

Г.В. Сокольський, М.В. Демченко, С.В. Іванов, Д.О. Меленевський, А.Г. Держипольський
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ДІОКСИДМАНГАНОВОГО ЕЛЕКТРОДА
В КИСЛОТНОМУ РОЗЧИНІ ЕТАНОЛУ

Плівкові електроди діоксиду мангану, одержані методом електроосадження з фторидвмісних електролітів, розглянуто як альтернативу платині в бінарних Ru—Pt-анодах прямих спиртових паливних елементів. Досліджено хімічний і фазовий склад діоксиду мангану методами хімічного аналізу та рентгенографії. Вивчено анодне окиснення етанолу на платиновому і діоксидмангановому електродах методом циклічної вольтамперометрії в кислому середовищі. Встановлено, що Pt та MnO₂ мають ідентичну електрохімічну активність. УФ-спектроскопічними дослідженнями виявлено зростання концентрації оцтової кислоти при анодному окисненні етанолу на діоксидмангановому електроді за умов збільшення анодного потенціалу.

ВСТУП. Інтенсивні дослідження процесів анодного окиснення органічних сполук протягом останнього десятиріччя зумовлені в першу чергу успіхами комерціалізації прямих спиртових паливних елементів (ПСПЕ). Значне розповсюдження серед інших систем паливних елементів (ПЕ) сьогодні отримали низькотемпературні ПЕ на основі метанолу, де реалізовано шестieleктронне анодне окиснення молекули CH₃OH до CO₂. З огляду на токсичність метанолу етанол є привабливою альтернативою. Однак розвиток ПСПЕ на його основі стримує складність реалізації повного окиснення етанолу. Особливо це стосується розриву додаткового порівняно з метанолом зв'язку C—C ($E_{C-C} = 348$ кДж/моль) [1, 2].

Найактивнішим і широко застосованим сьогодні електродним матеріалом електрокаталітичного окиснення спиртів у кислотному середовищі є платина, бо саме цей метал адсорбує спирти дисоціативно [1]. У процесі окиснення поверхня платинового електрода отруюється адсорбованими частинками CO_{адс}. Блокування поверхні платини значно збільшує анодну перенапругу процесу окиснення і, відповідно, знижує напругу на полюсах комірки ПСПЕ [2—5]. Із 70-х років минулого століття на зміну платиновим електродам було запропоновано платинові сплави. Найкращі результати показали сплави Pt—Ru, Pt—Sn та модифіковані багатокомпонентні системи. Причому Pt—Ru-бінарні сплави найкращим чином зарекомендували себе для ПСПЕ на основі метанолу, а Pt—Sn — для ПСПЕ на основі етанолу [4—6]. Останнім часом показані також переваги застосування платини, диспергованої на нанорівні [1].

Одним із напрямків досліджень у галузі ПСПЕ

є пошук альтернативних платині електродних матеріалів з огляду на високу вартість електродів на основі благородних металів. Перспективними можуть бути оксидні системи, в тому числі діоксид мангану. Цей оксид виявляє високу каталітичну активність у процесах окиснення CO до CO₂ [6, 7], відновлення кисню [8, 9], повного окиснення вуглеводнів у газовій та рідинній фазах [10].

Діоксид мангану може утворювати п'ять поліморфних модифікацій: α-, β-, γ-, δ- та λ-MnO₂. Перші три модифікації належать до тунельних структур із каналами різного розміру, δ-MnO₂ — до шаруватої структури (яка є граничним випадком тунельної структури), а λ-MnO₂ — до структурного типу шпінелі. Тунельні структури діоксиду мангану іноді відносять до молекулярних сит, як і цеоліти. Завдяки елементарним блокам стінок тунелів — октаедрам MnO₆, їх називають октаедричними молекулярними ситами (ОМС). Існує велика кількість таких тунельних структур, що відрізняються лише розмірами тунелів: піролюзит (β-MnO₂, де кожна стінка тунелю утворена одним кисневим октаедром MnO₆ — 1×1), рамсделіт (γ-MnO₂, 2×1), голандіт (α-MnO₂, 2×2), романкіт (3×2), тодоркіт (3×3) тощо. Останні тунельні структури частіше за все не відносять до діоксиду мангану як такого, оскільки для стабілізації структури необхідна присутність у пустотах тунелів великих за розмірами катіонів лужних, лужно-земельних металів або молекул води [11].

Високу каталітичну, в тому числі електрокаталітичну, активність діоксиду мангану в зазначених реакціях окиснення пов'язують із його молекулярно-ситовими властивостями. Із вказаного вище випливає, що активність у реакції окиснен-

ня СО є важливим чинником на користь практичного застосування матеріалу в якості анодного у ПСПЕ. За даними роботи [3], α -поліморфна модифікація MnO_2 зі структурним типом голандіту (ОМС-2) є найбільш активною серед інших поліморфних видозмін діоксиду мангану в анодному процесі ПСПЕ в комбінації з комерційно доступним електрокаталізатором 5 % Ru–С. Автори цієї роботи пропонують практично використовувати ОМС-2 для електроокиснення метанолу в ПСПЕ.

Активність діоксиду мангану суттєво залежить від симетрії елементарної комірки кристалічної ґратки, фазового складу та інших структурних параметрів. Нами [12, 13] було детально досліджено властивості електролітичного діоксиду мангану, одержаного з фторидвмісних електролітів. Було показано, що структурні параметри анодного продукту визначаються наявністю інших катіонів в електроліті, окрім мангану (II) та йонів гідроксонію. Так, присутність йонів амонію або лужних металів сприяє збільшенню вмісту поліморфів діоксиду мангану з великим розміром структурних каналів-пор (ОМС-2, ОМС-1 та інших).

Процес анодного окиснення етанолу ускладнений багатостадійністю і наявністю інтермедіатів (оцтового альдегіду, оцтової кислоти, СО тощо). Дослідження цього процесу доцільно поєднувати із спектроскопічними методами. Наприклад, ґрунтовне дослідження механізму анодного окиснення етанолу та метанолу на платинових каталізаторах було проведено за допомогою інфрачервоної Фур'є-спектроскопії [5, 14]. Окрім ІЧ-області випромінювання, інформативністю щодо ідентифікації органічних сполук із подвійним зв'язком, в тому числі карбонільним, відрізняється і УФ-область.

Таким чином, мета даної роботи — дослідити процес анодного окиснення етанолу із залученням методів вольтамперометрії та УФ-спектроскопії на діоксиді мангану, одержаному із фторидвмісних електролітів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Електродний матеріал діоксиду мангану одержували методом електроосадження із фторидвмісного електроліту [15]. Використовували фторидвмісний електроліт складу 0.25 М HF та 0.7 М MnSO_4 . Анодний синтез оксидного матеріалу проводили за потенціостатичних умов на платиновому електроді, геометрична площа поверхні якого складала 0.65 cm^2 .

Загальний вміст мангану у зразках визначали методом перманганатометрії. Процентний вміст

Mn(IV) оцінювали з використанням шавлевої кислоти. Різниця між загальним вмістом мангану та вмістом чотирьохвалентного мангану відповідала експериментально визначеній концентрації йонів тривалентного мангану [15]. Дослідження рентгенівської дифракції усіх зразків виконували на приладі ДРОН-3 із $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням і швидкістю реєстрації 4 град/хв.

Основним методом вивчення електрокаталітичних властивостей MnO_2 у процесі анодного окиснення етанолу був метод вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу. Поляризаційні дослідження проводили на універсальному потенціостаті-гальваностаті IPC-Pro у стандартній трьохелектродній електрохімічній комірці. Потенціал вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння (ХСЕ). Допоміжним електродом був графітовий електрод чи сталь марки 1Х18Н10Т, площа якого перевищувала поверхню аноду у 10 разів. Швидкість розгортки потенціалу складала 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Вікно сканування потенціалу варіювали у межах від 0 до 2000 мВ відносно ХСЕ.

Склад електроліту 2.5 М H_2SO_4 та 1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ для дослідження електрокаталітичних властивостей отриманих плівок діоксиду мангану було обрано відповідно до даних роботи [3]. Усі використані в проведеному нами дослідженні реактиви мали кваліфікацію х.ч.

УФ-спектри знімали на приладі T70+ UV/VIS Spectrometer (PG Instruments Ltd.) у режимі поглинання. Для аналізу використовували зразки вихідного електроліту до і після окиснення. Окиснення проводили потенціостатичним методом при потенціалах від 1200 до 1600 мВ. Спектром порівняння був спектр вихідного електроліту. Усі дослідження здійснювали в кюветах, виготовлених з CaF_2 розмірами 1x1x4 см.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Нами було обрано потенціостатичний режим електроосадження діоксиду мангану на платиновому електроді, що дозволяє отримувати продукт заданого складу залежно від електродного потенціалу. За даними роботи [16], процес анодного осадження діоксиду мангану у фторидвмісних електролітах проходить стадійно: спочатку окиснюється Mn^{2+} до Mn^{3+} (1100—1300 мВ), а за більш високого потенціалу (1500—1700 мВ) Mn^{3+} окиснюється до Mn^{4+} . Зважаючи на це, анодне осадження проводили за потенціалу 1600 мВ. Було встановлено, що за цих умов утворюються стабільні плівкові покриття,

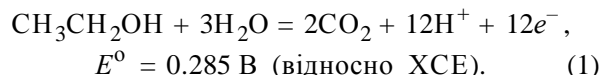
які можна в подальшому застосовувати як електродні матеріали у кислотному середовищі. Відсутність побічного анодного процесу — виділення кисню за цього потенціалу, була ознакою електроосадження якісних суцільних плівок діоксиду мангану з достатньою адгезією до основи. Час осаждения складав 30 хв, а товщина одержаного покриття за цих умов становила 3—4 мкм.

Характеризацію одержаного з даного електролізу анодного осаду діоксиду мангану здійснювали методами хімічного та рентгенофазового аналізу. За даними хімічного аналізу, зразок містить: Mn^{4+} — 45.1, Mn^{3+} — 5.87 % мас.. Присутність трьохвалентного мангану спричинена дефектністю структури — позиції катіонної підґратки в кристалічній матриці діоксиду мангану займають йони мангану змінної валентності [11]. Саме наявність редокс-пар Mn^{3+}/Mn^{4+} , а також лабільного кисню кристалічної ґратки MnO_2 , згідно з результатами багатьох досліджень, зумовлює каталітичну активність MnO_2 за механізмом Марсан-Кревелена [3, 6].

Індексування рентгенограми зразка проводили з точки зору наявності фази α - MnO_2 (ICSD 075539) серед інших поліморфів діоксиду мангану. Причиною такого підходу були наші неопубліковані дані порометрії цього зразка (було виявлено мікропори діаметром близько 0.5 нм, що свідчить про присутність тунелів саме α -модифікації діоксиду мангану). Цей підхід дозволив індексувати рентгенограму, характерною особливістю якої була присутність рефлексів α -фази від кристаліграфічних площин типу $h00$, $hk0$, $hh0$, і водночас практично повна відсутність рефлексів виду hkl та 110 . На нашу думку, ці особливості рентгенограми пояснюються формуванням нанокристалітів, витягнутих вздовж кристаліграфічної осі c , або нановіскерів α -фази, що мають діаметр менше 5–10 нм. Така інтерпретація добре узгоджується із даними електронографії інших зразків діоксиду мангану, одержаних із фторидвмісних електролітів, а також з фактом існування структури α - MnO_2 без стабілізуючих тунелі катіо-

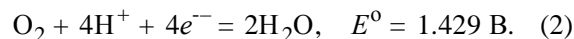
нів інших металів [12].

Окиснення органічних молекул невеликого розміру має практичне значення для виробництва енергії в ПЕ. Сумарна анодна реакція ПСПЕ на основі етанолу виглядає, як наведено нижче:

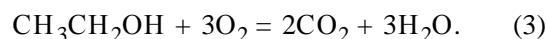


Ступінь перетворення етанолу залежить від активності електрокаталізатора. Неповне окиснення C_2H_5OH до ацетальдегіду і оцтової кислоти (2- і 4-електронні процеси), на відміну від 12-електронного окиснення до CO_2 , і отруєння поверхні платинового електрода знижують ефективність перетворення енергії ПСПЕ.

В той же час на катоді ПСПЕ відбувається процес електровідновлення молекулярного кисню:



Сумарну реакцію ПСПЕ на основі етанолу можна представити наступним чином:



Електрорушійна сила такого паливного елемента складає 1.145 В [1].

У нашій роботі діоксидманганові плівкові покриття використовували в якості аноду напівкомірки ПСПЕ на основі етанолу. Аналогічно досліджували платиновий електрод без оксидного покриття. Циклічні вольтамперограми (ЦВА), отримані в розчині електролітів складу 2.5 М H_2SO_4 + 1 М C_2H_5OH на платиновому електроді без і з діоксидмангановим покриттям, наведено на рис. 1, 2.

Вольтамперограма платинового електрода в за-

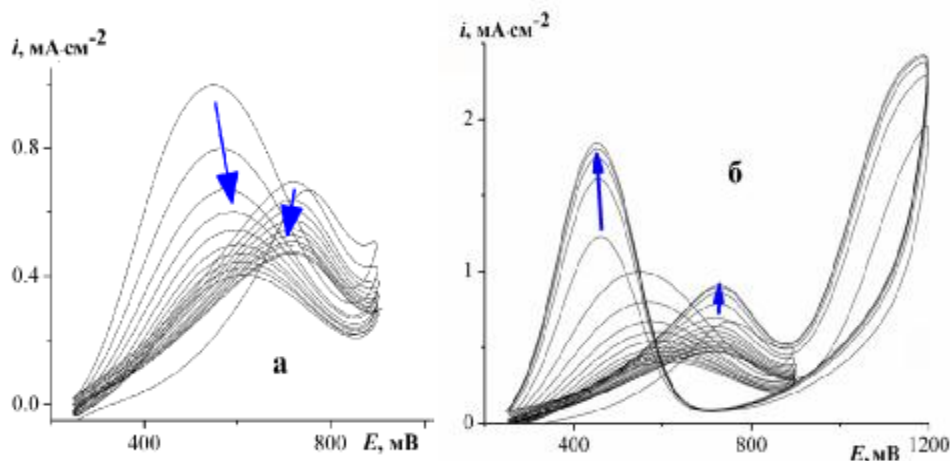


Рис. 1. ЦВА платинового електрода в 1 М розчині C_2H_5OH + 2.5 М H_2SO_4 з діапазонами сканування потенціалу 250—900 (а) та 250—1200 мВ (б).

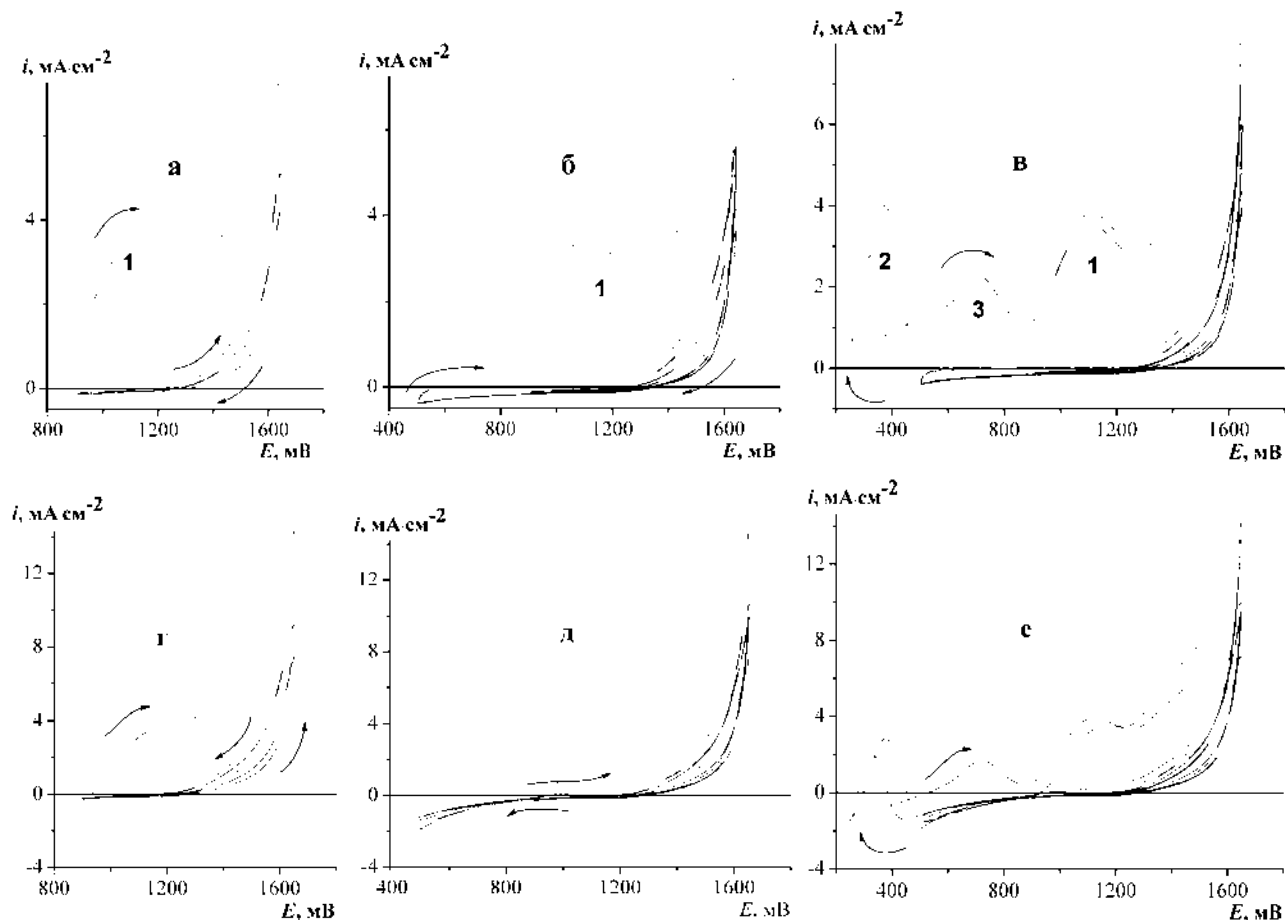
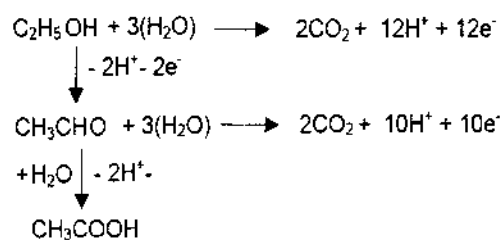


Рис. 2. ЦВА платинового (а—в) і діоксидманганового (г—е) електродів у 1 М розчині $C_2H_5OH + 2.5 M H_2SO_4$: а, г — діапазон потенціалів другого анодного піку 900—1650 мВ; б, д — першого і другого анодних піків 500—1650 мВ; в, е — від 250 до 1650 мВ.

значеному електроліті (рис. 2, в) добре узгоджується з даними роботи [17]. Анодному окисненню відповідають два піки при прямому ході і один пік при зворотному скануванні у діапазоні потенціалів 200—1600 мВ відносно ХСЕ. Прямий і зворотний хід потенціалу в анодній області ЦВА не співпадають між собою — спостерігається гістерезис. Основними продуктами, що утворюються при потенціалі анодного піку 720 мВ (рис. 2, в), є оцтовий альдегід, оцтова кислота та СО. Другий пік, максимум якого припадає на 1150 мВ, відповідає доокисненню СО до CO_2 та утворенню оцтової кислоти за даними електрохімічної мас-спектрометрії, ІЧ-спектроскопії *in-situ* [14, 17, 18].

Слід відмітити, що широкий спектр продуктів окиснення етанолу на платині пояснюється в тому числі паралельним і незалежним перебігом декількох процесів окиснення. Згідно з роботою

[17], паралельні шляхи анодного окиснення можна представити у вигляді схеми:



Однак ця схема не враховує утворення як СО, так і етилацетату за даними інших досліджень.

При послідовному одержанні циклічних вольтамперограм у діапазоні потенціалів 250—900 мВ (рис. 1, а) спостерігається послідовне зменшення густини струму максимумів як при прямому, так і при зворотному ході потенціалу вольтамперомет-

ричної залежності: від 0.69 до 0.47 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ та від 1.01 до 0.40 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ відповідно. При одержанні 10 ЦВА співвідношення густин струмів обох максимумів (рис. 1, *a*) змінюється: спочатку максимум при зворотному ході на 30 % вищий, а наприкінці циклювання значення густин струму обох максимумів практично однакові. Потенціали піків також послідовно зсуваються в анодну область. Подібний зсув піків та зменшення їх інтенсивності можуть пояснюватися блокуванням поверхні платинового електрода.

Сканування потенціалу до 1200 мВ приводить до збільшення густини струму як першого піку вольтамперограми за прямого ходу розгортки, так і анодного піку зворотної гілки вольтамперограми (рис. 1, *b*). Така поведінка зумовлена більш глибоким окисненням етанолу, основним продуктом якого є оцтова кислота, доокисненням СО до CO_2 з очищенням поверхні електрода від міцно адсорбованих частинок $\text{CO}_{\text{адс}}$ при потенціалі 1150 мВ. Зсув положення піку зворотного ходу ЦВА на 100 мВ у катодну область свідчить про наближення перебігу електродного процесу до рівноважних умов.

Більш глибоке анодне сканування потенціалу до 1650 мВ приводить до блокування поверхні електрода і значного зниження густини струму при повторних скануваннях потенціалу. ЦВА послідовно реєстрували в три етапи. На першому етапі діапазон сканування був в межах 900—1650 мВ. Пік окиснення етанолу спостерігається лише на першому циклі ЦВА (рис. 2, *a*). На другому етапі діапазон сканування був розширений від 500 до 1650 мВ (рис. 2, *b*). У результаті піки окиснення етанолу відсутні та швидкість процесу є дуже низькою. Лише в діапазоні сканування від 250 до 1650 мВ (рис. 2, *в*) швидкість процесу значно підвищується і в анодній області знову з'являються піки окиснення етанолу. Слід зазначити, що швидкість подальшого електрокаталітичного окиснення істотно збільшується під впливом анодного процесу зворотного ходу вольтамперограми при 370—390 мВ (рис. 2, *в*).

Електрокаталітичні властивості пліткових електродів діоксиду мангану, електроосадженого на платину, досліджували за таких самих умов. На рис. 3 представлена ЦВА окиснення етанолу на такому покритті. Порівняння вигляду даної вольтамперограми з відповідною на платиновому електроді показує, що на обох електродах процес протікає аналогічно. На рис. 2, *г—e* наявні два харак-

терні анодні піки з максимумами 720 та 1150 мВ, один пік в діапазоні 1260—1530 мВ при прямому ході потенціалу і один — при зворотному скануванні. Додатковий нечітко виражений пік в анодній області (близько 1400 мВ) порівняно з платиновим електродом, можливо, пов'язаний з більш глибоким окисненням етанолу на MnO_2 . Як і для платини, необхідною умовою ефективного перебігу процесу окиснення етанолу на MnO_2 -електроді є деблокування поверхні за рахунок анодного процесу при зворотному скануванні потенціалу.

Стаціонарний потенціал на оксиді мангану (IV) встановлюється в межах 900—950 мВ (на платині він коливається в межах 420—450 мВ), що зумовлює катодні струми в діапазоні потенціалів від 900 мВ і нижче. Ці катодні струми є наслідком часткового розчинення покриття, а отже, робочий діапазон потенціалів цього покриття знаходиться в межах 900—1700 мВ.

Нами проведено порівняння активностей цих електрокаталізаторів за даними ЦВА. Відомо, що ефективний каталізатор анодного процесу повинен відповідати принаймні двом вимогам: по-перше, мати високі піки за струмом щодо досліджуваної анодної реакції, а, по-друге, нижчий потенціал, що відповідає піку. Густина струму піків окиснення етанолу на діоксиді мангану (рис. 2, *г—e*) і для платини має один порядок (рис. 2, *a—в*). Однак спостерігається зменшення максимуму піку ЦВА діоксидманганового електрода в діапазоні 250—900 мВ при прямому ході потенціалу на $0.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, а при зворотному скануванні — на $0.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Це обумовлено впливом побічного процесу відновлення плівки діоксиду мангану. У діапазоні потенціалів 900—1700 мВ, де покриття стабільне, діоксидмангановий електрод виявляється більш активним. Про це свідчить деяке збільшення значень густини струму як для другого анодного піку (на $0.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), так і при більш високих потенціалах порівняно з платиновим електродом.

Для характеристики процесу анодного окиснення спиртів доцільно залучати інші фізико-хімічні методи дослідження. Відомо, що метод УФ-спектроскопії дозволяє виявляти так звані хромофори, які містять кратний зв'язок або неподілену електронну пару [19]. Серед очікуваних продуктів реакції окиснення етанолу є сполуки з кратним зв'язком, що містять карбонільну та карбоксіильну групи.

Декілька зразків анодно окисненого розчину етанолу було підготовлено для УФ-спектроскопі-

чних досліджень. Для цього проводили окиснення вихідного електроліту у потенціостатичному режимі при потенціалах 1200, 1400 та 1600 мВ. Обрані нами умови окиснення зумовлені як результатами аналізу ЦВА на MnO_2 (рис. 2, *z-e*) — наявністю максимумів вольтамперограми при цих потенціалах, так і стабільністю плівкового покриття. Проби електроліту аналізували в режимі поглинання в діапазоні 190—400 нм (рис. 3).

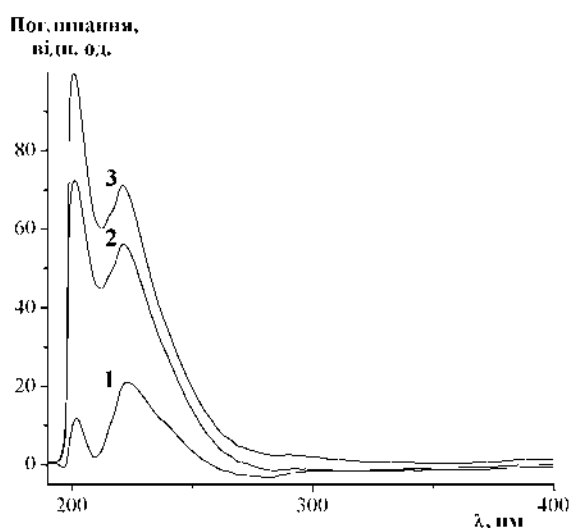


Рис. 3. УФ-спектри 1 М розчину $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, окисненого за потенціалів 1200 (1), 1400 (2), 1600 мВ (3) у потенціостатичному режимі.

На УФ-спектрах зразків окисненого етанольного електроліту чітко виражені два максимуми поглинання при 200 і 220 нм, що відповідають області карбонових кислот та їх похідних (ефірів, ангідридів). В області поглинання альдегідної групи $-\text{CHO}$ близько 270—290 нм максимум є практично відсутнім. Однак відомо, що цей максимум обумовлений забороненим переходом $n-\pi^*$. Інтенсивність цього максимуму повинна бути слабкою. Більш інтенсивний максимум поглинання оцтового альдегіду при 190 нм не вдається спостерігати, бо він знаходиться поза діапазоном УФ-спектрів водних розчинів (від 200 нм) [19].

Максимум при 200 нм (рис. 3) відноситься до слабкої полоси $n-\pi^*$ -переходу оцтової кислоти. Інший максимум поглинання при 220 нм, імовірно, зумовлений етилацетатом — продуктом етерифікації етанолу оцтовою кислотою. Інтенсивність цих максимумів росте зі збільшенням потенціалу. Співвідношення інтенсивностей піків при 200 нм до

піку при 220 нм, I_{200}/I_{220} теж збільшується: 0.59 (1200 мВ); 1.28 (1400 мВ); 1.41 (1600 мВ). При потенціалах, вищих за 1400 мВ, пік оцтової кислоти має максимальну величину поглинання. Отримані результати УФ-спектроскопічних досліджень на діоксидмангановому електроді узгоджуються з даними інфрачервоної Фур'є-спектроскопії на платині, згідно з якими основним продуктом реакції окиснення спиртів є відповідні кислоти [5, 14].

ВИСНОВКИ. На основі циклічних вольт-амперометричних вимірювань встановлено, що діоксид мангану, потенціостатично осаджений з фторидвмісного електроліту, є активним електрокаталізатором окиснення етанолу в кислотному середовищі, що не поступається платиновому електроду.

Синтезовані покриття діоксиду мангану змінного складу за даними рентгенографії належать до $\alpha\text{-MnO}_2$. Відсутність рефлексів типу hkl та 100 на рентгенограмі зразка свідчить про дуже малий розмір кристалітів вздовж кристалографічних напрямків a та b . Водночас найбільш імовірним є формування голчастих кристалітів або віскерів діаметром менше 10 нм, витягнутих вздовж кристалографічного напрямку c . Висока електрокаталітична активність діоксидманганового покриття зумовлена, в тому числі, значною концентрацією дефектів структури — редокс-пар $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ у катіонній підґратці MnO_2 .

Методом УФ-спектроскопії встановлено, що основним продуктом анодного окиснення етанолу на діоксидмангановому електроді в діапазоні 1200—1600 мВ є оцтова кислота. Умови процесу анодного окиснення етанолу в присутності H_2SO_4 є сприятливими для етерифікації оцтової кислоти етанолом, оскільки сірчана кислота, як відомо, є каталізатором реакції етерифікації. Роль цього побічного продукту в анодному процесі ПСПЕ на основі етанолу недостатньо висвітлена в літературі і для з'ясування впливу етилацетату на електроокиснення етанолу необхідні додаткові дослідження.

РЕЗЮМЕ. Пленочные электроды диоксида марганца, полученные методом электроосаждения из фторидсодержащих электролитов, рассмотрены в качестве альтернативы платине в бинарных Ru—Pt-анодах прямых спиртовых топливных элементов. Исследованы химический и фазовый состав диоксида марганца методами химического анализа и рентгенографии. Изучено анодное окисление этанола на платиновом и диоксидмарганцевом электродах методом циклической вольтамперометрии в кислой среде. Установлено, что Pt и MnO_2 имеют идентичную электрохимическую активность. УФ-

спектроскопическими исследованиями выявлено увеличение концентрации уксусной кислоты при анодном окислении этанола на диоксидмарганцевом электроде в условиях роста анодного потенциала.

SUMMARY. Manganese (IV) oxide film electrodes prepared by electrodeposition from fluoridecontaining electrolytes are considered as a prospective alternative to Pt in binary Ru–Pt anodes of direct alcohol fuel cells. Manganese dioxide chemical and phase compositions were investigated by chemical analysis and X-Ray diffraction. Anode oxidation of ethanol on Pt and MnO₂ electrodes has been examined by the method of voltammetry in acidic medium. It is found that both electrodes have identical activity. The increase of acetic acid concentration at ethanol oxidation on manganese dioxide electrode depending on the growth of anode potential has been established by UV-spectroscopic investigations.

1. Coutanceau C., Brimaud S., Lamy C. et al. // *Electrochim. Acta.* -2008. -**53**. -С. 6865—6880.
2. Freitas R.G., Santos M.C., Oliveira R.T.S. et al. // *J. Power Sources.* -2006. -№ 158. -P. 164—168.
3. Rebello J.S., Samant P.V., Figueiredo J.L., Fernandes J.B. // *Ibid.* -2006. -№ 153. -P. 36—40.
4. Spinace E.V., Neto A.O., Vasconcelos T.R.R., Linardi M. // *Ibid.* -2004. -№ 137. -P. 17—23.
5. Лима А., Хан Ф., Леже Ж.-М. // *Электрохимия.* -2004. -**40**, № 3. -С. 369—379.
6. El-Deab M.S. // *Int. J. Electrochem. Sci.* -2009.

-№ 4. -P. 1329—1338.

7. Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. и др. // *Журн. прикл. химии.* -2002. -**75**. -С. 1452—1455.
8. Chou S., Cheng F., Chen J. // *J. Power Sources.* -2006. -№ 162. -P. 727—734.
9. Zhang G.Q., Zhang X.G. // *Electrochim. Acta.* -2004. -№ 49. -P. 873—877.
10. Гороховатський Я.Б. // *Вісн. АН УРСР.* -1972. -№ 3. -С. 53—61.
11. Сокольський Г.В., Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. // *Порошк. металлургия.* -2006. -№ 3/4. -С. 62—66.
12. Сокольський Г.В., Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. // *Укр. хим. журн.* -2009. -№ 9—10. -С. 115—119.
13. Sokolsky G.V., Ivanov S.V., Ivanova N.D. et al. // *Acta phys. polonica A.* -2010. -**117**. -P. 333—337.
14. Lima F.H.B., Gonzalez E.R. // *Electrochim. Acta.* -2008. -№ 53. -P. 2963—2971.
15. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Макеева И.С., Сокольский Г.В. // *Журн. прикл. химии.* -1998. -**71**, № 7. -С. 1209—1211.
16. Макеева И.С. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Київ: ІЗНХ НАНУ, 2000.
17. Iwasita T. // *3rd Lamnet Workshop, Brazil.* -2002. -P. 76—83.
18. Freitas R.G., Santos M.C., Oliveira R.T.S. et al. // *J. Power Sources.* -2006. -№ 158. -P. 164—168.
19. Браун Д., Флорид А., Сейнзбери В. *Спектроскопия органических веществ.* -М.: Мир, 1992.

Національний авіаційний університет, Київ
ТОВ ALT "Україна" ltd., Київ

Надійшла 26.04.2010