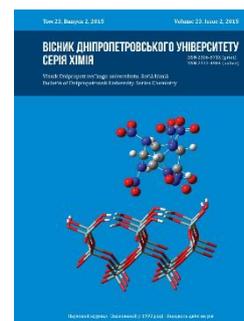


Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544.635

THE PECULIARITIES OF ELECTROOXIDATION OF Mn^{2+} TO MnO_2 IN ACETATE ELECTROLYTE

Viktor F. Vargalyuk, Veronika V. Poltavets*, Ludmila V. Shevchenko

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

Received 10 November 2015; revised 22 December 2015; accepted 22 December 2015, available online 17 March 2016

Abstract

The results of investigation of Mn^{2+} electrooxidation mechanism in the presence of acetate ions have been presented. The kinetic measurements were supplemented by quantum-chemical modeling. The calculated value of the redox potential of $[Mn(H_2O)_5Ac]^+ / [Mn(H_2O)_5Ac]^{2+}$ system was compared with experimental data obtained at pH 5.2. The similar values have given a reason to assume the direct electrooxidation of ion Mn^{2+} to Mn^{3+} like complex $[Mn(H_2O)_5Ac]^+$. The process occurs according to inner-sphere mechanism due to direct contact of the complex with the electrode through the carboxyl group. The quantum-chemical calculations have shown the impossibility of elimination of second electron without considerable reorganization of the complex $[Mn(H_2O)_5Ac]^{2+}$. The final product of electrooxidation of Mn^{2+} acetate complex, manganese dioxide, was formed as a result of $[Mn(H_2O)_5Ac]^{2+}$ disproportionation with subsequent hydrolysis of the $[Mn(H_2O)_5Ac]^{3+}$ complex. In weakly acidic solution (pH above 4) due to reducing the number of $[Mn(H_2O)_5Ac]^+$ complexes, electrooxidation of manganese ions were occurred by a similar mechanism to the acid sulphate solution, i. e. by radicals, produced by electrooxidation of water molecules.

Keywords: Mn^{2+} acetate complexes; electrooxidation; quantum-chemical modeling.

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ Mn^{2+} ДО MnO_2 В АЦЕТАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Віктор Ф. Варгалюк, Вероніка В. Полтавець*, Людмила В. Шевченко

Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, просп. Гагаріна, 72,

Дніпропетровськ 49010, Україна

Анотація

У роботі представлені результати дослідження механізму електроокиснення Mn^{2+} у присутності ацетат-іонів. Кінетичні вимірювання були доповнені квантово-хімічним моделюванням. На підставі зіставлення розрахованого значення редокс-потенціалу системи $[Mn(H_2O)_5Ac]^+ / [Mn(H_2O)_5Ac]^{2+}$ з експериментальними даними, отриманими при pH 5.2, зроблено висновок про реалізацію прямого електроокиснення іона Mn^{2+} до Mn^{3+} у комплексі $[Mn(H_2O)_5Ac]^+$. Процес протікає по внутрішньосферному механізму за рахунок безпосереднього контакту карбоксильної групи комплексу з електродом. Квантово-хімічні розрахунки показали, що без суттєвої реорганізації комплексу $[Mn(H_2O)_5Ac]^{2+}$ стадія відщеплення другого електрона нездійсненна. Кінцевий продукт електроокиснення ацетатних комплексів Mn^{2+} , діоксид марганцю, утворюється внаслідок диспропорціонування частинок $[Mn(H_2O)_5Ac]^{2+}$ і подальшого гідролізу комплексів $[Mn(H_2O)_5Ac]^{3+}$. У слабкокислих розчинах (pH не вище 4) за рахунок зменшення концентрації комплексів $[Mn(H_2O)_5Ac]^+$ окиснення іонів марганцю здійснюється продуктами електроокиснення молекул води, що схоже на механізм, що перебігає у сульфатнокислих розчинах.

Ключові слова: ацетатні комплекси Mn^{2+} ; електроокиснення; квантово-хімічне моделювання.

*Corresponding author: tel.: +380986425835; e-mail address: verapolt@yahoo.com

© 2015 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081515

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ Mn^{2+} ДО MnO_2 В УКСУСНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Виктор Ф. Варгалюк, Вероника В. Полтавец*, Людмила В. Шевченко
Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72,
Днепропетровск 49010, Украина

Аннотация

В работе представлены результаты исследования механизма электроокисления Mn^{2+} в присутствии ацетат-ионов. Кинетические измерения были дополнены квантово-химическим моделированием. На основании сопоставления рассчитанного значения редокс-потенциала системы $[Mn(H_2O)_5Ac]^+ / [Mn(H_2O)_5Ac]^{2+}$ с экспериментальными данными, полученными при pH 5.2, сделан вывод о реализации прямого электроокисления Mn^{2+} иона до Mn^{3+} в комплексе $[Mn(H_2O)_5Ac]^+$. Процесс протекает по внутрисферному механизму за счет непосредственного контакта карбоксильной группы комплекса с электродом. Квантово-химические расчеты показали, что без существенной реорганизации комплекса $[Mn(H_2O)_5Ac]^{2+}$ стадия отщепления второго электрона неосуществима. Конечный продукт электроокисления ацетатных комплексов Mn^{2+} , диоксид марганца, образуется вследствие диспропорционирования частиц $[Mn(H_2O)_5Ac]^{2+}$ и последующего гидролиза комплексов $[Mn(H_2O)_5Ac]^{3+}$. В слабых растворах (pH не выше 4) за счет уменьшения концентрации комплексов $[Mn(H_2O)_5Ac]^+$ электроокисление ионов марганца осуществляется по сходному с сульфатнокислыми растворами механизму, т. е. продуктами электроокисления молекул воды.

Ключевые слова: ацетатные комплексы Mn^{2+} ; электроокисление; квантово-химическое моделирование.

Введение

Электроды на основе оксидов марганца являются перспективными материалами для многих электрохимических систем в связи с дешевизной сырья и низкой токсичностью. В частности, они применяются в катализе и открывают широкие возможности использования в качестве альтернативы платиновым катализаторам. В [1] было сделано обоснованное предположение, что каталитическая активность MnO_x зависит от соотношения в твердой фазе соединений Mn^{3+} и Mn^{4+} . Присутствующий в оксиде ион Mn^{3+} , связанный с группой OH, образует активный интермедиат $MnO(OH)$. Эта точка зрения нашла свое подтверждение в работах и других ученых [2–4], которые экспериментально подтвердили присутствие ионов Mn^{3+} в электролитическом диоксиде марганца, а также группы OH, активно участвующей в ионном обмене.

В [5] нами были проанализированы процессы электроокисления ионов Mn^{2+} на платиновом электроде в перхлоратном электролите. Был предложен механизм, предполагающий химическое взаимодействие катионов марганца с продуктами электроокисления молекул воды радикалами $\bullet O\bullet$, поскольку в области положительных зарядов поверхности электрода прямое электроокисление катионов Mn^{2+} крайне маловероятно. В рамках этого механизма, реакцией, генерирующей соединение трехвалентного марганца, является взаимодействие частиц MnO^{2+} с катионами Mn^{2+} . Есть все основания полагать, что аналогичный механизм реализуется и в процессах выделения

MnO_x из водных сернокислых растворов, традиционных для промышленного метода получения диоксида марганца.

Альтернативой сернокислым растворам может быть уксуснокислый электролит, преимуществом которого является снижение температуры электролиза, стабильное значение pH среды, существенное уменьшение потенциала осаждения оксида марганца [6]. Представляет интерес исследовать механизм электроокисления Mn^{2+} в присутствии ацетат-ионов. Традиционные физико-химические методы мы дополнили квантово-химическим моделированием.

Методика эксперимента

Исследования проводились в электролитах следующего состава: 0.01 М $Mn(CH_3COO)_2$ (далее ион CH_3COO^- будет обозначаться как Ac⁻), 1М (NaAc + HAc) (pH 4.2; 5.2). Дополнительно в работе использовался электролит состава: 0.01М $MnSO_4$, 0.5М ($Na_2SO_4 + H_2SO_4$) (pH 1–4). Все растворы готовили на дистиллированной воде с использованием реактивов марки «х.ч.».

В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовались электроды из платины. Поверхность платинового электрода перед каждым экспериментом обезжиривали с помощью магний оксида, затем обрабатывали в смеси серной кислоты и перекиси водорода (2:1) в течение 3 мин, тщательно промывали дистиллированной водой. Приведенная методика предварительной обработки электрода позволяет стабилизировать состояние поверхности электрода, о чем свидетельствует хорошая воспроизводимость экспери-

ментальных данных. В качестве электрода сравнения применялся хлорсеребряный электрод (х.с.э.). Все потенциалы в статье приведены по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода.

Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8. Скорость развертки составляла 10 мВ/с. Вольтамперограммы регистрировали USB-осциллографом. Измерение проводилось при температуре 40°C. Температура ячейки регулировалась при помощи термостата марки HUTU-4.

Системы $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}]^{2+}$ рассчитывались с использованием неограниченного по спину метода Хартри-Фока в программе GAMESS. Центральный атом металла описывался базисом Stuttgart RSC 1997 ECP, атомы лигандов – базисом 6-311G. В расчетах использовалась DFT теория с гибридным методом B3LYP, который включает в себя Becke, Slater и Хартри-Фока обменные функционалы, а также LYP + VWN5 корреляционные функционалы. В процессе моделирования рассчитывалась энергия оптимизированных комплексов металла в окружении первой сольватной оболочки, с последующим ее уточнением под действием влияния поля растворителя [7].

Результаты и их обсуждение

Поляризационные кривые электроосаждения MnO_x , измеренные на платиновом электроде при температуре 40°C в ацетатном и сульфатном электролитах представлены на рис.

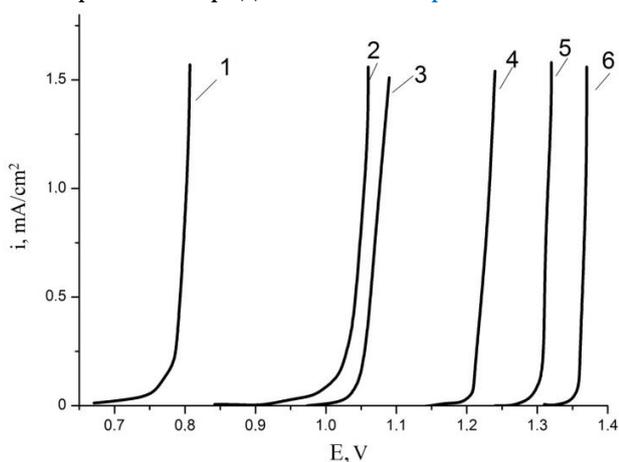


Fig. Polarization curves at platinum electrode in the solutions: 0.01 M MnAc_2 , 1M ($\text{NaAc}+\text{HAc}$) at pH 5.2 (1) and pH 4.2 (2); 0.01M MnSO_4 , 0.5M ($\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4$) at pH 4 (3), pH 3 (4), pH 2 (5), pH 1 (6).

Рис. Вольтамперограммы, измеренные на платиновом электроде в растворах состава: 0.01 M MnAc_2 , 1M ($\text{NaAc} + \text{HAc}$) с pH 5.2 (1) и pH 4.2 (2); 0.01M MnSO_4 , 0.5M ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) с pH 4 (3), pH 3 (4), pH 2 (5), pH 1 (6).

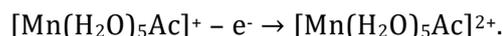
При анализе полученных зависимостей в первую очередь следует отметить значения потенциалов, при которых наблюдается резкое возрастание тока. В работе [5] отклонения потенциала окисления иона Mn^{2+} от табличного значения 1.51 В в перхлоратном растворе объясняется химическим окислением двухвалентного марганца радикалами $\bullet\text{O}\bullet$, т. е. в этом случае электрохимической реакцией, реализующейся при $E < 1.51$ В, является процесс электроокисления молекул воды, а окисление Mn^{2+} – вторичный химический процесс. Механизм химического окисления Mn^{2+} может быть применен и для объяснения процессов в ацетатном электролите. Наблюдаемая зависимость сдвига потенциала от pH раствора (рис., кривые 3–6) согласуется с влиянием кислотности раствора на процесс выделения кислорода в соответствии с уравнением:

$$E = E^0 - 0.062\text{pH},$$

где стандартный окислительно-восстановительный потенциал равен 1.23 В [8].

Однако в ацетатном электролите величины потенциалов окисления катионов Mn^{2+} (рис., кривая 1) значительно меньше окислительно-восстановительного потенциала разложения воды при pH 5.2, равного 0.91 В. Очевидно, в ацетатных растворах электроокисление ионов Mn^{2+} осуществляется в составе комплекса $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}]^+$ и протекает по принципиально иному механизму. Поскольку сведения о редокс-потенциале системы $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}]^+ / [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}]^{2+}$ в литературе отсутствуют, для его определения мы воспользовались методом, предложенным в [7]. Для этого были проведены квантово-химические расчеты величин электронных энергий оптимизированных структур (E_e) и распределение в них заряда (табл.).

Величины E_e составили: для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}]^+$ – 714.2981 Хартри и для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}]^{2+}$ – 714.0976 Хартри. Они были использованы для расчета энергии перехода электрона в элементарной реакции:



Найденное значение энтальпии электронного перехода составило $\Delta H = 526.32$ кДж/моль. Полученная величина энергетического эффекта была использована для нахождения окислительно-восстановительного потенциала, при котором возможно окисление иона Mn^{2+} в ацетатном электролите. Расчет проводили по формуле, приведенной в [7]:

$$E^0 = -4.082 + 0.009\Delta H$$

Table
**The distribution of charges in the complex structures
 [Mn(H₂O)₅Ac]⁺ and [Mn(H₂O)₅Ac]²⁺ and the bond length
 between the central atom and oxygen donor atom
 of the ligands**

Таблица
**Распределение зарядов в комплексных структурах
 [Mn(H₂O)₅Ac]⁺ и [Mn(H₂O)₅Ac]²⁺ и межъядерные
 расстояния между центральным атомом и
 донорными атомами кислорода лигандов**

Structural element	[Mn(H ₂ O) ₅ Ac] ⁺		[Mn(H ₂ O) ₅ Ac] ²⁺	
	charge	bond length Mn–O, Å	charge	bond length Mn–O, Å
Mn	+1.601		+2.018	
H ₂ O(1)	+0.045	2.177	+0.050	2.121
H ₂ O(2)	+0.029	2.208	+0.077	2.123
H ₂ O(3)	+0.048	2.160	+0.103	2.029
H ₂ O(4)	-0.035	2.199	+0.058	1.994
H ₂ O(5)	+0.034	2.164	+0.104	1.965
CH ₃ COO ⁻	-0.733		-0.437	
O(6)	-0.670	2.111	-0.646	1.841
O(7)	-0.575		-0.477	

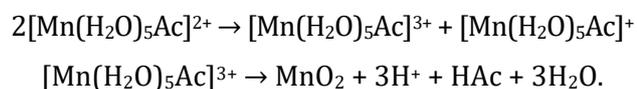
Константы были взяты для прямой с коэффициентом корреляции 0.99. Рассчитанное значение E^0 составило 0.655В. Этот результат хорошо сопоставим с экспериментальными данными (рис., кривая 1).

На возможность прямого электрохимического окисления положительно заряженных комплексов [Mn(H₂O)₅Ac]⁺ указывают и результаты расчета зарядов на структурных элементах реагирующих комплексов и расстояний между ними. Как видно из табл., с центральным атомом карбоксильная группа ацетат-иона взаимодействует только одним атомом кислорода. Второй, имея достаточно большой отрицательный заряд (-0.575), способен обеспечить контакт комплекса с положительно заряженной поверхностью электрода.

Образующийся в процессе прямого электроокисления ацетатного комплекса продукт гидролизует с образованием оксидно-гидроксидных соединений Mn³⁺:



Квантово-химические расчеты показали, что без существенной реорганизации комплекса [Mn(H₂O)₅Ac]²⁺ реализация стадии отщепления второго электрона неосуществима, потому наиболее вероятным путем появления соединений Mn⁴⁺ в осадке является диспропорционирование [Mn(H₂O)₅Ac]²⁺ с последующим гидролизом:



В пользу высказанных соображений о механизме электроокисления ионов Mn²⁺ в присутствии ацетат-ионов свидетельствуют результаты анализа вольтамперограмм, измеренных при различных значениях pH ацетатного электролита (рис.). Так, при изменении pH электролита с 5.2 до 4.2 наблюдается сдвиг потенциала начала реакции с 0.71В до 0.95В. При значении pH сульфатного и ацетатного растворов близком к 4 потенциалы начала реакции отличаются на 20 мВ и соответствуют редокс-потенциалу разложения воды при pH 4, равному 0.97 В. Близкие значения потенциалов начала реакции указывают на сходный механизм окисления ионов Mn²⁺. Отмеченное изменение кинетики процесса обусловлено низкой устойчивостью ацетатного комплекса [Mn(H₂O)₅Ac]⁺ (pK = 1.4 [9]). Поэтому, при сдвиге pH в сторону увеличения кислотности значительно уменьшается концентрация комплексов [Mn(H₂O)₅Ac]⁺. Это приводит к тому, что окисление иона Mn²⁺ по внутрисферному механизму посредством карбоксильного мостика становится невозможным.

Выводы

При переходе от сульфатнокислых растворов солей марганца к ацетатным существенным образом меняется механизм анодного процесса Mn²⁺ → Mn⁴⁺.

В сульфатнокислых растворах аквакомплексы Mn²⁺ окисляются продуктами электроокисления воды – радикалами •O•. В ацетатных растворах (pH 5.2) электроокисление иона Mn²⁺ до Mn³⁺ осуществляется в составе комплекса [Mn(H₂O)₅Ac]⁺ и протекает по внутрисферному механизму за счет непосредственного контакта карбоксильной группы комплекса с электродом.

В слабокислых ацетатных растворах (pH не выше 4) за счет уменьшения концентрации комплексов [Mn(H₂O)₅Ac]⁺ электроокисление ионов марганца осуществляется по сходному с сульфатнокислыми растворами механизму, т.е. продуктами электроокисления молекул воды.

Квантово-химическое моделирование показало, что дальнейшее прямое электроокисление частиц [Mn(H₂O)₅Ac]²⁺ невозможно. Конечный продукт электроокисления ацетатных комплексов Mn²⁺, диоксид марганца, образуется вследствие диспропорционирования частиц [Mn(H₂O)₅Ac]²⁺ и последующего гидролиза комплексов [Mn(H₂O)₅Ac]³⁺.

Библиографические ссылки

- [1] Brenet, J. P. Electrochemical behavior of metallic oxides / J. P. Brenet // *J. Pover Sources*. – 1979. – Vol. 4, N 3 – P. 183–190.
- [2] Adelchani, H. Influence of the solution pH on the nano-structural and electrochemical performance of electrolytic manganese dioxide / H. Adelkhani, M. Ghaemi // *J. Alloys Compd.* – 2009. – Vol. 481. – P.446–449.
- [3] Clarke, C. J. An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide / C. J. Clarke, G. J. Browning, S. W. Donne // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 51, N 26 – P.5773–5784.
- [4] Qu, D. Y. Spectro-electrochemical studies on production and role of soluble Mn(III) species in discharge and recharge of various MnO₂ cathode materials / D. Y. Qu, L. Bai, C. G. Castledine, B. E. Conway, W. A. Adams // *J. Electroanal. Chem.* – 1994. – Vol. 365, N 1 – P.247–259.
- [5] Варгалюк, В. Ф. Электроокисление ионов Mn²⁺ на платиновом электроде / В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец // *Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво*. – 2015. – С. 143–144.
- [6] Пат. RU 2193527 C1, МПК⁷ C 01 G 45/02, C 25 B 1/21. Способ получения диоксида марганца / Патрушев В. В., Кононов Ю. С., Останова С. В. (Россия); заявитель и патентообладатель Институт химии и химической технологии СО РАН; заявл. 09.04.2001; опубл. 27.11.2002. – 5 с.
- [7] Середюк, В. А. Оценка надежности квантово-химических расчетов электронных переходов в аквакомплексах переходных металлов / В. А. Середюк, В. Ф. Варгалюк // *Russ. J. Electrochem.* – 2008. – Т. 44, N 10. – С. 20–27.
- [8] Краткий справочник физико-химических величин: справочник / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
- [9] Россоти, Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах / Ф. Россоти, Х. Россоти. – М.: Мир, 1965. – 564 с.

References

- [1] Brenet, J. P. (1979). Electrochemical behavior of metallic oxides. *J. Pover Sources*, 4, 183–190.
- [2] Adelchani, H., & Ghaemi M. (2009). Influence of the solution pH on the nanostructural and electrochemical performance of electrolytic manganese dioxide. *J. Alloys Compd.*, 481, 446–449.
- [3] Clarke, C. J., Browning, G. J., & Donne, S. W. (2006). An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide. *Electrochim. Acta.*, 51, 5773–5784.
- [4] Qu, D. Y., Bai, L., Castledine, C. G., Conway, B. E., & Adams, W. A. (1994). Spectro-electrochemical studies on production and role of soluble Mn(III) species in discharge and recharge of various MnO₂ cathode materials. *J. Electroanal. Chem.*, 365, 247–259.
- [5] Vargalyuk, V. F., & Poltavets, V. V. (2015). [Electro-oxidation of Mn²⁺ ions at a platinum electrode]. *Suchasni problemi elektrohimii: osvita, science, virobnitstvo – Modern problems of electrochemistry: education, science and industry*, 143–144 (in Ukrainian).
- [6] Patrushev, V. V., Kononov, Y. S., & Stop, S. W. (2002). *Russian Patent No. RU 2193527 C1*. Institute of Chemistry and Chemical Technology.
- [7] Serdyuk, V. A., & Vargalyuk, V. F. (2008). [Evaluation of reliability of quantum chemical calculations of the electronic transitions in aqua complexes of transition metals]. *Russ. J. Electrochem*, 44(10), 20–27 (in Russian).
- [8] Ravdel, A. A., & Ponomareva, A. M. (Ed.). (1983). [A quick reference physico-chemical variables]. Leningrad, USSR: Chemistry (in Russian).
- [9] Rossoti, F., & Rossoti, H. (1965). [Determination of stability constants and other equilibrium constants in solutions]. Moskow, USSR: Mir (in Russian).