

УДК 541.135.2

*Г.В. Сокольський<sup>1,2</sup>, С.В. Іванов<sup>1</sup>, О.Б. Величенко<sup>3</sup>, Н.Д. Іванова<sup>4</sup>, Є.І. Болдирєв<sup>4</sup>*

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ Mn(II) ІОНІВ У ФЛУОРИДНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ. ВПЛИВ ІОНІВ НАТРІЮ

<sup>1</sup>Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Національний авіаційний університет, м. Київ, Україна

<sup>3</sup>Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний інститут», м. Дніпропетровськ

<sup>4</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ

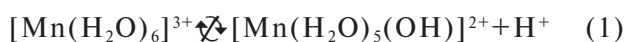
Досліджено процес електrokристалізації манган(IV) оксиду з флуоровмісних електролітів Mn(II) у присутності катіонів натрію та за відсутності інших окрім мангану катіонів металів. Проаналізовано відмінності циклічних вольтамперограм, що зумовлюють особливості фазового складу електроосаджених зразків за даними рентгенографічних досліджень, насамперед щодо збільшення вмісту фазової компоненти голландиту. Пояснено природу додаткового піка прямого ходу ЦВА в присутності Na<sup>+</sup> як результату додаткового шляху анодного процесу за участю катіонів натрію та відновлених поверхневих станів манган(II), що супроводжується утворенням тунельної голландитної фази. Зроблено висновок про можливість впливу хімічної стадії процесу на утворення голландитної фазової компоненти.

**Ключові слова:** анодне окиснення Mn(II), циклічна вольтамперометрія, катіонний склад електроліту, Na<sup>+</sup> іони, фазовий склад, електрохімічний діоксид мангану (ЕДМ), електрохімічне допування.

**Вступ**

Оксидні сполуки мангану(IV) виявляють типові особливості, властиві іншим перехідним металом: поліморфізм — термодинамічну стабільність не менше 6 структурних форм за нормальних умов, різні типи неупорядкованості [1]. Фізико-хімічні закономірності фазоутворення у оксидній системі мангану(IV) мають практичне значення у багатьох хімічних промислових процесах. Слід відмітити використання її представників як прекурсорів катодних матеріалів у літій-іонних акумуляторах (ЛІА), катодних матеріалів у хімічних джерелах струму різних систем на основі водних електролітів [2]. Вони також мають важливе значення у біологічних процесах за участю живих організмів. Одержання мангану(IV) оксидів методом анодної електрокристалізації має низку переваг. Вони зумовлені простотою реалізації, можливістю контролю хімічного й фазового складу, неупорядкованості продукту, одержанням плівкових покриттів або порошкових матеріалів з нановластивостями.

Закономірності анодного процесу за участю катіонів Mn(II) інтенсивно досліджують з 50-х рр. XX ст. [3]. Механізм анодного окиснення катіонів мангану(II) досліджували переважно у сульфатних електролітах [4]. Встановлено, що кінетика першої стадії на зростаючій поверхні MnO<sub>2</sub> та у кислотному середовищі відповідає окисненню Mn<sup>2+</sup> з утворенням Mn<sup>3+</sup>. Перебіг подальших стадій активно обговорюється в літературі. За результатами вольтамперометричного дослідження [5] було зроблено висновок про відмінність механізму електроокиснення мангану(II) у розбавлених і більш концентрованих кислотних розчинах. Шлях процесу у розбавлених кислотних розчинах переважно включає хімічну стадію гідролізу:



з подальшим утворенням та окисненням твердофазних інтермедіатів, таких як MnOOH. У більш концентрованих кислотних розчинах переважно реалізується хімічна стадія диспропорціонування.

Нами використано флуорувмісні електроліти електроосадження. На різних оксидних системах встановлено, що застосування флуорувмісних електролітів перехідних металів дозволяє суттєво підвищувати швидкість електроосадження та цілеспрямовано впливати на властивості одержуваних матеріалів [6]. Висока швидкість анодного процесу за участю мангану(II) зумовлена ефектами міграції, більшою рухливістю аквафлуорокомплексів мангану(II), підтверджену методами електрофорезу та ЕПР [7].

До цього часу опубліковано велику кількість робіт на тему одержання матеріалів оксидної системи мангану(IV) різними методами внаслідок практичної важливості даної проблеми [2,7–9]. Катіони інших металів впливають на фазові рівноваги у оксидній системі мангану(IV). За рахунок широких меж гомогенності у так званих структурах «відкритих» фаз типу голландиту, бірнессіту тощо введення у склад електроліту індиферентних катіонів різної природи є поки що не дуже активно вивченим інструментом стабілізації незвичних для електрокристалізації фазових станів у оксидній системі мангану(IV). Відповідно, такий підхід надає нові можливості одержання функціональних матеріалів, в тому числі із нановластивостями. Ми назвали його електролітичним допуванням, на відміну від звичайної електрокристалізації та методу допування, широко застосованого у синтетичних підходах хімії твердого тіла [10].

Таким чином, встановлення впливу інших, окрім мангану, катіонів у процесі електрокристалізації оксидних фаз мангану(IV) є актуальним завданням. Тому метою даної роботи є вольтамперометричне дослідження процесу електрокристалізації мангану(IV) оксиду у присутності катіонів натрію.

**Методики експерименту**

Склад флуорувмісного електроліту був стандартним [11] для проведення синтезу активних електродних матеріалів: 0,7 моль/л MnSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O “х.ч.” (ГОСТ 435–77); 0,1–0,25 моль/л HF “х.ч.”. Додатки катіонів вводили до складу електроліту у вигляді відповідних сульфатів. Для лужних металів використовували гідроксиди — вихідний електроліт додатково містив 0,1 моль/л NaOH “х.ч.”. Для приготування електролітів використовували бідистильовану воду. Катодами були скловуглецеві пластини, площа яких перевищувала анодну в 10 разів. Підготовка електродів до електролізу включала знежирення віденським вапном (CaO:MgO=1:10) та активацію у 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Механізм анодної електрокристалізації досліджували методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Використовували платиновий анод при густині струму 10 А/дм<sup>2</sup> з флуорувмісних електролітів без нагрівання [11]. Полярізаційні дослідження методом циклічної вольтамперометрії виконані на потенціостаті IPC-Pro в стандартній триелектродній електрохімічній коміріці. Електродний потенціал вимірювали відносно насиченого хлоридосрібного електрода порівняння (ХСЕ).

Рентгенографічні дослідження виконували на приладі ДРОН-4 з комп'ютерним інтерфейсом (CuKa-випромінювання). Рентгенофазовий аналіз за методом Рітвельда виконували за до-

помогою програми для комп'ютерної обробки порошкових рентгенограм Powder Cell for Windows v. 2.3. Елементний склад зразків аналізували атомно-абсорбційним методом.

**Результати та обговорення**

Вигляд ЦВА у розчині електроліту з 0,7 М MnSO<sub>4</sub> та 0,2 М HF за швидкості розгортання потенціалу 0,010 В/с наведено на рис. 1. За нашими даними, ЦВА не зазнає суттєвих змін при зміні швидкості сканування потенціалу. Гілка прямого ходу включає один чітко виражений пік близько 1,200 В (тут й надалі відносно хлоридо-срібного електрода порівняння (ХСЕ)). Слабко виражений пік в області вищих анодних потенціалів можна фіксувати при швидкостях розгортання потенціалу 0,050 В/с (рис. 2). Незворотний характер процесів окиснення прямого ходу циклічної вольтамперограми підтверджується позицією піків зворотного ходу: спостерігали 3 максимуми струму в області потенціалів близько 0,960, 0,540, та 0,270 В з  $\Delta E = E_a - E_k > 0,0577$  В.

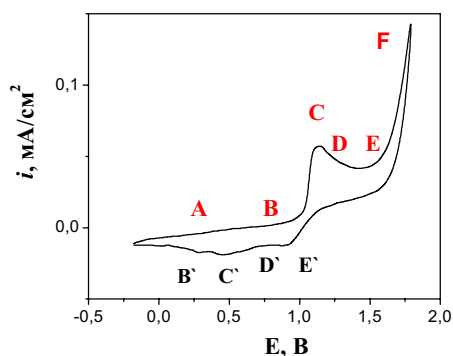


Рис. 1. ЦВА розчину вихідного електроліту (0,7 М MnSO<sub>4</sub> та 0,25 М HF); діапазон сканування -0,2-1,8 В, швидкість сканування потенціалу - 0,010 В/с

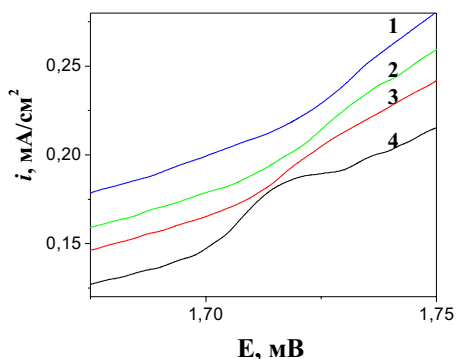
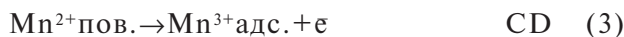


Рис. 2. Ділянка максимальних анодних потенціалів прямого ходу ЦВА з вихідного електроліту мангану(II) сульфату при вищих швидкостях сканування потенціалу 1 - 0,150; 2 - 0,100; 3 - 0,075; 4 - 0,050 В/с

Інтерпретація ділянок прямого ходу (рис. 1) наведено нижче у відповідності до даних роботи [7] з урахуванням [5,12]:



Порівняно із величиною струму першого максимуму (С), струм максимуму ділянки EF є набагато нижчим. Проте саме в області потенціалів другого піка покриття змінює забарвлення від характерного для Mn<sup>3+</sup> цегляно-червоного-коричневого, рудувато-коричневого до чорного, яке є характерним для мангану(IV) оксиду. Потенціал цього максимуму (1,700 В) нами використаний для одержання плівкового покриття мангану(IV) оксиду потенціостатичним методом. За вищих потенціалів починається інтенсивне виділення кисню вже на поверхні MnO<sub>2</sub>.

На ділянці EF (рис. 1) відбувається формування шару MnO<sub>2</sub> і виділення кисню при потенціалах >1,500 В.



У катодній області ЦВА відбувається стадійне відновлення Mn<sup>4+</sup> у Mn<sup>2+</sup> через утворення проміжного продукту MnOOH - ділянка B'C'D'E'.

Застосування діагностичних критеріїв методу ЦВА підтверджує наявність хімічних стадій процесу електрокристалізації манган(IV) оксиду в присутності катіонів натрію. Так для струму першого піка прямого ходу зменшення величини I<sub>п</sub>·V<sup>-1/2</sup> в координатах I<sub>п</sub>·V<sup>-1/2</sup>-V (рис. 3) свідчить про наявність наступної хімічної реакції, а також про можливість регенерації реагенту - Mn(II) за схемою:

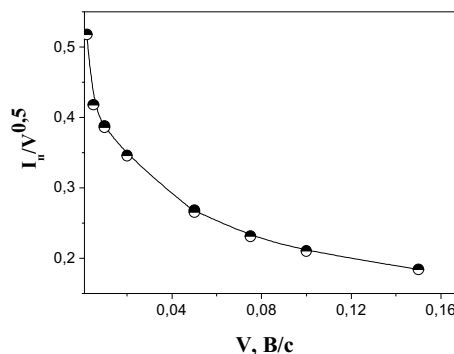
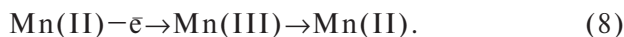


Рис. 3. Графік залежності I<sub>п</sub>·V<sup>-1/2</sup>-V для електроліту з добавкою 0,1 М Na<sup>+</sup>

Процес регенерації реагенту підтверджують низькі значення критерію Семерано, що наближається до нуля ( $X_s=0,30$ ). На можливість перебігу наступної хімічної реакції у присутності в електроліті катіонів натрію вказує нелінійність залежностей  $I_{па} - V^{1/2}$ ,  $E_{па} - \lg V$ .

Слід відмітити наявність додаткового розмитого піка більш повільного процесу анодного окиснення Mn(II)/Mn(III) в присутності катіонів натрію (при 1,2–1,4 В), що з'являється після повторного сканування за низьких швидкостей сканування потенціалу (менше 0,020 В/с). Такий вигляд ЦВА збігається з даними [13], одержаними в електроліті, що містив 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при концентраціях Mn<sup>2+</sup> вище 0,05 М. Зворотний хід ЦВА-залежності відрізняється двома слабкими максимумами (рис. 4) замість трьох (рис. 1), причому розмитий пік твердофазного відновлення зазнає значного зсуву.

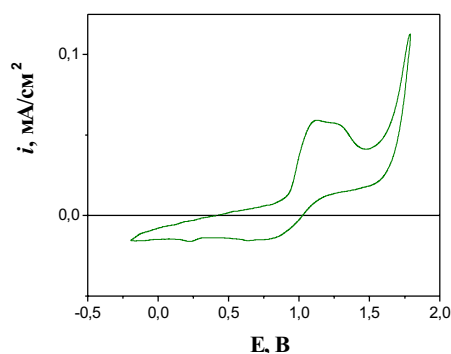
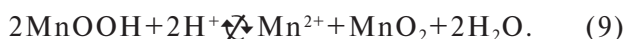


Рис. 4. ЦВА вихідного електроліту із введенням 0,1 М Na<sup>+</sup>-іонів; діапазон сканування – 0,2–1,8 В, швидкість сканування потенціалу – 0,010 В/с

Таким чином, процес електрокристалізації в присутності катіонів натрію в умовах помірно кислотних розчинів відрізняється за механізмом. Ймовірно, внаслідок хімічної стадії диспропорціонування, відбувається регенерація реагенту вже на поверхні зростаючого осаду манган(IV) оксиду, а утворений Mn<sup>4+</sup> за іншою хімічною стадією гідролізу швидко трансформується у твердий MnO<sub>2</sub>:



Внесок цієї або іншої хімічної стадії можна збільшувати за рахунок підвищення температури електрокристалізації.

За даними рентгенографічних досліджень зразків оксидів, одержаних у присутності катіонів натрію, вони містять іншу основну фазову компоненту голландиту з ідеальним складом Na<sub>2</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>. Суттєво нижчий вміст натрію (на порядок) у зразках за результатами хімічного аналізу пояснюється стабільністю фази голлан-

диту без тунельних катіонів лужних металів. За відсутності інших окрім мангану катіонів металів в електроліті електрокристалізації зразки містять напіваморфну фазу рамделіту (g-MnO<sub>2</sub>). Враховуючі дані рентгенографічних досліджень, можна припустити, що додатковий пік прямого ходу ЦВА в присутності катіонів натрію та зміни залежності зворотного ходу (рис. 1, 4) зумовлені вторинним шляхом анодного процесу за участю станів манган(II) поверхневого шару твердої фази оксиду внаслідок утворення тунельної голландитної фази, стабілізованої катіонами натрію.

### Висновки

Досліджено процес електрокристалізації манган(IV) оксиду з флуоровмісних електролітів за відсутності інших катіонів та у присутності іонів натрію. Проаналізовано відмінності у механізмі електрокристалізації та у вигляді ЦВА, що можуть зумовлювати особливості фазового складу зразків, насамперед збільшення вмісту голландитної фазової компоненти. Зроблено висновок про можливість впливу хімічної стадії на цей результат.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кондрашев Ю.Д., Заславский А.И. Структура модификаций двуокиси марганца // Изв. Акад. наук СССР. – Сер. физич. – 1951. – Т. XV. – № 2. – С. 179–186.
2. Peng B., Chen J. Functional materials with high-efficiency energy storage and conversion for batteries and fuel cells // Coord. Chem. Rev. 2009. – Vol. 253. – P. 2805–813.
3. Vetter K.J. and Manecke K.J. The regulating mechanism of the Mn(III)/Mn(II) oxidation-reduction potential. Z. Physik. Chem. – 1950. – Vol. 195. – P. 270–280.
4. Калиновский Е.А., Шембель Е.М., Стендер В.В. Анодный процесс на титан-двуокисномарганцевом электроде при электролизе растворов соляной кислоты // Журн. прикл. химии. – 1972. – Т. 45. – № 2. – С. 810–814.
5. Colin J. Clarke, Gregory J., Browning and Scott W. Donne. An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide // Electrochem. Acta. – 2006. – Vol. 51. – P. 5773–5784.
6. Ivanova N.D. and Ivanov S.V. Bifunctional electrochemical systems // Russ. Chem. Rev. – 1993. – Vol. 62. – P. 907–918.
7. Макеева І.С. Механізм та кінетика електроокислення іонів Mn(II) з фторвмісного електроліту: автореф. на соискание степени канд. хім. наук: спец.: 02.00.05 «Електрохімія». – К.: ІЗНХ, 2000. – 16 с.
8. Whittingham M.S. Inorganic nanomaterials for batteries // Dalton Trans. – 2008. – P. 5424–431.
9. An electrochemical comparison of manganese dioxide microparticles versus a and b manganese dioxide nanorods: mechanistic and electrocatalytic behavior / Batchelor-McAuley C., Shao L., Wildgoose G.G., Green M.L.H., Compton R.G. // New J. Chem. – 2008. – Vol. 32. – P. 1195–1203.
10. Електрохімічне допущення як метод направлено



синтезу електродних матеріалів для хімічних джерел струму / Г.В. Сокольський, Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Є.І. Болдырев // Вісник ХНУ. – 2005. – № 648. – Сер. Хімія. – Вип. 12(35). – С.58-61.

11. *Получение диоксида марганца из фторсодержащих электролитов* / Н.Д. Иванова, Е.И. Болдырев, И.С. Макеева, Г.В. Сокольский // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т.71. – № 7. – С.1209-1211.

12. *Kinetics of Anodic Formation and Cathodic Reduction of MnO<sub>2</sub> in the Sulfate Electrolyte Solutions* / Tsiklauri O.G., Marsagishvili T.A., Tsurtsumiya G.S., Kirillov S.A., Dzanashvili D.I. // Russian J. Electrochemistry. – 2008. – Vol. 44. – № 11. – P.1299-1306.

13. *Das D., Sen P., Das K.* Mechanism of potentiostatic deposition of MnO<sub>2</sub> and electrochemical characteristics of the deposit in relation to carbohydrate oxidation // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol.54. – P.289-295.

Надійшла до редакції 13.01.2015

#### MANGANESE(II) IONS VOLTAMMETRY IN FLUORIDE ELECTROLYTE. EFFECT OF SODIUM IONS

G.V. Sokolsky <sup>a,b</sup>, S.V. Ivanov <sup>a</sup>, A.B. Velichenko <sup>c</sup>, N.D. Ivanova <sup>d</sup>, E.I. Boldyrev <sup>d</sup>

<sup>a</sup> National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine

<sup>b</sup> National Aviation University, Kyiv, Ukraine

<sup>c</sup> Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

<sup>d</sup> Institute of General and Inorganic Chemistry of Ukrainian National Academy of Science, Kyiv, Ukraine

*Manganese(IV) oxide electrodeposition process from fluoride-containing electrolytes of Mn(II) are studied in the presence of sodium cations and without them. The differences in cyclic voltammograms (CVA's) are detected and discussed in terms of the phase composition of electrodeposited samples according to the results of X-ray diffraction study. The content of hollandite phase should be taken into account in the first place. The appearance of an additional peak in the forward scan of CVA's in the presence of Na<sup>+</sup> can be explained as a result of an additional pathway of the anode process involving sodium cations and reduced manganese surface states (i.e. Mn(II)); this pathway being accompanied by the formation of tunnel hollandite phase. We concluded that some chemical steps may affect the formation of hollandite phase component.*

**Keywords:** Mn(II) anode oxidation; cyclic voltammetry; electrolyte cationic composition; Na<sup>+</sup> ions; phase composition; electrochemical manganese dioxide; electrochemical doping.

#### REFERENCES

- Kondrashev Y.D., Zaslavsky A.I. *Struktura modyfikatsyy dvoukysly margantsa* [Structure polymorphs of manganese dioxide]. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Ser. Fiz.*, 1951, vol. 15, no. 2, pp. 179-186. (in Russian).
- Peng B., Chen J. Functional materials with high-efficiency energy storage and conversion for batteries and fuel cells. *Coord. Chem. Rev.*, 2009, vol. 253, pp. 2805-2813.
- Vetter K.J., Manecke G. The regulating mechanism of the MnIII/MnII oxidation-reduction potential. *Z. Physik. Chem.*, 1950, vol. 195, pp. 270-280.
- Kalynovsky E.A., Shembel E.M., Stender V.V. Anodnyi protsess na tytan-dvoukysnomarhantsevom elektrode pry elektrolize rastvorov solyanoi kysloty [Anode process on titanium/manganese dioxide electrode in hydrochloric acid solutions electrolysis]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii*, 1972, vol. 45, pp. 810-815. (in Russian).
- Clarke C.J., Browning G.J., Donne S.W. An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, pp. 5773-5784.
- Ivanova N.D., Ivanov S.V. Bifunctional electrochemical systems. *Russ. Chem. Rev.*, 1993, vol. 62, pp. 907-918.
- Makeyeva I.S., *Mekhanizm ta kinetyka elektrookysleniya ioniv Mn(II) z ftorvmisnogo elektrolitu* [Mechanism and kinetics of Mn(II) ions electrooxidation in fluoride electrolyte]: thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Institute of General and Inorganic Chemistry, Kyiv, 2000. (in Ukrainian).
- Whittingham M.S. Inorganic nanomaterials for batteries. *Dalton Trans.*, 2008, vol. 40, pp. 5424-5431.
- Batchelor-McAuley C., Shao L., Wildgoose G.G., Green M.L.H., Compton R.G. An electrochemical comparison of manganese dioxide microparticles versus 6 and b manganese dioxide nanorods: mechanistic and electrocatalytic behavior. *New J. Chem.*, 2008, vol. 32, pp. 1195-1203.
- Sokolsky G.V., Ivanova N.D., Ivanov S.V., Boldyrev E.A. *Elektrokhimichne dopuvannya yak metod napravlenoho syntezu elektrodnykh materialiv dlya khimichnykh dzherel strumu* [Electrochemical doping as directed synthesis technique of electrode materials for power sources]. *Visnyk KHNU, Ser. Khim.*, 2005, vol. 12, no. 35, pp. 58-61. (in Ukrainian).
- Ivanova N.D., Boldyreva E.I., Makeeva Y.S., Sokolsky G.V. *Poluchenye dyoksyda margantsa iz ftorsoderzhashchykh elektrolitov* [Obtaining manganese dioxide from fluoride electrolytes]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii*, 1998, vol. 71, no.7, pp. 1209-1211. (in Russian).
- Tsiklauri O.G., Marsagishvili T.A., Tsurtsumiya G.S., Kirillov S.A., Dzanashvili D.I. Kinetics of anodic formation and cathodic reduction of MnO<sub>2</sub> in the sulfate electrolyte solutions. *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, no. 11, pp. 1299-1306.
- Das D., Sen P., Das K. Mechanism of potentiostatic deposition of MnO<sub>2</sub> and electrochemical characteristics of the deposit in relation to carbohydrate oxidation. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 54, pp. 289-295.