

УДК 544.635

Виктор Ф. Варгалюк,^{1,*} В. В. Полтавец,¹ Елена В. Груздева².¹Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72, Днепропетровск 49010, Украина²Украинский государственный химико-технологический университет, пр. Гагарина, 8, Днепропетровск 49005, Украина

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА НА ПЛАТИНОВОМ И СТАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДАХ

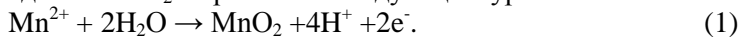
С использованием хроновольтамперометрического метода изучено влияние температуры и природы материала подложки (платина, сталь 12Х18Н10Т) на механизм процессов электрохимического окисления Mn^{2+} до MnO_x в уксуснокислом электролите. Анализ поляризационных кривых при $T \leq 323$ К подтвердил предположение о существенном влиянии замедленной стадии гидролиза на процесс формирования окисной пленки. В области $T \geq 323$ К зафиксировано изменение характера I, E-зависимостей, выраженное в появлении дополнительного пика, что указывает на смену механизма образования оксидных соединений марганца. Установлено, что природа подложки существенно не влияет на процесс осаждения MnO_x . Фазовый состав пленок, сформированных при $T \geq 333$ К, изучен методом рентгеновской дифракции. Полученные пленки представляют собой поликристаллическое образование, состоящее из смеси γ - MnO_2 и Mn_3O_4 фаз различной кристаллографической ориентации. По интенсивности дифракционных пиков установлена зависимость соотношения форм Mn^{3+}/Mn^{4+} в осадке от температуры осаждения пленки. Выявлен характер влияния температуры на степень кристалличности осадка. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология полученных осадков. Зафиксировано значительное растрескивание осадка при $T = 323$ К, обусловленное изменением степени гидратации в оксиде.

Ключевые слова: оксид марганца; температурный эффект; материал подложки; механизм формирования осадка.

Введение. Оксиды марганца, получаемые электрохимическим методом, являются перспективным материалом для электрохимических систем в связи с дешевизной сырья и низкой токсичностью. Они нашли широкое применение в химических источниках тока, суперконденсаторах, в топливных элементах и в качестве катализатора в органическом синтезе [1].

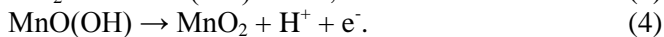
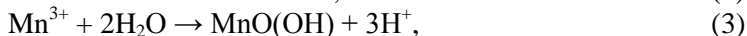
Электролитический диоксид марганца обычно получают анодным осаждением из кислых растворов солей двухвалентного марганца. Большое число исследований посвящено механизму окисления иона Mn^{2+} до MnO_2 , например [2; 3] и ссылки в этих работах.

Общий процесс осаждения MnO_2 выражается следующим уравнением



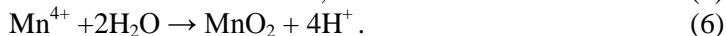
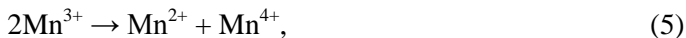
Однако, реакция (1) не является одностадийной. Существует обоснованная точка зрения, что окисление иона Mn^{2+} происходит согласно следующим элементарным

реакциям, включающим образование устойчивого соединения $MnO(OH)$ [3]:



* Corresponding author: Tel.: +380567768253; fax: +380563749841; e-mail address: vargaljuk@i.ua

В тоже время многие авторы считают, что при некоторых условиях реализуется альтернативный механизм, включающий реакцию диспропорционирования [4]:



Влияние температуры на процесс электроосаждения оксида марганца упоминается в [5], однако этому вопросу не было уделено должное внимание. Целью нашей работы было изучение влияния температурного фактора на механизм реакции окисления иона Mn^{2+} до MnO_2 . Так же нас интересовал вопрос, влияет ли на процесс электроформирования оксида марганца материал подложки, поэтому мы сравнили процессы на поверхности платины и нержавеющей стали.

Методика эксперимента. Электродные процессы исследовались в растворе ацетата марганца, содержащего 0.1 М $\text{Mn}(\text{Ac})_2$, 1М NaAc (рН = 5.2).

Электроосаждение пленок MnO_x проводили в гальваностатическом режиме из уксуснокислого электролита, состав которого приведен выше, при анодной плотности тока 1.7 mA/cm^2 в интервале температур от 293 до 353 К в течении 600 с.

В работе использовались электроды из платины и нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Поверхность рабочего электрода из нержавеющей стали перед каждым экспериментом зачищали наждачной бумагой Р 1500, обезжиривали оксидом магния, протравливали в смеси кислот H_2SO_4 и HCl в соотношении 5 : 12 в течении 5 минут, тщательно промывали дистиллированной водой. Поверхность рабочего электрода из платины перед каждым экспериментом полировали оксидом магния, затем обрабатывали в смеси горячей серной кислоты и перекиси водорода в течении 3 мин.

Все потенциалы в работе приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения (н.х.с.).

Кинетику электроосаждения MnO_x из уксуснокислого электролита исследовали методом хроновольтамперометрии. Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8. Вольтамперограммы регистрировали двухкоординатным потенциометром Н307/1.

Морфологию поверхности осадков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) растровым электронным микроскопом РЭМ-106И. Фазовый состав осадков исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-4 с компьютерным интерфейсом (CuK α -излучение).

Обсуждение результатов. На рис. 1 представлены поляризационные кривые электроосаждения оксида марганца на платиновый электрод при температурах от 293 до 353 К с шагом 10 К. При анализе зависимостей можно выделить 3 характерных участка: область низких (до 0.6 В), средних (от 0.6 до 1.5 В) и высоких поляризаций (более 1.5 В). Область низкой поляризации характеризуется очень низкими значениями токов. Область средних поляризаций для вольтамперных зависимостей на рис. 1а отличается появлением одного пика при $T \leq 313$ К, соответствующего предположительно окислительно-восстановительной реакции (2), с повышением температуры высота пика возрастает и значение потенциала сдвигается в более положительную сторону. Следующая за пиком зона плато может быть связана с химическими процессами, предположительно с реакцией (3). По-видимому, здесь происходит образование и агрегация аморфного осадка $\text{MnO}(\text{OH})$, который закрывает поверхность и препятствует проникновению ионов Mn^{2+} к границе раздела фаз металл/электролит. При $T = 323$ К наблюдается появление второго пика при $E \sim 1.45$ В. Появление дополнительного пика

свидетельствует об изменении механизма формирования осадка MnO_x . Можно предположить, что здесь реализуются условия, обеспечивающие протекание параллельной реакции в соответствии с уравнениями (5) и (6). Появление двух пиков при 323 К отмечалось ранее в [5], однако их природа не обсуждалась. Область средних поляризации для зависимостей на рис. 1б характеризуется сближением двух пиков, высота которых одинакова, и визуальное разделение их при $T \geq 343$ К достаточно сложно.

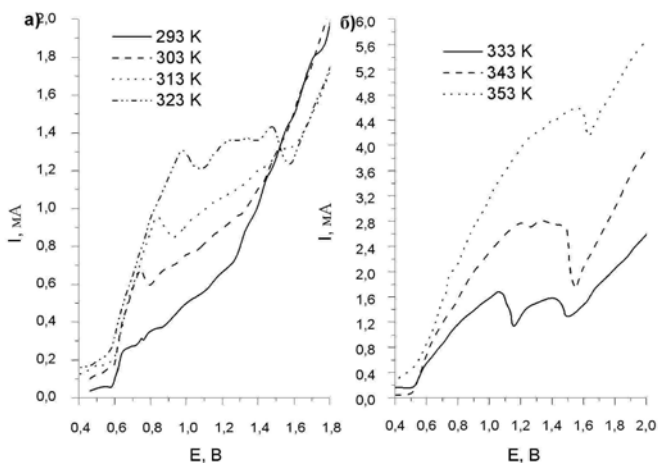


Рис 1. Поляризационные кривые электроосаждения оксидных соединений марганца на платиновом электроде при (а) 293, 303, 313, 323 К, (б) 333, 343, 353 К, скорость развертки 10 мВ/с

В области высоких поляризации ($E > 1.5$ В) параллельно основному процессу начинается интенсивное выделение кислорода.

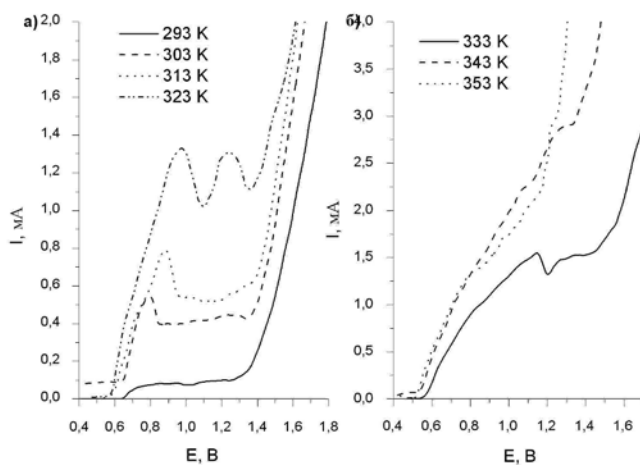


Рис 2. Поляризационные кривые электроосаждения оксидных соединений марганца на стальном электроде при (а) 293, 303, 313, 323 К, (б) 333, 343, 353 К, скорость развертки 10 мВ/с

На рис. 2 представлены поляризационные кривые электроосаждения оксида марганца на стальном электроде при температурах от 293 до 353 К с шагом 10 К. Следует отметить, что на платиновом электроде и на электроде из нержавеющей

стали регистрируются сходные вольтамперные зависимости с характерным одним пиком при $T \leq 313$ K и появлением второго пика при $T \geq 323$ K в области средних поляризации. Приведенные на рис. 1 и 2 поляризационные зависимости были обработаны с использованием температурно-кинетического метода, предложенного С. В. Горбачевым [6]. Связь температуры, плотности тока и энергии активации на начальном участке вольтамперограммы описываются уравнением:

$$W_a = RT^2 \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_A. \quad (7)$$

На рис. 3 представлены зависимости плотности тока от температуры в аррениусовских координатах для Pt и стального электродов, относящиеся к реакции (2).

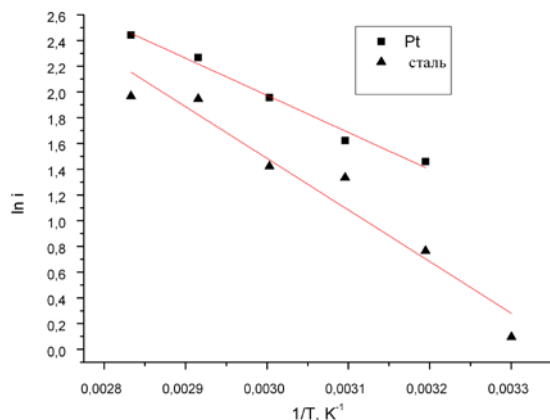


Рис. 3. Зависимость $\ln i - 1/T$ при потенциале электрода $E = 0,65$ В для Pt и стального электродов

Результаты наших вычислений при $E = 0.65$ В сведены в таблицу и дают нам основания для следующих выводов о кинетике исследованных процессов.

Энергия активации реакции электроокисления двухвалентного марганца до трехвалентного состояния на стальном электроде несколько выше, чем на Pt, но сами величины имеют такой порядок, который не дает основания считать, что эта стадия является замедленной. Однако сложная форма поляризационных кривых при более положительных потенциалах подтверждает наши предположения о замедленной стадии гидролиза, следующей после электрохимической реакции.

Таблица

Рассчитанные энергии активации окисления Mn^{2+} до Mn^{3+} при $E = 0,65$ В на Pt и стальном электродах

Материал электрода	W_a , кДж/моль
Pt	24
сталь	33

Фазовий состав пленок, сформированных при 333 и 353 К, изучали методом рентгеновской дифракции (рис. 4). Как следует из полученных данных, оксид представляет собой поликристаллическое образование, состоящее из смеси γ - MnO_2 и Mn_3O_4 фаз различной кристаллографической ориентации. Наиболее интенсивные дифракционные пики соответствовали γ - MnO_2 , полученному при 353 К. С понижением температуры до 333 К γ - MnO_2 характеризуется низкой кристаллическостью, проявляющейся в широких, плохо выраженных пиках на дифрактограммах, однако пики, характерные для Mn_3O_4 фазы, стали более выраженными и по интенсивности сопоставимы с пиками, характеризующими γ - MnO_2 . Можно предположить, что при изменении температуры осаждения изменяется соотношение форм в $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Для температур ниже 323 К получаемые пленки характеризуются аморфной структурой.

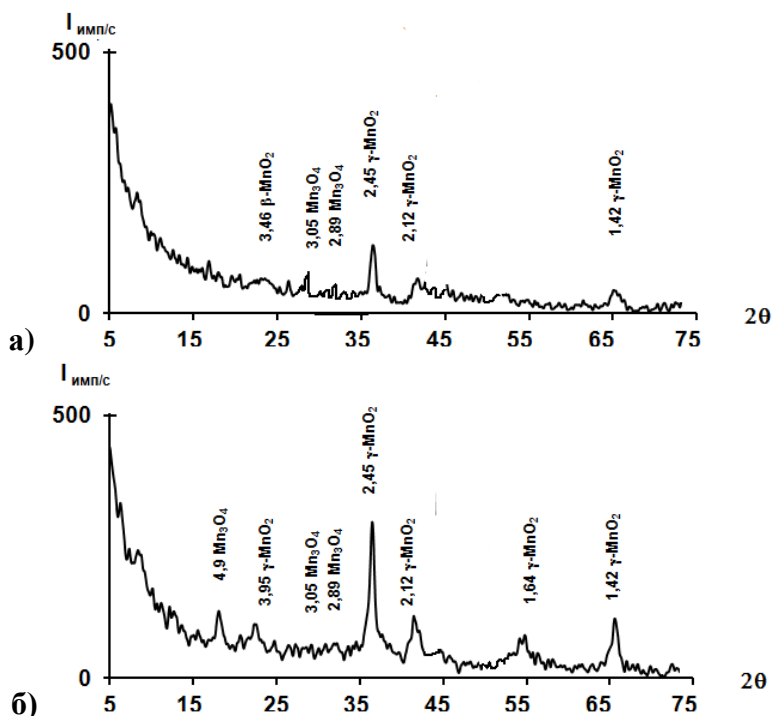


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы пленок, полученных на поверхности стали при а) 333 К, б) 353 К

Морфология осадка в значительной мере зависит от температуры, при которой осаждалась пленка (рис. 5).

С повышением температуры до 323 К наблюдается образование осадков со значительными трещинами, очевидно за счет того, что пленка приобретает более выраженную кристаллическую структуру. При температуре 323 К наблюдается максимальное растрескивание осадка и фиксируется появление кристаллов субмикронных размеров. При дальнейшем повышении температуры до 353 К трещины постепенно исчезают и наблюдается образование крупнокристаллического осадка.

Образование трещин мы можем связать с изменением степени гидратации (содержанием кристаллизационной воды) в оксиде, которая может зависеть от механизма формирования осадка. Можно предположить, что при 323 К и выше формирование MnO_x пленки происходит параллельно по двум альтернативным механизмам. Анализ поляризационных кривых, приведенный выше, подтверждает это предположение.

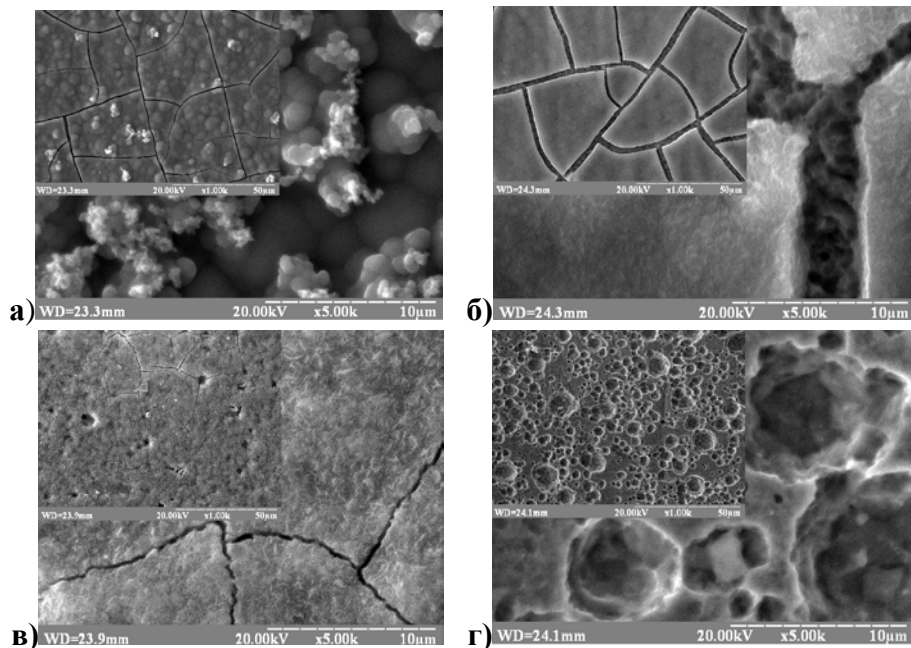


Рис. 5. Микрофотографии (СЭМ) MnO_x пленок осажденных при (а) 313 К, (б) 323 К, (в) 333 К, (г) 353 К на поверхности стали в течении 600 с при $i_d = 1.7 \text{ mA/cm}^2$

Выводы. Из полученных экспериментальных данных и их анализа следует, что температурный фактор имеет существенное влияние на механизм формирования, а, следовательно, и на структуру и морфологию пленки оксидов марганца, образующейся при электроокислении ионов Mn^{2+} из уксуснокислых растворов. При температурах ниже 323 К наблюдается образование аморфных структур с высокой степенью гидратации. Здесь реализуется механизм процесса, в рамках которого значительная роль отводится влиянию стадии гидролиза продуктов реакции. При температурах выше 323 К наблюдается образование осадков с кристаллической структурой, вероятно вследствие появления параллельного механизма образования MnO_x . Также следует отметить существенное влияние температуры на соотношение валентных состояний марганца в осадке. Электрокинетические измерения показали, что природа подложки существенно не влияет на характер процесса осаждения оксидных соединений марганца.

Библиографические ссылки

1. Зарецкий С. А. Технология электрохимических производств / С. А. Зарецкий, В. Н. Сучков, В. А. Шляпников. – М., 1970. – 423 с.
2. Duarte M.M.E. Electrooxidation of Mn(II) to MnO_2 on graphite fibre electrodes / M.M.E. Duarte, A.S. Pilla, C.E. Mayer // J. Appl. Electrochem. – 2003. – V. 33 – P. 387-392.

3. Petitpierre J-Ph. Oxydation Du $MnSO_4$ en dioxide de manganese dans H_2SO_4 30% / J-Ph. Petitpierre, Ch. Comminellis, E. Plattner // *Electrochem. Acta.* – 1990. – V. 35, № 1 – P. 281-287

4. Davies G. Some aspects of the chemistry of manganese (III) in aqueous solution / G. Davies // *Coord. Chem. Rev.* – 1969. – V. 4, – P. 199-224.

5. Rogulski Z.. Electrochemical behavior of MnO_2 /RVC system / Z. Rogulski, M. Chotkowski // *Journal of New Materials for Electrochemical Systems.* – 2006. – №. 9. – P. 401-408.

6. Горбачев С.В. Влияние температуры на электролиз, как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов / С.В. Горбачев // Четвертое совещание по электрохимии. Сб. научных трудов. – М: АН СССР, 1959. – С. 61-71.

Viktor F. Vargalyuk,¹ V. V. Poltavets,¹ Helen V. Gruzdeva²

¹*Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave., Dnipropetrovsk 49010, Ukraine*

²*Ukraine State Chemical Technology University, 8, Gagarin Ave., Dnipropetrovsk 49005, Ukraine*

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON MANGANESE OXIDES ELECTRODEPOSITION ON PLATINUM AND STEEL ELECTRODES

The influences of temperature and substrate material (platinum, steel 12C18N10T) on the mechanism of the electrochemical oxidation of Mn^{2+} to MnO_x in the acetic acid electrolyte were investigated using chronovoltamperometry method. Analysis of polarization curves at $T \leq 323$ K proved that the hydrolysis reaction like rate-determining step strongly influenced the process of oxide film formation. It was observed the additional oxidation peak currents on i, E - curves at $T \geq 323$ K. It has been interpreted like another manganese oxide film formation mechanism take place. It was experimentally found that the substrate material didn't substantial effect on the MnO_x electrodeposition process. The structures of films formed at $T \geq 333$ K was investigated using X-ray diffraction. The polycrystalline coatings consisting of a mixture γ - MnO_2 and Mn_3O_4 phases with different crystallographic orientation were observed. The analysis of XRD patterns was allowed to estimate the dependence of Mn^{3+} / Mn^{4+} ratio in the film from the temperature of coating deposition. It was determined the dependence of the crystalline degree from the temperature of coating deposition. Scanning electron microscopy (SEM) was used to study the morphology of the obtained samples. It was found a significant cracking on the coating obtained at $T = 323$ K. It has been explained changing of hydration degree in the oxide.

Key words: manganese oxide; the influence of temperature; substrate material; the mechanism of precipitate formation.

Віктор Ф. Варгалюк,¹ В. В. Полтавець,¹ Олена В. Груздева²

¹*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ 49010, Україна*

²*Український державний хіміко-технологічний університет, пр. Гагаріна, 8, Дніпропетровськ 49005, Україна*

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ОКСИДІВ МАНГАНУ НА ПЛАТИНОВОМУ ТА СТАЛЕВОМУ ЕЛЕКТРОДАХ

З використанням хроновольтамперометричного методу досліджено вплив температури і природи матеріалу підкладки (платина, сталь 12X18N10T) на механізм процесів електрохімічного окиснення Mn^{2+} до MnO_x в оцтовому електроліті. Аналіз поляризаційних кривих при $T \leq 323$ К підтвердив допущення про суттєвий вплив загальмованої стадії гідролізу на процес формування оксидної плівки. При $T \geq 323$ К зафіксовано зміну характеру I, E-залежностей, яка виражена в появі додаткового піку, що свідчить про зміну механізму

утворення оксидних сполук мангану. Встановлено, що природа підкладки суттєво не впливає на процес осадження MnO_x . Фазовий склад плівок, сформованих при $T \geq 333$ K, було вивчено методом рентгенівської дифракції. Одержані плівки являють собою полікристалічні утворення, які складаються із суміші MnO_2 і Mn_3O_4 фаз різної кристалічної орієнтації. За інтенсивністю дифракційних піків встановлена залежність між співвідношенням форм Mn^{3+}/Mn^{4+} в осаді і температурою осадження плівки. Виявлено характер впливу температури на ступінь кристалічності осаду. Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію одержаних осадів. Зафіксовано значне розтріскування осаду при $T = 323$ K, що обумовлено зміною ступеня гідратації в оксиді.

Ключові слова: оксид мангану; температурний ефект; матеріал підкладки; механізм формування осаду.

References

1. Zaretskiy, S. A., Suchkov, V. N., Shlyapnikov, V. A. *Tehnologiya elektrohimicheskikh proizvodov*, Moscow, 1970, 423 p.
2. Duarte, M.M.E., Pilla, A.S., Mayer, C.E. Electrooxidation of Mn(II) to MnO_2 on graphite fibre electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, 2003, vol. 33, p. 387-392.
3. Petitrierre, J-Ph., Comminellis, Ch., Plattner, E. Oxydation Du $MnSO_4$ en dioxide de manganese dans H_2SO_4 30%. *Electrochem. Acta*, 1990, vol. 35, no. 1, p. 281-287.
4. Davies, G. Coord. Some aspects of the chemistry of manganese (III) in aqueous solution. *Chem. Rev.*, 1969, vol. 4, p. 199-224.
5. Rogulski, Z., Chotkowski, M. Electrochemical behavior of MnO_2/RVC system. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2006, no. 9, p. 401-408.
6. Gorbachev, S.V. Effect of temperature on electrolysis as kinetic method for investigating the nature of the electrochemical processes. *Chetvertoe soveschanie po elektrohimii. Sb. nauchnyih trudov*, 1959, p. 61-71.

Надійшла до редколегії 29.03.13