

## ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ Mn (II) ВО ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Исследован процесс электроосаждения диоксида марганца из фторсодержащих электролитов. На основании поляризационных зависимостей и идентификации химическим методом и методом ЭПР отдельных их участков установлено, что этот процесс осуществляется стадийно. Окисление Mn (II) до Mn (III) в области потенциалов 1.20—1.30 В протекает при кинетическом контроле. Зависимость  $E - \lg i$  на этом участке прямолинейна и подчиняется уравнению Тафеля. Определены электрохимические параметры этой стадии.

Интерес к процессу электроосаждения диоксида марганца не ослабевает в течение длительного времени, несмотря на многочисленные исследования в этой области. Это объясняется тем, что структура и физико-химические свойства соединения, в том числе его каталитическая и электрохимическая активность, определяются способом получения, с одной стороны, и широким применением электролитического диоксида марганца (ЭДМ) в химических источниках тока (ХИТ) — с другой.

Ввиду сложности электрохимических реакций в системах с поливалентными металлами единая точка зрения на механизм электроокисления Mn (II) отсутствует [1]. Нам представляется, что наиболее аргументированным является последовательное окисление Mn (II), сопровождающееся образованием промежуточных продуктов —  $MnOOH$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn(OH)_4$  и так далее [2]. Существуют различные электролиты для электроосаждения диоксида марганца [3], но наибольшее распространение получили сернокислые, процесс электроосаждения Mn (II) в которых и является наиболее изученным [4].

Однако установлено, что при электроосаждении из фторсодержащих электролитов возрастает каталитическая и электрохимическая активность диоксида марганца вследствие изменения его структуры [5].

В связи с этим целью данной работы было исследование механизма и кинетики электроокисления Mn (II) в электролитах, содержащих фтор-ион.

Для исследования брали растворы, содержащие, моль/л: сульфат марганца 0.2—0.8, сульфат аммония 0.4—1.5, фтористоводородную кислоту 0.1—0.5.

Использовали полиэтиленовую, бездиафрагменную ячейку, которую термостатировали при  $20 \pm 1$  °С. Применяли платиновые электроды; анодом служил торец платинового стержня, запрессованного в полиэтилен, диаметром 0.2 см. Перед каждым опытом рабочий электрод подготавливали заново — зачищали мелкой наждачной бума-

гой, обезжировали, активировали в разбавленной (1:1) соляной кислоте, что обеспечивало получение надежных результатов, воспроизводимость которых составляла 15 мВ. Площадь вспомогательного платинового электрода составляла  $4.05 \text{ см}^2$ . Поляризационные зависимости исследовали с помощью импульсного потенциостата "ПИ-50-1" и самописца "ЛКД-4". Скорость сканирования составляла 10 мВ/с. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (НКЭ). Значения потенциала приведены относительно стандартного водородного электрода.

Для идентификации отдельных участков поляризационных зависимостей анализировали продукты анодного окисления, образующиеся при соответствующем потенциале. В этом случае использовали электролит оптимального состава, моль/л: сульфата марганца — 0.6, сульфата аммония 1, фтористоводородной кислоты 0.2.

Накопление продукта проводилось в потенциостатических условиях многократным отделением осадка от анода с последующей промывкой и сушкой на воздухе. Устанавливали общее содержание марганца и его низковалентных форм; общее содержание марганца — атомно-адсорбционным методом, содержание  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  — по методике, описанной в [6]. Ошибка эксперимента при определении низковалентных соединений Mn не превышала 2 %. Кроме того, порошкообразные анодные продукты анализировали методом ЭПР. Спектры этих образцов записывали на спектрометре "SE/X-2544" с одновременно контролируемой частотой излучения и напряженностью постоянного магнитного поля при  $T = 295 \text{ К}$ .

На рис. 1 приведены типичные поляризационные кривые электроокисления Mn (II) в электролитах разного состава. Вольтамперная зависимость имеет сложный характер: она состоит из трех участков, характеризующихся определенными значениями потенциалов. Они различны во фторсодержащих и сернокислых электролитах, с сульфатом аммония и без него. Во фторсодержа-

шем электролите оптимального состава эти участки соответствуют следующим значениям потенциалов: при 1.20–1.25 В — наблюдается резкий подъем тока, затем его снижение при 1.35–1.55 В и вновь резкое увеличение тока в области потенциалов 1.75–1.85.

Результаты анализа продуктов анодного окисления Mn (II) (табл. 1) показывают, что при смещении потенциала в электроположительную область количество общего и трехвалентного марганца возрастает, количество двухвалентного марганца уменьшается и лишь при потенциалах, превышающих 1.5 В, образуется Mn (IV) при совместном выделении кислорода.

Данные, полученные с помощью химического метода анализа, подтверждаются результатами измерений методом ЭПР. В спектрах наблюдается уширенный изотропный сигнал с  $g=2.003$ , интегральная интенсивность которого определяется условиями осаждения.

На рис. 2 приведена зависимость удельной интегральной интенсивности сигнала ЭПР от анодного потенциала. Необходимо также отметить изменение ширины наблюдаемых линий от значения потенциала окисления. Так, при 1.3 В  $\Delta H$  составляет 115 мТл, а при 1.9 В — 100 мТл.

Учитывая особенности электронной релаксации в оболочках ионов Mn (II) —  $3d^5$ , Mn (III) —  $3d^4$ , и Mn (IV) —  $3d^3$ , можно указать, что при комнатной температуре в случае отсутствия сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия сигналы ЭПР должны наблюдаться для

Т а б л и ц а 1

Состав анодных продуктов (%) образующихся при различных потенциалах

| Марганец          | Области потенциалов анода, В |           |                     |           |
|-------------------|------------------------------|-----------|---------------------|-----------|
|                   | 1.20—1.30                    | 1.35—1.45 | 1.50—1.55           | 1.85—1.95 |
| Mn <sub>общ</sub> | 22.0                         | 23.0      | 28.0                | 51.0      |
| Mn <sup>2+</sup>  | 7.0                          | 3.0       | Следовые количества |           |
| Mn <sup>3+</sup>  | 14.0                         | 21.0      | 27.0                | 0.3       |
| Mn <sup>4+</sup>  | Следовые количества          |           | 2.0                 | 50.0      |

ионов с нечетным числом неспаренных электронов [7], то есть в этих условиях сигнал Mn (III) не должен идентифицироваться. Это дает основание утверждать, что наблюдаемая на рис. 2 экспериментальная зависимость сопряжена с увеличением содержания в составе образцов ионов марганца с возрастающей степенью окисления. Уменьшение интенсивности сигнала при изменении потенциала от 1.25–1.55 В обусловлено накоплением Mn (III); последующее возрастание интенсивности происходит в процессе окисления Mn (III) до Mn (IV).

Увеличение скорости сканирования потенциала практически не оказывает влияния на первый участок поляризационной кривой (рис. 3, а), зависимость  $E-\lg i$  является прямолинейной — подчиняется уравнению Тафеля. Нами рассчитаны электрохимические параметры стадии окисления Mn (II) до Mn (III), 1-го участка поляризации

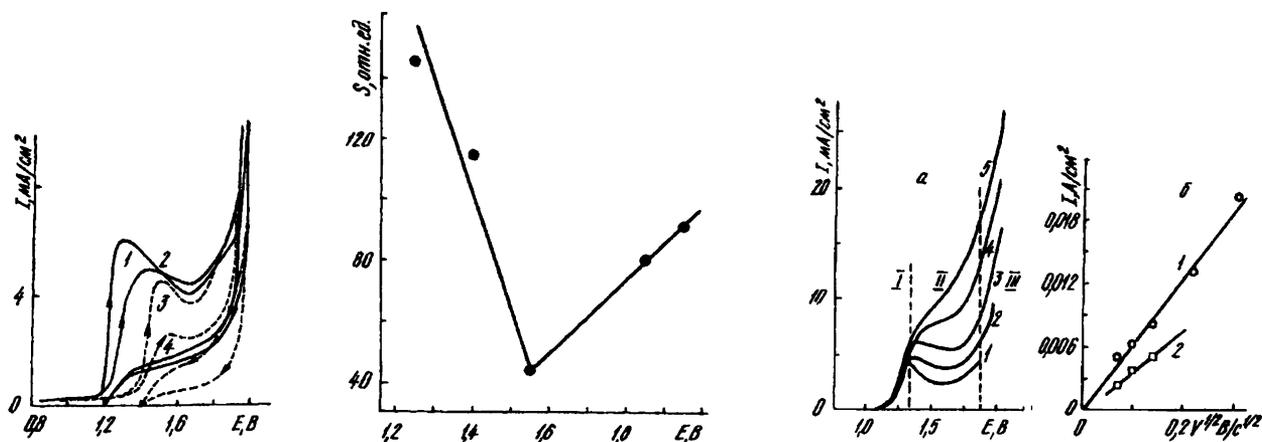


Рис. 1.  $I, E$ -зависимости электроокисления Mn (II) в электролитах разного состава, моль/л: 1 —  $MnSO_4-0.6, (NH_4)_2SO_4-1, HF-0.1$ ; 2 —  $MnSO_4-0.6, HF-0.1$ ; 3 —  $MnSO_4-0.6, H_2SO_4-1$ ; 4 —  $MnSO_4-0.6, (NH_4)_2SO_4-1, H_2SO_4-1$ . Скорость сканирования 10 мВ/с

Рис. 2. Зависимость удельной интегральной интенсивности ( $S$ ) сигнала ЭПР от анодного потенциала при электроокислении Mn (II).

Рис. 3. Хроновольтамперограммы платинового электрода в зависимости от скорости сканирования потенциала, мВ/с: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 50; 5 — 100 (а), зависимость  $i-\sqrt{t}$ : 1 — ток II участка, 2 — ток III участка  $I, E$ -зависимости (б). Состав электролита см. в подтекстовке к рис. 1, кр. 1.

онной кривой (табл. 2). Их сравнение во фторсодержащем и серноокислом электролитах свидетельствует о существенном различии между ними. Скорость электрохимического окисления на 1 участке ( $i_p$ ) существенно выше во фторсодержащем электролите. Это явление можно объяснить тем, что осаждаемый в течение некоторого времени поверхностный слой содержит большее число дефектов кристаллической решетки и вновь разряжающийся ион значительно легче входит в ее состав, чем в самом начале процесса, вследствие чего его скорость возрастает [8]. Действительно, в [5] установлено, что диоксид марганца, полученный из фторсодержащих электролитов характеризуется более разупорядоченной структурой, чем полученный из серноокислых электролитов. Необходимо отметить, что наряду с более высокой скоростью окисления Mn (II) во фторсодержащих электролитах, чем в серноокислых, потенциал в последних больше смещен в электроположительную область.

Т а б л и ц а 2

Электрохимические параметры электроокисления Mn (II) до Mn (III) в зависимости от природы лиганда

| Электрохимические параметры              | HF                               |                              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   |                              |
|--|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
|  | Без NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Без NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> |
| <i>a</i>                                 | 0.768                            | 0.705                        | 0.773                            | 0.902                        |
| <i>b</i>                                 | 0.064                            | 0.066                        | 0.063                            | 0.096                        |
| $\alpha$                                 | 0.925                            | 0.897                        | 0.939                            | 0.623                        |
| $i_o$ , A/cm <sup>2</sup>                | $1.0 \cdot 10^{-12}$             | $2.08 \cdot 10^{-11}$        | $5.37 \cdot 10^{-13}$            | $3.97 \cdot 10^{-10}$        |
| $i_p \cdot 10^3$ , A/cm <sup>2</sup>     | 6.2                              | 5.1                          | 4.4                              | 2.2                          |
| $i_{min} \cdot 10^3$ , A/cm <sup>2</sup> | 4.1                              | 4.4                          | 3.5                              | 2.1                          |

В области потенциалов, превышающих 1.30 В, во фторсодержащем электролите увеличение скорости сканирования потенциала приводит к возрастанию токов пика и минимума. Зависимость  $i-\sqrt{V}$  является прямолинейной (рис. 3, б) что свидетельствует о диффузионной кинетике процессов, характеризующихся этими участками поляризационной кривой. Подобный вид  $I, E$ -зависимости имеет место в катодном процессе электровосстановления ионов Cr (VI).

Катодные и анодные процессы разряда-ионизации могут удовлетворительно объясняться в рамках бифункциональной электрохимической системы [9], согласно которой необходимым условием электровосстановления либо окисления ионов металла является формирование пленки на

границе электрод—электролит. Эта система является гетерогенной, дискретной и обладает смешанной проводимостью [10]. На границе электролит—пленка происходит ее формирование в результате восстановления-окисления ионов металлов, а на границе электрод—пленка — расхождение вещества пленки на его восстановление до металла либо окисления до высших валентных форм. Поскольку эти процессы протекают одновременно, пленка постоянно находится в состоянии динамического равновесия и выполняет функцию электрода по отношению к электролиту и электролита — по отношению к электроду. Наличие такой системы предполагает стадийный механизм окисления-восстановления ионов металлов и возможность регулирования состава соединений промежуточного окисления-восстановления, формирующих пленку. Это достигается варьированием соотношения скоростей электрохимических и химических реакций, протекающих на границе электрод—пленка и пленка—электролит. В обоих электролитах наблюдается гистерезис при съемке  $i, E$ -зависимостей, свидетельствующий о необратимости процесса.

Увеличение скорости процесса при смещении потенциала в электроположительную область приводит к накоплению большего количества продуктов промежуточного окисления типа MnOОН, обладающего невысокой проводимостью [11]. Транспорт ионов Mn<sup>2+</sup> из объема электролита через этот слой, состоящий в основном из Mn (III) (табл. 1), к границе раздела анод—электролит резко замедляется, вследствие чего и наблюдается минимум на  $I, E$ -зависимостях. В плохо проводящий осадок на электроде может включаться некоторое количество Mn<sup>2+</sup> в результате процессов адсорбции либо окклюзии, что и подтверждается данными химического анализа (табл. 1).

Следует отметить существенную зависимость скорости процесса окисления Mn (II) на всех этапах от природы лиганда [12]. В присутствии фтор-иона на начальном участке вольтамперной кривой, где происходит формирование пленки на границе электрод—электролит, она значительно выше и сам процесс протекает при меньших значениях поляризации электрода (см. рис. 1). При прочих равных условиях, то есть при введении в серноокислый электролит сульфата аммония, наблюдается более значительное снижение скорости окисления Mn (II), чем во фторсодержащем электролите (рис. 1, кривые 2 и 4).

Динамическое равновесие системы анод—пленка—электролит достигается в том случае, когда скорость диффузии ионов Mn<sup>2+</sup> становится

сравнимой со скоростью последующего окисления промежуточных продуктов до  $Mn^{4+}$ . Этот процесс протекает при потенциалах, превышающих 1.5 В.

Таким образом, показано, что процесс электроокисления ионов  $Mn(II)$ , удовлетворительно описывающийся в рамках бифункциональной электрохимической системы, протекает стадийно, через стадию образования продуктов промежуточного окисления, состоящих из низковалентных соединений. Стадия окисления  $Mn(II)$  до  $Mn(III)$  протекает в области кинетического контроля, а дальнейшее окисление — в области диффузионного. Механизм образования  $MnO_2$  идентичен для фторсодержащего и сернокислого электролитов, однако скорость процесса существенно зависит от природы лиганда и во фторсодержащем электролите значительно выше, чем в сернокислом электролите. Процесс электроокисления  $Mn(II)$  является необратимым в обоих электролитах, о чем свидетельствует наличие гистерезиса на  $i$ ,  $E$ -зависимостях и малая величина токов обмена.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено процес електроокислення діоксида марганцю з фторвмісних електролітів. На основі поляризаційних залежностей та ідентифікації хімічним методом методом ЕПР окремих їх ділянок встановлено, що цей процес проходить стадійно. Окислення  $Mn(II)$  до  $Mn(III)$  в області потенціалів 1.20—1.30 В контролюється кінетично. Залежність  $E$ — $lg i$  на цій ділянці є прямоліній-

ною і підкоряється рівнянню Тафеля. Визначено електрохімічні параметри цієї стадії.

**SUMMARY.** The process of manganese dioxide formation from fluorine-containing electrolyte has been studied. The reaction taking place during oxidation of  $Mn(II)$  can be determined using  $I, E$ -dependence, chemical method and EPR for the oxides identification. In the range between 1.20—1.30 V the reaction velocity is controlled by kinetic. Tafel's law is applied to this part of  $I, E$ -dependence. The electrochemical parameters of this stage were evaluated.

1. Слейдинь Г. Я. // Изв. АН Латв. ССР. -1980. -5, № 9. -С. 515—530.
2. Сухотин А. М., Осипенкова И. Т. // Журн. прикл. химии. -1978. -51, № 4. -С. 830—832.
3. Зарецкий С. А., Сучков В. Н., Шляпников В. А. Технология электрохимических производств. -М.: Выс. шк., 1970.
4. Зарецкий С. А., Антоновская Э. И. // Электрохимия марганца. -1967. -Тбилиси: Мецниереба. -С. 232—238.
5. Сокольский Г. В., Иванова Н. Д., Болдырев Е. И. // Укр. хим. журн. -1998. -64, № 2. -С. 118—121.
6. Методы химического анализа материалов и полуфабрикатов, применяемых в источниках тока. -М., 1965.
7. Абрагам А., Близи В. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. -М.: Мир, 1972. -Т. 1.
8. Бокрис Д. Новые проблемы современной электрохимии. -М.: Изд-во иностр. литературы, 1962.
9. Иванова Н. Д., Иванов С. В. // Успехи химии. -1993. -62, № 10. -С. 963—973.
10. Иванова Н. Д., Филатов К. В., Болдырев Е. И. и др. // Докл. АН Украины. -1992. -№ 11. -С. 136—139.
11. Brenet J. // Electrochim. Acta. -1990. -35, № 1. -Р. 281—287.
12. Prabhakar J., Rethinara J., Visvanathan R. // J. Power sources. -1993. -4, № 2. -Р. 335—343.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 06.08.98

УДК 541.13

В. В. Потоцкая, Н. Е. Евтушенко

## КИНЕТИКА АДсорбЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ НА ШЕРОХОВАТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В рамках теории возмущений исследован импеданс Фрумкина—Мелик-Гайказяна для синусоидального электрода. Показано, что неравноступность межфазной поверхности в диффузионном отношении приводит к увеличению ее емкости. Дополнительная емкость определяется особенностями массопереноса поверхностно-активных частиц к модельно-шероховатому электроду. В области высоких частот емкость электрода определяется его геометрическим фактором шероховатости.

Известно [1—7], что шероховатость электродной поверхности вызывает изменения в импедансном спектре. Причиной этого является не только неравноступность поверхности в диффузионном отношении, но и, как отмечал Пайкоши [6], химическая неоднородность поверхности и специфическая адсорбция.

Фрумкин и Мелик-Гайказян [8] впервые рассмотрели частотную зависимость импеданса идеально-гладкого электрода, на котором происходит медленная адсорбция поверхностно-активного вещества, присутствующего в электролите, и показали, что этот процесс влияет на общую емкость электрода и является одной из причин ее дисперсии.

© В. В. Потоцкая, Н. Е. Евтушенко, 2000