансульфонатных электролитов / Е.В. Груздева, Д.В. Гиренко, Т.В. Лукьяненко, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – №4. – С. 161 – 164.

Здобувачу належить визначення впливу NaF на закономірності електроосадження PbO₂ методами вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу, циклічної та стаціонарної вольтамперометрії, вивчення фізико-хімічних властивостей модифікованих покриття. Здійснено обробку експериментальних даних.

4. Груздева Е.В. Электроосаждение PbO₂ из метансульфонатных электролитов / Е.В. Груздева, Д.В. Гиренко, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – №5. – С. 125 – 129.

Здобувачу належить визначення закономірностей електроосадження PbO₂ методами хроноамперометрії, циклічної та стаціонарної вольтамперометрії на обертовому електроді. Здійснено обробку експериментальних даних і виконано узагальнення результатів.

5. PbO₂ electrodeposition from methanesulfonic electrolytes and physicochemical properties of the resulting oxides / R. Amadelli, E.V. Gruzdeva, T.V. Luk'yanenko, A.B. Velichenko // 7th International Conference on Lead-Acid Battery (LABAT'2008) – Varna, Bulgaria – 9-12 June 2008 – P. 153 – 157.

Здобувачем проведені експериментальні дослідження закономірностей електроосадження PbO₂ з метансульфонатних електролітів методами хроноамперометрії, вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу, циклічної та стаціонарної вольтамперометрії. Виконано обробку експериментальних даних.

6. Kinetics of PbO₂ electrodeposition from methanesulfonic solutions / A.B. Velichenko, R. Amadelli, E.V. Gruzdeva, T.V. Luk'yanenko, F.I. Danilov // 7th International Conference on Lead-Acid Battery (LABAT'2008) – Varna, Bulgaria – 9-12 June 2008 – P. 157 – 160.

Здобувачем проведені експериментальні дослідження закономірностей електроосадження PbO₂ з метансульфонатних електролітів та наведена порівняльна характеристика з нітратними електролітами. Досліджено

фізико-хімічні властивості поверхні електродів, виконано обробку експериментальних даних.

7. Груздева О. Вивчення та оптимізація електрохімічних процесів на PbO_2 – позитивному електроді проточного накопичувача енергії / О. Груздева, І. Максаков // XII Наукова конференція “Львівські хімічні читання-2009». – 2009. – С. У78.

Здобувачем проведені експериментальні дослідження, сформульовані рекомендації щодо оптимального складу електроліту та режимів заряду-розряду, які відповідають 100%-вій ефективності прямого та зворотного процесів, що протікають у системі Pb^{2+}/PbO_2 . Визначено вплив матеріалу колектора струму на зарядно-розрядні характеристики системи. Обробка результатів і написання тез.

8. Груздева Е.В. Исследование электродных процессов в системе $Pb - Pb^{2+} - PbO_2$ на основе метансульфонового электролита в концепции проточного накопителя энергии / Е.В. Груздева, И.С. Максаков // IV Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. “Химия и современные технологии”. – Днепропетровск. – 22 - 24 мая 2009. – С. 100.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження процесів, які протікають на анодах на основі графіту, Евопех, ТДМА, ОРТА. Зроблені висновки щодо оптимізації роботи протиелектрода. Здійснено обробку, аналіз експериментальних даних і написано тези.

9. Груздева Е.В. Исследование электрохимических процессов в системе $Pb^{2+} - PbO_2$ / Е.В. Груздева, И.С. Максаков // Международная конференция “Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов”. – Харьков. – 1-4 декабря 2009. – С. 90.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження та зроблені висновки щодо оптимального складу електроліту, режимів заряду – розряду, вибору колектора, проведена обробка результатів і написані тези.

АНОТАЦІЯ

Груздєва О.В. Електрохімічна система Pb(II) метансульфонат – PbO₂. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за фахом 02.00.05 – електрохімія. Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”, Дніпропетровськ, 2011.

Метою роботи є встановлення основних закономірності реакцій електроокиснення і відновлення, що протікають на Pb²⁺/PbO₂ електроді проточного окисно-відновного акумулятора в електролітах на основі плюмбум(II) метансульфонату.

На підставі проведених досліджень запропоновано схему процесу, згідно з якою утворення плюмбум(IV) оксиду протікає у п'ять стадій за участю адсорбованих оксигенвмісних частинок і метансульфонатного комплексу Pb²⁺, а також двох типів розчинних проміжних продуктів три- і чотиривалентного плюмбуму. Показано, що добавка фторид-іонів до електроліту знижує швидкість стадії перенесення заряду без зміни механізму процесу. Виявлено, що причиною зниження коефіцієнта використання активної маси є утворення твердофазних сполук змінного складу PbO_{1,49-1,15} при електровідновленні плюмбум(IV) оксиду.

Встановлено, що іони F⁻ включаються до складу PbO₂ покриттів, що осаджуються з електролітів на основі метансульфонової кислоти, а їх кількість може змінюватися в межах від 1,1 до 4,3 ат.% залежно від умов осадження і складу електроліту. Модифікований фтором плюмбум(IV) оксид характеризується вищою перенапругою виділення кисню при заряджанні електрода і меншою схильністю до утворення сполук, які не до кінця відновлені при його розряді, що дозволяє пришвидшити процес заряду – розряду порівняно з немодифікованим PbO₂. Зарядно-розрядне циклування в цих системах можна виконувати при струмах заряду/розряду до 120/120 мА/см при високих значеннях коефіцієнта використання активної маси (0,85–1,00), що істотно перевищує відомі аналоги.

Ключові слова: плюмбум(IV) оксид, метансульфонова кислота, електроосадження, електровідновлення, проточні акумулятори.

АННОТАЦИЯ

Груздева Е.В. Электрохимическая система Pb(II) метансульфонат – PbO₂.
– Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. Государственное высшее учебное заведение “Украинский государственный химико-технологический университет”, Днепропетровск, 2011.

Целью работы являлось установление основных закономерностей реакций электроокисления и восстановления, протекающих на Pb²⁺/PbO₂ электроде проточного окислительно-восстановительного аккумулятора в электролитах на основе метансульфоната свинца.

На основе проведенных исследований предложена схема процесса, согласно которой образование диоксида свинца протекает в пять стадий с участием адсорбированных кислородсодержащих частиц и метансульфонатного комплекса Pb²⁺, а также двух типов растворимых промежуточных продуктов 3-х и 4-х валентного свинца. Показано, что добавка фторид-ионов в электролит снижает скорость стадии переноса заряда без изменения механизма процесса. Установлено, что причиной снижения коэффициента использования активной массы является образование твердофазных соединения переменного состава PbO_{1,49-1,15} при электровосстановлении диоксида свинца.

Показано, что ионы F⁻ включаются в состав диоксидносвинцовых покрытий, осаждаемых из электролитов на основе метансульфонової кислоты, а их содержание может меняться в пределах от 1,1 до 4,3 ат. % в зависимости от условий осаждения и состава электролита. Модифицированный фтором диоксид свинца характеризуется более высоким перенапряжением выделения кислорода при зарядении электрода и меньшей склонностью к образованию недовосстановленных соединений при его разряде, что позволяет вести процесс заряда-разряда с более высокой скоростью, по сравнению с немодифицированным PbO₂. Зарядно-разрядное циклирование в таких системах можно проводить при токах заряда/разряда до 120/120 мА/см² при высоких значениях коэффициента использования активной массы (0,85–1,00), что существенно превосходит известные аналоги.

В результате проведенной работы были разработаны общие рекомендации по эффективной организации процессов на Pb(II)/PbO₂ электроде в проточном окислительно-восстановительном источнике тока с метансульфонатным электролитом. Предложены составы электролитов, режимы электролиза и материал коллектора тока для эффективного функционирования Pb(II)/PbO₂ электрода в условиях циклической поляризации: 1 – 1 М Pb(CH₃SO₃)₂ + 0,1 М CH₃SO₃H, $i_{\text{зар}}/i_{\text{разр}}=100/100$ мА/см², коллектор тока – ОПТА; 2 – 1 М Pb(CH₃SO₃)₂ + 0,5 М CH₃SO₃H + 0,06 М NaF, $i_{\text{зар}}/i_{\text{разр}}=120/120$ мА/см², коллектор тока – ОПТА.

Ключевые слова: диоксид свинца, метансульфоновая кислота, электроосаждение, электровосстановление, проточные аккумуляторы.

SUMMARY

Gruzdeva E.V. Electrochemical system Pb(II) methanesulfonate – PbO₂. – Manuscript.

Candidate's thesis, specialization 02.00.05 – electrochemistry. State institute of higher education “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnepropetrovsk, 2011.

The aim of research was regularities of electrooxidation and electroreduction reactions at the Pb²⁺/PbO₂ electrode in a flow battery with electrolytes based on lead(II) methanesulfonate.

On the basis of performed research the kinetic scheme of PbO₂ deposition was proposed. It consists of 5 stages with taking part adsorbed oxygen-containing particles and methanesulfonate Pb(II) complex and two types of intermediates of lead (III) and lead (IV). It was shown that F⁻ additive decreases the rate of electron-transfer stage without mechanism changing. It is important to note that the decrease of coefficient of active mass usage is a result of PbO_{1,49-1,15} formation at lead dioxide electroreduction.

It was shown that F⁻ ions are incorporate in the deposited lead dioxide. Its content is changed in the range from 1,1 to 4,3 % depending on deposition conditions and electrolyte compositions. F-doped PbO₂ has higher oxygen overpotential and less possibilities to formation incomplete reduced species at its reduction. It allows to perform charge-discharge process at higher rate in comparison with undoped-PbO₂ up

to 120/120 mA/cm² with the high value of the of coefficient of an active mass usage (0,85–1,00).

Keywords: lead dioxide, methanesulfonic acid, electrodeposition, electroreduction, flow battery.