



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2306-871X (Print), ISSN 2313-4984 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544.635

THE MECHANISM OF ELECTROOXIDATION OF Mn^{2+} IONS

Veronyka V. Poltavets, Viktor F. Vargalyuk, Volodymyr A. Seredyuk, Ludmila V. Shevchenko

Oles Honchar Dnipro National University

Gagarina ave., 72, Dnipro, Ukraine, 49000

Received 30 July 2018; revised 4 August 2018; accepted 16 August 2018

Abstract

In this work the mechanisms of electrooxidation of Mn^{2+} to MnO_2 were investigated in perchlorate, sulphate and acetate solutions. Density functional theory (DFT), as a quantum modeling method, was used for identification of red-ox potentials of one-electron oxidation of the aquacomplexes $[Mn^{2+}(H_2O)_6]$, $[Mn^{2+}(H_2O)_5(SO_4^{2-})]$. The calculated values were significantly higher than the measured potentials of the initial stages of complexes oxidation on Pt electrode. The thermodynamical possibilities of formation of oxocomplexes and the kinetic measurements were analyzed. Based on this data it has been found that in perchlorate and sulphate solutions (pH 4) Mn^{2+} -iones were oxidized due to the interaction with adsorbed $\bullet OH$ -radicals, produced by the water-splitting reaction. For strongly acid sulphate solutions (pH 1) it was observed the convergence of values of the potential of water-splitting reaction (1,2 V) and the potential of oxidation of $[Mn^{2+}(H_2O)_5(HSO_4^-)]$ complex (1,13V). This points to simultaneous implementation of two reaction paths: the direct electrooxidation of Mn^{2+} -iones and the oxidation due to the interaction with $\bullet OH$ -radicals. The calculated value of potential of electrooxidation of monoacetate aquacomplex of Mn^{2+} -iones is notably low (0,66 V). This point to the only electrooxidation path of the reaction. The calculated data have been confirmed by the kinetic measurements. The particles $[Mn^{3+}(H_2O)_5(Ac^-)]$ rapidly disproportionate to MnO_2 and $[Mn^{2+}(H_2O)_5(Ac^-)]$ due to the features of carboxyl group.

Keywords: quantum modeling method; electrooxidation; aquacomplexes of Mn^{2+} -iones; manganese dioxide.

МЕХАНІЗМ ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ Mn^{2+} ІОНІВ

Вероніка В. Полтавець, Віктор Ф. Варгалюк, Володимир О. Середюк, Людмила В. Шевченко

Дніпровський національний університет ім. О. Гончара

Пр. Гагаріна 72, м Дніпро, Україна, 49000

Анотація

Квантово-хімічний аналіз реакцій окиснення гексааквакомплексів Mn^{2+} і їх деяких монозаміщених форм показав, що стандартні окислювально-відновні потенціали одноелектронного окиснення $[Mn^{2+}(H_2O)_6]$, $[Mn^{2+}(H_2O)_5(SO_4^{2-})]$ істотно перевищують зареєстровані потенціали початку анодного окиснення цих комплексів на платиновому електроді. Тому в перхлоратних і сульфатних розчинах при pH 4 окиснення Mn^{2+} здійснюється хімічно продуктами електроокиснення води, переважно $\bullet OH$ -радикалами, що підтверджено кінетичними вимірами. У кислих сульфатних розчинах (pH 1) з огляду на зближення потенціалів електроокиснення води (1,2 В) і комплексу $[Mn^{2+}(H_2O)_5(HSO_4^-)]$ (1,13 В) анодна реакція включає два маршрути: пряме електроокиснення Mn^{2+} -іонів і їх окиснення $\bullet OH$ -радикалами. На відміну від цього, моноацетатні аквакомплекс Mn^{2+} , маючи аномально низький окислювально-відновний потенціал ($\varphi^0 = 0,66$ В), окислюються тільки електрохімічним шляхом при $\varphi = 0,8 \div 1,0$ В, (до початку розкладання води). Утворені частки $[Mn^{3+}(H_2O)_5(Ac^-)]$ швидко диспропорціонують до MnO_2 завдяки мостикову зв'язуванню біядерного комплексу ацетат-іоном.

Ключові слова: квантово-хімічний аналіз; електроокиснення; аквакомплекс Mn^{2+} -іонів; манган(IV) оксид.

*Corresponding author: tel.: 0986425835; e-mail: verapolt@yahoo.com

© 2018 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081808

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ Mn^{2+} ИОНОВ

Вероника В. Полтавец, Виктор Ф. Варгалюк, Владимир А. Середюк, Людмила В. Шевченко

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара

Пр. Гагарина 72, г. Днепро, Украина, 49000

Аннотация

Квантово-химический анализ реакций окисления гексааквакомплексов Mn^{2+} и их некоторых монозамещенных форм показал, что стандартные окислительно-восстановительные потенциалы одноэлектронного окисления $[Mn^{2+}(H_2O)_6]$, $[Mn^{2+}(H_2O)_5(SO_4^{2-})]$ существенно превышают регистрируемые потенциалы начала анодного окисления этих комплексов на платиновом электроде. Поэтому в перхлоратных и сульфатных растворах при pH 4 окисление Mn^{2+} осуществляется химически продуктами электроокисления воды, преимущественно $\bullet OH$ -радикалами, что подтверждено кинетическими измерениями. В кислых сульфатных растворах (pH 1) ввиду сближения потенциалов электроокисления воды (1,2 В) и комплекса $[Mn^{2+}(H_2O)_5(HSO_4^-)]$ (1,13 В) анодная реакция включает два маршрута: прямое электроокисление Mn^{2+} -ионов и их окисление $\bullet OH$ -радикалами. В отличие от этого, моноацетатные аквакомплексы Mn^{2+} , обладая аномально низким окислительно-восстановительным потенциалом ($\varphi^0 = 0,66$ В), окисляются только электрохимически при $\varphi = 0,8 \div 1,0$ В, (до начала разложения воды). Образующиеся частицы $[Mn^{4+}(H_2O)_5(Ac^-)]$ быстро диспропорционируют до MnO_2 благодаря мостиковому связыванию биядерного комплекса ацетат-ионом.

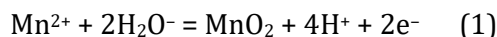
Ключевые слова: квантово-химический анализ; электроокисление; аквакомплексы Mn^{2+} -ионов; марганец (IV) оксид.

Введение

Диоксид марганца давно и успешно используется в разнообразных системах благодаря совокупности уникальных свойств [1–14]. Уже несколько десятилетий он является одним из самых популярных деполяризаторов в гальванических элементах, также известен в качестве катализатора и окислителя в ряде органических синтезов. За последние годы диоксид марганца значительно расширил область применения, становясь одним из самых перспективных материалов для электродов в суперконденсаторах, топливных элементах, биосенсорах, а также в качестве нового типа катализаторов.

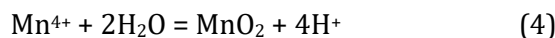
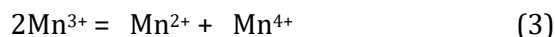
Среди способов его получения следует особо выделить анодное осаждение MnO_2 из раствора солей Mn^{2+} [15–18]. Несомненным достоинством данного метода является возможность выделения тонких компактных пленок с регулируемым составом на любой токопроводящей поверхности.

В общем виде процесс электроосаждения MnO_2 описывается внешне простой реакцией:

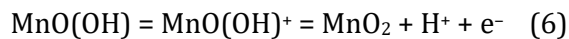


Было предпринято много попыток установить механизм электроокисления катионов Mn^{2+} . Ряд авторов [19; 20]

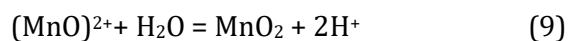
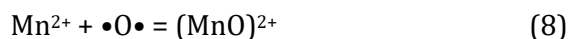
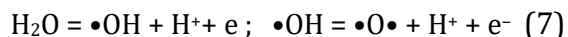
придерживается мнения, что происходит одноэлектронное окисление на аноде Mn^{2+} -ионов с последующим диспропорционированием Mn^{3+} -ионов и гидролизом Mn^{4+} (механизм I):



Другая группа исследователей считает [20; 21], что гидролизует катион Mn^{3+} , после чего образовавшийся продукт доокисляется на аноде до MnO_2 (механизм II):

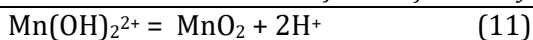


Учитывая то, что электроокисление катионов Mn^{2+} происходит в области потенциалов электроокисления воды, высказывалось также мнение [22] об осуществлении реакции (1) путем окисления ионов Mn^{2+} радикалами $\bullet O\bullet$ (механизм IIIa):



или $\bullet OH$ (механизм IIIб):





Как показывает анализ литературных источников на основании имеющихся экспериментальных данных, трудно, если вообще возможно, прийти к однозначному мнению о реальном маршруте реакции (1).

Мы сочли целесообразным провести квантово-химическое моделирование вероятных маршрутов окисления катионов Mn^{2+} и, сопоставив полученные данные с кинетическими измерениями, оценить предпочтительность одного из обсуждаемых механизмов (I) – (III).

В качестве базового объекта исследования был выбран гексааквакомплекс $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$. Рассматривались также его монозамещенные формы $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$, $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$ и $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$, которые отражают состав преобладающих форм реагента в типичных электролитах анодного осаждения MnO_2 – сульфатных и ацетатных.

Методика эксперимента

Кинетические исследования

Электрохимические измерения проводили в стеклянной термостатированной трех-электродной ячейке. Для ускорения процессов гидролиза оксокатионов MnO^{2+} и дегидратации продуктов гидролиза $\text{MnO}(\text{OH})_2$ до кристаллической формы MnO_2 температуру поддерживали на уровне 40°C . Рабочим и вспомогательным электродами были платиновые пластины. Площадь рабочего электрода составляла $0,14 \text{ см}^2$.

Рабочий электрод перед измерениями обрабатывали смесью концентрированной серной кислоты с перекисью водорода (2:1) в течении 2 минут, затем тщательно промывали бидистиллированной водой. Потенциал измеряли относительно хлорсеребряного электрода, однако все величины потенциалов в статье приведены относительно стандартного водородного электрода. В качестве поляризующей системы использовали потенциостат ПИ-50-1 (Беларусь) с программатором ПР-8.

Результаты измерения потенциала и тока через USB-осциллограф передавались на компьютер для обработки данных.

Электролиты готовили на дистиллированной воде из реактивов квалификации «о.с.ч.». В работе использовали следующие рабочие растворы: 1M NaClO_4 , 0,5 M Na_2SO_4 , 1M NaAc , содержащие соли $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$, MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ (область концентраций $0,01 \div 0,1\text{M}$). Соли $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ готовили путем растворения навески электролитического марганца в перхлоратной кислоте. Кислотность конечного раствора контролировали рН-метром рН-150 МИ. В перхлоратных и сульфатных растворах рН доводили до заданного значения добавлением по каплям раствора соответствующей кислоты (0,1M). Уксуснокислый электролит с рН5 получали путем добавления к 100мл раствора карбоната натрия (1M) 2 мл. ледяной уксусной кислоты.

Квантово-химические расчеты

Квантово-химическое моделирование проводили при помощи неэмпирических методов программы Win GAMESS. Кластерные системы рассчитывали с помощью неограниченного по спину метода Хартри-Фока. Центральный атом металла описывали базисом 6-31G**, атомы лигандов – базисом 6-311G. Использовали гибридный B3LYP-метод теории функциональной плотности, который включал пять функционалов: обменные функционалы Becke, Slater и Хартри-Фока, а также LYP и VWN5 корреляционные функционалы. В процессе моделирования оптимизировали исследуемые ионы в окружении первой сольватной оболочки и рассчитывали энергии оптимизированных комплексов. Потом энергии уточнялись с учетом сольватации при помощи модели поляризационного континуума.

Было показано, что использование DFT-теории, в частности гибридного потенциала B3LYP, значительно улучшает сходимость результатов. Использование же более тяжелого полноэлектронного базиса 6-31G для центрального атома в сравнении с базисом на основе ECP значительно ухудшает корреляционную сходимость результатов. При сравнении последних между собой, более точные результаты получались при использовании для центрального атома базиса CRENL ECP. Эти данные были использованы нами при разработке алгоритма квантово-химических расчетов [23].

Так как сравнивать электронные энергии разных структур имеет смысл только при одинаковом содержании в них каждого типа атомов, при расчете энергии комплексов с разной геометрией первой гидратной оболочки нами рассматривались кластерные системы состава $[\text{Mn}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n]_x\text{H}_2\text{O}$ при условии, что $(n+x) = \text{const}$. В данной структуре n молекул воды непосредственно связаны с центральным атомом аквакомплекса, а остальные x молекул воды находятся на некотором расстоянии, что исключает их химическое взаимодействие с ионами металла. Наиболее энергетически выгодной считалась структура кластера с наименьшей суммой энергий аквакомплекса металла $[\text{Mn}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n]$ и энергий x молекул воды, перемещенных во внешнюю сферу.

В координационной химии принято указывать суммарный заряд комплексной частицы, однако при рассмотрении многоэлектронных окислительно-восстановительных реакций такой подход затрудняет восприятие природы структурных элементов комплекса. Например, формально записанная частица $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ может представлять собой как аквакомплекс, в котором Mn^{2+} -ион соединен с OH -радикалом, так и комплекс на основе Mn^{3+} -иона, который гидролизировал по первой ступени. Поэтому нам представлялось более наглядным указывать при написании формулы комплекса степени окисления всех слагающих его частиц: $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\bullet\text{OH})]$ и $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH}^-)]$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты квантово-химических расчетов энергетике кластеров $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n-x}]\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_{n-x}]\text{H}_2\text{O}$ для $n=6$.

Наблюдаемое значительное увеличение энергии пентааквакомплексов по сравнению с гексааквакомплексами для обеих степеней окисления ионов марганца (ΔE при переходе от $n-x=6$ к $n-x=5$ для $z=+2$ равно 33,08 кДж/моль, и для $z=+3$ равно 74,30 кДж/моль) позволяет конкретизировать состав реагирующих частиц в процессе электроокисления катионов Mn^{2+} в водных растворах при отсутствии комплексообразования с другими компонентами электролита:

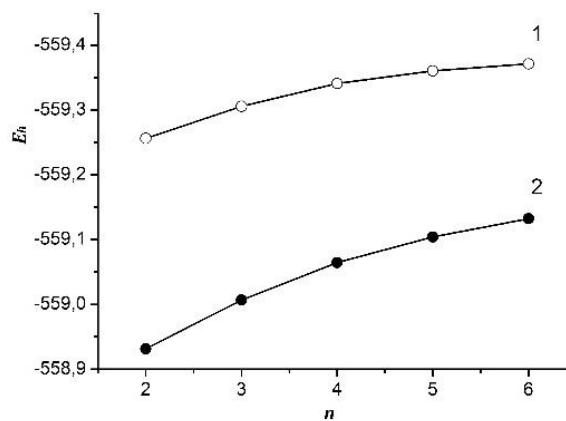
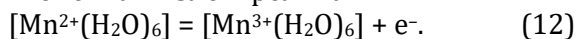


Fig. 1. Diagram of the dependence of energy $[\text{Mn}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ clusters on coordination number of Mn^{2+} (1) and Mn^{3+} (2) ions

Рис. 1. Диаграмма зависимости энергии кластеров $[\text{Mn}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ от координационного числа ионов Mn^{2+} (1) и Mn^{3+} (2)

В таблицу 1 сведены данные о распределении электронной плотности между структурными элементами аквакомплексов марганца, а также межъядерные расстояния центральный атом – донорный атом лиганда (Mn-L).

Как видно из таблицы 1, окисление Mn^{2+} до Mn^{3+} в составе гексааквакомплекса приводит к резкому возрастанию положительного заряда на молекулах воды внутренней координационной сферы: с +0,273 до +0,808. Соответственно упрочняется связь Mn-O (ее длина уменьшается с 2,155Å до 1,971Å) и растягивается связь O-H. Происшедшие изменения указывают на очень большую склонность к гидролизу частиц $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$, чего в принципе и следовало ожидать, исходя из известных сведений о свойствах солей трехвалентного марганца [24].

Картина принципиально не меняется при замещении одной молекулы воды в гексааквакомплексе Mn^{2+} на сульфат-анион. Изъятие электрона из комплекса $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$ приводит к окислению центрального атома до состояния Mn^{3+} , так как заряд Mn^{2+} -иона изменяется с +1,652 до 2,015.

The distribution of charges in the complex structures of manganese aquacomplexes and the bond length between the central atom and the donor atom of the ligands

Таблица 1

Распределение электронной плотности на структурных элементах аквакомплексов марганца и межъядерные расстояния

№	complex	the charge of central atom, q(Mn)	the charge of water molecule, $\Sigma q(\text{H}_2\text{O})_i$	the charge of substitutional ligands, q(L)	Bond length Mn - L, l (Mn-L), Å
1	[Mn ²⁺ (H ₂ O) ₆]	1,727	0,273	-	-
2	[Mn ³⁺ (H ₂ O) ₆]	2,193	0,808	-	-
3	[Mn ²⁺ (H ₂ O) ₅ (SO ₄ ²⁻)]	1,652	0,182	-1,816	2,149
4	[Mn ³⁺ (H ₂ O) ₅ (SO ₄ ²⁻)]	2,015	0,454	-1,469	1,84
5	[Mn ⁴⁺ (H ₂ O) ₅ (SO ₄ ²⁻)]	2,106	0,597	-0,703	1,89
6	[Mn ²⁺ (H ₂ O) ₅ (HSO ₄ ⁻)]	1,675	0,247	-0,922	2,22
7	[Mn ³⁺ (H ₂ O) ₅ (HSO ₄ ⁻)]	2,083	0,570	-0,653	1,88
8	[Mn ⁴⁺ (H ₂ O) ₅ (HSO ₄ ⁻)]	2,190	0,793	0,017	2,166
9	[Mn ²⁺ (H ₂ O) ₅ Ac ⁻]	1,601	0,191	-0,733	2,111
10	[Mn ³⁺ (H ₂ O) ₅ Ac ⁻]	2,018	0,347	-0,437	1,841
11	[Mn ⁴⁺ (H ₂ O) ₅ Ac ⁻]	2,694	0,271	+0,037	2,084
12	[Mn ²⁺ (H ₂ O) ₅ O]	1,614	0,399	-0,014	2,556
13	[Mn ²⁺ (H ₂ O) ₅ (OH)]	1,937	0,445	-0,362	1,800

Мало меняется и длина связи О-Н в молекулах воды. Отсюда следует, что образующийся в процессе окисления комплекс [Mn³⁺(H₂O)₅(SO₄²⁻)] в слабых кислотах и, тем более, в сильноокислых растворах будет в меньшей степени подвержен гидролизу по сравнению с однородными аквакомплексами.

Сходным образом осуществляется и окисление моноацетатного аквакомплекса Mn²⁺. Так, центральный атом в образующейся частице [Mn³⁺(H₂O)₅(Ac⁻)] приобретает заряд +2,018, который незначительно отличается от заряда ионов Mn³⁺ в комплексе [Mn³⁺(H₂O)₆], равном +2,193. Аналогичная картина наблюдается и при окислении [Mn²⁺(H₂O)₅(HSO₄⁻)]. В комплексе [Mn²⁺(H₂O)₅(HSO₄⁻)] катион марганца имеет заряд, равный +2,083. При этом заряд молекул воды в нем мало отличается от соответствующей величины для моносульфатного комплекса Mn³⁺: 0,570 и 0,454. В комплексах [Mn³⁺(H₂O)₅(Ac⁻)] рост q(Mn) также приводит к увеличению положительного заряда на молекулах воды внутренней координационной сферы с +0,191 до +0,347 и, как следствие, – к появлению склонных к гидролизу частиц [Mn³⁺(H₂O)₅(Ac⁻)]. Обращает на себя внимание тот факт, что в процессе окисления частицы [Mn²⁺(H₂O)₅(Ac⁻)] снижение заряда у ацетат-иона с -0,733 до -0,437 не вызывает ослабления связи Mn-L, а

наоборот, упрочняет ее: расстояние от донорного атома кислорода карбоксильной группы до центрального атома при переходе от Mn²⁺ к Mn³⁺ в ацетатном комплексе уменьшается с 2,111 Å до 1,841 Å. Аналогичная картина наблюдается и в сульфоаквакомплексах: уменьшение заряда сульфат-ионов в процессе окисления комплексов [Mn²⁺(H₂O)₅(SO₄²⁻)] и [Mn²⁺(H₂O)₅(HSO₄⁻)] сопровождается уменьшением длины связи (Mn-L). Очевидно, что определяющим фактором во влиянии на энергетику связи Mn-L является заряд центрального атома.

Следующей группой комплексов марганца, которые мы рассматривали, были продукты окисления частиц [Mn²⁺(H₂O)₆] атомарным кислородом и гидроксил-радикалами. Сопоставление их параметров, приведенных в табл.1, указывает на существенно большую окислительную способность •ОН-радикалов по сравнению с •О•-бирадикалом. Признаков окислительного воздействия атомарного кислорода на Mn²⁺-ион в составе аквакомплекса нет. Даже наоборот, при замещении молекулы воды в гексааквакомплексе Mn²⁺ на атом •О• заряд центрального атома уменьшается с +1,727 до +1,614. Сам же атом •О• приобретает заряд всего -0,014. Это, а также заметно большее межъядерное расстояние Mn-O (2,556 Å) указывают на очень

слабое взаимодействие катионов Mn^{2+} с атомарным кислородом.

В противоположность атомарному кислороду, $\bullet OH$ -радикалы прочно связываются с центральным атомом в комплексах $[Mn^{2+}(H_2O)_5(OH)]$, о чем свидетельствует малая длина связи $Mn^{2+}-OH$, равная 1,800 Å. Они реально повышают степень окисления ионов Mn^{2+} , так как заряд последних увеличивается до +1,937.

Полученные результаты указывают на то, что склонность к гидролизу у частиц $[Mn^{2+}(H_2O)_5(OH)]$ должна быть близкой к частицам $[Mn^{3+}(H_2O)_5Ac^-]$, поскольку в гидроксоаквакомплексах заряд на молекулах воды равен +0,445, а в ацетоаквакомплексах он равен +0,347. По этому параметру гидроксоаквакомплексы и оксоаквакомплексы также близки между собой: $\Sigma q(H_2O)$ в частицах $[Mn^{2+}(H_2O)_5O]$ равен +0,399.

Для проверки правильности высказанных суждений были проведены кинетические исследования анодного окисления Mn^{2+} -ионов в перхлоратных, сульфатных и ацетатных растворах.

На рис. 2 представлены потенциодинамические поляризационные кривые, измеренные на платиновом электроде в перхлоратном, сульфатном и ацетатном растворах.

Обращает на себя внимание полуторакратное возрастание тока пика на i_E -кривой анодного окисления ацетатных комплексов относительно сульфоаква- и однородных аквакомплексов. Можно предположить, что при замещении молекулы воды в комплексах $[Mn^{2+}(H_2O)_6]$ ацетат-ионами проявляется действие двух факторов, приводящих к изменению эффективного радиуса частицы. С одной стороны, это уменьшение заряда комплекса, а с другой – появление в наружной части внутренней координационной сферы гидрофобной метильной группы. Как следствие – уменьшается объем гидратной оболочки, что приводит к закономерному увеличению коэффициента диффузии. В то же время, наблюдаемый эффект увеличения тока пика в ацетатных растворах может быть связан и с проявлением механизма электроокисления Mn^{2+} , включающего стадию

диспропорционирования продуктов реакции – комплексов Mn^{3+} .

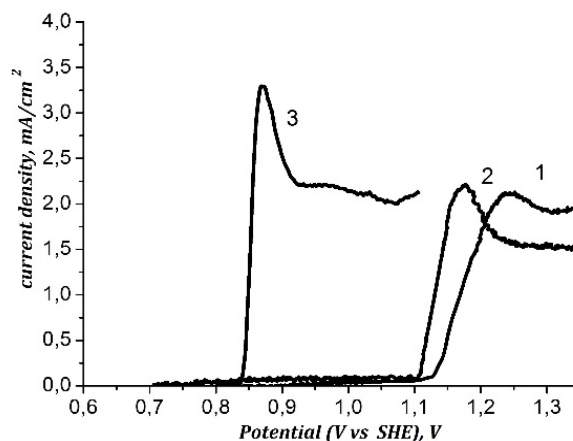


Fig. 2. Voltammograms ($V=0,02$ V/s) of electrooxidation of Mn^{2+} (0,01M) in (1) -1M $NaClO_4$, pH4; (2) - 0,5M Na_2SO_4 , pH 4; (3) - 1M $NaAc$, pH5

Рис. 2. Хроновольтамперограммы ($V=0,02$ В/с) электроокисления Mn^{2+} (0,01М) в (1) -1М $NaClO_4$, pH4; (2) - 0,5М Na_2SO_4 , pH 4; (3) - 1М $NaAc$, pH5

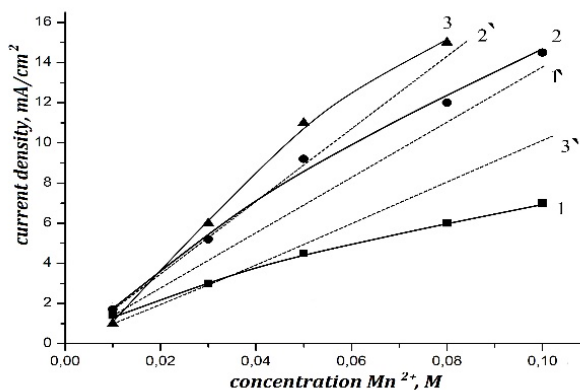


Fig. 3. Dependence of current peaks on concentration of Mn^{2+} -ions in (1) - perchlorate solution ($V=0,01$ V/s); (2) - perchlorate solution ($V=0,05$ V/s); (3) - acetate solution ($V=0,05$ V/s); (1'), (2'), (3') - relevant theoretical functions

Рис. 3. Зависимости тока пика от концентрации ионов марганца в растворе (1) – перхлоратный ($V = 0,01$ В/с); (2) – перхлоратный ($V = 0,05$ В/с); (3) – ацетатный ($V = 0,05$ В/с); (1'), (2'), (3') – соответствующие теоретические функции

На рис. 3 представлены зависимости тока пика от концентрации ионов марганца в растворе. В соответствии с существующими кинетическими уравнениями, данные зависимости для реакции (1) должны быть линейными. В частности, если медленной

стадией электрохимического процесса является линейная полубесконечная диффузия реагента, справедливо следующее соотношение [25]:

$$i_p = 3,67 \cdot 10^5 n^{3/2} D^{1/2} V^{1/2} C^0. \quad (13)$$

Здесь: i_p – плотность тока пика, n – число электронов, обмениваемых в элементарном процессе, D – коэффициент диффузии деполяризатора, V – скорость развертки потенциала, C^0 – концентрация деполяризатора в объеме раствора.

Как видно из рис. 3, в перхлоратных растворах $i_p, C(\text{Mn}^{2+})$ -зависимость нелинейна. Ее отклонение от теоретической функции, определяемой уравнением (13), тем больше, чем меньше скорость сканирования потенциала и чем больше концентрация ионов марганца. Учитывая результаты квантово-

химического анализа, логично прийти к выводу, что одноэлектронное окисление однородных аквакомплексов $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ сопровождается активными гидролизом продукта до такой нерастворимой формы, которая, блокируя электрод, вызывает уменьшение анодного тока. С другой стороны, сопоставление величин стандартных потенциалов прямого электроокисления исследуемых комплексов, приведенных в таблице 2, с величинами пиковых потенциалов на i, E -кривых, регистрируемых в соответствующих растворах, показывает, что этот ток лишь в случае ацетатного электролита может отвечать реакции

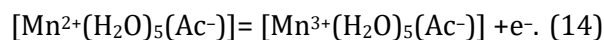


Table 2

Red-ox potentials of one-electron oxidation of manganese aquacomplexes

Таблица 2

Окислительно-восстановительные потенциалы электронных переходов в аквакомплексах марганца

reaction	ΔE_e , kJ/mol	φ^0 (V vs SHE), V
$[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6] - e^- = [\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$	626,889	1,56
$[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})] - e^- = [\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$	606,007	1,37
$[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})] - e^- = [\text{Mn}^{4+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$	702,408	2,24
$[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)] - e^- = [\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$	578,844	1,13
$[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)] - e^- = [\text{Mn}^{4+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$	795,786	3,08
$[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}^-] - e^- = [\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}^-]$	526,320	0,66
$[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}^-] - e^- = [\text{Mn}^{4+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ac}^-]$	690,049	2,13

В перхлоратных и сульфатных растворах электроокислению однородных аквакомплексов и сульфоавакомплексов Mn^{2+} отвечают потенциалы +1,56 В и +1,37 В соответственно. Это существенно больше, чем регистрируемые на i, E -кривых подъемы тока при 1,15 В (перхлоратный раствор) и 1,10 В (сульфатный раствор).

Поскольку указанные потенциалы сопоставимы с началом окисления воды

($\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^0$ при pH 4 равен 1,0 В), логично прийти к выводу, что в перхлоратном и сульфатном растворах процесс окисления Mn^{2+} осуществляется продуктами электроокисления воды, прежде всего – $\bullet\text{OH}$ -радикалами. Так как скорость данной реакции зависит не только от концентрации Mn^{2+} -ионов, но и от поверхностной концентрации $\bullet\text{OH}$ -радикалов, то в растворах с большим содержанием ионов марганца недостаток окислителя при малых

анодных поляризациях становится ограничивающим фактором. Как следствие, $i_p, C(\text{Mn}^{2+})$ -зависимость имеет нелинейный, депрессивный характер (рис. 3).

На химическую природу процесса окисления Mn^{2+} -ионов в отмеченной области потенциалов указывает и величина углового коэффициента $\lg i_p, \lg V$ -зависимости (рис. 4), равная в перхлоратном растворе 0,14. Это существенно меньше 0,5, отвечающей диффузионному контролю.

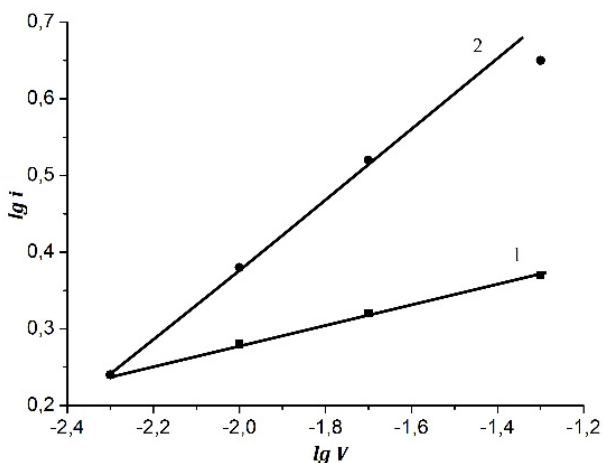


Fig. 4. Dependence of current peaks on sweep rate of potential in logarithmic coordinates: (1) - 0,01M $\text{Mn(ClO}_4)_2$; (2) - 0,01M Mn(Ac)_2

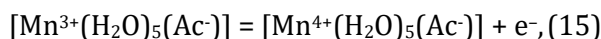
Рис. 4. Зависимость тока пика от скорости развертки потенциала в логарифмических координатах в (1) - 0,01M $\text{Mn(ClO}_4)_2$; (2) - 0,01M Mn(Ac)_2

Следует отметить, что стандартный потенциал одноэлектронного окисления комплексов $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HSO}_4^-)]$ уменьшается до 1,13 В и становится близким к потенциалу окисления воды (1,2 В). Таким образом, в кислых сульфатных растворах становится возможным одновременное параллельное протекание двух процессов: одноэлектронного прямого окисления Mn^{2+} -ионов и их окисления $\bullet\text{OH}$ -радикалами.

В отличие от сульфатного и перхлоратного растворов, в ацетатном растворе угловой коэффициент $\lg i_p, \lg V$ -зависимости равен 0,46, чего и следовало ожидать, исходя из электрохимической природы данного анодного процесса. В тоже время, как отмечалось выше,

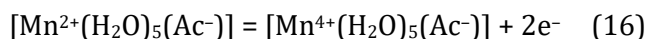
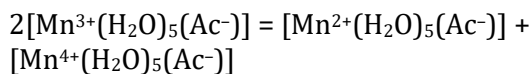
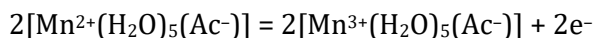
электроокисление ацетатных комплексов марганца сопровождается экзальтацией пиков на i, E -кривых. Как видно из рис. 3, возрастание тока при увеличении концентрации в растворе Mn^{2+} -ионов существенно опережает теоретические величины, найденные с использованием уравнения (13). Исходя из общих представлений о свойствах соединений Mn^{3+} , нетрудно предположить, что наблюдаемое явление обусловлено диспропорционированием продуктов анодной реакции - комплексов $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$. Очевидно, ацетат-ион способен, проявляя бидентатность, связывать комплексы $[\text{Mn}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$ между собой, обеспечивая тем самым возможность перераспределения заряда в биядерной структуре, завершающееся образованием термодинамически стабильных форм Mn^{2+} и Mn^{4+} .

Кинетику диспропорционирования продукта одноэлектронной реакции в рамках хроновольтамперометрического метода можно оценить по соотношению $(i_p)_{\text{эксн}} / (i_p)_{k \rightarrow 0} = \lambda$ и графику зависимости λ от k [23]. Найденная нами величина $\lambda = 1,75$ оказалась близкой к теоретически максимально возможной ($\lambda_{\text{max}} = 2,24$ для $k \rightarrow \infty$). Это свидетельствует о том, что кинетические возможности реакции диспропорционирования ацетатных комплексов Mn^{3+} очень высоки. Поэтому, несмотря на очень большое значение стандартного потенциала реакции

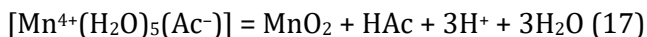


равное 2,13 В (табл. 2), которое исключает прямое электроокисление комплексов Mn^{3+} при достаточно низкой анодной поляризации электрода (0,8 В), в ацетатном электролите становится возможным осаждение MnO_2 .

Данная анодная реакция формально выглядит как двухэлектронное окисление комплексов $[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$:



Продукт реакции очень быстро гидролизует с образованием компактного кристаллического осадка MnO_2 :



Полученные результаты указывают на большую технологическую перспективность ацетатных растворов для анодного осаждения MnO_2 . В них электролиз можно осуществлять при низких анодных поляризациях, исключая параллельное выделение кислорода за счет электроокисления воды. Отсутствие газовой выделенной, а также плохо контролируемого химического окисления катионов Mn^{2+} радикалами $\bullet OH$ оказывают определяющее влияние на качество выделяемого осадка.

Выводы

Состав внутренней координационной сферы аквакомплексов марганца, величина электродного потенциала и кислотность раствора оказывают определяющее влияние на механизм электроокисления Mn^{2+} -ионов.

В зависимости от конкретного сочетания указанных параметров, реализуется тот или иной из описанных в литературе маршрутов реакции.

В перхлоратных и сульфатных растворах при pH 4 наблюдаемое в области потенциалов 1,1 ÷ 1,4 В «электроокисление» катионов Mn^{2+} является химическим по природе окислением $\bullet OH$ -радикалами, поскольку стандартные потенциалы электроокисления комплексов $[Mn^{2+}(H_2O)_6]$ и $[Mn^{2+}(H_2O)_5(SO_4^{2-})]$, равные соответственно 1,56 В и 1,37 В, превышают потенциал электроокисления воды (1,0 В при pH 4).

В достаточно кислой среде (pH 1) в сульфатном растворе из-за сближения потенциалов электроокисления воды и комплекса $[Mn^{2+}(H_2O)_5(HSO_4^-)]$, равного 1,13 В, становится возможным параллельное химическое ($\bullet OH$ -радикалами) и электрохимическое окисление Mn^{2+} -ионов.

В ацетатном электролите ввиду резкого уменьшения окислительно-восстановительного потенциала (до 0,66 В) в широком интервале анодной поляризации реализуется только прямое электроокисление частиц $[Mn^{2+}(H_2O)_5(AC^-)]$.

Поскольку потенциалы электроокисления Mn^{3+} в составе всех рассмотренных комплексных форм превышает 2 В, то образование двуокиси марганца в перхлоратных и сульфатных растворах, отвечает процессу глубокого химического окисления Mn^{2+} -ионов $\bullet OH$ -радикалами до $Mn(OH)_2^{2+}$ и его гидролизу до MnO_2 .

В ацетатных растворах реализуется быстрое диспропорционирование частиц $[Mn^{3+}(H_2O)_5(AC^-)]$ с последующим гидролизом $[Mn^{4+}(H_2O)_5(AC^-)]$ до MnO_2 .

Библиографические ссылки

- [1] Guo, Z. Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry / Z. Guo, B. Liu, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, Y. Yang // Chem. Soc. Rev. – 2014. – Vol. 43. – P. 3480–3524. <http://doi:10.1039/C3CS60282F>
- [2] Li, L. A direct glucose alkaline fuel cell using MnO_2 carbon nanocomposite supported gold catalyst for anode glucose oxidation. / L. Li, K. E. H. Yu Scott // J. Power Sources. – 2013. – Vol. 221. – P. 1–5. <http://doi:10.1016/j.jpowsour.2012.08.021>
- [3] Moulav, M.H. Green synthetic methodology: An evaluative study for impact of surface basicity of MnO_2 doped MgO nanocomposites in Wittig reaction /Kale B.B., Bankar D., Amalnerkar D.P., Vinu A., Kanade K.G // J. Solid State Chem. – 2018. – Vol. 269. – P. 167 – 174. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.09.028>
- [4] Parmeggiani, C. Transition metal based catalysts in the aerobic oxidation of alcohols / C. Parmeggiani, F. Cardona // Green Chem. – 2012. – Vol. 14. – P. 547–564. <http://doi:10.1039/C2GC16344F>
- [5] Tian, H. Highly active manganese oxide catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde / H. Tian, J. He, L. Liu, D. Wang, Z. Hao, C. Mac // Microporous Mesoporous Mater. – 2012. – Vol. 151. – P. 397–402. <http://doi:10.1016/j.micromeso.2011.10.003>
- [6] Wu, J. Synthesis of glucuronic acid by heterogeneous selective oxidation with active MnO_2 characterized generally / J. Wu, H. Yuan, P. Zhang, H. Zhang, Y. Wu // Reac. Kinet. Mech. Cat. – 2016. – Vol. 117. – P. 319–328. <http://doi:10.1007/s11144-015-0930-4>
- [7] Ramesha, M. Fabrication, characterization and catalytic activity of α - MnO_2 nanowires for dye degradation of reactive black 5 / M. Ramesha, H. S. Nagarajaa, Rao M. Purnachander, S. Anandanb, N. M. Huangc // Mater. Lett. – 2016. – Vol. 172. – P. 85–89. <http://doi:10.2166/wst.2017.291>
- [8] Ye, D. A three-dimensional hybrid of MnO_2 /graphene/carbon nanotubes based sensor for determination of hydrogen-peroxide in milk / D. Ye, H. Li, G. Liang, J. Luo, X. Zhang, S. Zhang, H. Chen, J. Kong // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 109. – P. 195–200. <http://doi:10.1016/j.electacta.2013.06.119>
- [9] Wang, P. Ultrastable MnO_2 nanoparticle/three-dimensional N-doped reduced graphene oxide composite as electrode material for supercapacitor / P. Wang, S. Sun, S. Wang, Y. Zhang, G. Zhang, Y. Li, S. Li, C. Zhou, S.

- Fang // J. Appl. Electrochem. – 2017. – Vol. 47(12). – P. 1293–1303.
<http://doi:10.1007/s10800-017-1122-x>
- [10] Majidi, M. R. Low-cost nanowired α -MnO₂/C as an ORR catalyst in air-cathode microbial fuel cell / Farahani F. S., Hosseini M., Ahadzadeh I. // *Bioelectrochemistry* – 2018. – Vol. 125. – P. 38 – 45.
<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.09.004>
- [11] Zhao, Z. A novel flake-ball-like magnetic Fe₃O₄/ γ -MnO₂ meso-porous nano-composite: Adsorption of fluorine and effect of water chemistry / Geng C., Yang C., Cui F., Liang Z. // *Chemosphere* – 2018 – Vol. 209. – P. 173 – 181.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.104>
- [12] Yanga, Y. J. Electrodeposited MnO₂/Au composite film with improved electrocatalytic activity for oxidation of glucose and hydrogen peroxide / Y. J. Yanga, S. Hua // *Electrochim Acta.* – 2010. – Vol. 55(10). – P. 3471-3476.
<http://doi:10.1016/j.electacta.2010.01.095>
- [13] Yang, W. Exceptional supercapacitive performance of bicontinuous carbon/MnO₂ composite electrodes / Chen Q., Song X., Tan H., Liu H. // *Ceramics International* – 2018 – Vol.44 (12) – P. 13858 – 13866.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.232>
- [14] Rusi. Controllable synthesis of flowerlike α -MnO₂ as electrode for pseudocapacitor application / Rusi, S. Majid // *Solid State Ionics.* - 2014. – Vol. 262. – P. 220-225.
<http://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.003>
- [15] Brenet, J. P. Electrochemical behavior of metallic oxides / J. P. Brenet // *J. Power Sources.* – 1979. – Vol. 4. – P. 183–190. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(79\)85009-0](https://doi.org/10.1016/0378-7753(79)85009-0)
- [16] Ryabova, A.S. Rationalizing the influence of the Mn(IV)/Mn(III) Red-Ox transition on the electrocatalytic activity of manganese oxides in the oxygen reduction reaction / A. S. Ryabova, F. S. Napol'skiy, T. Poux, S. Ya. Istomin, A. Bonnefont, D. Antipin, A. Ye. Baranchikov, E. E. Levin, A.M. Abakumov, G. Kerangueven, E. V. Antipov, G. A. Tsirlina, E. R. Savinova // *Electrochim. Acta.* – 2016. – Vol. 187. – P. 161–172.
<http://doi:10.1016/j.electacta.2015.11.012>
- [17] Ammam, M. Cyclic Voltammetry Study of the Mn-Substituted Polyoxoanions [Mn^{II}₄(H₂O)₂(H₄AsW₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ and [((Mn^{II}OH₂)Mn^{II}₂PW₉O₃₄)₂(PW₆O₂₆)]¹⁷⁻: Electrodeposition of Manganese Oxides Electrocatalysts for Dioxygen Reduction [Text] / M. Ammam, B. Keita, L. Nadjo, I-M. Mbomekalle, M. D. Ritorto, T. M. Anderson, W. A. Neiwert, C. L. Hill, J. Fransaeer // *Electroanalysis.* – 2011. – Vol. 23(6). – P. 1427–1434.
<http://doi:10.1002/elan.201000735>
- [18] Vetter, K.J. *Electrochemistry kinetic* / K. J. Vetter. – Academic Press, 1967 – 486 p.
- [19] Rogulski, Z. Electrochemical behavior of manganese dioxide on a gold electrode [Text] / Z. Rogulski, H. Siwek, I. Paleska, A. Czerwiński // *J. Electroanal. Chem.*– 2003. – Vol. 543, Issue 2. – P. 175–185.
[http://doi:10.1016/S0022-0728\(03\)00045-7](http://doi:10.1016/S0022-0728(03)00045-7)
- [20] Clarke, Colin J. An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide / Colin J. Clarke, Gregory J. Browning, Scott Wilfred Donne // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 51(26). – P. 5773 – 5784.
<http://doi:10.1016/j.electacta.2006.03.013>
- [21] Huang, Wenxin. Nucleation/Growth Mechanisms and Morphological Evolution of Porous MnO₂ Coating Deposited on Graphite for Supercapacitor / Wenxin Huang, Jun Li, Yunhe Xu // *Materials.* – 2017. – Vol. 10(10). – P. 1205. <http://doi:10.3390/ma10101205>
- [22] A cyclic voltammetric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide / Shalini Rodrigues, A. K. Shukla, N. Munichandraiah // *J. Appl. Electrochem.* – 1998. – Vol. 28, Issue 11. – P. 1235–1241.
<http://doi:10.1023/A:1003472901760>
- [23] Середюк В. А. Оценка надежности квантово-химических расчетов электронных переходов в аквакомплексах переходных металлов / В. А. Середюк, В. Ф. Варгальюк // *Электрохимия.* – 2008. – Т.44, № 10. – С. 1190–1197.
- [24] Davies, Geoffrey. Some aspects of the chemistry of manganese(III) in aqueous solution / Geoffrey Davies // *Coord. Chem. Rev.*– 1969. – Vol. 4, Issue 2. – P. 199–224.
[http://doi:10.1016/S0010-8545\(00\)80086-7](http://doi:10.1016/S0010-8545(00)80086-7)
- [25] Galus, Z. *Fundamentals of Electrochemical Analysis* / Z. Galus. - New York: Halsted Press., 1976 – 552p.

References

- [1] Guo, Z., Liu, B., Zhang, Q. et. al. (2014). Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 3480 – 3524.
<http://doi:10.1039/C3CS60282F>
- [2] Li, L., Scott, K., Yu, E. H. (2013). A direct glucose alkaline fuel cell using MnO₂ carbon nanocomposite supported gold catalyst for anode glucose oxidation. *J. Power Sources*, 221, 1–5.
<http://doi:10.1016/j.jpowsour.2012.08.021>
- [3] Moulav, M.H., Kale, B.B., Bankar, D., Amalnerkar, D.P., Vinu, A., Kanade, K.G (2018). Green synthetic methodology: An evaluative study for impact of surface basicity of MnO₂ doped MgO nanocomposites in Wittig reaction. *J. Solid State Chem.*, 269, 167 – 174.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.09.028>
- [4] Parmeggiani, C., Cardona, F. (2012). Transition metal based catalysts in the aerobic oxidation of alcohols. *Green Chem.*, 14, 547–564. <http://doi:10.1039/C2GC16344F>
- [5] Tian, H., He, J., Liu, L. et. al. (2012). Highly active manganese oxide catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 151, 397–402.
<http://doi:10.1016/j.micromeso.2011.10.003>
- [6] Wu, J., Yuan, H., Zhang et. al. (2016). Synthesis of glucuronic acid by heterogeneous selective oxidation with active MnO₂ characterized generally. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 117, 319–328.
<http://doi:10.1007/s11144-015-0930-4>
- [7] Ramesha, M., Nagarajaa, H.S., Purnachander, Rao, M. et. al. (2016). Fabrication, characterization and catalytic activity of α -MnO₂ nanowires for dye degradation of reactive black 5. *Mater. Lett.*, 172, 85–89.
<http://doi:10.2166/wst.2017.291>
- [8] Ye, D., Li, H., Liang, G. et. al. (2013). A three-dimensional hybrid of MnO₂/graphene/carbon nanotubes based sensor for determination of hydrogen-peroxide in milk. *Electrochim. Acta*, 109, 195–200.
<http://doi:10.1016/j.electacta.2013.06.119>

- [9] Wang, P., Sun, S., Wang, S. et. al. (2017). Ultrastable MnO₂ nanoparticle/three-dimensional N-doped reduced graphene oxide composite as electrode material for supercapacitor. *J. Appl. Electrochem.*, 47(12), 1293–1303. <http://doi:10.1007/s10800-017-1122-x>
- [10] Majidi, M. R., Farahani, F. S., Hosseini, M., Ahadzadeh, I. (2018). Low-cost nanowired α -MnO₂/C as an ORR catalyst in air-cathode microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*, 125, 38 – 45. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.09.004>
- [11] Zhao, Z., Geng, C., Yang, C., Cui, F., Liang, Z. (2018). A novel flake-ball-like magnetic Fe₃O₄/ γ -MnO₂ meso-porous nano-composite: Adsorption of fluorinon and effect of water chemistry. *Chemosphere*, 209, 173 – 181. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.104>
- [12] Yanga, Y.J., Hua, S. (2010). Electrodeposited MnO₂/Au composite film with improved electrocatalytic activity for oxidation of glucose and hydrogen peroxide. *Electrochim Acta*, 55(10), 3471–3476. <http://doi:10.1016/j.electacta.2010.01.095>
- [13] Yang, W., Chen, Q., Song, X., Tan, H., Liu, H. (2018). Exceptional supercapacitive performance of bicontinuous carbon/MnO₂ composite electrodes. *Ceramics International*, 44(12), 13858 – 13866. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.232>
- [14] Rusi, Majid S. (2014). Controllable synthesis of flowerlike α -MnO₂ as electrode for pseudocapacitor application. *Solid State Ionics*, 262, 220–225. <http://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.003>
- [15] Brenet, J.P. (1979). Electrochemical behavior of metallic oxides. *J. Power Sources*, 4, 183–190. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(79\)85009-0](https://doi.org/10.1016/0378-7753(79)85009-0)
- [16] Ryabova, A.S., Napolskiy, F.S., Poux, T. et. al. (2016). Rationalizing the influence of the Mn(IV)/Mn(III) Red-Ox transition on the electrocatalytic activity of manganese oxides in the oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta*, 187, 161–172. <http://doi:10.1016/j.electacta.2015.11.012>
- [17] Ammam, M., Keita, B., Nadjo, L. et. al. (2011). Cyclic Voltammetry Study of the Mn-Substituted Polyoxoanions [Mn^{II}₄(H₂O)₂(H₄AsW₁₅O₅₆)₂]¹⁸⁻ and [((Mn^{II}OH₂)Mn^{II}₂PW₉O₃₄)₂(PW₆O₂₆)]¹⁷⁻: Electrodeposition of Manganese Oxides Electrocatalysts for Dioxygen Reduction. *Electroanalysis*, 23(6), 1427–1434. <http://doi:10.1002/elan.201000735>
- [18] Vetter, K.J. (1967). *Electrochemistry kinetic*. Academic Press, 486.
- [19] Rogulski, Z., Siwek, H., Paleska, I., Czerwiński A. (2003). Electrochemical behavior of manganese dioxide on a gold electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 543(2), 175–185. [http://doi:10.1016/S0022-0728\(03\)00045-7](http://doi:10.1016/S0022-0728(03)00045-7)
- [20] Clarke, Colin J., Browning, Gregory J., Donne, Scott Wilfred. (2006). An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide. *Electrochim. Acta*, 51(26), 5773 – 5784. <http://doi:10.1016/j.electacta.2006.03.013>
- [21] Huang, Wenxin, Li, Jun, Xu, Yunhe. (2017). Nucleation/Growth Mechanisms and Morphological Evolution of Porous MnO₂ Coating Deposited on Graphite for Supercapacitor. *Materials*, 10(10), 1205. <http://doi:10.3390/ma10101205>
- [22] Rodrigues, Shalini, Shukla, A. K., Munichandraiah, N. (1998). A cyclic voltammetric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide. *J. Appl Electrochem.*, 28(11), 1235–1241. <http://doi:10.1023/A:1003472901760>
- [23] Seredyuk V. A., Vargalyuk V. F. (2008). Otsenka nadezhnosti kvantovo-himicheskikh raschetov elektronnykh perehodov v akvakompleksah perehodnykh metallov. *Elektrokhimiya*, 44(10), 1190–1197
- [24] Davies, Geoffrey. (1969). Some aspects of the chemistry of manganese(III) in aqueous solution. *Coord. Chem. Rev.*, 4(2), 199–224. [http://doi:10.1016/S0010-8545\(00\)80086-7](http://doi:10.1016/S0010-8545(00)80086-7)
- [25] Galus, Z. (1976) *Fundamentals of Electrochemical Analysis*. Ellis Horwood, Chichester. New York: Halsted Press., 552.