

Міністерство освіти і науки України  
Дніпровський національний університет  
імені Олеся Гончара

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Полтавець Вероніка Володимирівна**

УДК 541.138

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

**«Електрохімічне формування та властивості електродних  
матеріалів на основі  $\text{MnO}_2$ »**

Спеціальність 02.00.05 – Електрохімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ В.В. Полтавець

Науковий керівник: Варгалюк Віктор Федорович, д.х.н., професор

Дніпро – 2019

## АНОТАЦІЯ

*Полтавець В. В.* Електрохімічне формування та властивості електродних матеріалів на основі  $\text{MnO}_2$ . – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія. – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара; Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України, Дніпро, 2019.

Манган (IV) оксид давно успішно використовується в різноманітних системах завдяки наявній сукупності унікальних властивостей. Великий обсяг припадає на деякі типи сучасних акумуляторів електричної енергії та суперконденсаторів. Певну нішу  $\text{MnO}_2$  як індивідуальний оксид, так і у вигляді різноманітних композицій, займає і як каталізатор. Серед існуючих способів його отримання слід особливо виділити анодне осадження  $\text{MnO}_2$  з розчинів солей  $\text{Mn}^{2+}$ . Найбільш суттєвою перевагою даного методу є можливість виділення тонких, компактних плівок на будь-якій електропровідній поверхні.

У загальному вигляді електроосадження  $\text{MnO}_2$  описується простою реакцією:  $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ , проте до цього часу не існує беззаперечної версії механізму, за яким вона перебігає. Було багато спроб виявити окремі стадії електроокиснення катіонів  $\text{Mn}^{2+}$ . Одна група дослідників вважає, що продукти одноелектронного окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  диспропорціонують з подальшим гідролізом сполук  $\text{Mn}^{4+}$ . Друга група дослідників дотримується точки зору, згідно з якою гідролізують йони  $\text{Mn}^{3+}$ , після чого утворений продукт  $\text{MnO}(\text{OH})$  доокиснюється на аноді до  $\text{MnO}_2$ . Існує і альтернативна версія. Оскільки електроокиснення катіонів  $\text{Mn}^{2+}$  відбувається в області потенціалів електроокиснення води, вельми ймовірним вважається також окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  радикалами  $\bullet\text{OH}$ .

Відсутність надійних відомостей щодо механізму електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_2$  та природи процесів, які приводять до появи у складі осаду  $\text{MnO}_2$  сполук  $\text{Mn}^{3+}$ , суттєво ускладнює пошукові роботи по створенню високоефективних систем на основі манган (IV) оксиду. Тому розробка науково обґрунтованих засад керування процесом  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  і на цій основі – якісним та кількісним складом оксидної плівки, є актуальною задачею. Крім того, враховуючи те, що у процесі експлуатації оксидних плівок на основі  $\text{MnO}_2$  співвідношення сполук  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  в них під дією різних факторів може змінюватись, актуальною є також розробка способів стабілізації їх хімічного складу.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей анодного окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів, виявленню чинників впливу на хімічний склад та властивості оксидної плівки  $\text{MnO}_x$ .

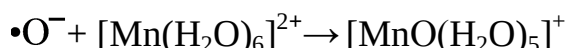
Для досягнення цієї мети було проведено комплексне дослідження кінетики і механізму формування електролітичної плівки  $\text{MnO}_x$  в присутності аніонів різної природи, яке включало використання метода квантово-хімічного моделювання для встановлення вірогідних маршрутів окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів. Цей метод дозволяє розкривати природу інтермедіатів, що живуть дуже короткий час, та детально описувати їх структуру.

Аналіз результатів квантово-хімічних розрахунків кластерної системи  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$  показав, що термодинамічно стійкою формою при  $z=+2; +3$  є гексааквакомплекс мангану, а будь-яка форма при  $z=+4$  є неможливою. Перехід від  $z=+3$  до  $z=+4$  реалізується лише в гідролізованих системах. При збільшенні ступеня гідролізу аквакомплексів  $\text{Mn}^{3+}$  стандартний окисно-відновний потенціал переходу  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  зменшується з 2,90 В для моногідроксидної форми до 1,11 В для тригідроксидної форми. Дегідратація останньої до тетраедрично організованих частинок  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$  зменшує значення  $\phi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$  до 0,53 В. Плaskі частинки  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$  окиснюються за суттєво більшого потенціалу: значення  $\phi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$  для них сягає 1,69 В.

В октаедричних сульфоаквакомплексах  $\text{Mn}^{2+}$  значення стандартного окисно-відновного потенціалу переходу  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  зменшується відносно однорідних комплексів з 1,56 В до 1,37 В, а в гідрогенсульфокомплексах – до 1,13 В. При цьому термодинамічно можливим стає подальше окиснення комплексів  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  і  $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , однак воно пов'язане з окисненням аніонів сульфатної кислоти, а не центрального атома.

Значний ефект зменшення значення  $\phi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$  спостерігається в монозаміщених ацетатних і акрилатних октаедричних аквакомплексах мангану: до 0,66 В і 0,64 В відповідно. Термодинамічно можливим тут є і подальше окиснення утворених комплексів  $\text{Mn}^{3+}$  (значення  $\phi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$  становить 2,97 В), однак при цьому перехід  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{Mn}^{4+}$  не відбувається, так як позитивний заряд локалізується на лігандах внутрішньої координаційної сфери. Синтез сполук  $\text{Mn}^{4+}$  забезпечується диспропорціонуванням комплексів  $\text{Mn}^{3+}$ .

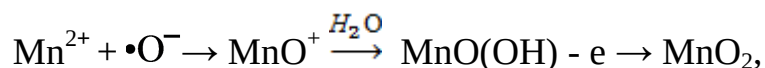
Встановлено, що окиснювальна здатність оксигеновмісних радикалів – продуктів електроокиснення води, по відношенню до аквакомплексів  $\text{Mn}^{2+}$  зростає в ряду :  $\bullet\text{O} \cdot < \bullet\text{OH} < \bullet\text{O}^-$ . Високий енергетичний потенціал реакції



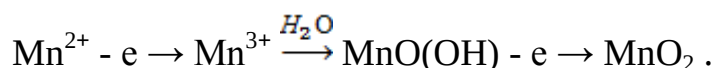
доповнюється тим, що продукт заміщення молекули води на аніон-радикал миттєво оптимізується в дигідроксид  $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , який, гідролізуючись, легко перетворюється в електроактивний інтермедіат  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Співставлення результатів квантово-хімічного моделювання з результатами електрохімічних вимірювань в реальних об'єктах показало, що в залежності від кислотності розчину, складу внутрішньої координаційної сфери аквакомплексів мангану, природи матеріалу електрода та величини анодної поляризації реалізуються різні механізми електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -

йонів. В перхлоратних та сульфатних розчинах в області  $\varphi < \varphi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$  домінує маршрут:



а в області  $\varphi > \varphi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$  до нього додається пряме електроокиснення йонів  $\text{Mn}^{2+}$ :



В ацетатних та акрилатних розчинах перебігає лише пряме одноелектронне окиснення комплексів  $\text{MnL}^+$  (де L – ацетат чи акрилат йон) з подальшим диспропорціонуванням продукту  $\text{MnL}^{2+}$  та гідролізом  $\text{MnL}^{2+}$  і кінцевої форми  $\text{MnL}^{3+}$  до  $\text{MnO}(\text{OH})$  і  $\text{MnO}_2$  відповідно.

Методами скануючої електронної мікроскопії та рентгенофазного аналізу було встановлено, що фазовий склад та морфологія електролітично виділених плівок  $\text{MnO}_x$  залежить від температури, при якій вони формувались. До  $t^0 < 50^\circ\text{C}$  осад характеризується аморфною структурою, а при  $t^0 > 50^\circ\text{C}$  – є полікристалічним. При зменшенні температури електроосадження змінюється співвідношення форм  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  на користь сполук  $\text{Mn}^{3+}$ . При  $50^\circ\text{C}$  спостерігається максимальне розтріскування осаду, поява кристалів субмікронних розмірів. За температур, близьких  $80^\circ\text{C}$ , формується крупнокристалічний осад.

Дериватографічні дослідження підтвердили наявність в електролітичній плівці  $\text{MnO}_x$  сполуки  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Ця речовина дегідратується до стану  $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$  при  $t^0 = 180^\circ\text{C}$ . При  $t^0 = 250^\circ\text{C}$  відбувається повна дегідратація обох компонентів:  $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$  і  $[\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

На прикладі реакції окиснення глюкози показано, що каталітичні властивості плівок  $\text{MnO}_x$  відносно реакцій з перенесенням кисню залежать від співвідношення вмісту в них сполук  $\text{Mn}^{3+}$  і  $\text{Mn}^{4+}$  та досягають максимуму в осаді з  $x=1,895$ , що відповідає суміші 21 мол%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  і 79 мол%  $\text{MnO}_2$ .

Була розроблена експрес-методика оцінки каталітичної активності оксидної плівки. Виходячи з того, що йони  $\text{Mn}^{2+}$  в розчинах без органічних кислот окиснюються при анодних потенціалах до 1,5 В лише частинками  $\bullet\text{O}^-$  і  $\bullet\text{OH}$ , швидкість їх окиснення пропорційна поверхневій концентрації цих радикалів. Тобто, густина струму анодного окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів може бути показником електрокаталітичної активності матеріала електрода щодо реакцій з перенесенням атомів кисню. Доцільно використовувати не абсолютне значення швидкості реакції окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів, а оцінювати окиснювальну здатність плівки  $\text{MnO}_x$  через параметр  $k_{ox}$ , що є співвідношенням швидкості електроокиснення йонів  $\text{Mn}^{2+}$  на поверхні плівки  $\text{MnO}_x$  до швидкості їх окиснення на поверхні платини:  $k_{ox} = [i(\text{MnO}_x)/i(\text{Pt})]_{\phi, T, C}$ .

У якості робочого електроліту для нанесення оксидних плівок мангану на поверхню виробів з доступних матеріалів, запропоновано використовувати акрилатні розчини з pH 5. За рахунок низького потенціалу осадження  $\text{MnO}_x$ , відсутності газовиділення та включення до складу осаду акрилової кислоти стало можливим отримувати щільні високостійкі плівки  $\text{MnO}_x$  на поверхні сталі. Вказана технологія реалізована при виготовленні електродів Fe/ $\text{MnO}_x$  для котлів прямого нагріву теплоносія змінним струмом.

Таким чином, у роботі була визначена сукупність реакційних схем електрохімічного окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів залежно від умов електролізу, а також встановлено характер впливу йонного складу електроліту та умов осадження на склад та властивості плівки  $\text{MnO}_x$ . Отриманий комплекс даних може слугувати науковим підґрунтям для створення нових вискоефективних матеріалів на основі манган (IV) оксиду. Насамперед, це стосується систем, в яких передбачається циклування електричного струму, а також електрохімічних процесів з перенесенням атомів кисню.

*Ключові слова:* анодне окиснення, аквакомплекси мангану, властивості плівок  $\text{MnO}_x$ .

*Список публікацій здобувача:*

1. Полтавец, В. В. Механизм электроокисления  $Mn^{2+}$  ионов [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк, В. А. Середюк, Л. В. Шевченко // Journal of Chemistry and Technologies. – 2018. – Vol. 26, № 2. – P. 1 – 11.
2. Poltavets, V. V. Express-method for Estimation of Electrocatalytic Activity of Oxide Films toward Oxygen Transfer Reactions [Text] / V. V. Poltavets, V. F. Vargalyuk, L. V. Shevchenko // Universal Journal of Chemistry. – 2018. – Vol.6, № 2. – P. 15 – 20.
3. Полтавец, В. В. Электроокисление ионов  $Mn^{2+}$  на платиновом электроде [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво, 21-25 вересня 2015р. (очна участь): збірник наукових праць. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 149 – 50.
4. Полтавец, В. В. Особенности электроокисления  $Mn^{2+}$  до  $MnO_2$  в уксуснокислом электролите [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк, Л. В. Шевченко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2015. – Т. 23, Вип. 2. – С. 27–31.
5. Варгалюк, В. Ф. Влияние температуры на электроосаждение оксидов марганца на платиновом и стальном электродах [Текст] / В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Е. В. Груздева // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2013. – Т. 21, Вип.19. – С. 80 – 87.
6. Полтавец, В. В. Коррозионно-электрохимическое поведение железо-двуокисномарганцевого электрода [Текст] / В. В. Полтавец, В. А. Полонский // Вопросы химии и химической технологи. – 2011. - №4 – С. 134 – 136.
7. Полтавец, В. В. Диоксид марганца как электродный материал [Текст] / В. В. Полтавец, Е. В. Груздева // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2011. – Т.19, Вип.17. – С. 34 – 38.

8. Полтавец, В. В. Термо- и коррозионностойкий железо-двуокисномарганцевый материал [Текст] / В. В. Полтавец, В. А. Полонский // XIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 13-15 квітня 2011 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2011р. – С. 561.

9. Полтавец, В. В. Электрохимическое формирование диоксида марганца из уксуснокислого электролита на поверхности нержавеющей стали [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк // XIV Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 11-13 квітня 2012 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2012 р. – С. 407.

10. Козиненко, Т. В. Влияние температурного фактора при осаждении  $MnO_x$  на каталитическую активность электродов  $MnO_x$ -сталь [Текст] / Т. В. Козиненко, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XV Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 10-12 квітня, 2013 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2013 р. – С. 450.

11. Козиненко, Т. В. Использование электродов на основе  $MnO_x$  в процессах очистки сточных вод [Текст] / Т. В. Козиненко, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // VIII Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених, присвячена пам'яті професора Плахотника В. М. «Екологічний інтелект», 14-15 травня 2013 р. (очна участь): збірник матеріалів доповідей. – Дніпропетровськ, 2013 р. – С. 98.

12. Варгалюк, В. Ф. Влияние температуры осаждения на структуру и морфологию электролитического диоксида марганца [Текст] / В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем», 9-13 вересня 2013 р. (заочна участь): збірник наукових праць. – Одеса, 2013 р. – С. 35 – 38.



13. Козиненко, Т. В. Влияние структурных характеристик  $MnO_x$  на реакцию выделения кислорода [Текст] / Т. В. Козиненко, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // IX Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених «Екологічний інтелект», 14-15 травня 2014 р. (очна участь): збірник матеріалів доповідей. – Дніпропетровськ, 2014 р. – С. 35.

14. Кругляк, Н. В. Влияние pH на процесс образования кислородных соединений марганца в уксуснокислом электролите [Текст] / Н. В. Кругляк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // IX Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених «Екологічний інтелект», 14-15 травня 2014р. (очна участь): збірник матеріалів доповідей. – Дніпропетровськ, 2014 р. – С. 46.

15. Кругляк, Н. В. Влияние ацетат-ионов на механизм образования кислородных соединений марганца в уксуснокислом электролите [Текст] / Н. В. Кругляк, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XVI Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 9-11 квітня, 2014 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2014р. – С. 369.

16. Кругляк, Н. В. Применение квантово-химического моделирования в изучении начальных стадий электроосаждения оксидов марганца из уксуснокислого электролита [Текст] / Н. В. Кругляк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених «Екоінтелект 2015», 14-15 травня 2015р. (заочна участь): збірник матеріалів доповідей. – Дніпропетровськ, 2015 р. – С. 42.

17. Кругляк, Н. В. Начальные стадии электроосаждения  $MnO_x$  из уксуснокислого электролита [Текст] / Н. В. Кругляк, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XVII Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 8-10 квітня 2015 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2015 р. – С. 325.

18. Пономарева, Е. И. Начальные стадии электроосаждения  $MnO_x$  на Pt электроде из сульфатного и перхлоратного электролитов [Текст] / Е.

И. Пономарева, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XVII Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 8-10 квітня 2015 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2015р. – С. 328.

19. Пономарева, Е. И. Влияние pH раствора на начальные стадии окисления  $Mn^{2+}$  на Pt электроде в сульфатном электролите [Текст] / Е. И. Пономарева, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XVIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 6-8 квітня 2016 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2016р. – С. 346.

20. Сорока, Е. В. Исследование каталитической активности электролитических пленок  $MnO_x$  в зависимости от состава на примере электроокисления глюкозы [Текст] / Е. В. Сорока, М. Ю. Задорожная, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XIX Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 12-14 квітня 2017 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2017р. – С. 322.

21. Полтавец, В. В. Электроосаждение  $MnO_2$  из ацетатных и акрилатных растворов [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк, А. В. Середюк // International Multidisciplinary Conference. «Key issues of education sciences: development prospects for Ukraine and Poland», 20- 21 July 2018. (заочна участь): conference materials. – Republic of Poland, 2018. – P. 69 – 73.

## ABSTRACT

Poltavets V.V. Electrochemical formation and properties of electrode materials based on  $\text{MnO}_2$ . – Qualification scientific paper, manuscript.

Thesis for Candidate Degree in Chemistry (PhD): Speciality 02.00.05 – Electrochemistry. – Oles Honchar Dnipro National University; State higher education institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2019.

Mangan (IV) oxide long time successfully has been used in various systems due to the special properties. Material was increasingly employed in rechargeable batteries and supercapacitors. Catalysis is a certain field of application of  $\text{MnO}_2$  as an individual oxide, as well as component of various compositions. Among the existing methods of synthesis it is necessary to highlight the anode deposition of  $\text{MnO}_2$  from solutions containing  $\text{Mn}^{2+}$ . The most significant advantage of this method is the ability to synthesize thin, compact films on the any electroconductive surface.

In general, the electrodeposition of  $\text{MnO}_2$  is described by a simple reaction:  $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$ , but undisputable version has not existed until now. There were many attempts to detect the separate stages of electron oxidation of cations  $\text{Mn}^{2+}$ . One group of researchers considers, that products of single-electron oxidation  $\text{Mn}^{2+}$  disproportionate with subsequent hydrolysis of  $\text{Mn}^{4+}$  compounds. The second group of researchers considers, that at first the  $\text{Mn}^{3+}$ - ions are hydrolyzed and product  $\text{MnO}(\text{OH})$  is oxidized on the anode to  $\text{MnO}_2$ . There is an alternative version. Since the electrical oxidation of cations  $\text{Mn}^{2+}$  occurs in the region of potentials of electrooxidation of water, it is very probable the oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  due to radicals  $\bullet\text{OH}$ .

The absence of reliable information about  $\text{Mn}^{2+}$  to  $\text{MnO}_2$  electrooxidation mechanism, the nature of the processes of  $\text{MnO}_2$  formation, the reasons for presence of  $\text{Mn}^{3+}$  compounds in deposit significantly complicate the innovation of highperformance manganese (IV) oxide-based systems. Therefore, the current task

is the development of scientifically grounded principles of the control process  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  and on this basis – the control of qualitative and quantitative composition of the oxide film. In addition, taking into account, that during the operation of  $\text{MnO}_2$  based oxide films the ratio of compounds  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , which constitutes their, may change under the influence of various factors. The development of methods to stabilize their chemical composition is also relevant question.

The aim of research was to establish the patterns of the anodic oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  ions and to identify the factors regulating the chemical composition and properties of the  $\text{MnO}_x$  oxide films.

To achieve this aim, the comprehensive study of kinetics and the mechanism of formation of electrolytic film  $\text{MnO}_x$  in the presence of anions of different nature should have been carried out. It was used the method of quantum-chemical modeling in the study of probable path of oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  ions. This method reveals the nature of intermediates, living in a very short time interval, and describes their structure.

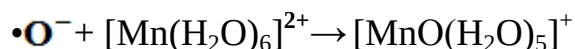
The analysis of the results of the quantum-chemical calculations of the cluster system  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$  showed that the thermodynamically stable form at  $z=+2;+3$  is a hexaquaacomplex of manganese, and any form with  $z=+4$  is impossible. The transition from  $z=+3$  to  $z=+4$  is realized only in hydrolyzed systems. With an increase in the degree of hydrolysis of aqua complexes  $\text{Mn}^{3+}$ , the value of standard oxidation-reduction potential of the transition  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  decreases from 2.90 V for the monohydroxide form to 1.11 V for the threehydroxydic form. The dehydration of the latter form into tetrahedrally organized particles  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$  decreases value of  $\phi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$  to 0.53 V. The flat form  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$  oxidize at significantly higher potentials: the value of  $\phi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$  is equal to 1.69 V.

For the octaderic sulfoaquacomplexes of  $\text{Mn}^{2+}$ , the value of standard oxidation-reduction potential of the transition  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  decreases relative to homogeneous complexes from 1.56 V to 1.37 V, and for hydrogen sulfocomplexes

up to 1.13 V. In this case, the further oxidation of complexes  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  and  $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  becomes thermodynamically possible, however, it is related to the oxidation of sulfuric acid anions, not the central atom.

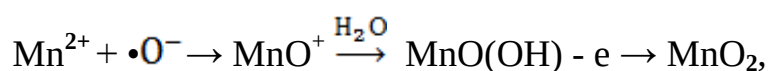
Significant reduction effect of value of  $\varphi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$  is observed in mono-substituted acetate and acrylate octahedral aquacomplexes of manganese: reduced to 0.66 V and 0.64 V respectively. The further oxidation of the formed complexes  $\text{Mn}^{3+}$  (the value of  $\varphi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$  is equal to 2.97 V) is thermodynamically possible, however, the transition of  $\text{Mn}^{3+}$  to  $\text{Mn}^{4+}$  does not occur, because the positive charge is localized on the ligands of the internal coordination sphere. Synthesis of  $\text{Mn}^{4+}$  compounds is provided by disproportionation of  $\text{Mn}^{3+}$  complexes.

It has been established that the oxidation capacity of oxygen-containing radicals-products of electro-oxidation of water, in relation to aqua complexes  $\text{Mn}^{2+}$ , increases in the series:  $\bullet\text{O} \cdot < \bullet\text{OH} < \bullet\text{O}^-$ . The high energy potential of the reaction

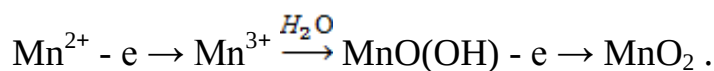


is supplemented by the fact that the product of the replacement of the water molecule with anion radical is instantly optimized to dihydroxide  $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  which due to hydrolysis is easily converted into electroactive intermediate  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

The results of quantum-chemical modeling were compared with the results of electrochemical measurements in real objects. Different paths of electrooxidation of ions  $\text{Mn}^{2+}$  are realized depending on the acidity of the solution, the composition of the internal coordination sphere, the nature of the electrode material and the value of anodic polarization. In perchlorate and sulphate solutions in the area of  $\varphi < \varphi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$  the following path prevails:



but in the area  $\varphi > \varphi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$  the path is supplemented with the reaction of direct electrooxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  ions:



In acetate and acrylate solutions only direct electrooxidation of monosubstituted aquacomplexes  $\text{MnL}^+$  to  $\text{MnL}^{2+}$  takes place. The compound  $\text{MnL}^{2+}$  subsequently disproportionate and simultaneously all products hydrolyze to  $\text{MnO(OH)}$  and  $\text{MnO}_2$ .

Based on the results of scanning electron microscopy and X-ray phase analysis, the following conclusions have occurred. The phase composition and morphology of electrolytic  $\text{MnO}_x$  films depends on the temperature of electrolyte. Up to 50 °C, the film has amorphous structure, above 50 °C it has polycrystalline structure. With the decrease of temperature of electrodeposition the ratio of forms  $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$  changes with increasing of compounds of  $\text{Mn}^{3+}$ . At 50 °C, the maximum cracking of the deposit and the appearance of submicron sizes crystals were observed. At temperatures up to 80 °C a large crystalline deposit was formed.

Derivatographic studies confirmed the presence of  $[\text{MnO(OH)(H}_2\text{O)}_2]$  in the electrolytic film  $\text{MnO}_x$ . This compound was dehydrated to the state  $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O)}_4]$  at  $t^0 = 180^\circ\text{C}$ . At  $t^0 = 250^\circ\text{C}$  it was complete dehydration of both components:  $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O)}_4]$  and  $[\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O)}_2]$ .

It has been shown that the catalytic properties of  $\text{MnO}_x$  films toward oxygen-transfer reactions depend on the ratio of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  compounds. Maximum catalytic activity was observed at  $x = 1,895$ . The corresponding mixture consists of 21 %  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and 79 %  $\text{MnO}_2$ .

We have developed the express method for evaluating oxidation catalytic activity. Proceeding from the fact, that the ions  $\text{Mn}^{2+}$  in solutions without organic acids are oxidized at anode potentials until 1.5 V only by particles  $\bullet\text{O}$  and  $\text{OH}$ ,

the rate of their oxidation is proportional to the surface concentration of these radicals. Consequently, the current density of the anode oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  ions may be considered as indicator of electro-catalytic activity of the anode material toward oxygen transfer reactions. We suggested the application of the relative parameter –  $k_{\text{ox}}$ , i.e. the ratio between current density on  $\text{MnO}_x$  surface and current density on Pt surface at a certain point of time:  $k_{\text{ox}} = [i(\text{MnO}_x) / i(\text{Pt})]_{\varphi, T, C}$ .

As a working electrolyte for electrodeposition of oxide films of manganese on the surface of available materials, it was proposed to use acrylate solutions pH 5.0. The low potential of  $\text{MnO}_x$  electrodeposition, the lack of gas release and the inclusion of acrylic acid in the composition allowed obtaining dense high-strength films  $\text{MnO}_x$  on the surface of the steel. The technology was realized for electrodes Fe /  $\text{MnO}_x$  used for boilers of direct heating of a coolant with an alternating current.

Thus, the set of reactive paths of electrochemical oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  ions depending on the conditions of electrolysis was determined in the work. The influence of the ionic composition of the electrolyte and the conditions of deposition on the composition and properties of the film  $\text{MnO}_x$  were determined. The resulting data set can serve as a scientific basis for the creation of new high-performance materials based on manganese (IV) oxide. First of all, this applies to systems, in which cycling of electric current is envisaged, as well as electrochemical processes involving the transfer of oxygen atoms.

*Key words:* anodic oxidation, aquacomplexes of manganese, properties of  $\text{MnO}_x$  films.

## ЗМІСТ

|                                                                                                                  | Стор. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| АНОТАЦІЯ                                                                                                         | 2     |
| ABSTRACT                                                                                                         | 11    |
| ВСТУП                                                                                                            | 18    |
| <b>РОЗДІЛ 1</b>                                                                                                  |       |
| ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД                                                                                               | 23    |
| 1.1 Прикладне застосування манган (IV) оксиду                                                                    | 23    |
| 1.2 Кінетика та механізм електроосадження манган (IV) оксиду з кислих розчинів                                   | 30    |
| 1.3 Метод квантово-хімічного моделювання електрохімічних реакцій                                                 | 37    |
| 1.4 Висновки та постановка задачі дослідження                                                                    | 38    |
| <b>РОЗДІЛ 2</b>                                                                                                  |       |
| МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ                                | 41    |
| 2.1 Квантово-хімічне моделювання                                                                                 | 41    |
| 2.2 Речовини і реактиви                                                                                          | 42    |
| 2.3 Кінетичні вимірювання                                                                                        | 43    |
| 2.4 Фізичні методи дослідження                                                                                   | 44    |
| 2.5 Вимірювання електрокаталітичного окиснення глюкози                                                           | 45    |
| 2.6 Статистична обробка результатів                                                                              | 45    |
| <b>РОЗДІЛ 3</b>                                                                                                  |       |
| КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВІРОГІДНИХ МАРШРУТІВ ОКИСНЕННЯ КАТІОНІВ $Mn^{2+}$                                   | 46    |
| 3.1 Електроокиснення $Mn^{2+}$ -йонів у складі комплексів $[Mn(H_2O)_n]^{2+}$                                    | 46    |
| 3.2 Електроокиснення $Mn^{2+}$ -йонів у складі комплексів виду $[Mn(SO_4)(H_2O)_5]^0$ та $[Mn(HSO_4)(H_2O)_5]^+$ | 54    |



|                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3 Електроокиснення $Mn^{2+}$ -йонів у складі комплексів виду $[Mn(As)(H_2O)_5]^+$ та $[Mn(Ak)(H_2O)_5]^{z+}$ | 64  |
| 3.4 Електроокиснення аквакомплексів $Mn^{2+}$ оксигеновмісними частинками                                      | 73  |
| Висновки до розділу 3                                                                                          | 79  |
| <b>РОЗДІЛ 4</b>                                                                                                |     |
| КІНЕТИКА ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ $Mn^{2+}$ ЙОНІВ                                                                      | 82  |
| 4.1 Електроокиснення $Mn^{2+}$ -йонів в перхлоратних та сульфатних електролітах                                | 82  |
| 4.2 Електроокиснення $Mn^{2+}$ -йонів в ацетатних та акрилатних електролітах                                   | 94  |
| Висновки до розділу 4                                                                                          | 101 |
| <b>РОЗДІЛ 5</b>                                                                                                |     |
| ВЛАСТИВОСТІ $MnO_x$ ПЛІВОК                                                                                     | 102 |
| 5.1 Склад електролітичних $MnO_x$ -плівок                                                                      | 102 |
| 5.2 Каталітичні властивості $MnO_x$ -плівок                                                                    | 107 |
| 5.3 Електротехнічні властивості електролітичних $MnO_x$ -плівок                                                | 112 |
| Висновки до розділу 5                                                                                          | 118 |
| <b>ВИСНОВКИ</b>                                                                                                | 120 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ                                                                                     | 123 |
| Додаток А                                                                                                      | 140 |
| Додаток Б                                                                                                      | 141 |
| Додаток В                                                                                                      | 144 |

## ВСТУП

### Актуальність теми.

Манган (IV) оксид давно і з успіхом використовується в різноманітних системах завдяки наявній сукупності унікальних властивостей. Великий обсяг припадає на деякі типи сучасних акумуляторів електричної енергії та суперконденсаторів. Певну нішу  $\text{MnO}_2$  як індивідуальний оксид, так і у вигляді різноманітних композицій, займає і як каталізатор. Серед існуючих способів його отримання слід особливо виділити анодне осадження  $\text{MnO}_2$  з розчинів солей  $\text{Mn}^{2+}$ . Найбільш суттєвою перевагою даного методу є можливість виділення тонких, компактних плівок на будь-якій електропровідній поверхні.

У загальному вигляді електроосадження  $\text{MnO}_2$  описується простою реакцією:  $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ , проте до цього часу не існує беззаперечної версії механізму, за яким вона перебігає. Було багато спроб виявити окремі стадії електроокиснення катіонів  $\text{Mn}^{2+}$ . Одна група дослідників вважає, що продукти одноелектронного окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  диспропорціонують з подальшим гідролізом сполук  $\text{Mn}^{4+}$ . Друга група дослідників дотримується точки зору, згідно якої гідролізують йони  $\text{Mn}^{3+}$ , після чого утворений продукт  $\text{MnO}(\text{OH})$  доокиснюється на аноді до  $\text{MnO}_2$ . Існує і альтернативна версія. Оскільки електроокиснення катіонів  $\text{Mn}^{2+}$  відбувається в області потенціалів електроокиснення води, вельми ймовірним вважається також окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  радикалами  $\bullet\text{OH}$ .

Відсутність надійних відомостей щодо механізму електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_2$  та природи процесів, які приводять до появи у складі осаду  $\text{MnO}_2$  сполук  $\text{Mn}^{3+}$ , суттєво ускладнює пошукові роботи по створенню високоефективних систем на основі манган (IV) оксиду. Тому розробка науково обґрунтованих засад керування процесом  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  і на цій основі – якісним та кількісним складом оксидної плівки, є актуальною задачею. Крім того, враховуючи те, що у процесі експлуатації оксидних

плівок на основі  $\text{MnO}_2$  співвідношення сполук  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  в них під дією різних факторів може змінюватись, актуальною є також розробка способів стабілізації їх хімічного складу.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дослідження виконано на кафедрі фізичної та неорганічної хімії хімічного факультету Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара в рамках держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України: «Фізико-хімічні процеси в наноструктурованих електрохімічних системах» (2009-2011 рр., № 0109U000125), «Поліядерні кластери у процесах електрокристалізації металів. Стадії зародження та розвитку» (2012-2014 рр., №0112U000185 ), «Розвиток теоретичних основ управління процесами електрохімічного виділення металоорганічних нанорозмірних кластерів та матеріалів на їх основі» (2016-2018 рр., № 0116U003342).

### **Мета і задачі дослідження.**

Мета роботи – встановлення закономірностей анодного окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів, виявлення чинників впливу на хімічний склад та властивості оксидної плівки  $\text{MnO}_x$ .

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. На основі квантово-хімічних розрахунків енергетики електронних переходів  $\text{Mn}^{2+} - e \rightarrow \text{Mn}^{3+} - e \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  та супутніх реакцій виявити вірогідні маршрути процесу електроокиснення однорідних аквакомплексів  $\text{Mn}^{2+}$  та їх заміщених форм;
2. На основі аналізу результатів квантово-хімічного моделювання та кінетичних вимірювань визначити реакційні схеми електрохімічного окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів залежно від умов електролізу;
3. Встановити вплив йонного складу електроліту та умов осадження на склад та властивості плівки  $\text{MnO}_x$ .

**Об'єкт дослідження:** електрохімічне окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів.

**Предмет дослідження:** механізм анодної реакції  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2$  в розчинах солей  $\text{Mn}^{2+}$  та властивості плівок  $\text{MnO}_x$ .

**Методи дослідження.**

Неемпіричне квантово-хімічне моделювання з використанням DFT-методів (визначення структури та енергетики стабільних комплексів мангану, інтермедіатів та перехідних форм); вольтамперометрія у динамічному режимі, хроноамперометрія (дослідження кінетики та механізму реакції електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$ ); скануюча електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз, дериватографічний аналіз (дослідження складу та структури анодних осадів  $\text{MnO}_x$ ).

**Наукова новизна отриманих результатів:**

1. Визначені термодинамічні параметри окисно-відновних систем, які виникають при анодному окисненні сполук йонів  $\text{Mn}^{2+}$ . На цій основі обґрунтовано сукупність механізмів процесу  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_x$  та умови їх реалізації.
2. Пояснено природу специфічного характеру анодних поляризаційних залежностей в перхлоратних та сульфатних розчинах солей  $\text{Mn}^{2+}$  появою на поверхні електрода активного окисника  $\bullet\text{O}^-$  внаслідок дисоціації  $\bullet\text{OH}$ -радикалів в області позитивних зарядів поверхні.
3. Встановлено, що в ацетатних та акрилатних електролітах реалізується лише механізм одноелектронного окиснення комплексів  $\text{Mn}^{2+}$  з подальшим диспропорціонуванням продукту.
4. Отримана кількісна залежність, що характеризує вплив вмісту сполук  $\text{Mn}^{3+}$  в плівці  $\text{MnO}_x$  на її каталітичну активність в реакції окиснення глюкози, з екстремумом при  $x=1,895$ .

**Практичне значення одержаних результатів.**

У якості робочого електроліту для нанесення оксидних плівок мангану на поверхню виробів з доступних матеріалів, запропоновано використовувати акрилатні розчини з рН 5. За рахунок низького потенціалу осадження  $\text{MnO}_x$ , відсутності газовиділення та включення до складу осаду

акрилової кислоти стало можливим отримувати щільні високостійкі плівки  $\text{MnO}_x$  на поверхні сталі. Указана технологія реалізована при виготовленні електродів  $\text{Fe/MnO}_x$  для котлів прямого нагріву теплоносія змінним струмом.

Для експрес оцінки каталітичної активності плівок  $\text{MnO}_x$  в реакціях з переносом кисню запропоновано хроноамперометрично визначати її за співвідношенням струму процесу  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_x$  на поверхні плівки  $\text{MnO}_x$  у ході її формування та на поверхні окисненої платини, як об'єкта порівняння.

**Особистий внесок здобувача** полягав в аналізі літературних даних, проведенні квантово-хімічних розрахунків та електрохімічних досліджень, відпрацюванні методик модифікації електродів та їх випробування. Постановку мети і завдань досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів виконано здобувачем спільно з науковим керівником, д.х.н. професором Варгалоком В.Ф.

Морфологію покриттів досліджено на кафедрі матеріалознавства ДВНЗ УДХТУ, рентгенофазовий аналіз виконано спільно з к.ф.-м.н. Баскевичем О. С. (ДВНЗ УДХТУ), дериватографічні дослідження виконані на фізико-технічному факультеті ДНУ.

#### **Апробація результатів дисертації.**

Результати дисертаційної роботи було представлено на 14 конференціях: VI та VII Українських з'їздах з електрохімії (Дніпропетровськ, 2011, Харків, 2015); XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX Міжнародних молодіжних науково-практичних конференціях «Людина і космос» (Дніпропетровськ, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017); VIII, IX, X Міжнародних науково-практичних конференціях молодих вчених, «Екологічний інтелект» (Дніпропетровськ, 2013, 2014, 2015); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» (Одеса, 2013 р.); International Multidisciplinary Conference «Key issues of education sciences: development prospects for Ukraine and Poland» (Republic of Poland, 2018).

### **Публікації.**

Матеріали дисертації опубліковані в 21 науковій праці, з них 5 статей у наукових фахових виданнях України, 1 стаття у виданні іноземної держави та 1 стаття у збірнику наукових праць «Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво» та 14 тез та матеріалів доповідей наукових конференцій.

### **Структура та обсяг роботи.**

Робота викладена на 147 сторінках, містить 41 рисунок та 25 таблиць, складається зі вступу, літературного огляду, трьох експериментальних розділів, висновків, переліку використаних джерел, що містить 135 найменувань, трьох додатків на 8 сторінках.

## РОЗДІЛ 1

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

В аналітичному огляді відповідно до завдань і об'єкту дослідження дисертаційної роботи розглядаються загальноприйняті на теперішній час механізми електроокиснення йонів  $Mn^{2+}$  в кислих водних розчинах та зазначаються дискусійні аспекти описаних схем формування оксидної плівки. Приділяється увага наявності в осаді різних форм оксидів мангану і пов'язані з присутністю сполук  $Mn(III)$  фізико-хімічні, каталітичні та інші властивості електроосаджених плівок. Наводяться результати аналізу сучасного застосування манган (IV) оксиду як одного з матеріалів, що широко використовуються у прикладних завданнях: найперспективніший матеріал електродів у суперконденсаторах, паливних елементах, біосенсорах, нових типах каталізаторів.

#### 1.1 Прикладне застосування манган (IV) оксиду

Манган (IV) оксид знаходиться у полі зору вчених вже більше 150 років як матеріал, що має широке практичне використання і тому описаний в багатьох джерелах [1, 2 та посилання в цих роботах]. З одного боку вже досить багато зроблено у цій галузі:  $MnO_2$  є традиційним матеріалом в акумуляторах, виступає в ролі каталізатора в ряді органічних синтезів [3-16]. З іншого боку, незважаючи на те, що застосування манган (IV) оксиду дуже поширене, питання механізмів процесів, що перебігають на ньому та з його участю, залишаються суперечливими. Зазначалося, що активність  $MnO_2$  залежить від дисперсності, невпорядкованості решітки, вмісту гідратної води та інших чинників. Також відомий той факт, що штучний діоксид мангану проявляє більш активні властивості, в порівнянні з природними зразками [2].

Ще в 70-і роки XX сторіччя був розроблений вдалий метод піролітичного отримання діоксиду мангану.  $\text{MnO}_2$  синтезують на титановій поверхні шляхом термічного розкладання манган (IV) нітрату. Гідролітичний  $\text{MnO}_2$  використовується як стійкий анод для електролізу хлоридних розчинів [1]. Найбільш відомим методом отримання манган (IV) оксиду є електроліз з водних сульфатнокислих розчинів за температурою 90-98 °C. Залежно від умов електролізу отримують  $\text{MnO}_2$  з різними фізико-хімічними властивостями: дисперсна форма - ефективний каталізатор, але поганий деполяризатор; крупнокристалічна форма - неефективний каталізатор, але добрий деполяризатор [2].

За останні роки застосування  $\text{MnO}_2$  значно збільшилося і до матеріалу з'явилися нові вимоги. Діоксид мангану є одним з найпопулярніших матеріалів, які використовуються в Li-йонних батареях [17-25]. Зусилля вчених зосереджені здебільшого на збільшенні електропровідності і поліпшенні структурної стабільності матеріалу електроду. Наші співвітчизники також беруть участь у дослідженнях в цій області. В роботі [17] повідомляється про синтез електродного матеріала для Li-йонних батарей, стехіометрична формула якого  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Матеріал демонструє високі ємнісні характеристики при високошвидкісному циклуванні струму.

Як один з оксидів, що є так званими фарадеевськими псевдоємнісними матеріалами, манган (IV) оксид цікавить наукове співтовариство в якості матеріалу електроду суперконденсаторів, що застосовуються в різноманітних галузях [26-36]. Дослідження багатьох лабораторій сфокусовані на досягненні довговічності і більш високих ємнісних показників конденсаторів. Особлива увага приділяється  $\text{MnO}_2$  через його низьку вартість та екологічність. Реакцією, що описує його псевдоємнісні особливості [32] вважається наступна:





де  $X = \text{Li, Na, K, H}$ .

Було з'ясовано, що основною проблемою при використанні манган (IV) оксиду у суперконденсаторах, є низька електропровідність матеріалу та розчинність сполук  $\text{Mn(III)}$  в електроліті. Вирішення проблеми електропровідності багато авторів знаходять у синтезі композитних матеріалів на основі  $\text{MnO}_2$ . Найбільш поширеними композитами є вуглецеві нанотрубки/ $\text{MnO}_2$  і графен/ $\text{MnO}_2$ , які демонструють однорідність покриття, високу питому ємність, стабільність і довговічність в розрядно-зарядних умовах. В роботі [33] автори розробили гібридну структуру, в якій  $\text{MnO}_2$  електрохімічно був осаджений на вуглецеві нанотрубки. З отриманим електродом були зроблені прототипи елементів, які були протестовані. Результати тестування отриманих електродів показали високу стабільність (до 3000 циклів) при значній ємності.

Досить популярним напрямом у розробці електродів для суперконденсаторів є розробка композитів на основі графену. Ціла низка робіт присвячена використанню нанокompозиту графен/ $\text{MnO}_2$  [11, 34-41]. Манган (IV) оксид у різних випадках отримують як хімічним методом, так і електрохімічним, усі електроди характеризуються стабільними ємнісними показниками що найменше після 1000 циклів. Автори дослідження [11] вважають, що весь потенціал нанокompозиту графен/ $\text{MnO}_2$ , як псевдоємнісного електродного матеріалу, ще не розкритий, причину чого вбачають в особливостях будови графена, та, як наслідок, слабких міжатомних зв'язках між графеном і  $\text{MnO}_2$ . N-допований графен за рахунок появи активних місць для впровадження оксиду дає можливість створення нового композиту з відмінними характеристиками. Новий матеріал виявляє стабільність до 20 000 циклів.

При електрохімічному способі синтезу  $\text{MnO}_2$  традиційно використовують сульфатнокислий електроліт, але останнім часом з'явилися роботи, в яких електрохімічний синтез манган (IV) оксиду проводять в ацетатному середовищі. В роботі [16] плівка  $\text{MnO}_2$  для суперконденсаторів

була синтезована електрохімічним методом з розчину  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Автори акцентують увагу на зручність і простоту електрохімічного методу отримання матеріалу, але не пояснюють підстави свого вибору складу електроліту. Автори патенту [42] розробили електрохімічний метод отримання манган (IV) оксиду на титанових анодах в ацетатному середовищі, при температурах  $65-75^\circ\text{C}$ , анодній щільності струму  $50-100 \text{ A/m}^2$ , початкових концентраціях манган (II) ацетату  $100-120 \text{ г/л}$  і ацетатної кислоти  $10-20 \text{ г/л}$  до максимально повного вироблення мангану з розчину. Автори вважають, що використання запропонованого способу отримання манган (IV) оксиду дозволяє проводити синтез при більш низьких температурах, застосовувати титанові аноди, які в ацетатному середовищі практично не пасивуються та дозволяють вести електросинтез в електролізерах з непроточним електролітом з високим виходом продукту (не менше 99%).

Автори роботи [43] вважають, що проблема вдосконалення  $\text{MnO}_2$  електродів для суперконденсаторів полягає в розчинності інтермедіату  $\text{Mn}^{3+}$ . На їх погляд розряд батареї, що містить манган (IV) оксид у якості електроду, здійснюється за двохелектронним механізмом з відновленнями до  $\text{Mn}(\text{II})$  через інтермедіат  $\text{MnO}(\text{OH})$ . Допування плівки за допомогою  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  веде до утворення комплексної сполуки, що стабілізує роботу батареї. В роботі [44] головною проблемою використання манган (IV) оксиду в суперконденсаторах також вважають розчинення інтермедіату  $\text{Mn}^{3+}$  в процесі формування осаду. Авторами досліджено залежність властивостей матеріалу від методу нанесення плівок, та запропоновано метод осадження  $\text{MnO}_2$  для конденсаторів, розрахованих на невеликий заряд, та гальваностатичний метод, який рекомендований для приготування конденсаторів, розрахованих на великий заряд. Цій же проблемі присвячена робота [45]. Було досліджено стабільність суміші  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  і  $\text{MnOOH}$  протягом року. Результати показали, що додавання іона  $\text{Sr}^{2+}$  стабілізує систему.

Одним з перспективних напрямів прикладного застосування манган (IV) оксиду є каталіз [3–10, 46–49]. Діоксид мангану став одним з найпопулярніших матеріалів в новому екологічно чистому напрямку розробки нових методів окиснення органічних сполук. Реакції окиснення займають значний сегмент у світовій хімічній промисловості, але, на жаль, традиційні технології характеризуються застосуванням токсичних окиснювачів, а процеси супроводжуються виділенням небезпечних супутніх продуктів. У сучасних дослідженнях [3–8] пропонується альтернатива токсичним окиснювачам у вигляді окиснення органічних речовин активним киснем, генерація якого забезпечується каталізатором на основі перехідних металів. Важлива роль в такій системі відводиться ефективному каталізатору, головною особливістю якого є його здатність генерувати і адсорбувати на поверхні активні оксигеновмісні частинки.

У роботах [49, 50] була проаналізована можливість використання допованого  $\text{MnO}_2$ , електроосадженого з флуоридних електролітів, у якості каталізатора. Були вивчені порошкові зразки і плівкові покриття. Матеріал був рекомендований для деструкції фенолу і водорозчинних форм вуглеводнів при аварійних викидах нафти.

Каталітичну активність  $\text{MnO}_2$  обґрунтовано пов'язують з наявністю Red - Ox системи  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  в твердій фазі та присутністю  $\text{Mn}^{3+}$  - йона у вигляді  $\text{MnO}(\text{OH})$  [51]. В роботах Феттера [52 та посилання в цих роботах] досліджена залежність електродного потенціалу манган (IV) оксиду, анодно осадженого на платиновий електрод, від концентрації іонів  $\text{Mn}^{2+}$ , значення рН ( $\text{pH} < 5$ ) і ступеня окиснення мангану, який в усередненому вигляді змінюється від 1,5 до 2. Автори показали, що електроліт із заданими концентраціями іонів  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{H}^+$  знаходиться в рівновазі тільки з манган оксидом з певною мірою окиснення. Габано і Бренет [53] знайшли для електрода з  $\text{MnO}_2$  іншої модифікації аналогічні залежності потенціалу від концентрації йонів  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{H}^+$ .

В роботі [54] було встановлено, що один з найважливіших критеріїв нестехіометрії диоксиду мангану є наявність ОН груп. Ці групи забезпечують електронейтральність в разі катіонних вакансій мангану в ґратці і забезпечують стабілізацію заряду пари  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  в структурі оксиду. Авторами були зроблені наступні висновки:

- каталітичні властивості диоксиду мангану залежать від методу його синтезу;
- активність зразків залежить від дефектів в структурі, про яку можна судити з концентрації ОН груп.

В основу своїх досліджень автори роботи [55] заклали вищевикладені висновки Бренета і Феттера. Стаття присвячена розробкам неплатинових каталізаторів для ефективного 4-х електронного відновлення молекулярного кисню з води в кислих розчинах в перспективі застосування в паливних елементах. Автори вважають, що механізм реакції відновлення кисню тісно пов'язаний зі структурними і електронними властивостями оксидів перехідних металів. Дослідження проводили за допомогою обертового дискового електрода методом циклічної вольтамперометрії. Була показана кореляція електрокаталітичної активності з потенціалом поверхні  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  Red - Ox пари. Серед вивчених оксидів, що утворює манган, саме оксидні з'єднання  $\text{Mn(III)}$  демонструють безпрецедентну каталітичну активність, що автори пов'язують з особливостями кристалічної структури і великою площею поверхні.

В роботі [55] запропоновано механізм відновлення кисню, який представлений схемою на рис. 1.1 та її стадійним описом:

- *стадія 1.* Заміна адсорбованого кисня на  $\text{OH}^-$  групу з паралельним перетворенням  $\text{Mn(IV)}$  в  $\text{Mn(III)}$ , тобто Red-Ox переходом  $\text{Mn(IV)} = \text{O} / \text{Mn(III)} - \text{OH}$ ;
- *стадія 2.* Електрохімічна адсорбція  $\text{O}_2$  з заміщенням  $\text{OH}^-$  частинок, що супроводжується перенесенням електрона;
- *стадія 3.* Перенесення пари електрон і протон (від молекули води);

•стадія 4. Адсорбція / десорбція пероксиду водню і подальша дисоціація до  $\text{HO}_2^-$ ;

•стадія 5. Хімічна стадія, в результаті якої формується Mn (IV) оксид.

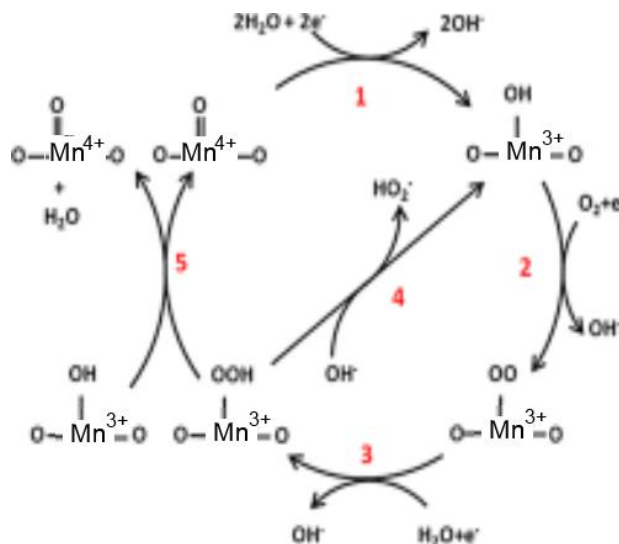


Рис.1.1. Схема реакції відновлення молекулярного кисню на поверхні  $\text{MnO}_x$  плівки

Робота [56] доповнює попереднє дослідження, поєднуючи експериментальні виміри і теоретичне DFT моделювання. Автори пов'язують каталітичну активність матеріалу з присутністю  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  Red-Ox пари, проте вносять уточнення, що селективність каталізатора на основі  $\text{MnO}_2$  пов'язана з кристалічною структурою матеріалу. Дослідники вважають, що каталіз саме 4-х електронної реакції пов'язаний з присутністю кластерів  $\text{Mn}^{3+}$ . Допування матеріалу активує інші структурні елементи і призводить до зміщення селективності до 2-х електронного процесу формування гідроген пероксиду.

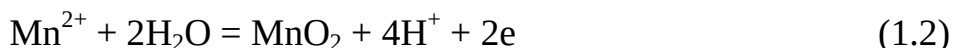
У якості каталізатора манган (IV) оксид також широко використовується у виробництві біосенсорів гідроген пероксиду і глюкози [57-61]. Основними вимогами для матеріалу електродів є стабільність, вплив на них температури, pH, вологості і їх селективність. Розробка біосенсорів для гідроген пероксиду і глюкози розглядається спільно, оскільки  $\text{H}_2\text{O}_2$  - продукт хімічного

розкладання глюкози під впливом ферменту оксидази, тому кількісне визначення  $\text{H}_2\text{O}_2$ , що виділяється в результаті реакції, може бути розглянуте як швидкий і легкий метод визначення глюкози.

## 1.2 Кінетика та механізм електроосадження манган (IV) оксиду з кислих розчинів.

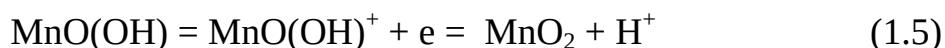
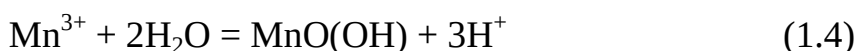
Серед способів отримання манган (IV) оксиду слід особливо відзначити анодне осаження  $\text{MnO}_2$  з розчину солей  $\text{Mn}^{2+}$ . Безсумнівною перевагою даного методу є можливість виділення тонких компактних плівок з регульованим складом на будь-якій поверхні, здатній проводити електричний струм.

У загальному вигляді механізм електроосадження манган (IV) оксиду можна представити у вигляді наступної реакції:

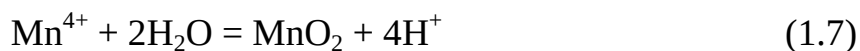


Однак в такому вигляді ця реакція не відображає усіх складнощів процесу формування  $\text{MnO}_2$ .

На даний момент прийнято дві основні точки зору щодо механізму електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$  на поверхні Pt аноду. Частина дослідників [62, 63] вважає, що процес відбувається стадійно через інтермедіат манган (III) і його гідроліз з наступним твердофазним доокисненням до чотиривалентного стану:



Ряд авторів [63, 64] дотримується точки зору одноелектронного окиснення на аноді  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів (реакція 1.3) з подальшим диспропорціонуванням  $\text{Mn}^{3+}$ -йонів і гідролізом частинок  $\text{Mn}^{4+}$ :



Нижче наведено аналіз найбільш значущих праць, з нашої точки зору, де більш детально описані методи дослідження, умови експерименту і наведені авторами висновки.

В роботі [63] автори досліджували електроосадження діоксиду мангану методом вольтамперометрії на обертовому дисковому електроді і обертовому дисковому електроді з кільцем. У дослідженні використовувалися електроліти з вмістом  $\text{MnSO}_4$  0,1 ÷ 1,0 М і вмістом  $\text{H}_2\text{SO}_4$  від 0,1 М до 5,0 М, при температурі від 22<sup>0</sup>С до 98<sup>0</sup>С.

Ключовою особливістю в розумінні механізму електроосадження манган (IV) оксиду є форми існування частинок мангану у водному розчині. В статті атоми мангану розглядаються у всіх ступенях окиснення як октаедричні аквакомплекси і обговорюється їх схильність до гідролізу:



$$(\text{pK}_a = 10,59)$$



$$(\text{pK}_a = 0,03)$$

У тривалентному стані гідроксокомплекс мангану швидко гідролізує, пореходячи в одну з наступних форм  $\text{MnOOH}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

За результатами кінетичних вимірювань було встановлено залежність струму піку від концентрації  $\text{Mn}^{2+}$ , яка не є пропорційною, що пояснюється авторами перешкодою руху  $\text{Mn}$  (II) частинок до поверхні електрода. Також було відзначено, що з підвищенням концентрації двовалентного мангану потенціал окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів зсувається до більш низьких значень, що

було використано для визначення величини  $n$  з рівняння Нернста:

$$\frac{dE}{d \ln a_{Mn^{2+}}} = \frac{-RT}{nF} \quad (1.10)$$

За результатами вимірювань дійшли висновку про одноелектронний перехід, що відповідає реакції (1.3).

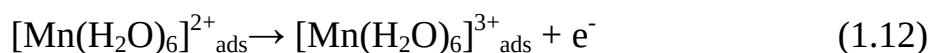
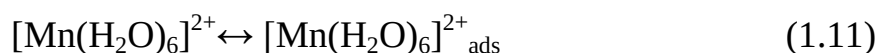
Також в роботі було встановлено наявність частинок  $Mn(III)$  як в концентрованому по кислоті розчині, так і в менш кислому. Автори вважають, що  $pH$  розчину впливає на час життя інтермедіату.

Результати вольтамперометричних вимірювань на обертовому дисковому електроді були оброблені за допомогою рівняння Левича. Отримані дані показали, що система дуже складна і в залежності від умов осадження швидкість реакції контролюється або уповільненою стадією розряду, або має дифузійний контроль. Ступінь впливу дифузії на швидкість окиснення, як і температури, і концентрації кислоти, відображає каталітичну природу поверхні електрода і розчинності  $Mn(III)$  інтермедіату.

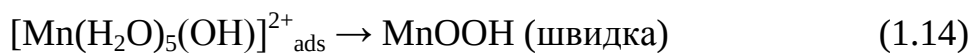
Результати вольтамперометричних вимірювань на обертовому дисковому електроді з кільцем показали, що в розведених розчинах  $Mn(III)$  гідролізує та існує в формі  $MnOOH$ , яка окиснюється в твердій фазі. У концентрованих по кислоті розчинах  $Mn(III)$  диспропорціонує.

Автори [63] запропонували механізми окиснення  $Mn^{2+}$ -йонів у водному середовищі при різному  $pH$ , де були враховані форми існування йонів в якості гідроксокомплексів:

При концентрації кислоти  $< 1,0 M$

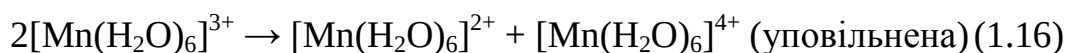
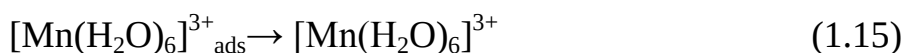






та повільна стадія формування  $\text{MnO}_2$  за реакцією 1.5.

При концентрації кислоти  $> 1,0 \text{ M}$  одноелектронне окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  здійснюється за реакціями (1.11, 1.12), а в подальшому отриманий аквакомплекс  $\text{Mn(III)}$  десорбується з поверхні електроду та диспропорціонує:



Вплив природи електроду на процеси анодного електроосадження манган (IV) оксиду може бути проаналізований на підставі роботи [64], в якій вивчаються електрохімічні особливості його осадження і розчинення на золотому електроді.

Процес окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йона досліджувався на золотому обертовому електроді в сульфатному розчині (0,5 M). У якості електроду порівняння використовували стандартний сульфатний електрод. Було досліджено вплив складу електроліту, швидкості розгортки потенціалу, температури.

На золотому електроді потенціал піка дорівнює 1,4 В (н.в.е.), до цього струм дорівнює нулю і спостерігається його різке зростання в районі потенціалу піку.

Авторами дослідження були зроблені наступні висновки: осадження манган (IV) оксиду відбувається згідно ЕСЕ механізму за реакціями (1.3 – 1.5), в той же час зазначається, що процес ускладнений реакціями диспропорціонування і гідролізу.

Існує ще одна робота, автори якої схиляються до висновку про ЕСЕ механізм формування  $\text{MnO}_2$ . В роботі [62] манган (IV) оксид осаджували на графітові частки з сульфатнокислого розчину. Всі потенціали наведені щодо каломельного електроду порівняння.

Циклічні вольтамперограми характеризуються наявністю двох піків в анодній області. Перший в області  $0,4 \div 0,7$  В і другий пік в області  $1,2 \div 1,6$  В. Автори припустили, що піки відповідають послідовним одноелектронним переходам за реакціями (1.3 – 1.5).

Автори вважають, що перший пік відповідає першому електронному переходу, а другий пік відповідає другому електронному переходу.

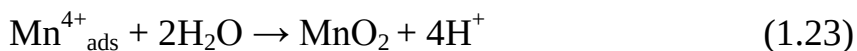
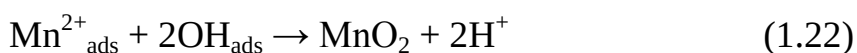
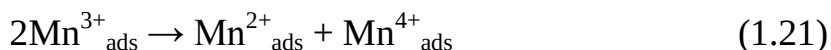
В роботі [65] досліджували методи впливу умов електролізу на процес формування осаду певного складу. Електролітичне осадження проводили у гальваностатичному режимі на платиновому електроді при щільності струму  $10 \text{ А/дм}^2$ . Катіони лужних і лужно-земельних металів вводили в електроліт у вигляді сульфатів, електродні потенціали вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електроду порівняння. Автори дотримуються думки, що процес анодного осадження манган (IV) оксиду відбувається стадійно: при потенціалі  $1,1 \div 1,3$  В відбувається окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^{3+}$ , генерований  $\text{Mn}^{3+}$  швидко гідролізує до  $\text{MnO(OH)}$  і відбувається твердофазне окиснення до  $\text{MnO}_2$  при потенціалах  $1,5 \div 1,7$  В. Введення катіонів при відповідній оптимізації умов анодного осадження створює можливість спрямованого регулювання фазового і хімічного складу оксидної системи мангану (IV) шляхом гетеровалентного заміщення в катіонній підгратці.

В роботі [66] вивчалася електроосадження манган (IV) оксиду з слабокислих сульфатних розчинів, використовуючи комбіновані електрохімічні методи. Метод хроноамперометрії був суміщений з методом осадження на електрохімічні кварцеві мікроваги (QCM 200 Quartz Crystal Microbalance). При синхронізації даних по масі отриманого осаду з хроноамперометричним відгуком спостерігається стрімке збільшення маси осаду, яке збігається з характерним для  $\text{MnO}_2$  піком на  $i, \tau$  – залежності.

Особливо слід виділити роботу [67]. Автори запропонували декілька інший погляд на механізм електрохімічного формування манган (IV) оксиду.

Дослідження проводили методом циклічної вольтамперометрії в сульфатному електроліті при температурі  $80^\circ\text{C}$ . Були проаналізовані

залежності швидкості реакції (1.2) від концентрації  $Mn^{2+}$ -йонів, рН і температури. Лінійна залежність струму анодного піка від кореня квадратного швидкості розгортки потенціалу дала підставу припускати дифузійний контроль реакції. Також була показана незалежність величини струму анодного піку від концентрації кислоти. Показана нелінійна залежність струму піку від концентрації  $Mn^{2+}$ -йонів. Це вказує на відсутність простої реакції переходу електрону. Однак в логарифмічних координатах залежність стає лінійною. Виходячи з цього, автори припустили комплексний механізм осадження  $MnO_2$ . Була запропонована складна схема осадження манган (IV) оксиду з урахуванням зміни термодінамічного стану частинок при адсорбції на поверхні електроду:

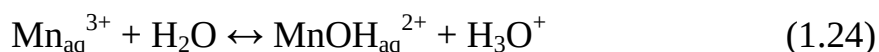


Механізм включає в себе наступні стадії: дифузія  $Mn^{2+}$ -йонів до поверхні електроду, одночасне окиснення  $Mn^{2+}_{surface}$  до  $Mn^{3+}_{ads}$  та  $H_2O$  до  $OH_{ads}$ ,  $Mn^{3+}_{ads}$ -йони диспропорціонують на  $Mn^{2+}_{ads}$  і  $Mn^{4+}_{ads}$ . При цьому  $Mn^{2+}_{ads}$  одночасно реагують з  $OH_{ads}$ , а  $Mn^{4+}_{ads}$  гідролізують та формують  $MnO_2$ .

В усіх роботах як прикладного характеру, так і в дослідженнях механізму електрохімічного формування манган (IV) оксиду, безліч питань пов'язано з формами існування  $Mn^{3+}$ -йону. Тому слід приділити увагу дослідям, що описують форми існування  $Mn(III)$  в кислому та нейтральному середовищах [68 - 73]. В роботі [68] розглядаються частинки  $Mn(III)$  в кислому середовищі. Манган в ступені окиснення +3 вважається нестабільною

системою, тому рекомендуються три основні шляхи стабілізації частки в розчині: збільшення кислотності, збільшення концентрації  $Mn(II)$ , формування стабільного комплексу.

Особливістю  $Mn(III)$  є його велика схильність до гідролізу, що має бути враховано в аналізі процесів, які протікають у водному середовищі. Таубе і співробітники [72] на підстави кінетичних досліджень в перхлоратних розчинах відзначають, що  $Mn(III)$  гідролізує навіть в розчині з високою концентрацією  $HClO_4$ . Якщо проаналізувати роботу [73], в якій представлені результати спектрофотометричного аналізу розчинів сполук  $Mn^{3+}$  при різних  $pH$ , то висновки підтверджують тезу про високу схильність частки до гідролізу і обґрунтовується існування тривалентного мангану в кислому розчині в наступній рівновазі:



$MnOH_{aq}^{2+}$  - досить стійка форма існування  $Mn(III)$  в кислих розчинах. Також був зроблений висновок про те, що частка  $MnOH_{aq}^{2+}$  більш реакційно здатна, ніж  $Mn_{aq}^{3+}$ .

За допомогою діаграми Пурбе (рис.1.2) [74] ми можемо встановити термодинамічно стійкі форми елементів в розчинах при різних значеннях електрохімічного потенціалу  $\phi$  і кислотності  $pH$ . Як бачимо з діаграми, в області потенціалів  $0,8 \div 1,6$  В і  $pH$   $0 \div 5$  термодинамічно стабільною формою є  $MnO_2$  і стабільність цієї форми знаходиться в зоні існування реакції виділення кисню на аноді.

На діаграмі сполуки  $Mn(III)$  в області  $pH < 4$  відсутні. Це вказує на те, що при розчиненні сполук тривалентного мангану скоріш за все відбувається їх диспропорціонування на найближчі стійкі  $Mn^{2+}$  і  $MnO_2$ :



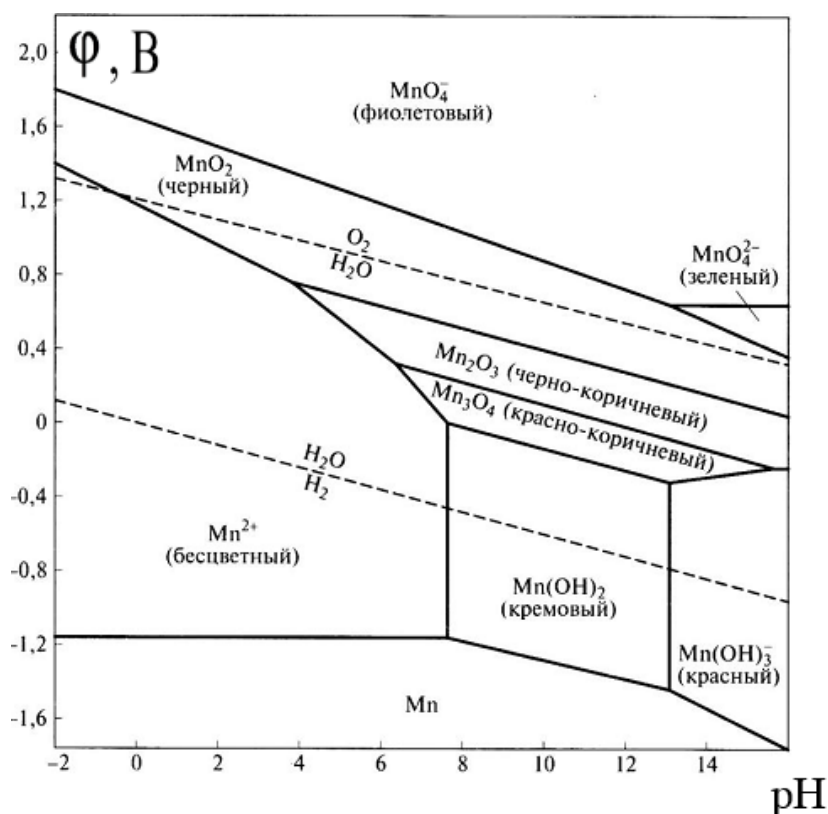


Рис.1.2 . Діаграма Пурбе для сполук Mn

Але при рН 4÷5 маємо враховувати перебіг реакції (1.2) через термодинамічно стабільну форму  $Mn_2O_3$ , що може значно вплинути на механізм формування  $MnO_2$ .

### 1.3 Метод квантово-хімічного моделювання електрохімічних реакцій

На базі кафедри фізичної та неорганічної хімії ДНУ вже чимало часу використовується метод квантово-хімічного моделювання електрохімічних реакцій за участю катіонів d-металів IV періоду. Цей метод дає можливість розрахунку окисно-відновних потенціалів, при яких можливе стадійне перенесення електронів. У розрахунках є можливість враховувати вплив аніонів, що є присутні в електроліті. Також метод дозволяє обґрунтувати присутність в процесі інтермедіатів, що живуть дуже короткий час, та описати їх структуру.

В роботах [75-77] було знайдена залежність розрахованих величин енергетичних ефектів реакцій типу  $\text{Me}^{z+} + n\bar{e} = \text{Me}^{(z-n)+}$  за участі катіонів перехідних металів IV періоду та відповідних табличних значень стандартних окисно-відновних потенціалів. При застосуванні DFT теорії було показано, що для реакцій  $\text{Me}^{3+}_{\text{aq}} + \bar{e} = \text{Me}^{2+}_{\text{aq}}$ ,  $\text{Me}^{3+}_{\text{aq}} + 3\bar{e} = \text{Me}^0_{\text{s}}$  та  $\text{Me}^{2+}_{\text{aq}} + 2\bar{e} = \text{Me}^0_{\text{s}}$  коефіцієнти кореляції становлять відповідно 0,994, 0,993 та 0,992. Це вказує на адекватність результатів моделювання електрохімічних процесів реальним об'єктам.

В роботах [78 - 80] співробітниками кафедри уточнювався механізм електровідновлення  $\text{Cu}^{2+}$ -йонів в розчинах, де присутня акрилова кислота. Було встановлено, що процес перебігає за двома маршрутами: двостадійне відновлення комплексів  $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\sigma\text{-L}]$  та за ECE механізмом, де хімічною стадією є перетворення  $\sigma$ -комплексу  $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_4\sigma\text{-L}]$  у  $\pi$ -комплекс  $[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3\pi\text{-L}]$ , який зберігається при відновленні центрального атома  $\text{Cu}^+$  до  $\text{Cu}^0$ . У  $\pi$ -комплексі електронна густина локалізується на атомі карбону  $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку, що ініціює полімеризацію органічного компонента.

В роботах [81-83] також було використано метод квантово-хімічного моделювання. Було встановлено, що реакція  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  гальмується на стадії формування інтермедіату  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$ . Була виявлена небажана реакція  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{-*} \rightarrow [\text{Ni}^{2+}(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_5] + \text{H}_2$ . Для її гальмування було запропоновано використовувати у якості заміщуючого ліганда аніони акрилової кислоти, як такі, що здатні акцептувати додатковий електрон на  $\pi$ -орбіталях до завершення трансформації частинки  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^{2-})]^{-*}$  у інтермедіат  $[\text{Ni}^+(\text{Ak}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

#### 1.4 Висновки та постановка задачі дослідження

З аналізу літературних даних випливає, що манган (IV) оксид широко застосовується в прикладних задачах як матеріал електроду в енергоємних системах і як ефективний каталізатор. Серед його переваг в першу чергу слід

відзначити дешевизну сировини, стійкість до корозії, екологічність матеріалу. Особливо наголошується, що в реальних системах оксидна плівка містить у своєму складі не лише  $\text{MnO}_2$ , а й  $\text{MnO}(\text{OH})$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  і її властивості залежать від співвідношення форм  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . З цієї точки зору значення має спосіб отримання композиту  $\text{MnO}_x$ . Серед методів його синтезу слід виділити анодне осадження з розчину солей  $\text{Mn}^{2+}$ . Безсумнівною перевагою даного методу є можливість виділення тонких компактних плівок з регульованим складом на будь-якій струмопровідній поверхні. Проте, щоб регулювати склад продукту, потрібно знати механізм його формування. Досліджень, присвячених механізму формування манган (IV) оксиду, обмежена кількість, а наявні експериментальні дані суперечливі. В кінцевому підсумку прийти до однозначного висновку про реальний маршрут реакції  $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  важко. Можливо виділити точки зору щодо механізму реакції, до яких схиляються науковці:

- процес йде через одноелектронне окиснення на аноді  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів з подальшим диспропорціонуванням  $\text{Mn}^{3+}$ -йонів і гідролізом  $\text{Mn}^{4+}$ ;
- процес йде через одноелектронне окиснення на аноді  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів, подальшим гідролізом  $\text{Mn}^{3+}$ -йонів до  $\text{MnO}(\text{OH})$  і доокисненням останніх до продукту  $\text{MnO}_2$ ;
- $\text{Mn}^{2+}$ -йони дифундують до поверхні електроду, одночасно здійснюється окиснення  $\text{Mn}^{2+}_{\text{surface}}$  до  $\text{Mn}^{3+}_{\text{ads}}$  та  $\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{OH}_{\text{ads}}$ ,  $\text{Mn}^{3+}_{\text{ads}}$ -йони диспропорціонують на  $\text{Mn}^{2+}_{\text{ads}}$  і  $\text{Mn}^{4+}_{\text{ads}}$ . При цьому  $\text{Mn}^{2+}_{\text{ads}}$  одночасно реагують з  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , а  $\text{Mn}^{4+}_{\text{ads}}$  гідролізують та формують  $\text{MnO}_2$ .

В усіх цих схемах автори ігнорують те, що потенціали початку анодного виділення оксидів мангану ( $1,2 \div 1,4\text{В}$ ), які фіксуються на практиці, негативніші від стандартного потенціалу реакції  $\text{Mn}^{2+} = \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$   $1,51\text{ В}$  [84]. З нашої точки зору значний зсув потенціалу початку процесу виділення  $\text{MnO}_2$  в негативну сторону вказує на те, що в реальних умовах є фактори, які здатні сильно впливати на механізм електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів. Крім того

ми не виявили досліджень, де комплексно описується вплив аніону на процес електроосадження плівок  $\text{MnO}_2$ . Зазвичай дослідження проводили в сульфатному електроліті, проте в запису схеми реакції це не відбивається. Автори розглядають у якості реагента тільки однорідні аквакомплекси мангану. Також, особливе значення має питання ролі органічних лігандів, вивчення дії яких на реакцію електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$  відкриває нові технологічні перспективи процесу осадження плівок манган (IV) оксиду.

Грунтуючись на вищевикладених висновках ми вважаємо за доцільне проведення комплексного дослідження кінетики і механізму формування електролітичної плівки  $\text{MnO}_x$  в присутності аніонів різної природи. Використання метода квантово-хімічного моделювання у вивченні вірогідних маршрутів окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів дає можливість розрахунку окисно-відновних потенціалів, при яких можливе стадійне перенесення електронів. Цей метод розкриває природу інтермедіатів, що живуть дуже короткий час, та описує їх структуру. Порівняння отриманих розрахункових даних з результатами кінетичних вимірів дозволяє обґрунтувати найбільш вірогідні схеми електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів у водних розчинах у присутності лігандів різної природи.



## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ

#### 2.1 Квантово-хімічне моделювання

Квантово-хімічне моделювання проводили за допомогою неемпіричних методів програми WinGAMESS [85 - 90]. Кластерні системи розраховували за допомогою необмеженого за спіном методу Хартрі-Фока. Центральний атом металу описували базисом ECP, атоми лігандів - базисом 6-311G. Використовували гібридний B3LYP-метод теорії функціональної густини, який включав п'ять функціоналів: обмінні функціонали Becke, Slater і Хартрі-Фока, а також LYP і VWN5 кореляційні функціонали. В процесі моделювання оптимізували досліджувані йони в оточенні першої сольватної оболонки і розраховували енергії оптимізованих комплексів. Потім енергії уточнювалися з урахуванням сольватації за допомогою моделі поляризаційного континууму.

Було показано, що використання DFT-теорії, зокрема гібридного потенціалу B3LYP, значно покращує збіжність результатів [76]. Використання ж важкого повноелектронного базису 6-31G для центрального атома в порівнянні з базисом на основі ECP значно погіршує кореляційну збіжність результатів. При порівнянні останніх між собою, більш точні результати досягаються при використанні для центрального атома базису CRENBL ECP. Ці дані були використані нами при складанні алгоритму розрахунків.

Так як порівнювати електронні енергії різних структур має сенс тільки при однаковому вмісті в них кожного типу атомів, при розрахунку енергії комплексів з різною геометрією першої гідратної оболонки нами розглядалися кластерні системи складу  $[Mn^{z+}(H_2O)_n] \cdot xH_2O$  за умови, що  $(n + x) = \text{const}$ . У даній структурі  $n$  молекул води безпосередньо пов'язані з

центральним атомом аквакомплексу, а решта  $x$  молекул води знаходяться на деякій відстані, що виключає їх хімічну взаємодію з йонами металу. Найбільш енергетично вигідною вважалася структура кластера з найменшою сумою енергій аквакомплексу металу  $[Mn^{z+}(H_2O)_n]$  і енергій  $x$  молекул води, переміщених в зовнішню сферу.

## 2.2. Речовини і реактиви

В роботі були використані реактиви марки «ч.д.а.» або «о.с.ч.». Розчини готували з двічі перегнаної води. У роботі використовували такі робочі розчини: 1М  $NaClO_4$ , 0,5 М  $Na_2SO_4$ , 1М  $NaAc$ , 1М  $NaAk$ , що містять солі  $Mn(ClO_4)_2$ ,  $MnSO_4$ ,  $Mn(Ac)_2$ ,  $Mn(Ak)_2$  (область концентрацій  $0,01 \div 0,10M$ ) та при фіксованих значеннях рН від 1,0 до 5,0.

У зв'язку з відсутністю готової форми для приготування фонового електроліта 1М  $NaAk$  використовували акрилову кислоту та натрій гідроксид кваліфікації «о.с.ч.».

Базові сульфатні і ацетатні електроліти готувались шляхом додавання до відповідного фонового розчину певної кількості солей мангану.

Солі  $Mn(ClO_4)_2$  готували шляхом розчинення наважки електролітичного мангану (марка Мр0 [91]) в перхлоратній кислоті. Кислотність кінцевого розчину контролювали рН-метром рН-150МИ. У перхлоратних і сульфатних електролітах рН доводили до заданого значення додаванням по краплях розчину відповідної кислоти (1 М). Оцтовокислий електроліт з рН 5.0 отримували шляхом додавання до 100 мл розчину карбонату натрію (1М) 2мл. крижаної оцтової кислоти. Оцтовокислі електроліти з рН 5.2; 4.7; 4.45; 4.0 були отримані шляхом зливання розчинів карбонату натрію та оцтової кислоти за методикою описаною в [92]. Солі  $Mn(Ak)_2$  готували шляхом розчинення наважки електролітичного мангану (марка Мр0) в акриловій кислоті. Кислотність кінцевого розчину контролювали рН-метром.

### 2.3. Кінетичні вимірювання

Кінетику електрохімічних процесів вивчали методами потенциодинамічної і циклічної вольтамперометрії, хроноамперометрії.

Електрохімічні вимірювання проводили в скляній термостатованій три-електродній комірці. Для прискорення процесів гідролізу катіонів  $Mn^{3+}$  та  $Mn^{4+}$  і дегідратації продуктів гідролізу до кристалічної форми  $MnO_2$  та  $Mn_2O_3$  температуру підтримували на рівні  $40^\circ C$ . У тих випадках, коли температура була вищою, вона додатково вказується.

У якості поляризуючої системи використовували потенціостат ПИ-50-1 (Білорусь) з програматором ПР-8. Результати вимірювання потенціалу і струму передавалися на комп'ютер для обробки даних за допомогою швидкісного USB інтерфейсу.

У якості робочих електродів використовували різні матеріали. Потенціали наведені відносно стандартного водневого електроду.

*Платиновий електрод* перед вимірами обробляли сумішшю концентрованої сульфатної кислоти з перекисом водню (2:1) протягом 2 хвилин, потім ретельно промивали бідистильованою водою.

*Сталевий електрод* (сталева пластинка) перед вимірами полірували, знежирювали, після цього промивали бідистильованою водою. Площа електрода ( $1\text{ см}^2$ ) обмежувалася тефлоновою стрічкою. Такі електроди застосовувались лише в ацетатних та акрилатних електролітах при температурах від  $20^\circ C$  до  $80^\circ C$ .

*Титановий електрод.* Пластину  $Ti$  обробляли розчином щавлевої кислоти (10%) при  $90^\circ C$  протягом 1 години і промивали бідистильованою водою. Площа  $Ti$ -електрода ( $1\text{ см}^2$ ) була обмежена тефлоновою стрічкою.

*Електрод на основі  $PbO_2$ .* Електрод готували за допомогою анодного електроосадження  $PbO_2$  при постійному потенціалі 1,95 В при  $25^\circ C$  з  $Pb$  (II) нітрату на поверхню платини ( $0,14\text{ см}^2$ ) згідно [93].

*Електрод на основі  $MnO_2$ .*  $MnO_2$  наносили на графітовий електрод ( $0,8 \text{ см}^2$ ) методом, описаним в [52]. Електроосадження вели при потенціалі 1,5 В при  $40^\circ\text{C}$  протягом 1 години з сульфатного електроліту. Модифікований електрод промивали та висушували при  $25^\circ\text{C}$  протягом 24 годин.

## 2.4. Фізичні методи дослідження

### *Метод скануючої електронної мікроскопії (SEM)*

Морфологію поверхні покриттів з манган (IV) оксиду досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И, що працює з вторинними електронами. Для досліджень зразки  $MnO_x$  осаджали на підкладку з нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т протягом 1 години при різних температурах.

### *Рентгенофазовий аналіз*

Рентгенофазні дослідження покриттів зразків  $MnO_2$  виконані за стандартною методикою на дифрактометрі ДРОН-4 з комп'ютерним інтерфейсом в монохроматизованому мідному випромінюванні ( $CuK\alpha$ -випромінювання). Для рентгенофазних досліджень і визначення елементного складу аналізовані зразки  $MnO_2$  осаджали на підкладку з нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т. На дифрактограммі були присутні максимуми підкладки, які було ідентифіковано методом попереднього дослідження чистої підкладки.

### *Термогравіметричні дослідження*

Термогравіметричні дослідження проводили на дериватографі Q-1500D при швидкості нагріву печі  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Для проведення дослідження на електрод з великою площею поверхні протягом 1 години осаджали шар зразка  $MnO_x$ . Після промивання та висихання протягом кількох годин,

отриманий осад був обережно знятий з підкладки. Осад зберігався в ексикаторі у присутності осушувача  $\text{CaCl}_2$  до моменту початку аналізу.

## **2.5 Вимірювання електрокаталітичного окиснення глюкози**

Процес електроокиснення глюкози проводили у потенціостатичному режимі ( $E=1,4\text{V}$ ) при  $60^\circ\text{C}$  з інтенсивним перемішуванням. Торець графітового стрижня з нанесеною плівкою  $\text{MnO}_x$  ( $0,8\text{ см}^2$ ), був використаний як анод. Допоміжний електрод – платиновий. Використовувався робочий електроліт об'ємом  $0,1\text{ л}$  складом  $20\text{ мМ}$  глюкози,  $1\text{ М}$   $\text{NaOH}$ .

Концентрація глюкози перевірялася кожні  $2$  хвилини за допомогою біосенсора марки One touch Select при температурі аліквоти  $25^\circ\text{C}$ , відносна похибка  $0,5\%$ .

## **2.6 Статистична обробка результатів**

В роботі використовувалися прилади з нормованими метрологічними характеристиками.

Кількість вимірювань і оцінка достовірності отриманих експериментальних даних визначалася на підставі методів математичної статистики [94].

Статистична обробка результатів кількісного аналізу проводилася відповідно до [95].

### РОЗДІЛ 3

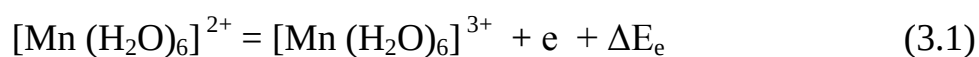
## КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВІРОГІДНИХ МАРШРУТІВ ОКИСНЕННЯ КАТІОНІВ $\text{Mn}^{2+}$

У водних розчинах  $\text{Mn}^{2+}$ -йони існують у вигляді досить стійких аквакомплексів. Будова їх внутрішньої координаційної сфери залежить від складу електроліту. Очевидно, що механізм окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йона буде прямо залежати від природи лігандів, що входять до складу комплексу. Тому доцільним було провести квантово-хімічне моделювання вірогідних маршрутів окиснення катіонів  $\text{Mn}^{2+}$  у присутності лігандів різної природи.

### 3.1 Електроокиснення $\text{Mn}^{2+}$ -йонів у складі комплексів $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$

В якості базової системи ми розглянули електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йона у складі однорідного аквакомплексу до стану  $\text{Mn}^{3+}$ . Для цього ми розраховували енергетичні характеристики кластерів складу  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+} (\text{H}_2\text{O})_{6-n}$  при  $z=+2$ ,  $+3$ .

На рис. 3.1 представлені результати квантово-хімічних розрахунків енергетики кластерів  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+} (\text{H}_2\text{O})_n$  та  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3+} (\text{H}_2\text{O})_n$ . Спостережуване значне збільшення енергії пентааквакомплексів в порівнянні з гексааквакомплексами для обох ступенів окиснення йонів мангану ( $\Delta E_e$  при переході від  $n=6$  до  $n=5$  для  $z=+2$  дорівнює 74,30 кДж/моль і для  $z=+3$  дорівнює 33,08 кДж/моль) дозволяє конкретизувати, що для мангану в ступені окиснення  $+2$  та  $+3$  характерно перебувати в розчині у вигляді гексааквакомплексів. Тому енергії саме цих частинок були використані для розрахунку енергії переходу електрона в досліджуваній системі:



Далі за формулою (3.2), наведеною в [76], визначили величину стандартного потенціалу реакції (3.1)

$$\varphi^0 = -4,082 + 0,009 \Delta E_e \quad (3.2)$$

Константи, представлені в рівнянні (3.2) були взяті для прямої з коефіцієнтом кореляції 0,99.

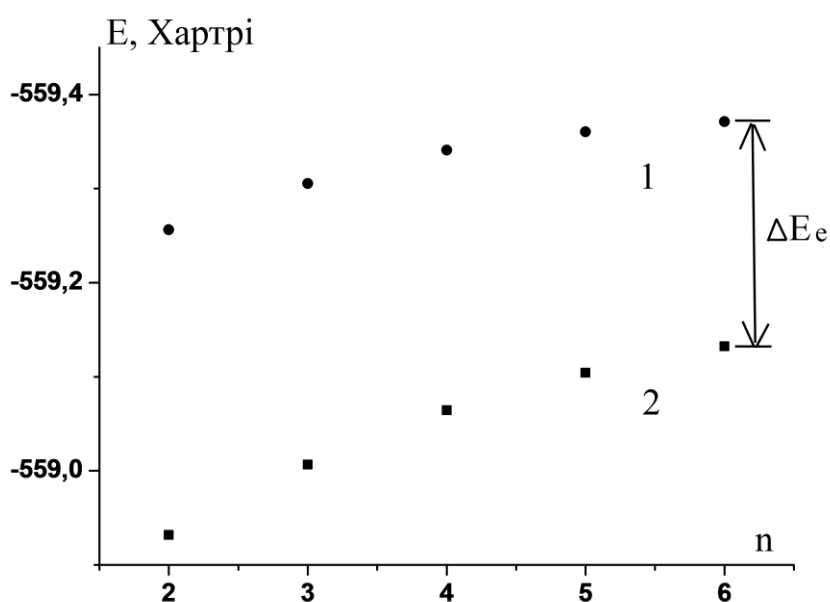
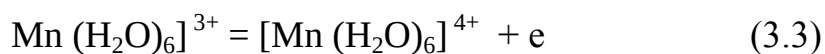


Рис. 3.1. Залежність енергії кластерів  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+} (\text{H}_2\text{O})_{6-n}$  від кількості молекул води у внутрішній сфері (n): 1 – z = +2; 2 – z = +3

Найдена енергія електронного переходу для реакції (3.1) складає 626,889 кДж/моль, що відповідає потенціалу анода 1,56 В (н.в.е.). Ці дані добре корелюють з табличним значенням, яке становить 1,51 В [84].

Спроба визначити характеристики слідуючого етапу електроокиснення аквакомплексів мангану не дала позитивного результату.



Комплекс  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  ідентифікувався як неіснуючий. Це вказує на те, що реакція (3.3) термодинамічно неможлива.

У таблицях 3.1 – 3.4 зведені дані про розподіл електронної густини між структурними елементами аквакомплексів мангану, а також між'ядерні відстані «центральный атом»-«донорний атом» ліганда ( $\text{Mn}-\text{OH}_2$ ).

Таблиця 3.1

Між'ядерні відстані (Å) між  $\text{Mn}^{2+}$  та донорними атомами лігандів в кластері  
 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$

| № атома | ліганд           | n=6    | n=5    | n=4     | n=3     | n=2     |
|---------|------------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| O1      | H <sub>2</sub> O | 2,1597 | 2,1297 | 2,07385 | 1,99479 | 1,95186 |
| O2      | H <sub>2</sub> O | 2,1552 | 2,1065 | 2,0550  | 2,00418 | 1,95263 |
| O3      | H <sub>2</sub> O | 2,1629 | 2,1288 | 2,0655  | 2,01277 |         |
| O4      | H <sub>2</sub> O | 2,1489 | 2,1090 | 2,0631  |         |         |
| O5      | H <sub>2</sub> O | 2,1571 | 2,0944 |         |         |         |
| O6      | H <sub>2</sub> O | 2,1603 |        |         |         |         |

Таблиця 3.2

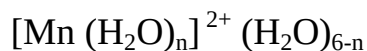
Між'ядерні відстані (Å) між  $\text{Mn}^{3+}$  та донорними атомами лігандів в кластері  
 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$

| № атома | ліганд           | n=6    | n=5    | n=4    | n=3     | n=2    |
|---------|------------------|--------|--------|--------|---------|--------|
| O1      | H <sub>2</sub> O | 1,9380 | 1,9190 | 1,8863 | 2,0094  | 1,9446 |
| O2      | H <sub>2</sub> O | 2,0971 | 1,9132 | 1,8846 | 2,00418 | 1,9438 |
| O3      | H <sub>2</sub> O | 1,9373 | 1,9150 | 1,8861 | 2,01277 |        |
| O4      | H <sub>2</sub> O | 1,9430 | 1,9116 | 1,8856 |         |        |
| O5      | H <sub>2</sub> O | 2,0974 | 2,0216 |        |         |        |
| O6      | H <sub>2</sub> O | 1,9329 |        |        |         |        |



Таблиця 3.3

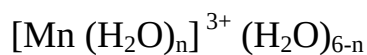
Розподіл зарядів на атомах мангану та лігандах в кластерах



| № атома | Елемент структури      | n=6    | n=5    | n=4    | n=3    | n=2     |
|---------|------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|
|         | Mn <sup>2+</sup>       | +1,727 | +1,608 | +1,609 | +1,610 | +1,661  |
| O1      | H <sub>2</sub> O       | +0,046 | +0,073 | +0,098 | +0,142 | +0,1696 |
| O2      | H <sub>2</sub> O       | +0,044 | +0,077 | +0,104 | +0,125 | +0,1696 |
| O3      | H <sub>2</sub> O       | +0,045 | +0,078 | +0,096 | +0,123 | -       |
| O4      | H <sub>2</sub> O       | +0,047 | +0,081 | +0,093 |        | -       |
| O5      | H <sub>2</sub> O       | +0,046 | +0,083 |        |        |         |
| O6      | H <sub>2</sub> O       | +0,045 |        |        |        |         |
|         | Σ q (H <sub>2</sub> O) | +0,273 | +0,392 | +0,391 | +0,415 | +0,339  |

Таблиця 3.4

Розподіл зарядів на атомах мангану та лігандах в кластерах



| № атома | Елемент структури      | n=6    | n=5    | n=4    | n=3    | n=2    |
|---------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|         | Mn <sup>3+</sup>       | +2,193 | +2,066 | +2,030 | +1,595 | +1,668 |
| O1      | H <sub>2</sub> O       | +0,160 | +0,194 | +0,245 | +0,143 | +0,166 |
| O2      | H <sub>2</sub> O       | +0,090 | +0,203 | +0,243 | +0,134 | +0,167 |
| O3      | H <sub>2</sub> O       | +0,160 | +0,195 | +0,241 | +0,128 |        |
| O4      | H <sub>2</sub> O       | +0,154 | +0,202 | +0,242 |        |        |
| O5      | H <sub>2</sub> O       | +0,090 | +0,141 |        |        |        |
| O6      | H <sub>2</sub> O       | +0,154 |        |        |        |        |
|         | Σ q (H <sub>2</sub> O) | +0,808 | +0,935 | +0,971 | +0,405 | +0,333 |

Як видно з таблиць 3.1, 3.3 та рис. 3.2 частинка  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  може бути охарактеризована як комплекс симетричної октаедричної форми з  $dsp^3d$  гібридизацією орбіталей центрального атома.

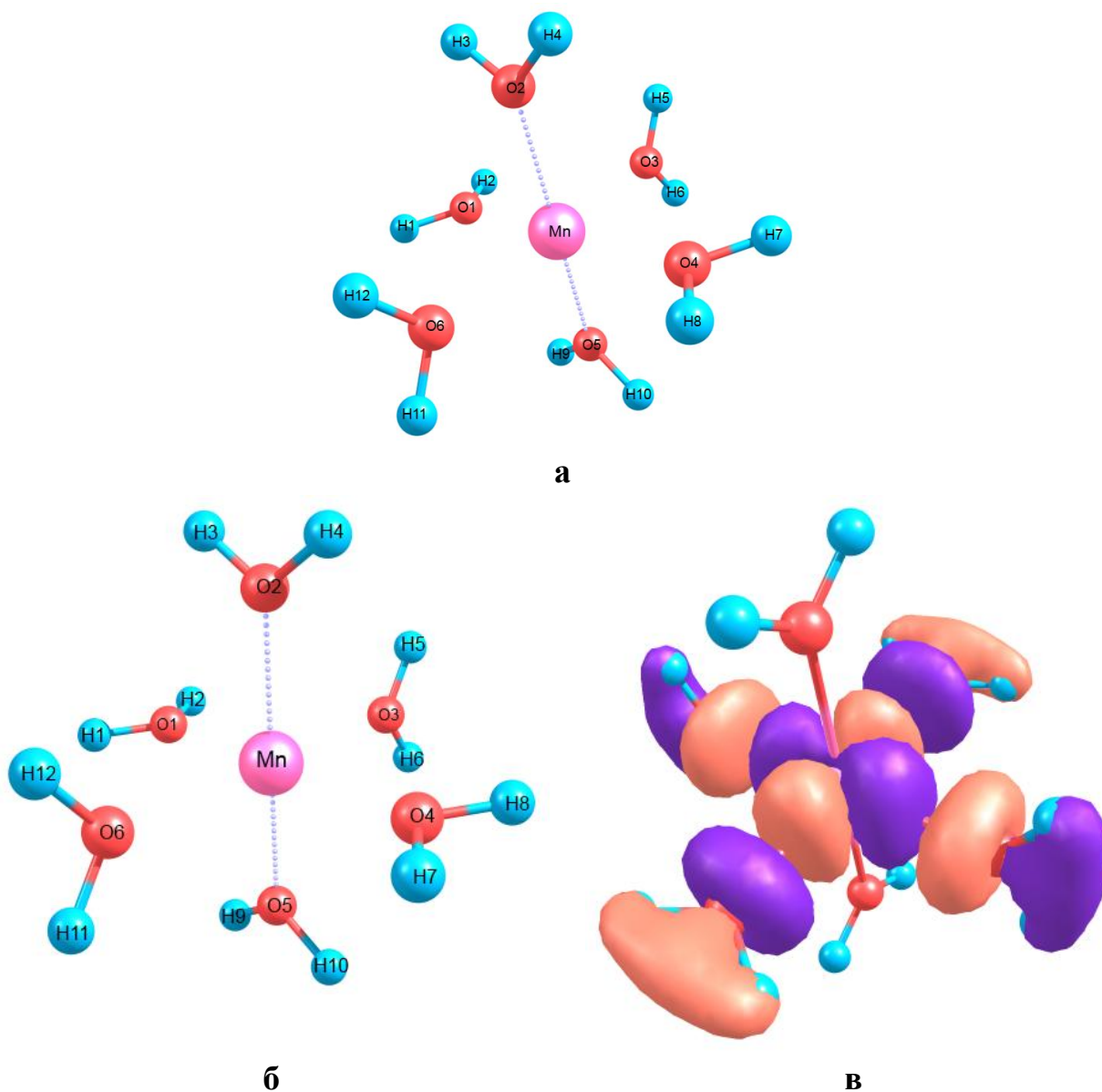


Рисунок 3.2. Просторова будова частинок  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (а),  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (б), незайняті орбіталі  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (в)

При утворенні комплексу  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  спостерігається викликана ефектом Яна-Теллера велика тетрагональна деформація у вигляді витягнутого уздовж обраної осі октаедра. Формула гібридизації при переході

від  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  до  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  змінюється з  $dsp^3d$  на  $dsp^2$ . На рис. 3.2 (в) зображені найнижчі за енергією орбіталі комплексу  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , які не беруть участі у гібридизації валентних орбіталей центрального атома і підтверджують зменшення гібридизації  $\text{Mn}^{3+}$  на  $pd$ -компоненту. За даними таблиці 3.2 спостерігаємо тетрагональне викривлення октаедричної форми комплексу: два осьові зв'язки  $\text{Mn-O}$  ( $2,1\text{\AA}$ ) подовжуються, а чотири екваторіальні зв'язки  $\text{Mn-O}$  ( $1,93\text{\AA}$ ) коротшають. Вплив поля осьових лігандів послаблюється, що підтверджується і меншим зарядом на відповідних молекулах води ( $+0,09$ ) в порівнянні з лігандами, розташованими по екваторіальних напрямках ( $+0,16$ ) (табл. 3.4). Центральний атом відчуває найбільший вплив молекул води, розташованих по екваторіальних зв'язках. Узагальнений розгляд даних таблиць 3.3 та 3.4 показує, що окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^{3+}$  в складі гексааквакомплекса призводить до різкого зростання позитивного заряду на молекулах води внутрішньої координаційної сфери: з  $+0,273$  до  $+0,808$ . Ці зміни вказують на дуже велику схильність до гідролізу частинок  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , що в принципі слід було очікувати, виходячи з відомостей про властивості солей тривалентного мангану [68-73]. Це впливає на механізм формування  $\text{MnO}_2$  і загальний склад кінцевого продукту – суміші  $\text{MnO}_2$  і  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Як відмічалось вище, квантово-хімічні розрахунки одноелектронного окиснення однорідного октаедричного комплексу  $\text{Mn}$  (III) вказують на неможливість існування частинки  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ . Однак, враховуючи схильність до гідролізу аквакомплексу  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , ми розглянули варіанти окиснення гідролізованих форм аквакомплексів  $\text{Mn}$  (III). У таблиці 3.5 зібрані значення окисно-відновних потенціалів для реакцій окиснення гідролізованих форм  $\text{Mn}^{3+}$ . Як виявилось, у гідролізованому вигляді електроокиснення йонів  $\text{Mn}^{3+}$  до стану  $\text{Mn}^{4+}$  стає термодинамічно можливим. Звертає на себе увагу також той факт, що зі збільшенням ступеня гідролізу полегшується електронний перехід з утворенням частинки, що формально містить  $\text{Mn}^{4+}$ . На це вказує зміна окисно-відновних потенціалів для реакцій

№1-№3 (табл. 3.5). Також, як показують розрахунки для реакцій №3 і №4 (табл.3.5), при наявності трьох гідроксильних груп найбільш енергетично вигідними для Mn (IV) є п'ятикоординаційний комплекс. Розраховані окисно-відновні потенціали реакцій №3 і №4 (табл. 3.5) знаходяться в області, де окиснення легко реалізується на практиці (1,0В÷1,5В).

Таблиця 3.5

Значення стандартних окисно-відновних потенціалів одноелектронного окиснення гідролізованих форм аквакомплексів манган (III)

| № | реакція                                                                                                                                                                        | $\Delta E_e$ , кДж/моль | $\phi^0$ , В(н.в.э.) |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------|
| 1 | $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} =$<br>$[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + e$                                                               | 775,791                 | 2,90                 |
| 2 | $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ =$<br>$[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + e$                                                              | 692,902                 | 2,15                 |
| 3 | $[\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0 =$<br>$[\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+(\text{H}_2\text{O}) + e$                                             | 577,246                 | 1,11                 |
| 4 | $[\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^0(\text{H}_2\text{O}) =$<br>$[\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+(\text{H}_2\text{O}) + e$                         | 602,132                 | 1,33                 |
| 5 | $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0(\text{H}_2\text{O})_2 =$<br>$[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+(\text{H}_2\text{O})_2 + e$<br>тетраедрична форма | 512,457                 | 0,53                 |
| 6 | $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0(\text{H}_2\text{O})_2 =$<br>$[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_k^+(\text{H}_2\text{O})_2 + e$<br>квадратна форма  | 641,635                 | 1,69                 |

При більш глибокому гідролізі з частковою дегідратацією відбувається подальша геометрична перебудова комплексів з утворенням кластерів  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0(\text{H}_2\text{O})_2$ , які також можуть окиснюватися. Розрахунки показали, що геометрія комплексів  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$  значно впливає на величину їхнього окисно-відновного потенціалу: у вигляді тетраедру

(рис. 3.3 а) - окиснення відбувається дуже легко при 0.53 В (табл. 3.5, реакція №5), а з пласкою структурою (рис.3.3 б) – окиснення можливе лише після 1,69 В (табл. 3.5, реакція №6).

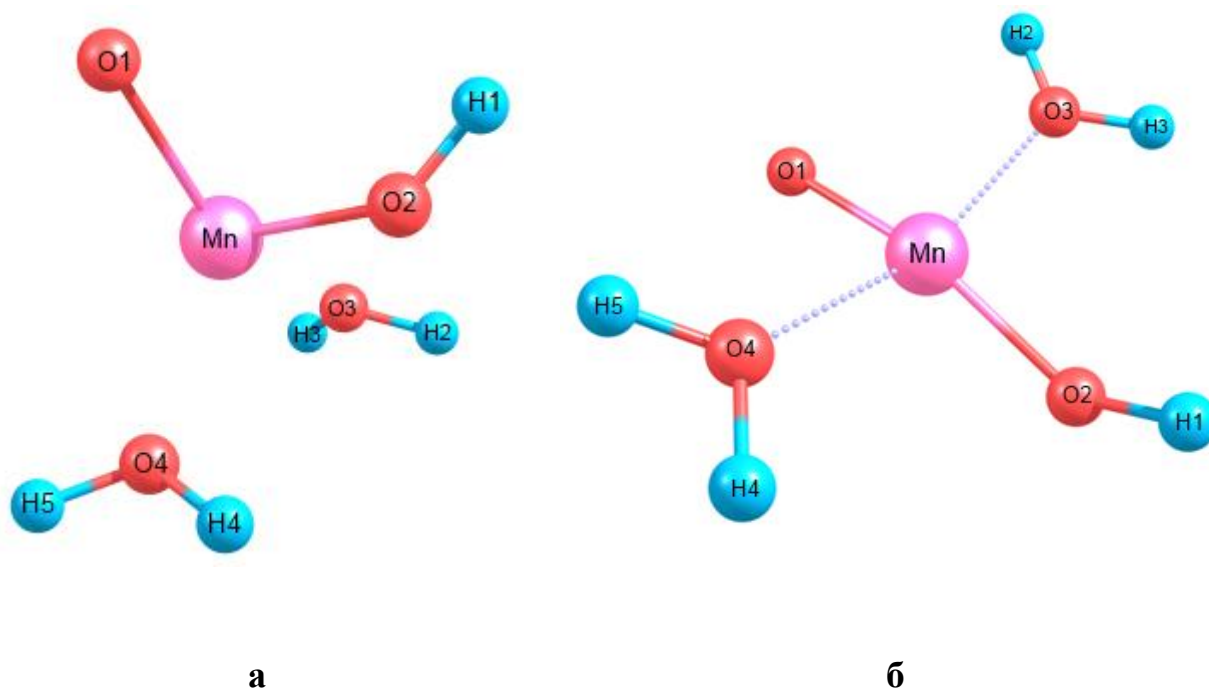
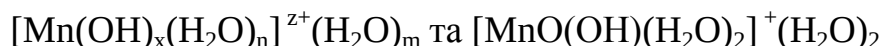


Рис. 3.3 Просторова будова частинок  
 $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_{\text{T}}$  (а) та  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_{\text{K}}$  (б)

Результати розрахунків розподілу зарядів в гідролізованих формах Mn (III) зібрані в табл. 3.6. Можна відзначити наступні тенденції. Зі збільшенням ступеня гідролізу позитивний заряд центрального атому зменшується, також зменшується сумарний позитивний заряд на молекулах води у внутрішній координаційній сфері. Це пов'язано з частковим його перерозподілом на частинках  $\text{OH}^-$ , що присутні в аквакомплексі.

Таблиця 3.6

Розподіл зарядів на атомах мангану та лігандах в кластерах



| кластер                                                                                       | q(Mn)  | q( $\Sigma\text{OH}$ ) | q(O)   | q( $\Sigma\text{H}_2\text{O}$ ) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------------------------|--------|---------------------------------|
| $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$                                           | +1,937 | -0,362                 | -      | +0,425                          |
| $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$                                            | +1,751 | -0,996                 | -      | +0,244                          |
| $[\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^0(\text{H}_2\text{O})$                        | +1,500 | -1,607                 | -      | +0,127                          |
| $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0(\text{H}_2\text{O})_2$                       | +1,342 | -0,561                 | -0,829 | +0,048                          |
| $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$                                           | +2,121 | +0,076                 | -      | +0,801                          |
| $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$                                         | +1,819 | -0,341                 | -      | +0,522                          |
| $[\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+(\text{H}_2\text{O})$                        | +1,589 | -0,832                 | -      | +0,244                          |
| $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+(\text{H}_2\text{O})_2$<br>квадратна форма    | +1,562 | -0,379                 | -0,516 | +0,333                          |
| $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+(\text{H}_2\text{O})_2$<br>тетраедрична форма | +1,617 | -0,414                 | -0,469 | +0,266                          |

### 3.2 Електроокиснення $\text{Mn}^{2+}$ -йонів у складі комплексів виду



Результати розрахунків енергетичних характеристик аквакомплексів  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{z+}$  зібрані в табл. 3.7. Нами розглядалися тільки октаедричні комплекси, тому що в процесі окиснення заряд центрального атома збільшується і зменшення координаційного числа навряд чи можливе.

Отримані дані були використані для розрахунку значень енергії електронних переходів в аквакомплексах мангану, а потім за формулою (3.2) для розрахунку окисно-відновних потенціалів для реакцій електроокиснення аквакомплексів йонів мангану, що містять у внутрішній координаційній сфері  $\text{SO}_4^{2-}$  - йони. Результати наведені в табл. 3.8.

Таблиця 3.7

Енергетичні характеристики  
сульфоаквакомплексів  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^0$

| № | комплекс                                              | Е, Хартрі   |
|---|-------------------------------------------------------|-------------|
| 1 | $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^0$    | -1185,05355 |
| 2 | $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$    | -1184,82285 |
| 3 | $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ | -1184,55531 |

Як видно з табл. 3.8, має місце зменшення на 0,19 В стандартного потенціалу одноелектронного окиснення комплексу  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^0$  в порівнянні з однорідним аквакомплексом  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , а також стає можливим його подальше окиснення, однак стану  $\text{Mn}^{4+}$  в комплексі  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  центральний атом не набуває. Тут електрон вилучається з сульфат-аніону (табл.3.9).

Таблиця 3.8

Значення окисно-відновних потенціалів електронних переходів в  
сульфоаквакомплексах мангану.

| № | реакція                                                                                                      | $\Delta E_e$ , кДж/моль | $\phi^0$ , В(н.в.э.) |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------|
| 1 | $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^0 = [\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + e$    | 606,007                 | 1,37                 |
| 2 | $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+ = [\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + e$ | 702,408                 | 2,24                 |

У таблиці 3.9 зведені дані про розподіл електронної густини між структурними елементами сульфоаквакомплексів мангану, а також між'ядерні відстані «центральный атом»-«донорний атом» ліганда.

Таблиця 3.9

Розподіл зарядів на атомах мангану та лігандах в комплексах виду  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$  та між'ядерні відстані (Å) між  $\text{Mn}^{z+}$  та донорними атомами лігандів

| № атома | Елемент структури           | $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^0$ |                        | $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ |                        | $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ |                        |
|---------|-----------------------------|----------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------|
|         |                             | заряд                                              | між'ядерна відстані, Å | заряд                                              | між'ядерна відстань, Å | заряд                                                 | між'ядерна відстань, Å |
|         | $\text{Mn}^{2+}$            | +1,636                                             |                        | +2,015                                             |                        | +2,106                                                |                        |
| O1      | $\text{H}_2\text{O}$        | -0,005                                             | 2,14                   | +0,077                                             | 1,97                   | +0,121                                                | 1,99                   |
| O2      | $\text{H}_2\text{O}$        | +0,048                                             | 2,20                   | +0,074                                             | 2,15                   | +0,09                                                 | 2,10                   |
| O3      | $\text{H}_2\text{O}$        | +0,041                                             | 2,16                   | +0,103                                             | 2,02                   | +0,161                                                | 1,92                   |
| O4      | $\text{H}_2\text{O}$        | +0,044                                             | 2,17                   | +0,123                                             | 1,96                   | +0,135                                                | 1,99                   |
| O5      | $\text{H}_2\text{O}$        | +0,048                                             | 2,19                   | +0,086                                             | 2,13                   | +0,088                                                | 2,11                   |
|         | $\Sigma \text{H}_2\text{O}$ | +0,164                                             |                        | +0,454                                             |                        | +0,597                                                |                        |
| O6      | $\text{SO}_4^{2-}$          | -1,800                                             | 2,12                   | -1,479                                             | 1,842                  | -0,701                                                | 1,891                  |

Введення у внутрішню координаційну сферу октаедричного аквакомплексу ліганда  $\text{SO}_4^{2-}$  призводить до деформації симетричної октаедричної форми комплексу  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^0$  (табл.3.9, рис. 3.4). Звертає на себе увагу негативний заряд молекули води (-0,005), сусідньою з часткою  $\text{SO}_4^{2-}$ . Це пов'язано з перерозподілом негативного заряду атома кисню №7, що знаходиться на досить близькій відстані (2,57Å).

Вилучення електрона з комплексу  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^0$  призводить до окиснення центрального атома до стану  $\text{Mn}^{+3}$ , так як заряд  $\text{Mn}^{2+}$ -йона змінюється з +1,636 до 2,015. Ступінь окиснення центрального атому +3 також підтверджує прояв ефекту Яна – Теллера. Тут спостерігається  $dsp^2$  гібридизація орбіталей  $\text{Mn}^{3+}$ . Йон  $\text{SO}_4^{2-}$  і три молекули води розташовуються



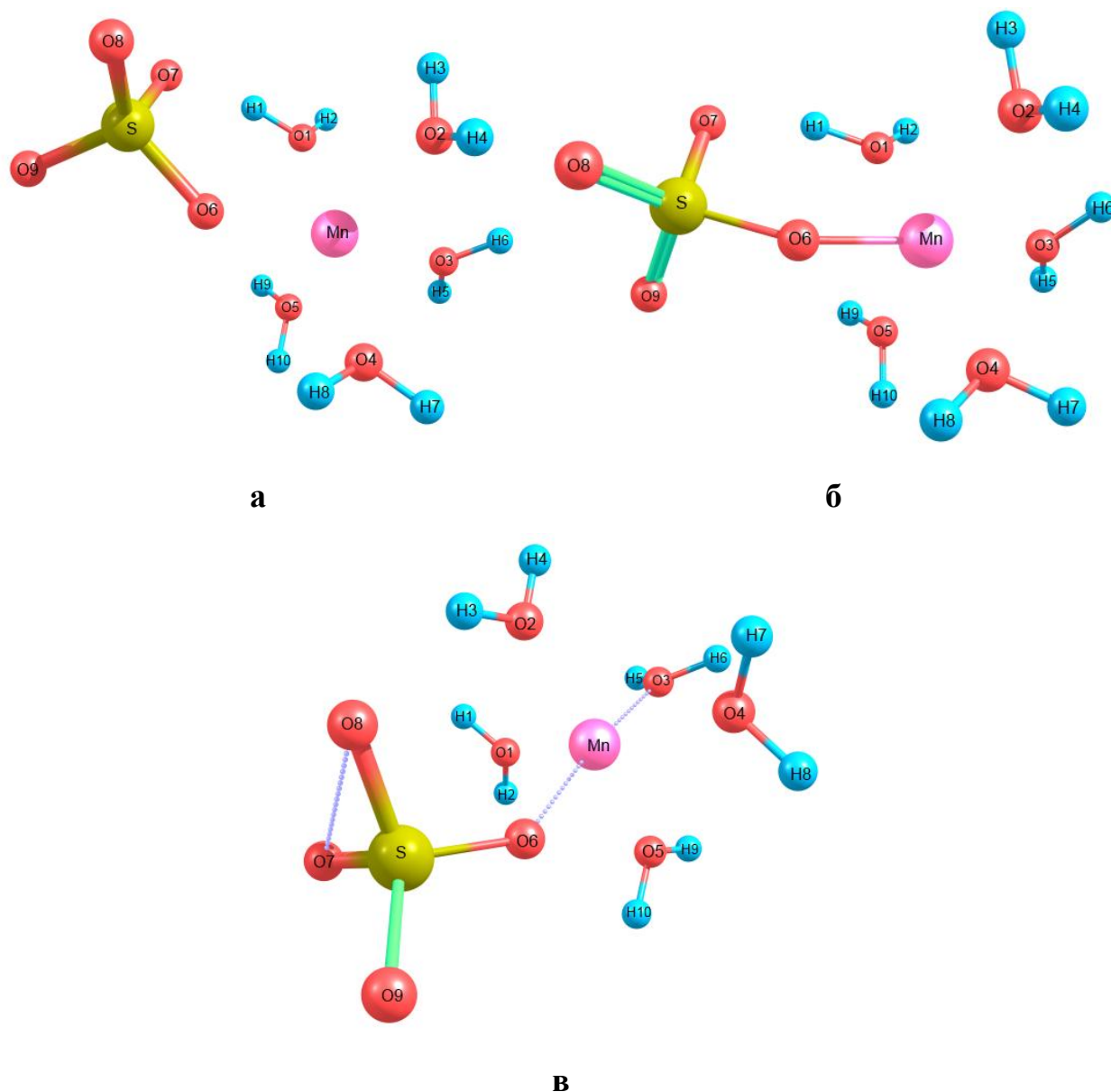


Рис. 3.4. Просторова будова частинок

$[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^0$  (а),  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  (б) та  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (в)

по екваторіальних зв'язках. Вплив сульфат-йона призводить до деформації квадрата. Зміна заряду центрального атома в розглянутому комплексі супроводжується менш значною зміною позитивного заряду, локалізованого на внутрішньосферних молекулах води порівняно до однорідного аквакомплексу:  $\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$  збільшився з + 0,164 до +0,454. Звідси випливає, що утворений в процесі окиснення комплекс  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  в слабкокислих розчинах буде в меншій мірі піддаватися гідролізу в порівнянні з однорідним аквакомплексом, де  $\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$  збільшується до +0,808 (табл.3.4).

Вилучення другого електрона з комплексу  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  призводить лише до незначного збільшення заряду центрального атома. Ефект Яна - Теллера залишився і вказує на те, що центральний атом в ступені окиснення +3 має  $dsp^2$  гібридизацію валентних орбіталей. Велика частина позитивного заряду локалізована по чотирьом лігандам, розташованим по екваторіальних зв'язках. Сусідня з лігандом  $\text{SO}_4^{2-}$  молекула води не має впливу атома оксигену сульфат-йона і набуває заряд +0,121. Сумарний заряд на молекулах води становить +0,597 і свідчить про збільшення схильності до гідролізу частки  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  порівняно з  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ .

Як ми зазначали вище, присутність сульфо-групи у внутрішній координаційній сфері аквакомплексу  $\text{Mn}^{3+}$  призводить до зниження рівня гідролізу сполуки, але не скасовує його. Тому були розглянуті можливі реакції окиснення гідролізованих форм сульфоаквакомплексів  $\text{Mn}^{3+}$ . Результати розрахунків зібрані в таблиці 3.10.

Таблиця 3.10

Значення окисно-відновних потенціалів одноелектронного окиснення гідролізованих форм сульфоаквакомплексів манган (III).

| № | реакція                                                                                                                                                               | $\Delta E_e$ , кДж/моль | $\varphi^0$ , В(н.в.э.) |
|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 | $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^0 = [\text{Mn}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + e$                                       | 687,623                 | 2,10                    |
| 2 | $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O} = [\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^0\text{H}_2\text{O} + e$ | 511,935                 | 0,53                    |

Слід зазначити, що в процесі гідролізу для комплексів  $\text{Mn}^{3+}$  найбільш енергетично вигідним стає координаційне число 5, що і було враховано в розрахунках.

Як бачимо, частка  $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  вже за другим ступенем гідролізу з легкістю може окиснюватися ( $\varphi^0 = 0,53$  В) на відміну від частки  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4)]^+$  ( $\varphi^0 = 2,24$  В) (табл.3.8).

Таблиця 3.11

Розподіл зарядів на атомах мангану та лігандах в комплексах  $[\text{Mn}(\text{OH})_x(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$  та між`ядерна відстань між донорним атомом оксигену сульфатної групи та центральним атомом

| комплекс                                                        | $q(\text{Mn})$ | $q(\Sigma\text{OH})$ | $q(\Sigma\text{H}_2\text{O})$ | $q(\text{SO}_4)$ | між`ядерна відстань (O-Mn), Å |
|-----------------------------------------------------------------|----------------|----------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
| $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^0$   | +1,647         | -0,426               | +0,347                        | -1,567           | 1,93                          |
| $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$   | +1,776         | -0,362               | +0,348                        | -0,902           | 2,06                          |
| $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ | +1,611         | -0,756               | +0,050                        | -1,904           | 4,09                          |
| $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ | +1,621         | -0,754               | -0,012                        | -0,857           | 4,17                          |

Якщо розглянути докладніше між`ядерні відстані та розподіл зарядів в комплексах, представлених в табл. 3.11 і на рис. 3.5, то можна пояснити легкість окиснення гідролізованих за другим ступенем частинок сульфоаквакомплексів мангану. Як по першому, так і по другому ступеню гідролізовані частки окиснюються за рахунок зміни заряду сульфо-групи. Але при наявності у внутрішній сфері двох груп  $\text{OH}^-$  сульфо-група виштовхується у зовнішню сферу, що значно полегшує перехід електрона.

Оскільки електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$  на практиці часто здійснюють в кислих розчинах, ми дослідили також вплив  $\text{HSO}_4^-$  - йонів.

Розрахунки енергетичних характеристик аквакомплексів складу  $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{z+}$  зібрані в таблиці 3.12

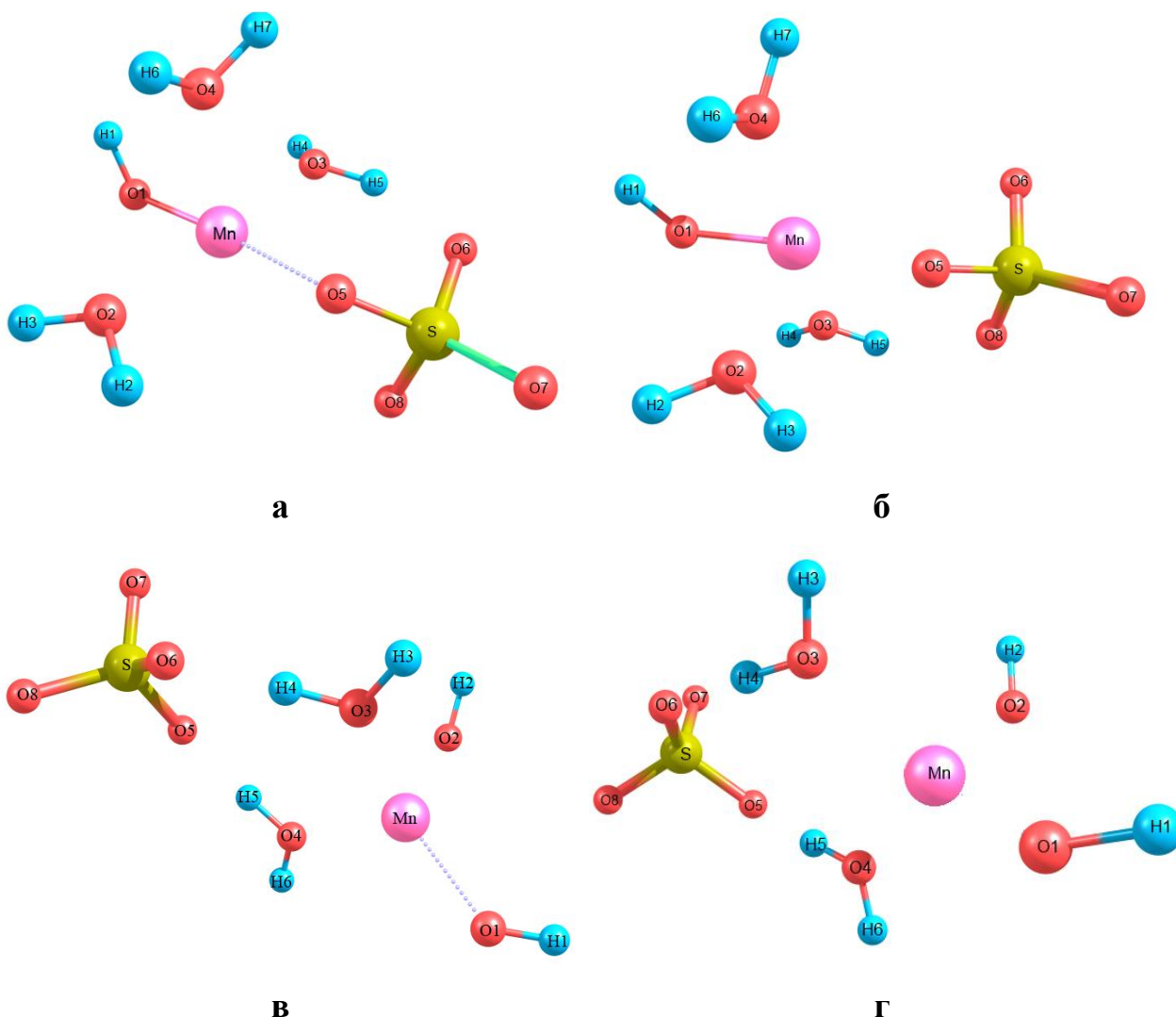


Рис. 3.5. Просторова будова частинок  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^0$  (а),  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  (б),  $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  (в) та  $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^0$  (г)

Отримані дані були використані для розрахунку значень енергії електронних переходів в аквакомплексах мангану, а потім за формулою 3.2 для розрахунку окисно-відновних потенціалів для реакцій електроокиснення аквакомплексів йонів мангану, що містять у внутрішній координаційній сфері  $\text{HSO}_4^-$  - йони. Результати наведені в табл.3.13.

Таблиця 3.12

Енергетичні характеристики аквакомплексів  
виду  $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{z+}$

| № | комплекс                                               | E, Хартрі    |
|---|--------------------------------------------------------|--------------|
| 1 | $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$    | -1185,44934  |
| 2 | $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ | -1185,228873 |
| 3 | $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ | -1184,92574  |

Таблиця 3.13

Значення окисно-відновних потенціалів електронних переходів в  
аквакомплексах мангану.

| № | реакція                                                                                                                | $\Delta E_e$ , кДж/моль | $\phi^0$ , В(н.в.э.) |
|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------|
| 1 | $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+ =$<br>$[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + e$    | 578,84                  | 1,13                 |
| 2 | $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} =$<br>$[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + e$ | 795,786                 | 3,08                 |

Слід зазначити, що стандартний потенціал одноелектронного окиснення комплексів  $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  зменшується до 1,13 В і стає дещо негативнішим відносно до потенціалу окиснення води ( $\phi^0 = 1,23\text{В}$ ). А от вилучення другого електрону потребує значно більшої перенапруги ( $\phi^0 = 3,08\text{ В}$ ) і тому в реальних умовах не перебігатиме.

У таблиці 3.14 зведені дані про розподіл електронної густини між структурними елементами досліджуваних комплексів мангану, а також між'ядерні відстані «центральный атом»-«донорний атом» ліганда (Mn-L).

Таблиця 3.14

Розподіл зарядів на атомах мангану та лігандах в кластерах  
 $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$  та між'ядерні відстані (Å) між  $\text{Mn}^{z+}$  та донорними  
 атомами лігандів

| № атома | Елемент структури           | $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ |                        | $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ |                        | $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ |                        |
|---------|-----------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------|
|         |                             | заряд                                               | між'ядерна відстань, Å | заряд                                                  | між'ядерна відстань, Å | заряд                                                  | між'ядерна відстань, Å |
|         | $\text{Mn}^{2+}$            | 1,675                                               |                        | 2,083                                                  |                        | 2,190                                                  |                        |
| O1      | $\text{H}_2\text{O}$        | +0,053                                              | 2,145                  | +0,096                                                 | 1,96                   | +0,169                                                 | 1,935                  |
| O2      | $\text{H}_2\text{O}$        | +0,049                                              | 2,167                  | +0,125                                                 | 2,13                   | +0,169                                                 | 1,935                  |
| O3      | $\text{H}_2\text{O}$        | +0,032                                              | 2,149                  | +0,096                                                 | 1,94                   | +0,175                                                 | 2,08                   |
| O4      | $\text{H}_2\text{O}$        | +0,056                                              | 2,159                  | +0,151                                                 | 1,98                   | +0,106                                                 | 1,93                   |
| O5      | $\text{H}_2\text{O}$        | +0,058                                              | 2,138                  | +0,096                                                 | 2,12                   | +0,173                                                 | 1,94                   |
|         | $\Sigma \text{H}_2\text{O}$ | +0,248                                              |                        | +0,564                                                 |                        | +0,793                                                 |                        |
| O6      | $\text{HSO}_4^-$            | -0,922                                              | 2,221                  | -0,653                                                 | 1,879                  | +0,017                                                 | 2,17                   |

Введення у внутрішню координаційну сферу гексааквакомплексу мангану ліганда  $\text{HSO}_4^-$  призводить до незначної деформації симетричного октаедра (табл.3.14, рис.3.6). Значний негативний заряд зосереджено на ліганді  $\text{HSO}_4^-$ . Невеликий позитивний заряд (+0,248) досить рівномірно розподілений по п'яти молекулам води.

Вилучення електрона з комплексу  $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  призводить до окиснення центрального атома до стану  $\text{Mn}^{3+}$ , так як заряд  $\text{Mn}^{2+}$  -йона змінюється з +1,675 до 2,083. Прояв ефекту Яна - Теллера також підтверджує ступінь окиснення центрально атому +3 з  $dsp^2$  гібридизацією орбіталей  $\text{Mn}^{3+}$ . Йон  $\text{HSO}_4^-$  і три молекули води розташовуються по екваторіальних зв'язках. Вплив гідрогенсульфат-йона призводить до деформації квадрата. Позитивний заряд локалізовано на внутрішньосферних молекулах води (їх сумарний заряд збільшився з + 0,248 до +0,564) та гідрогенсульфат-йоні (табл.3.14).

Подальше вилучення електрона з комплексу  $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  призводить лише до незначного збільшення заряду центрального атома. Ефект Яна - Теллера залишається і вказує на те, що йон  $\text{Mn}^{3+}$  залишився в ступені окислення +3 з  $dsp^2$  гібридизацією орбіталей. Але необхідно відзначити, що розташування лігандів змінилося (рис.3.6). Одним з

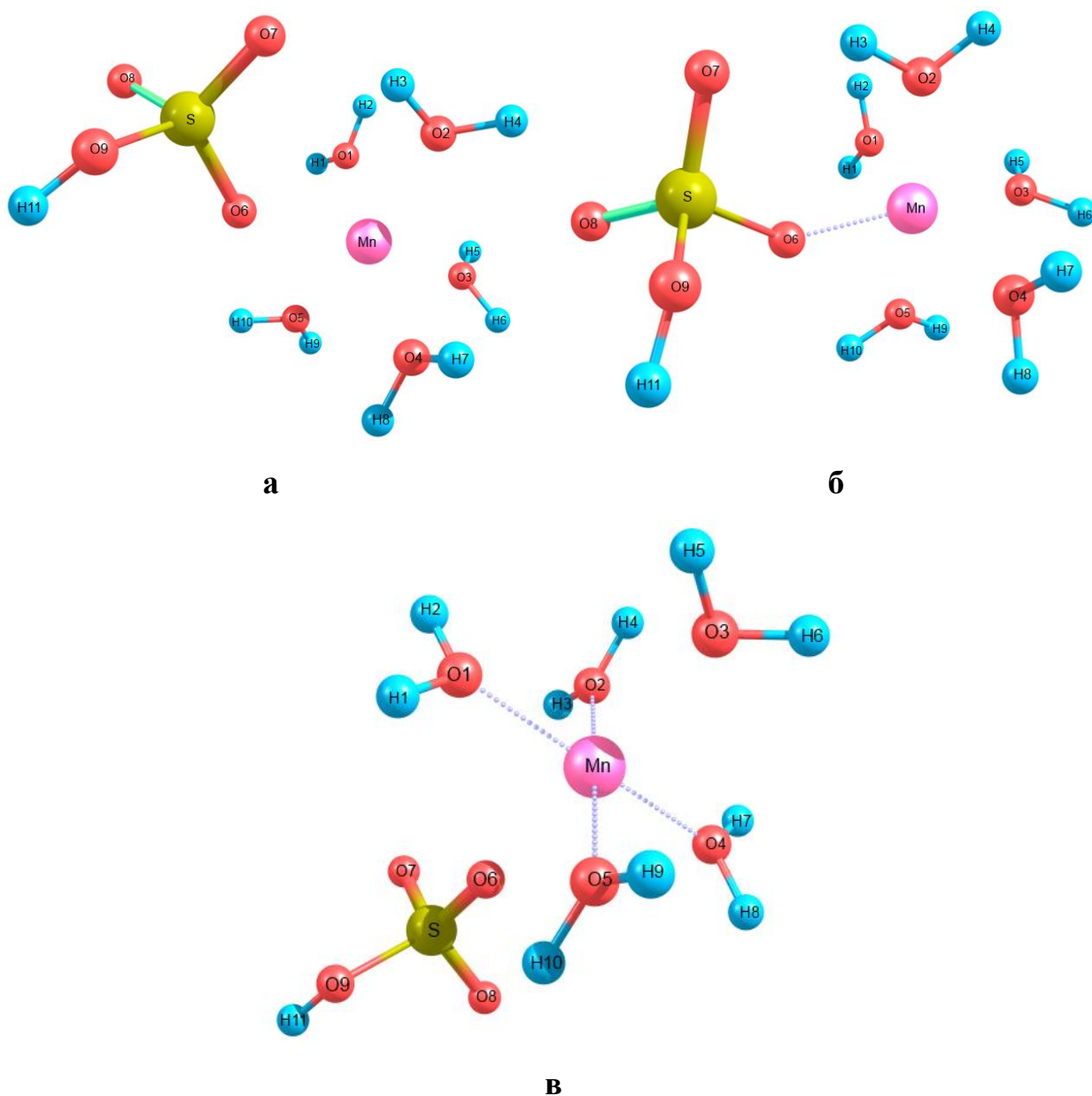


Рис. 3.6 Просторова будова частинок  $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  (а),  $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (б) та  $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  (в)

осьових лігандів стає гідрогенсульфат-йон, що означає часткову втрату його впливу на центральний атом. Велика частина позитивного заряду локалізована по чотирьом лігандам, розташованим по екваторіальних зв'язках

### 3.3 Електроокиснення $Mn^{2+}$ - йонів у складі комплексів виду $[Mn(As)(H_2O)_5]^+$ та $[Mn(Ak)(H_2O)_5]^+$

Результати розрахунків енергетичних характеристик комплексів складу  $[Mn(As)(H_2O)_5]^{z+}$  зібрані в таблиці 3.15

Таблиця 3.15

Енергетичні характеристики комплексів  
вида  $[Mn(As)(H_2O)_5]^{z+}$

| № | комплекс                | E, Хартрі |
|---|-------------------------|-----------|
| 1 | $[Mn(As)(H_2O)_5]^+$    | -714,2981 |
| 2 | $[Mn(As)(H_2O)_5]^{2+}$ | -714,0976 |
| 3 | $[Mn(As)(H_2O)_5]^{3+}$ | -713,7991 |

Отримані дані були використані для розрахунку значень енергії електронних переходів в комплексах мангану, а потім за формулою (3.2) для розрахунку окисно-відновних потенціалів реакцій електроокиснення комплексів йонів мангану, що містять у внутрішній координаційній сфері  $As^-$  - йон. Результати наведені в табл.3.16.

Розрахований окисно-відновний потенціал для одноелектронної реакції окиснення за участю комплексу  $[Mn(As)(H_2O)_5]^+$  дорівнює 0,66 В і є суттєво менший від потенціалу електроокиснення води, це дає підставу



Таблиця 3.16

Значення окисно-відновних потенціалів електронних переходів в ацетатних комплексах мангану.

| № | реакція                                                                                                          | $\Delta E_e$ , кДж/моль | $\varphi^0$ , В(н.в.э.) |
|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 | $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^+ =$<br>$[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + e$    | 526,32                  | 0,66                    |
| 2 | $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} =$<br>$[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + e$ | 783,71                  | 2,97                    |

стверджувати, що в оцтовокислому електроліті (рН 5) формування частинок, які містять  $\text{Mn}^{3+}$ , відбувається в результаті лише прямого електроокиснення комплексів  $\text{Mn}^{2+}$ . Подальше окиснення йона  $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  ускладнено, на що вказує високе значення стандартного окисно-відновного потенціалу ( $\varphi^0 = 2,97$  В).

У таблиці 3.17 зведені дані про розподіл електронної густини між структурними елементами комплексів мангану, а також між'ядерні відстані «центральный атом»-«донорний атом» ліганда.

Можливість прямого електрохімічного окиснення позитивно заряджених комплексів  $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  підтверджується даними, представленими в табл.3.17 та на рис.3.7. З центральним атомом карбоксильна група ацетат-йона взаємодіє тільки одним атомом кисню (О6). Другий, маючи чималий негативний заряд (-0,577), здатний забезпечити контакт комплексу з позитивно зарядженою поверхнею електрода.

Введення у внутрішню координаційну сферу гексааквакомплексу ліганда  $\text{Ac}^-$  призводить до деформації симетричної октаедричної форми комплексу  $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  і зміни розподілу зарядів молекул води внутрішньої координаційної сфери. Найбільший вплив відчуває молекула  $\text{H}_2\text{O}$  (№1), що знаходиться в безпосередньої близькості до карбоксильного кисню №7 ацетат-йона: довжина зв'язку О - Н становить всього 1,60 Å. Утворений водневий зв'язок між киснем №7 і гідрогеном молекули води

№1 сприяє частковому перерозподілу негативного заряду з атома кисню, в результаті чого молекула води набуває частковий негативний заряд (-0,039).

Таблиця 3.17

Розподіл зарядів на атомах мангану та лігандах в комплексах

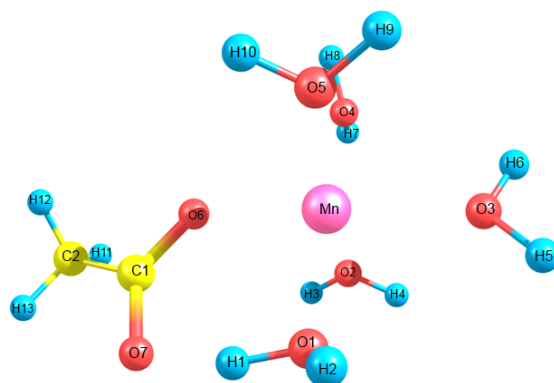
$[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$  і між'ядерні відстані (Å) між  $\text{Mn}^{z+}$  та

донорними атомами лігандів

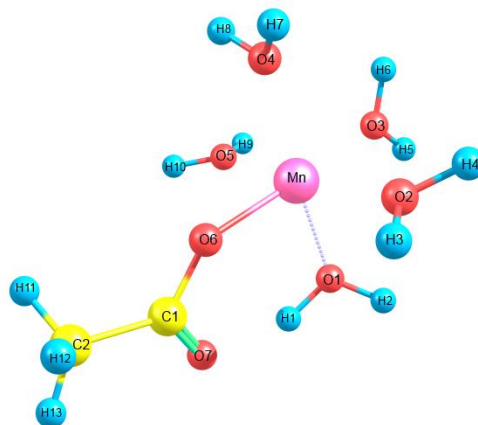
| № атом а | Елемент структури                | $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ |                        | $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ |                        | $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ |                        |
|----------|----------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------|
|          |                                  | заряд                                            | між'ядерна відстань, Å | заряд                                               | між'ядерна відстань, Å | заряд                                               | між'ядерна відстань, Å |
|          | Mn                               | +1,601                                           |                        | +2,019                                              |                        | +2,043                                              |                        |
| O1       | H <sub>2</sub> O                 | -0,039                                           | 2,18                   | +0,079                                              | 1,99                   | +0,175                                              | 1,94                   |
| O2       | H <sub>2</sub> O                 | +0,043                                           | 2,18                   | +0,116                                              | 1,96                   | +0,138                                              | 1,94                   |
| O3       | H <sub>2</sub> O                 | +0,039                                           | 2,16                   | +0,077                                              | 2,11                   | +0,158                                              | 1,93                   |
| O4       | H <sub>2</sub> O                 | +0,035                                           | 2,17                   | +0,092                                              | 2,03                   | +0,158                                              | 1,93                   |
| O5       | H <sub>2</sub> O                 | +0,043                                           | 2,20                   | +0,078                                              | 2,11                   | +0,157                                              | 1,95                   |
|          | Σ H <sub>2</sub> O               | +0,121                                           |                        | +0,442                                              |                        | +0,786                                              |                        |
|          | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> | -0,721                                           |                        | -0,461                                              |                        | +0,171                                              |                        |
| O6       | O                                | -0,659                                           | 2,11                   | -0,484                                              | 1,86                   | -0,118                                              | 1,95                   |
| O7       | O                                | -0,577                                           |                        | -0,484                                              |                        | -0,118                                              |                        |
|          | O(7)-H(1)                        |                                                  | 1,60                   |                                                     | 1,63                   |                                                     | 2,92                   |

Вилучення електрона з комплексу  $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  призводить до окиснення центрального атома до стану  $\text{Mn}^{3+}$ , так як заряд  $\text{Mn}^{2+}$ -йона змінюється з +1,600 до +2,019. Прояв ефекту Яна - Теллера також підтверджує ступінь окиснення центрально атому +3 з  $dsp^2$ -гібридизацією орбіталей  $\text{Mn}^{3+}$ . Йон  $\text{Ac}^-$  і три молекули води розташовуються по екваторіальних зв'язках. Вплив ацетат-йона призводить до деформації квадрата. Позитивний заряд більшою мірою локалізовано на ацетат-йоні (заряд цих часток змінився з -0,721 до

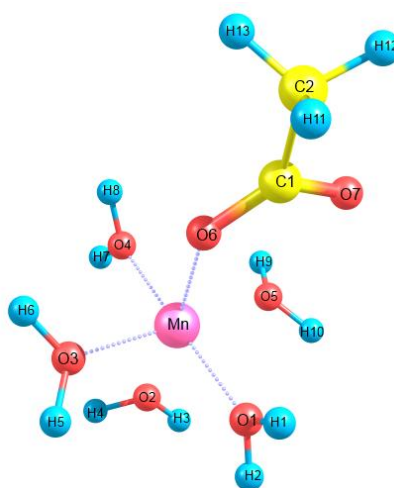
-0,461) та внутрішньосферних молекулах води (їх сумарний заряд збільшився з + 0,121 до +0,442).



**а**



**б**



**в**

Рис. 3.7 Просторова будова частинок  $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  (а),  $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (б) та  $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  (в)

Вилучення другого електрона із комплексу  $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  майже не впливає на заряд центрального атома (він змінився всього на 0,024 одиниці). Позитивний заряд локалізується в цій структурі переважно на Ас-йоні (його заряд змінився з -0,461 до +0,171) і у деякій мірі на молекулах води (їх сумарний заряд змінюється від + 0,442 до +0,786). Відстань між киснем ацетат-йона №7 і гідрогеном води №1 значно збільшується (до 2,92 Å), тому тут водневий зв'язок не утворюється. Якщо розглядати тільки відстані між центральним атомом і лігандами, то спостерігається утворення симетричного октаедричного комплексу. Однак про зникнення ефекту Яна-Теллера говорити немає підстав, якщо розглянути заряди лігандів. В комплексі  $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  має місце перегрупування атомів, в результаті якого за аксіальними зв'язками розташовуються Ас-йон і молекула  $\text{H}_2\text{O}$  (№3). На цих лігандах величина заряду дещо менша ніж на молекулах води, розташованих по екваторіальних зв'язках.

Присутність карбоксильної групи в якості ліганда в комплексі  $\text{Mn}$  (III), безсумнівно впливає на подальші перетворення термодинамічно стабільного з'єднання. Згідно діаграми Пурбе (рис. 1.2) при рН5 і потенціалах 0,5÷0,7В одержаний на електроді осад повинен відповідати формулі  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Однак з практичного досвіду відомо, що в анодному осаді накопичуються сполуки  $\text{Mn}^{4+}$  найбільш ймовірно шляхом диспропорціонування  $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  з подальшим гідролізом продуктів. Результати розрахунків інтермедіату цього процесу наведені на рисунку 3.8 і в таблиці 3.18.

З наведених даних випливає, що карбоксильна група дійсно може проявити бідентатність і створити цілком стійкі зв'язки з обома атомами мангану. Між'ядерні відстані  $\text{O}(13) - \text{Mn}(1)$  та  $\text{O}(12) - \text{Mn}(2)$  становлять відповідно 1,92 Å і 1,89 Å (табл.3.18). При цьому слід відмітити, що електронна структура утвореного біядерного комплексу  $\text{Ac} - \text{Mn} - \text{Ac} - \text{Mn}$  є внутрішньо поляризованою з несиметричним розподілом заряду між атомами

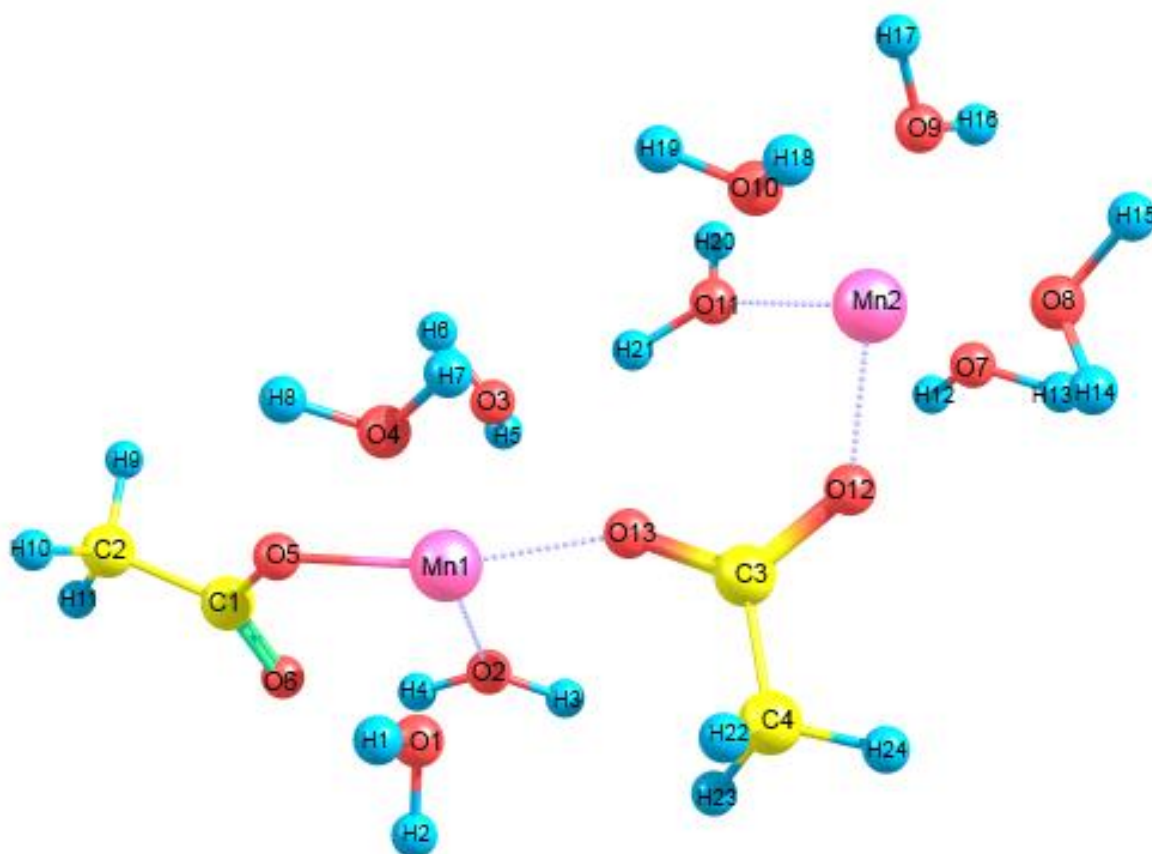


Рис. 3.8 Просторова будова частинки  $[\text{Mn}_2(\text{As})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$

мангану. Вочевидь саме ця обставина може бути причиною подальшого розпаду комплексу  $[\text{Mn}_2(\text{As})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  на термодинамічно стабільні форми  $[\text{Mn}(\text{As})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  і  $[\text{Mn}(\text{As})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ .

У якості другої органічної кислоти ми обрали акрилову кислоту. Завдяки тому, що в електронній структурі мангану є незаповнена d-орбіталь можна було б припустити утворення досить міцного  $\pi$ -зв'язку з йонами  $\text{Mn}^{2+}$ . Проте, квантово-хімічні розрахунки показали, що Mn (II) не схильний до утворення  $\pi$ -комплексу, а утворює стабільні  $\sigma$ -комплекси з киснем карбоксильної групи.

Таблиця 3.18

Розподіл зарядів на атомах мангану та лігандах в комплексі  
 $[\text{Mn}_2(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  і між'ядерні відстані (Å) між  $\text{Mn}^{3+}$  та донорними атомами  
 лігандів

| № атома | Елемент структури         | заряд  | Між'ядерна<br>відстань (Mn - O),<br>Å |
|---------|---------------------------|--------|---------------------------------------|
| Mn(1)   | Mn                        | 1,982  |                                       |
|         | $\text{CH}_3\text{COO}^-$ | -0,432 |                                       |
| O(5)    | O                         | -0,652 |                                       |
|         | O(5) – Mn(1)              |        | 1,86                                  |
| O(6)    | O                         | -0,493 |                                       |
| O(1)    | $\text{H}_2\text{O}$      | 0,069  | 2,11                                  |
| O(2)    | $\text{H}_2\text{O}$      | 0,077  | 1,95                                  |
| O(3)    | $\text{H}_2\text{O}$      | 0,108  | 2,30                                  |
| O(4)    | $\text{H}_2\text{O}$      | 0,094  | 1,99                                  |
| Mn(2)   | Mn                        | 2,082  |                                       |
|         | $\text{CH}_3\text{COO}^-$ | -0,458 |                                       |
| O(12)   | O                         | -0,665 |                                       |
|         | O(13) – Mn(1)             |        | 1,92                                  |
| O(13)   | O                         | -0,616 |                                       |
|         | O(12) – Mn(2)             |        | 1,89                                  |
| O(7)    | $\text{H}_2\text{O}$      | 0,125  | 2,13                                  |
| O(8)    | $\text{H}_2\text{O}$      | 0,081  | 1,99                                  |
| O(9)    | $\text{H}_2\text{O}$      | 0,122  | 1,95                                  |
| O(10)   | $\text{H}_2\text{O}$      | 0,092  | 2,12                                  |
| O(11)   | $\text{H}_2\text{O}$      | 0,094  | 1,96                                  |

Результати розрахунків енергетичних характеристик комплексів складу  $[\text{Mn}(\text{Ak})(\text{H}_2\text{O})_5]^{z+}$  зібрані в таблиці 3.19.

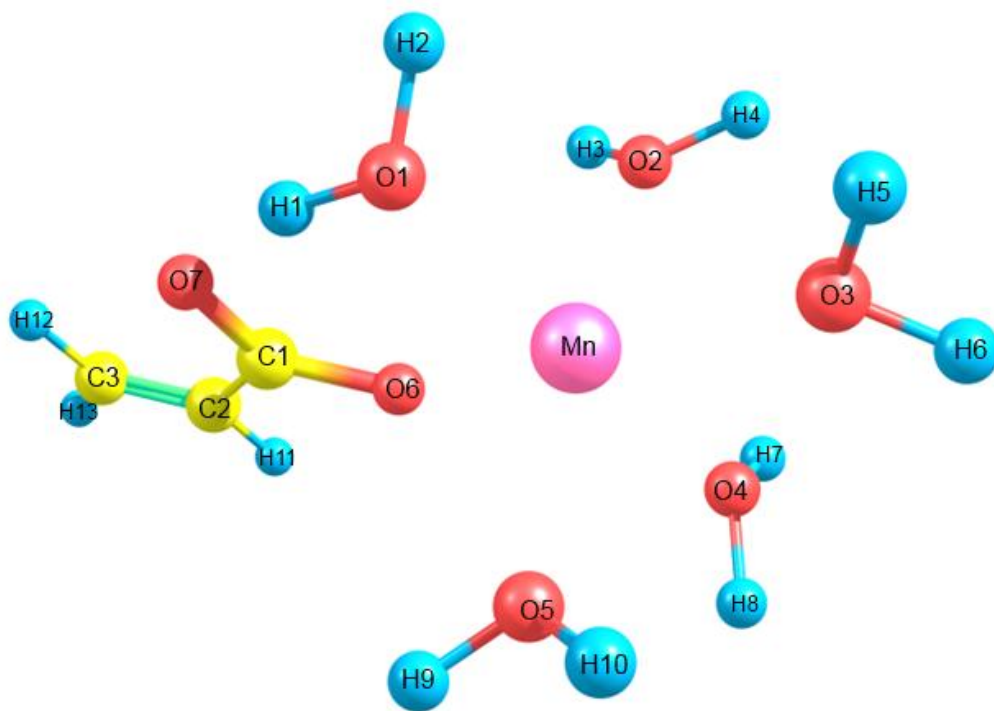
Таблиця 3.19

Енергетичні характеристики комплексів  
вида  $[\text{Mn}(\text{Ak})(\text{H}_2\text{O})_5]^{z+}$

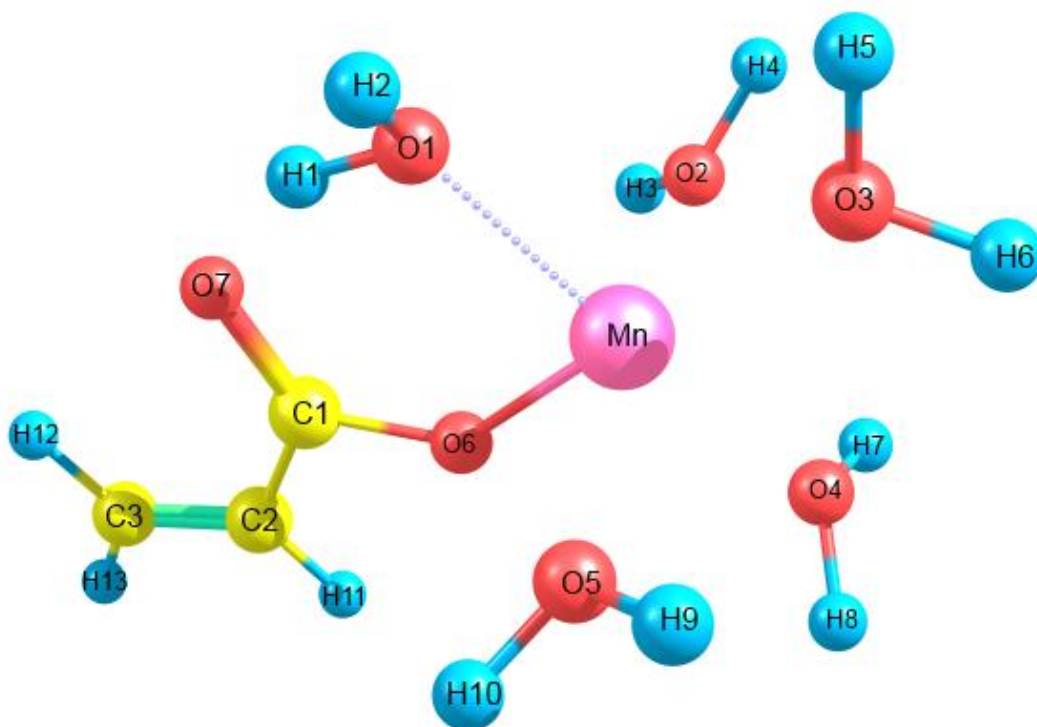
| № | комплекс                                            | Е, Хартрі |
|---|-----------------------------------------------------|-----------|
| 1 | $[\text{Mn}(\text{Ak})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$    | -752,361  |
| 2 | $[\text{Mn}(\text{Ak})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ | -752,161  |

Розраховане за формулою (3.2) значення окисно-відновного потенціалу одноелектронного окиснення частки  $[\text{Mn}(\text{Ak})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  склало  $\phi^0 = 0,64$  В (н.в.е.). При спробі розрахунків частки  $[\text{Mn}(\text{Ak})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  виникли труднощі, які вказують на неможливість її існування без значної трансформації структури.

Співставлення результатів квантово-хімічних розрахунків для моноакрилатних аквакомплексів мангану (рис. 3.9, табл. 3.20) з відповідними результатами для моноацетатних аквакомплексів мангану (рис.3.7, табл.3.17) показало, що вони мають край незначні відмінності. Це вказує на визначальний вплив лише карбоксильної групи органічної кислоти на електронну структуру комплексів  $[\text{Mn}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_5]^{+z}$  і, тим самим, - на абсолютну подібність механізму їх електроокиснення.



**a**



**b**

Рисунок 3.9 Просторова будова частинок  $[\text{Mn}(\text{Ak})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  (a) та  $[\text{Mn}(\text{Ak})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (б)



Таблиця 3.20

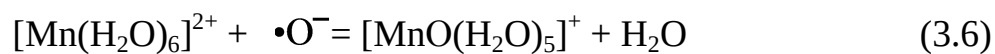
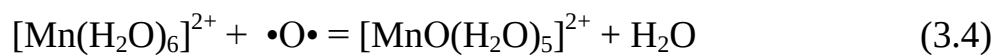
Розподіл зарядів на атомах мангану та лігандах  
в кластерах  $[\text{Mn}(\text{Ak})(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$  та між'ядерні відстані (Å) між  $\text{Mn}^{z+}$   
та донорними атомами лігандів

| №<br>Атома | Елемент<br>структури               | $[\text{Mn}(\text{Ak})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ |                                       | $[\text{Mn}(\text{Ak})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ |                                       |
|------------|------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------|
|            |                                    | заряд                                            | між'ядерна<br>відстань,<br>Mn-O,<br>Å | заряд                                               | між'ядерна<br>відстань,<br>Mn-O,<br>Å |
|            | Mn                                 | +1,608                                           |                                       | +2,015                                              |                                       |
| O1         | H <sub>2</sub> O                   | +0,037                                           | 2,17                                  | +0,073                                              | 1,97                                  |
| O2         | H <sub>2</sub> O                   | +0,004                                           | 2,16                                  | +0,074                                              | 2,11                                  |
| O3         | H <sub>2</sub> O                   | +0,041                                           | 2,19                                  | +0,116                                              | 1,96                                  |
| O4         | H <sub>2</sub> O                   | +0,042                                           | 2,18                                  | +0,096                                              | 2,02                                  |
| O5         | H <sub>2</sub> O                   | -0,035                                           | 2,18                                  | +0,077                                              | 2,13                                  |
|            | Σ H <sub>2</sub> O                 | +0,125                                           |                                       | +0,436                                              |                                       |
|            | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COO- | -0,733                                           |                                       | -0,451                                              |                                       |
| O6         | O                                  | -0,676                                           | 2,12                                  | -0,671                                              | 1,86                                  |
| O7         | O                                  | -0,584                                           |                                       | -0,508                                              |                                       |

### 3.4 Електроокиснення аквакомплексів $\text{Mn}^{2+}$ оксигеновмісними частинками

У зв'язку з тим, що величини стандартних потенціалів більшості розглянутих нами реакцій електроокиснення йонів  $\text{Mn}^{2+}$  у складі різних аквакомплексів або більші від потенціалу електроокиснення води, або близькі до нього, нами були також опрацьовані реакції окиснення аквакомплексів мангану реакційноактивними частинками, які з'являються на аноді внаслідок процесу розкладання води при потенціалах 1÷1,2 В (рН 1÷5),

тобто радикалами  $\bullet\text{O}\bullet$ ,  $\bullet\text{OH}$  та  $\bullet\text{O}^-$ :



Результати розрахунків представлені на рисунках 3.10, 3.11, 3.12 та в таблицях 3.21, 3.22, 3.23

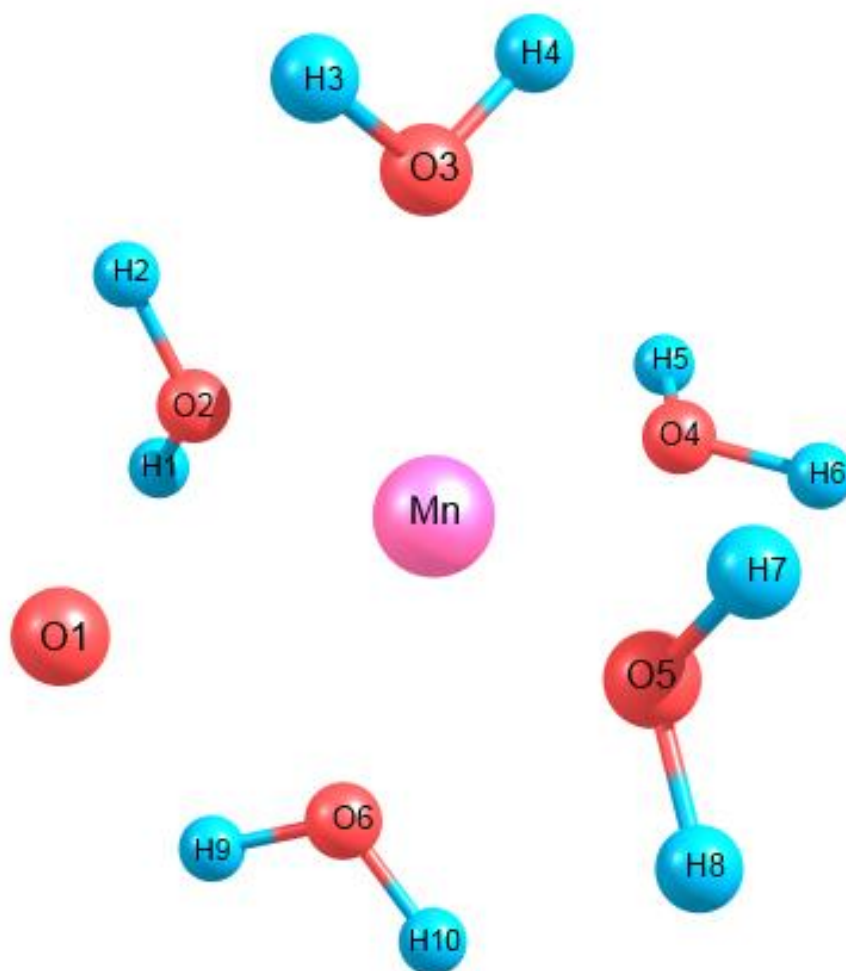
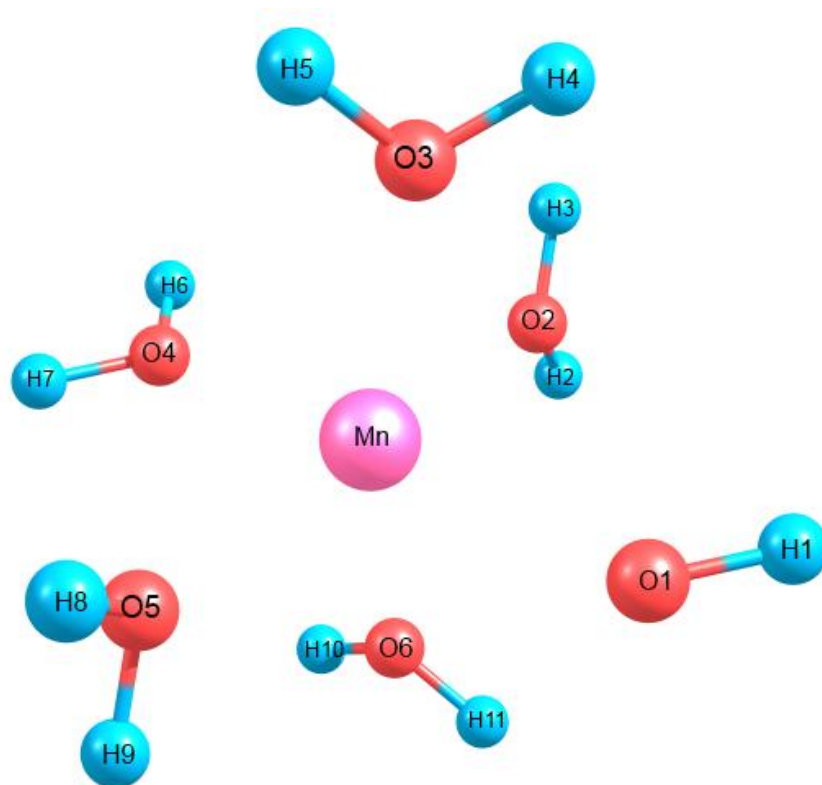


Рис. 3.10 Просторова будова частинки  $[\text{Mn}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

Таблиця 3.21

Розподіл зарядів на атомах мангану та лігандах в комплексі  $[\text{Mn}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  та між'ядерні відстані (Å) між  $\text{Mn}^{2+}$  та донорними атомами лігандів

| № атома | Елемент структури          | заряд  | між'ядерна відстань, Mn-O, Å |
|---------|----------------------------|--------|------------------------------|
|         | Mn                         | +1,614 |                              |
| O1      | O                          | -0,014 | 2,556                        |
| O2      | H <sub>2</sub> O           | +0,07  | 2,104                        |
| O3      | H <sub>2</sub> O           | +0,067 | 2,122                        |
| O4      | H <sub>2</sub> O           | +0,069 | 2,115                        |
| O5      | H <sub>2</sub> O           | +0,121 | 2,172                        |
| O6      | H <sub>2</sub> O           | +0,072 | 2,131                        |
|         | $\Sigma\text{H}_2\text{O}$ | +0,399 |                              |

Рис. 3.11 Просторова будова частинки  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

Таблиця 3.22

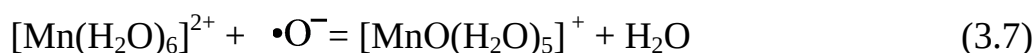
Розподіл зарядів на атомах мангану та лігандах в комплексі  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  та між'ядерні відстані (Å) між  $\text{Mn}^{2+}$  та донорними атомами лігандів

| № атома | Елемент структури          | заряд  | між'ядерна відстань,<br>Mn-O, Å |
|---------|----------------------------|--------|---------------------------------|
|         | Mn                         | +1,937 |                                 |
| O1      | OH                         | -0,362 | 1,800                           |
| O2      | H <sub>2</sub> O           | +0,08  | 2,064                           |
| O3      | H <sub>2</sub> O           | +0,116 | 1,989                           |
| O4      | H <sub>2</sub> O           | +0,082 | 2,110                           |
| O5      | H <sub>2</sub> O           | +0,085 | 2,110                           |
| O6      | H <sub>2</sub> O           | +0,082 | 2,047                           |
|         | $\Sigma\text{H}_2\text{O}$ | +0,445 |                                 |

Зіставлення параметрів, наведених в таблицях 3.21 та 3.22, вказує на істотно більшу окиснювальну здатність  $\bullet\text{OH}$ -радикалів у порівнянні з  $\bullet\text{O}\bullet$  - бірадикалом. Ознак окисного впливу атомарного кисню на  $\text{Mn}^{2+}$  -йон в складі аквакомплексу немає. Навіть навпаки, при заміщенні молекули води в гексааквакомплексі Mn (II) на атом  $\bullet\text{O}\bullet$  заряд центрального атома зменшується з +1,727 до +1,614. Сам же атом  $\bullet\text{O}\bullet$  набуває заряд всього - 0,014 одиниць. Це, а також помітно більша між'ядерна відстань Mn-O (2,556Å), вказує на дуже слабку взаємодію катіонів  $\text{Mn}^{2+}$  з атомарним киснем.

На противагу атомарному кисню,  $\bullet\text{OH}$ -радикали міцно зв'язуються з центральним атомом в комплексах  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , про що свідчить мала довжина зв'язку  $\text{Mn}^{2+}$  - OH, рівна 1,800Å. Гідроксил-радикали підвищують ступінь окиснення йонів мангану, так як заряд останніх збільшується до +1,937.

На підставі даних, наведених авторами в [96-99], на поверхні анодно поляризованої платини формується адсорбційний шар Pt-OH, у якому атоми кисню з атомами платини зв'язані міцним ковалентним зв'язком, а з атомами гідрогену – йонним. За рахунок цього стає можливою реакція  $\text{Pt-O}^- \cdots \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Pt-O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ . Тому закономірно було розглянути і можливість окиснення аквакомплексів мангану частинкою  $\bullet\text{O}^-$ :



Результати розрахунків представлені на рисунку 3.12 та в таблиці 3.23.

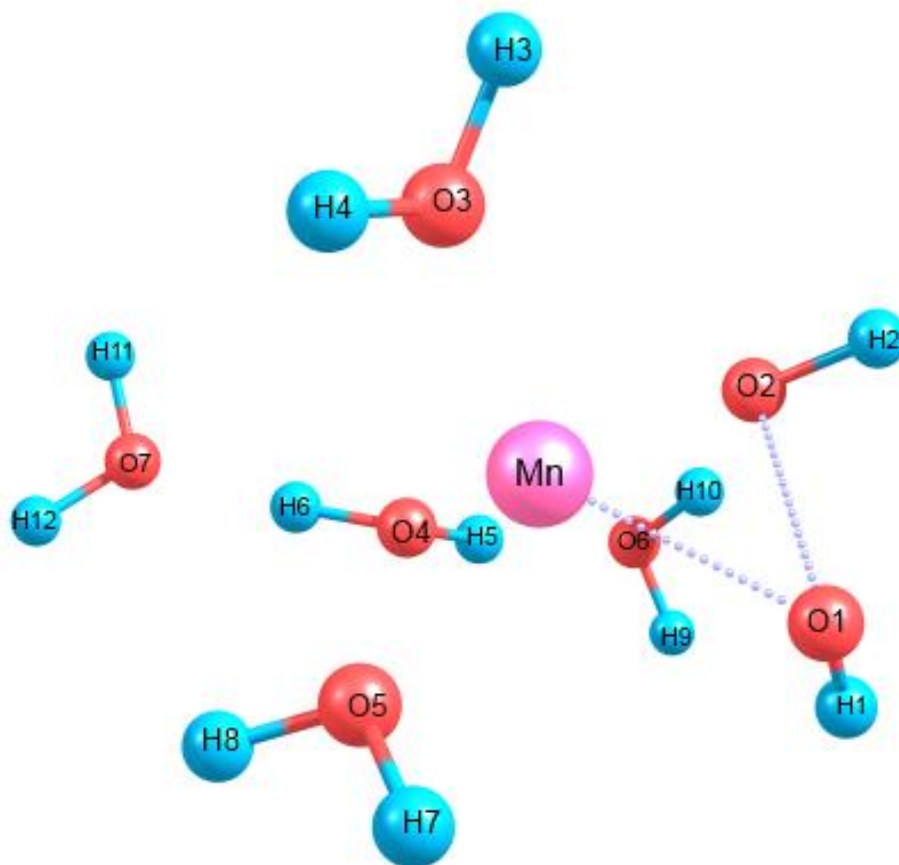


Рисунок 3.12 Просторова будова кластера вихідного складу  $[\text{MnO}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ (\text{H}_2\text{O})$

Таблиця 3.23

Розподіл зарядів на атомах мангану та лігандах в кластері  
 $[\text{MnO}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ (\text{H}_2\text{O})$  та між'ядерні відстані (Å) між  $\text{Mn}^{2+}$  та донорними  
 атомами лігандів

| № атома | Елемент структури           | заряд  | між'ядерна відстані, Å |
|---------|-----------------------------|--------|------------------------|
|         | $\text{Mn}^{2+}$            | +1,410 |                        |
| O1      | ОН                          | -0,288 | 2,11                   |
| O2      | ОН                          | -0,341 | 2,12                   |
|         | $\Sigma$ ОН                 | -0,629 |                        |
| O3      | $\text{H}_2\text{O}$        | +0,062 | 2,14                   |
| O4      | $\text{H}_2\text{O}$        | -0,031 | 2,06                   |
| O5      | $\text{H}_2\text{O}$        | +0,085 | 2,10                   |
| O6      | $\text{H}_2\text{O}$        | +0,021 | 3,53                   |
| O7      | $\text{H}_2\text{O}$        | +0,081 | 4,17                   |
|         | $\Sigma \text{H}_2\text{O}$ | +0,218 |                        |

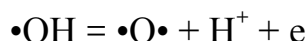
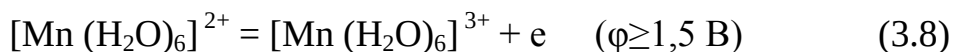
Згідно з даними табл. 3.23 в результаті взаємодії однорідного аквакомплексу  $\text{Mn}^{2+}$  з частинкою  $\bullet\text{O}^-$  утворюється комплекс, в складі якого замість атома кисену міститься дві частинки  $\text{OH}^-$ . При цьому реакція заміщення води у внутрішній координаційній сфері на  $\bullet\text{O}^-$  супроводжується відривом ще однієї молекули  $\text{H}_2\text{O}$ : між'ядерна відстань  $\text{Mn}^{2+}$  - атоми окисену №6 і №7 зростає до 3,53 Å та 4,17 Å відповідно. Структура утвореного кластеру  $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+ (\text{H}_2\text{O})_2$  показана на рис.3.12.

### Висновки до розділу 3

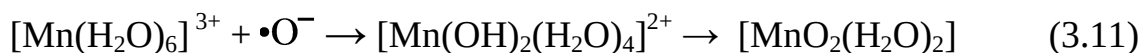
Співставлення термодинамічних характеристик розглянутих нами комплексів мангану дозволяє визначити низку найбільш ймовірних реакцій, які здатні реалізуватись на позитивно поляризованому електроді.

#### Реакції за участю однорідних аквакомплексів мангану

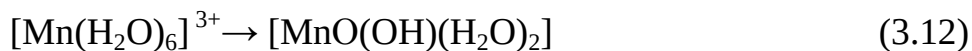
За анодних потенціалів, що перевищують 1 В, можуть перебігати дві реакції – електроокиснення аквакомплексів  $\text{Mn}^{2+}$  і молекул води. Їх слід характеризувати як первинні:



Оскільки аніон-радикали  $\bullet\text{O}^-$  мають найбільшу реакційну здатність, вірогідно, аквакомплекси мангану на поверхні електрода в області  $\varphi_{\text{q}} > 0$  переважно окиснюються саме ними. Це вторинні процеси.



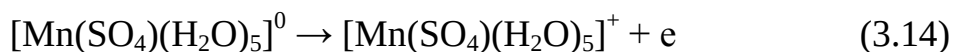
До вторинних слід також віднести і гідроліз комплексів  $\text{Mn}^{3+}$  та подальше електроокиснення  $\text{MnO}(\text{OH})$ .



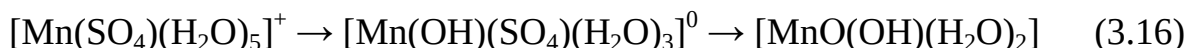
Кислотність розчину та величина електродного потенціалу впливатимуть на співвідношення швидкості наведених реакцій і тим самим – на кінцевий механізм процесу електроокиснення йонів  $\text{Mn}^{2+}$ .

### Реакції за участю сульфоаквакомплексів мангану

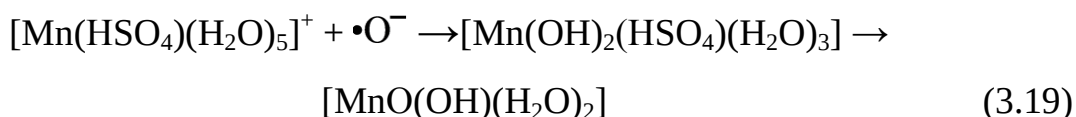
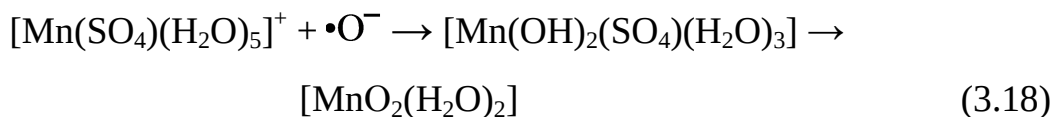
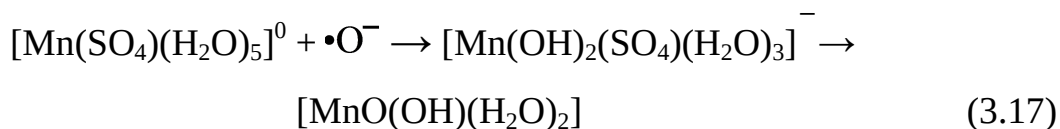
Поряд з електроокисненням води, в розчинах, що містять сульфат-йони, до первинних реакцій відноситься електроокиснення сульфокомплексів, форма яких визначається величиною рН розчину. Якщо потенціал електрода перевищуватиме 1,37 В в слабо кислих розчинах та 1,13 В в кислих, то реалізується одноелектронне окиснення.



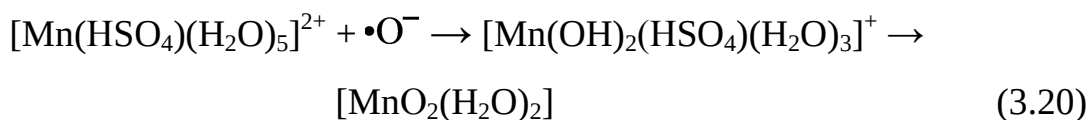
Вторинними процесами в сульфатних розчинах будуть:  
слабший порівняно з однорідними аквакомплексами гідроліз



та відповідні реакції хімічного окиснення сульфоаквакомплексів мангану аніон-радикалами



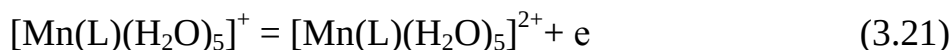




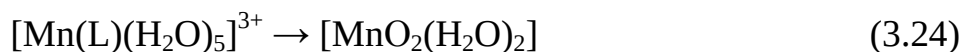
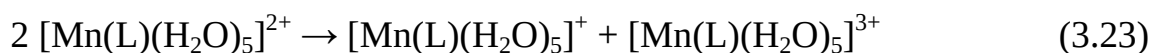
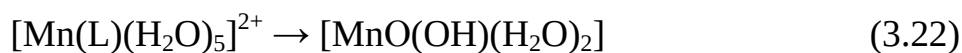
Тут також відбувається і електроокиснення інтермедіату  $\text{MnO}(\text{OH})$ .

### **Реакції за участю ацетатних та акрилатних аквакомплексів мангану**

Присутність у внутрішній координаційній сфері аквакомплексів мангану йонів  $\text{Ac}^-$  чи  $\text{Ak}^-$  має суттєвий вплив на механізм їх окиснення. Завдяки впливу карбоксильної групи одноелектронний перехід  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  відбувається вже при потенціалах близьких 0,65 В; тобто, в умовах, коли на електроді немає продуктів електроокиснення молекул води. Таким чином, первинним процесом тут є



До вторинних процесів в розчинах досліджених органічних кислот відноситься гідроліз комплексів  $\text{Mn}^{3+}$  та реакції їх диспропорціонування:



Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в роботах [100-106].

## РОЗДІЛ 4

### КІНЕТИКА ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ $Mn^{2+}$ ЙОНІВ

Згідно результатів квантово-хімічних розрахунків природа аніонів значно впливає на склад реагуючих частинок і, тим самим, - на механізм, за яким відбувається окиснення  $Mn^{2+}$ -йонів, на чому в літературних джерелах не акцентується увага. Так само слід зазначити, що наведені в літературі експериментальні дані та їх інтерпретація щодо проміжних частинок не є однозначними. Це обумовлює необхідність проведення систематичного дослідження кінетичних закономірностей окиснення  $Mn^{2+}$ -йонів в електролітах різної природи та узагальнення отриманої інформації з урахуванням результатів квантово-хімічних розрахунків.

#### 4.1 Електроокиснення $Mn^{2+}$ -йонів у перхлоратних та сульфатних електролітах.

Для дослідження електрохімічних реакцій за участю однорідних аквакомплексів мангану використовували перхлоратні розчини. На рис.4.1 наведені типові потенціодинамічні залежності анодного окиснення  $Mn^{2+}$ -йонів на платиновому електроді. Звертає на себе увагу специфічна форма і,φ-кривих, що реєструються в розчинах з  $pH < 3,0$ . Тут спостерігається різкий викид анодного струму при досяганні певного потенціалу ( $\phi^*$ ). Як видно з рис. 4.1, величина цього потенціалу залежить від  $pH$  і зміщується в анодну сторону при збільшенні концентрації йонів гідроксонію (рис.4.2). В зоні малого впливу дифузійних обмежень при  $pH 1,0$  (рис.4.3, крива 1) нахил тафелевської залежності становить 0,007 В, а при  $pH 4,0$  зростає до 0,1 В (рис.4.3, крива 2), тобто в обох випадках він не відповідає електрохімічному контролю швидкості анодної реакції.

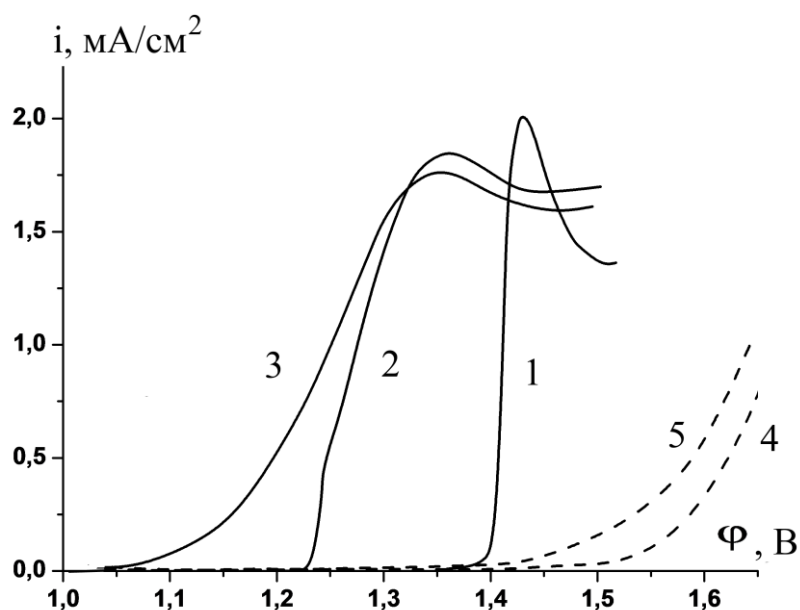


Рис. 4.1. Потенціодинамічні  $i, \phi$ - залежності, виміряні на Pt електроді при  $v=10\text{ мВ/с}$  у розчині  $0,01\text{ М Mn(ClO}_4)_2$ ,  $1\text{ М NaClO}_4$  при різних pH: 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 4,0 та у розчині  $1\text{ М NaClO}_4$  при pH: 4 – 1,0; 5 – 4,0

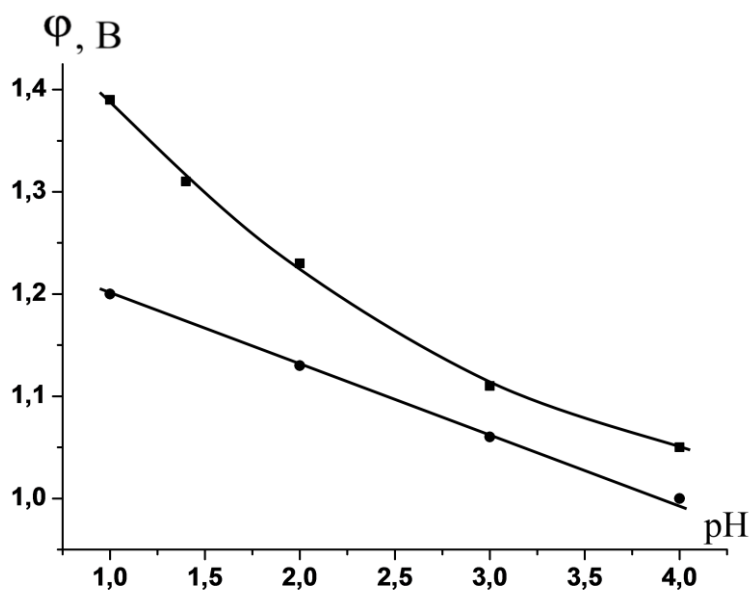


Рис. 4. 2. 1- Залежність потенціалу початку реакції ( $\phi^*$ ) від pH для Pt електрода у розчині  $0,01\text{ М Mn(ClO}_4)_2$ ,  $1\text{ М NaClO}_4$ ;  
2 – залежність окисно-відновного потенціалу процесу електроокиснення води від pH розчину.

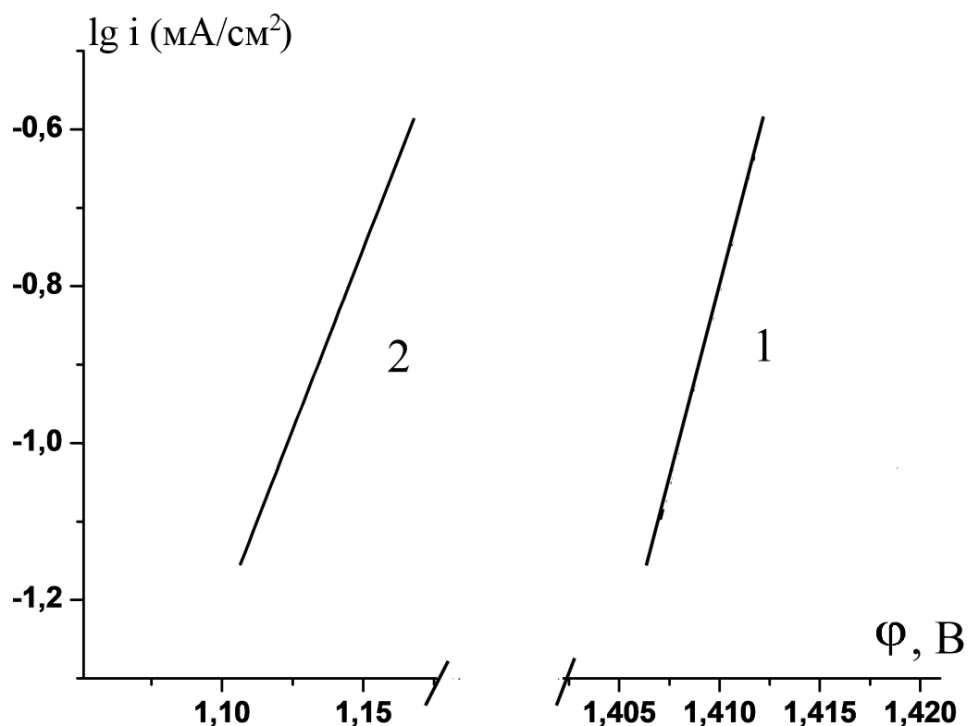


Рис. 4.3 Поляризаційні залежності у тафелевських координатах, виміряні у розчині 0,01M  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ , 1M  $\text{NaClO}_4$  при pH: 1 – 1,0; 2 – 4,0

При цьому характерним є також те, що в усіх розчинах струм анодного окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів спостерігається в області потенціалів (1,05 ÷ 1,41 В), суттєво більш негативних відносно стандартного потенціалу реакції  $\text{Mn}^{2+} = \text{Mn}^{3+} + e$ , який дорівнює 1,51 В [84]. Це значить, що початку анодного окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів передуює початок анодного окиснення води. Згідно діаграми Пурбе (рис.1.2) в досліджуваному інтервалі pH (1÷4)  $\phi^0 (\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)$  змінюється з 0,95 В до 1,20 В, а сама залежність  $\phi^0 (\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)$  – pH чітко корелює з  $\phi^* - \text{pH}$  залежністю (рис. 4.2).

Наведене, у сукупності з результатами квантово-хімічних розрахунків, дозволяє прийти висновку, що анодне окиснення однорідних аквакомплексів  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  на платиновому електроді при поляризації до  $\phi = 1,5$  В здійснюється активними продуктами електроокиснення молекул води, зокрема радикалами  $\bullet\text{OH}$  або  $\bullet\text{O}^-$ . Підтвердженням такого хімічного механізму окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів є низьке значення тангенса кута нахилу

логарифмічної залежності величини пікового струму на потенціодинамічних кривих від швидкості розгортки потенціалу (рис.4.4), яке дорівнює 0,14.

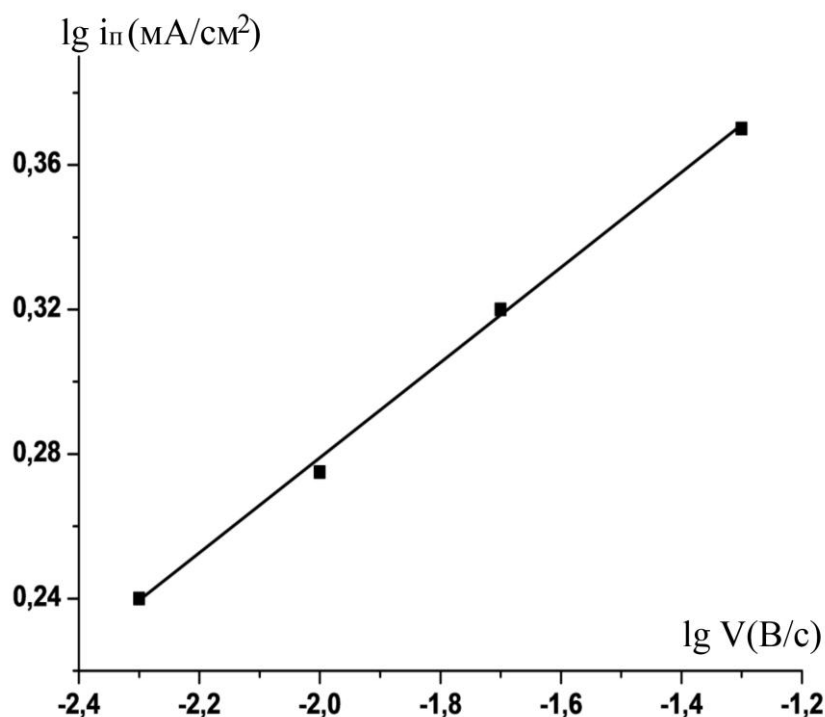


Рис.4.4. Залежність струму піка на і,ф- кривій від швидкості розгортки потенціалу в логарифмічних координатах, виміряна у розчині 0,01M  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ , 1M  $\text{NaClO}_4$  при pH 1,0

Це істотно менше 0,5 і тим самим вказує на те, що швидкість визначальною стадією анодного процесу дійсно є хімічна стадія.

По-друге, залежність величини струму піку на хроновольтамперограмі від концентрації йонів  $\text{Mn}^{2+}$  (рис. 4.5) має лінійний характер з кутовим нахилом, що умовно відповідає першому порядку за цим реагентом, лише в області малих концентрацій (до 0,05 M). Далі ця залежність має депресивний характер. Вочевидь, при  $C(\text{Mn}^{2+}) > 0,05 \text{ M}$  відчувається обмеження швидкості анодного процесу за другим реагентом – хемосорбованими радикалами  $\bullet\text{O}^-$  чи  $\bullet\text{OH}$ . Звертає на себе увагу також те, що кислотність розчину не впливає на хід  $i_p$ ,  $C(\text{Mn}^{2+})$  – кривої (рис.4.5). Вказане дозволяє

конкретизувати природу швидкість визначальної стадії процесу анодного окиснення однорідних аквакомплексів  $\text{Mn}^{2+}$ . З нашої точки зору це реакція взаємодії  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  з хемосорбованими на поверхні електрода оксигеновмісними радикалами.

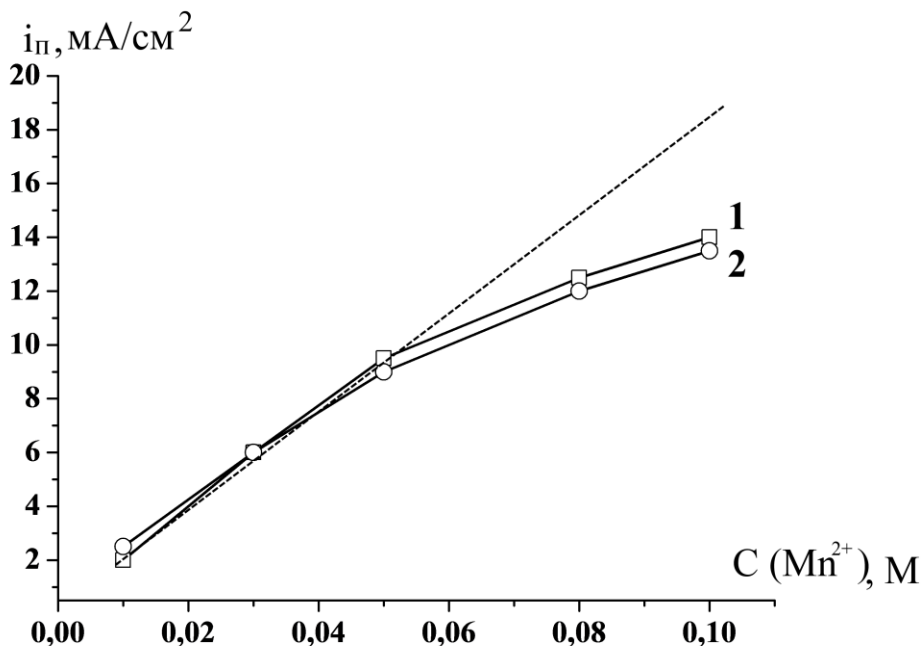


Рис.4.5. Залежність значень струмів піків від концентрації  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів, виміряних у розчині  $0,01\text{M Mn}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $1\text{M NaClO}_4$  при різних pH: 1 - 1,0 і 2 - 3,0; швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с

Виходячи з результатів квантово-хімічного моделювання найбільш активним реагентом з розглянутих нами є аніон-радикал  $\bullet\text{O}^-$ . На те, що саме така частинка може бути діючим окисником, вказують результати спектральних досліджень будови адсорбційного шару окисненого платинового електрода [96]. Автори встановили, що атоми оксигену разом з молекулами води на поверхні платини утворюють полімерну структуру  $\text{PtO}\cdot\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2$ , яка в принципі тотожна адсорбційному шару з  $\text{OH}^-$ -радикалів (рис.4.6). В ній зв'язок  $\text{Pt}-\text{O}$  є ковалентним, а  $\text{O}^-\cdots\text{H}^+$  іонним.

В такій структурі при  $\varphi_{q \leq 0}$  протони будуть утримуватись поблизу хемосорбованих частинок  $\bullet\text{O}^-$ , екрануючи їх тим самим від прямої атаки аквакомплексамі  $\text{Mn}^{2+}$ , тоді як при  $\varphi_{q > 0}$  протони, відштовхуючись від

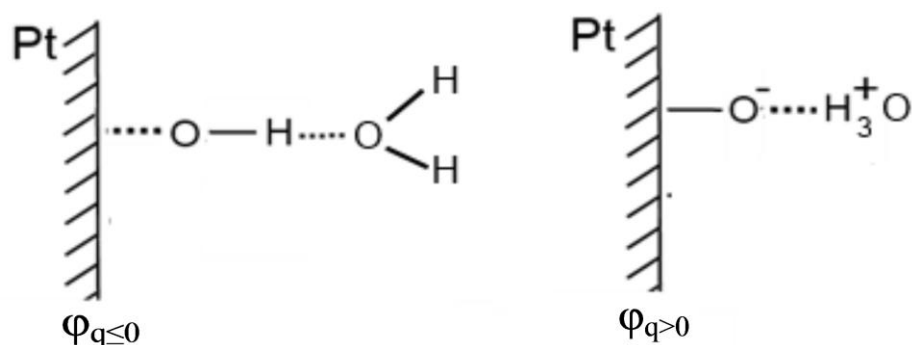
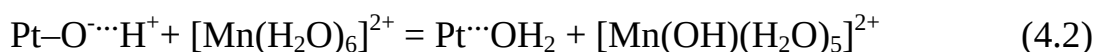
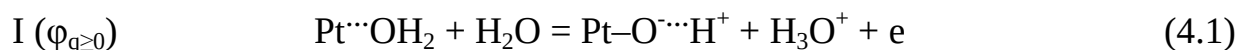
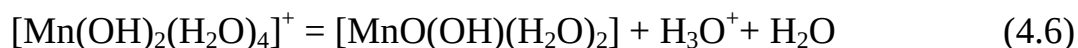
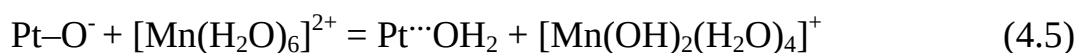
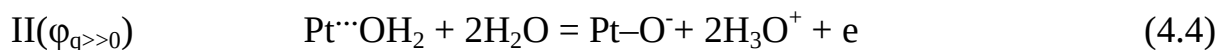


Рис. 4.6. Модель будови адсорбційного шару із  $\bullet\text{OH}$ -радикалів на платиновому електроді

електрода, відкривають доступ до радикалів  $\bullet\text{O}^-$ . Таким чином, при малому позитивному заряду поверхні електрода окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів уповільнено здійснюється  $\bullet\text{OH}$ -радикалами (розчини з  $\text{pH} \geq 3,0$ ), а при досягненні зарядів, достатніх для дисоціації  $\bullet\text{OH}$ -радикалів, запускається швидкий процес  $\text{Mn}^{2+} + \bullet\text{O}^- = \text{MnO}^+$  (розчини з  $\text{pH} < 3,0$ ).

Узагальнюючи наведене можна записати слідуєчий механізм процесу  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ , який реалізується при електроокисненні однорідних аквакомплексів мангану:





Наявні експериментальні дані не дозволяють конкретизувати подальші стадії доокиснення сполук  $\text{Mn}^{3+}$  до  $\text{Mn}^{4+}$ . Загальнопринятими є дві версії:

- диспропорціонування  $2 \text{MnO}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Mn}^{2+}$
- електроокиснення  $\text{MnO}(\text{OH}) = \text{MnO}_2 + \text{H}^+ + e$

Вони у принципі можуть перебігати паралельно. На співвідношення потоків за цими маршрутами впливатимуть умови електролізу: температура, рН, поляризація та інші чинники.

Хімізм електроокиснення аквакомплексів  $\text{Mn}^{2+}$  проявляється в специфічних формах циклічних поляризаційних залежностей, а також хроноамперограм.

На рис. 4.7 представлені циклічні вольтамперні залежності електроокиснення аквакомплексів  $\text{Mn}^{2+}$  в перхлоратному електроліті.

Залежність на рис.4.7. (а) отримана при потенціалі реверсу, що відповідає початку зростання швидкості електрохімічної реакції. Різке і значне зростання струму при зворотній розгортці потенціалу вказує на специфічний характер процесу електроосадження манган (IV) оксиду: початку кристалізації осаду, здатному відновлюватися в катодному циклі, передують уповільнені стадії гідролізу і дегідратації. Вони і визначають тривалість цього індукційного періоду.

Залежність на рис.4.7 (б) отримана при потенціалі реверсу, який перевищує потенціал піку. В даному випадку відчувається, що часу достатньо для виділення на електроді активного продукту і тому форма зворотної  $i$ ,  $\varphi$  – кривої є класичною.



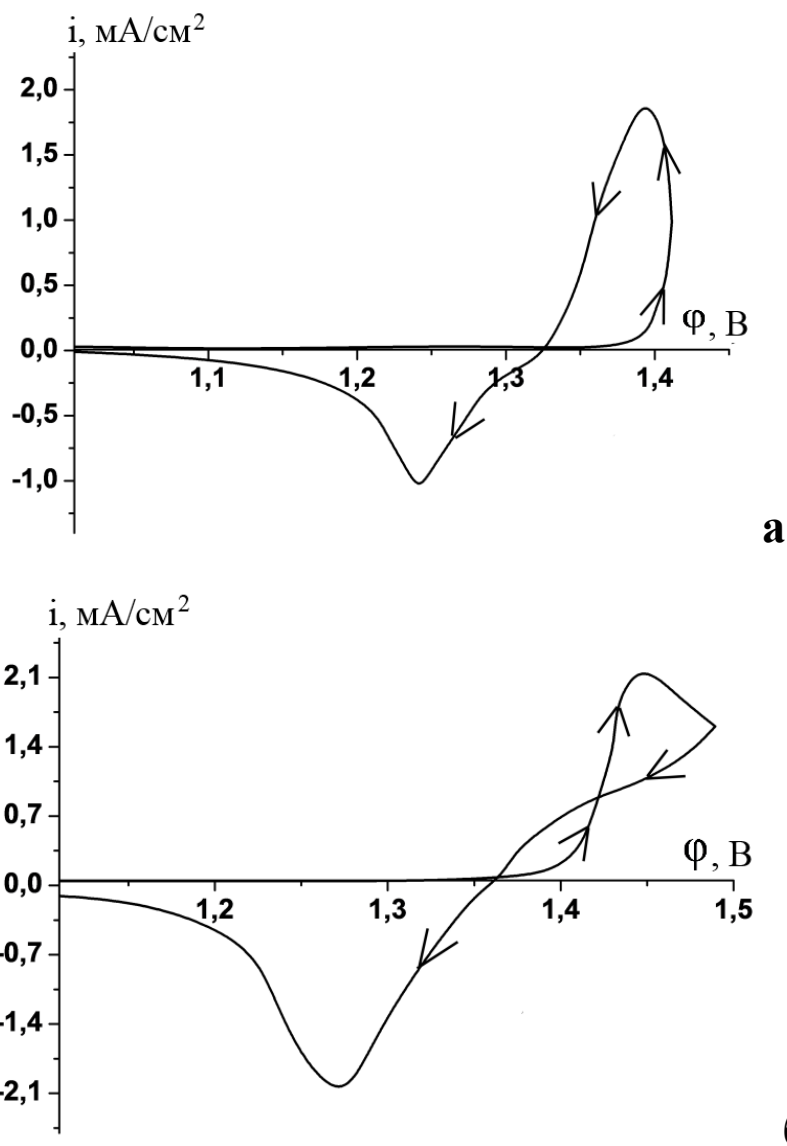


Рис. 4.7. Циклічні вольтамперограми, виміряні на Pt-електроді в електроліті складу  $0,01\text{M Mn}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $1\text{M NaClO}_4$  ( $\text{pH}=1,0$ ), швидкість розгортки потенціалу  $10\text{mV}/\text{с}$ .

Специфічний вигляд мають потенціостатичні  $i$ ,  $\tau$ -залежності. На рис.4.8 представлена типова хроноамперограма (крива 1), яка реєструється на платиновому електроді в перхлоратному розчині двовалентного мангану. На цій хроноамперограмі можна виділити три характерних ділянки. Перша і третя- спадаючі. На другій ділянці спостерігається зростання струму до

деякого максимального значення, після чого починається його зменшення. Спад струму на першій і третій ділянці підпорядковується рівнянню дифузійної кінетики (рис.4.9).

Друга ділянка вочевидь відповідає прояву кристалізаційної стадії після завершення індукційного періоду. Для пояснення такого характеру транзєнта струму слід прийняти до уваги, що крім йонів  $Mn^{2+}$  в реакції їх окиснення приймає участь і другий реагент - адсорбовані оксигеновмісні частки, тому на її швидкість повинні впливати всі чинники, які здатні впливати на поверхневу концентрацію  $\bullet OH$ -радикалів. До них відносяться перш за все температура, потенціал, конкуруюча адсорбція компонентів розчину, природа електродного матеріалу. Якщо варіювати тільки одним фактором при сталості інших, то можна відчувати лише його вплив на

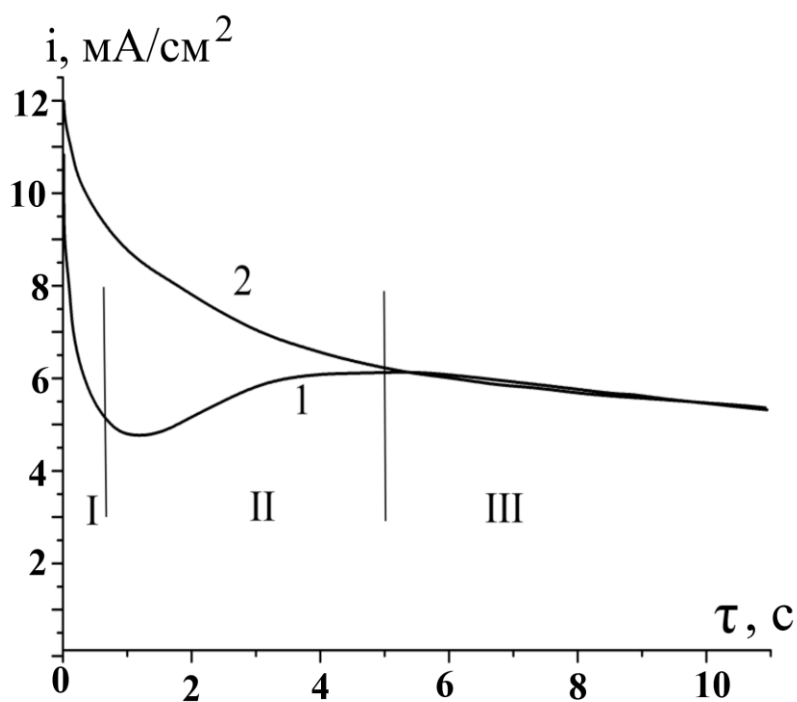


Рис. 4.8. Хроноамперограми, виміряні в електроліті складу  $0,05M Mn(ClO_4)_2$ ,  $1M NaClO_4$  ( $pH=1$ ) при потенціалі 1,5 В: 1 - на Pt; 2 – на  $MnO_x$

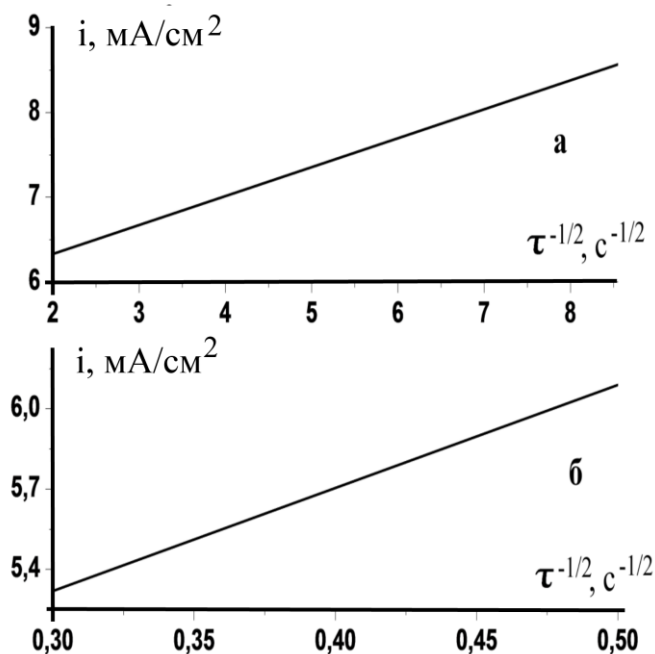


Рис.4.9.  $i, \tau$  – залежність з рис.4.8, представлена в координатах  $i, \tau^{-1/2}$ :

а – перша ділянка (I), б - третя ділянка (III)

швидкість анодної реакції. Як відмічалось вище, у початковій фазі анодного процесу (ділянка I рис.4.8) на анодно поляризованій платині окиснюються молекули води і поверхневий шар являє собою оксиди платини з хемосорбованими на них  $\bullet\text{OH}$ -радикалами. Потім, в результаті взаємодії йонів  $\text{Mn}^{2+}$  з частинками  $\bullet\text{OH}$  чи  $\bullet\text{O}^-$  і подальшого гідролізу продуктів даної реакції утворюються нерозчинні, але електропровідні оксиди мангану, які осаджуються на поверхню платинового електрода. Якби характер адсорбції оксигеновмісних частинок на оксидах мангану змінювався в порівнянні з платиною незначно, то хроноамперограма мала б класичний спадаючий вид без екстремумів. Однак, судячи з отриманих даних, поверхнева концентрація  $\bullet\text{OH}$ -радикалів на оксидах мангану виявляється істотно більшою, ніж на платині. Це призводить до пропорційного зростання анодного струму реакції на плівці  $\text{MnO}_x$ . Перехідна ділянка (II)  $i, \tau$ -кривої рис.4.8 відповідає поступовому заповненню поверхні платини кристалами оксидів мангану до досягнення суцільного покриття, що проявляється у вигляді зростання

анодного струму. На ділянці (III) анодне окиснення іонів  $\text{Mn}^{2+}$  вже здійснюється тільки на поверхні плівки  $\text{MnO}_x$ , що підтверджує співпадіння залежностей 1 та 2 на рис.4.8.

Кінетичні закономірності анодних електрохімічних реакцій за участю сульфоаквакомплексів мангану, які присутні в сульфатних електролітах подібні до отриманих в перхлоратних розчинах. На рис.4.10 наведені потенціодинамічні залежності анодного окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ - іонів на платиновому електроді в сульфатному електроліті різної кислотності.

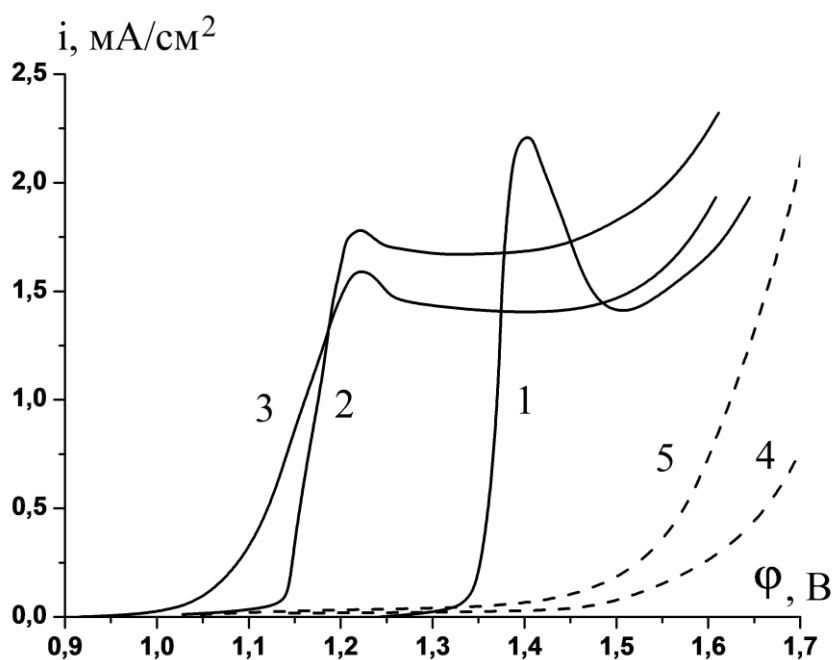


Рис.4.10. Потенціодинамічні  $i, \phi$ - залежності, виміряні на Pt електроді при  $v=10\text{мВ/с}$  у розчині  $0,01\text{M MnSO}_4$ ,  $0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$  при рН: 1 – 1,0; 2 – 3,0; 3 – 4,0 та у розчині  $0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$  при рН: 4 – 1,0; 5 – 4,0

Як видно з рисунка у порівнянні з перхлоратним електролітом характер поляризаційних кривих практично не змінився. Тут також має місце специфічна форма  $i, \phi$ - залежності з різким зростанням струму при досягненні певного потенціалу  $\phi^*$ . Такий тип  $i, \phi$ -кривої та залежність  $\phi^*$  від рН вказує на

те, що анодне окиснення сульфоаквакомплексів  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^0$  на платиновому електроді здійснюється за механізмом окиснення однорідних аквакомплексів  $\text{Mn}^{2+}$ .

Як і в перхлоратних розчинах, на електрохімічне окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ - йонів в сульфатних електролітах особливо вагомо впливають процеси, що відбуваються на поверхні електрода і пов'язані з його природою.

Підтвердженням цього є низьке значення тангенса кута нахилу логарифмічної залежності величини пікового струму на потенціодинамічних кривих від швидкості розгортки потенціалу (рис.4.11), яке дорівнює 0,26.

Це суттєво менше 0,5, але більше ніж значення критерія Семерано в перхлоратному розчині (0,14), що, з урахуванням квантово-хімічних розрахунків, можна трактувати як результат збільшення швидкості стадії



за рахунок ослаблення зв'язку внутрішньосферної молекули води з центральним атомом під дією аніона  $\text{HSO}_4^-$  або  $\text{SO}_4^{2-}$ .

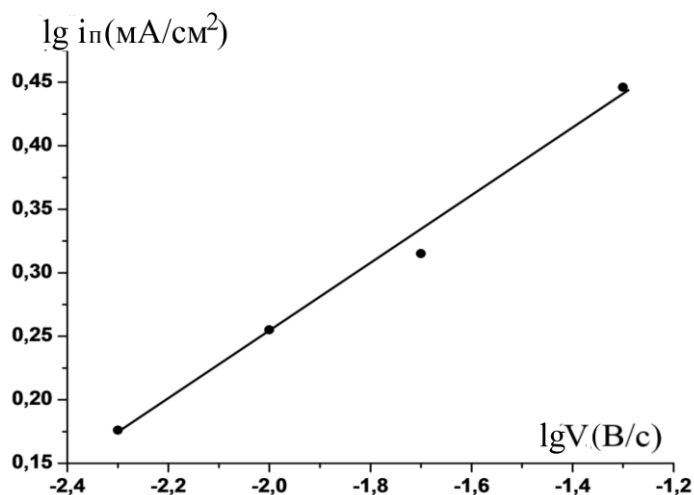


Рис.4.11. Залежність струму піка від швидкості розгортки потенціалу в логарифмічних координатах в сульфатному електроліті рН1 з концентрацією йонів  $\text{Mn}^{2+}$  0,01М.

На рисунку 4.12 представлена циклічна залежність, яка відображає специфіку механізму електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів, що обговорювалось вище.

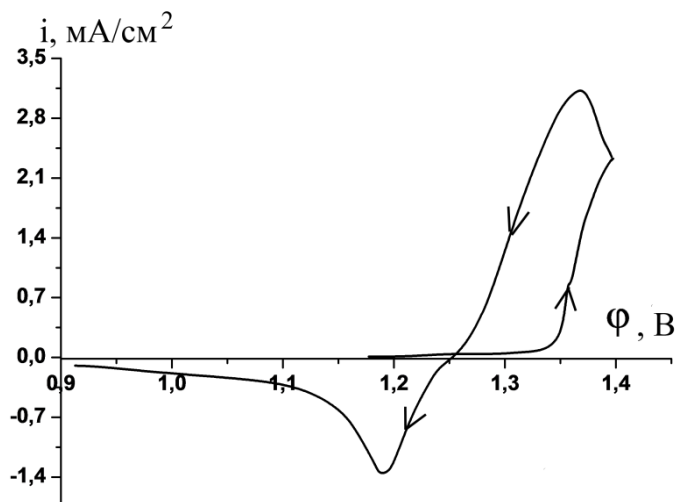


Рис.4.12. Циклічні вольтамперограми виміряні на Pt-електроді в електроліті складу 0,01M  $\text{MnSO}_4$ , 0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=1,0), швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с

#### 4.2 Електроокиснення $\text{Mn}^{2+}$ -йонів в ацетатних та акрилатних електролітах.

Альтернативою сульфатним розчинам може бути ацетатний електроліт, перевагою якого є стабільне значення рН середовища, і, як показали результати квантово-хімічних розрахунків, істотне зменшення потенціалу електроосадження манган діоксиду. На рис. 4.13 наведено типові потенціодинамічні залежності анодного окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів на платиновому електроді в ацетатному електроліті.

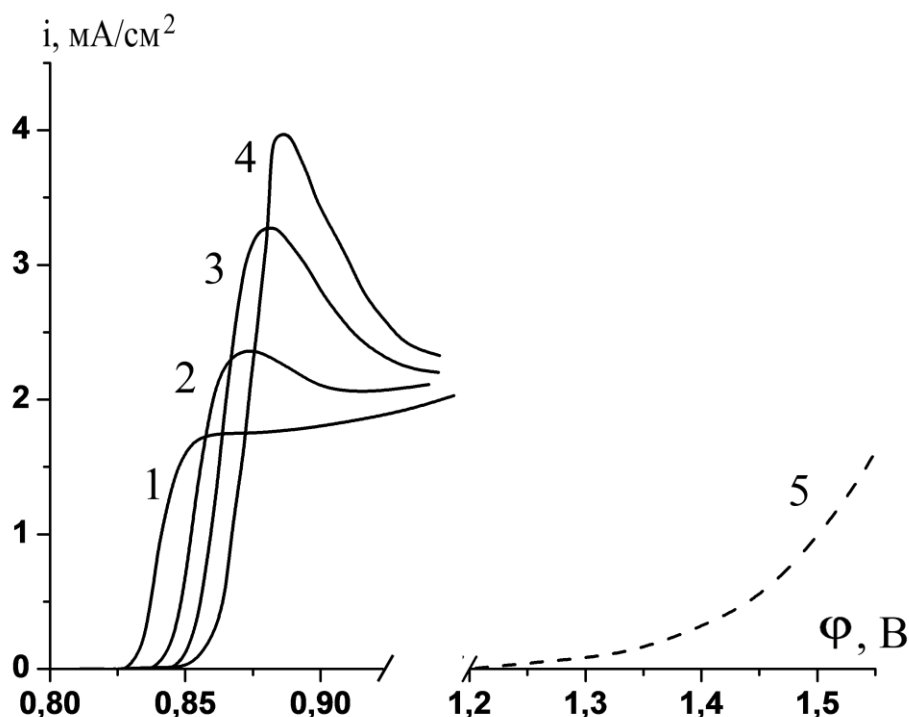


Рис. 4.13. Потенціодинамічні  $i, \phi$ - залежності, виміряні на Pt електроді у розчині  $0.01 \text{ M Mn Ac}_2$ ,  $1 \text{ M (NaAc+HAc)}$ ,  $\text{pH } 5.0$  при різних  $v(\text{мВ/с})$ : 1 – 5; 2- 10; 3 – 20; 4 – 50 та у розчині  $1 \text{ M (NaAc+HAc)}$ ,  $\text{pH } 5.0$  при  $v=10 \text{ мВ/с}$

Співставлення потенціалів осадження  $\text{MnO}_x$  в ацетатному розчині з  $\text{pH } 5,0$  зі стандартним окисно-відновним потенціалом системи  $[\text{MnAc}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ / [\text{MnAc}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  ( $\phi^0=0,66 \text{ В}$ ), який знайдено за результатами квантово-хімічних розрахунків (розділ 3), вказує на реалізацію в досліджувальному об'єкті механізму прямого електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів у складі моноацетатних аквакомплексів. Виходячи з аналізу розподілу електронної густини на всіх структурних елементах комплексів  $[\text{MnAc}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  та міжядерних відстаней між ними, ми прийшли до висновку, що з центральним атомом карбоксильна група ацетат-йона взаємодіє лише одним атомом кисню. Другий атом оксигену з великим негативним

зарядом здатен забезпечити надійний контакт комплексу з позитивно зарядженою поверхнею електрода. Вочевидь, це і обумовлює можливість прямого електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йона через карбоксильний місток.

Підтверджують цю гіпотезу результати дослідження впливу кислотності ацетатного електроліту на кінетику анодного процесу. Виявилось, що потенціал півхвилі різко зростає з 0,85 В до 1,26 В при зменшенні рН з 5,0 до 4,0 (рис.4.14).

За умови низької стійкості комплексів  $[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  ( $\text{pK}=1,4$  [92]) та малої величини константи дисоціації оцтової кислоти ( $\text{pK}_a=4,7$ ) зменшення рН розчину до 4,0 призводить до трансформації ацетатних комплексів у домінуючу однорідну акваформу  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , яка при  $\phi=1,0$  В може окиснюватись на поверхні електрода лише радикалами  $\bullet\text{OH}$  або  $\bullet\text{O}^-$ . Це обумовлено тим, що при рН=4,0 окисно-відновний потенціал розкладу води становить 0,97 В, а окисно-відновний потенціал системи  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  становить 1,56 В.

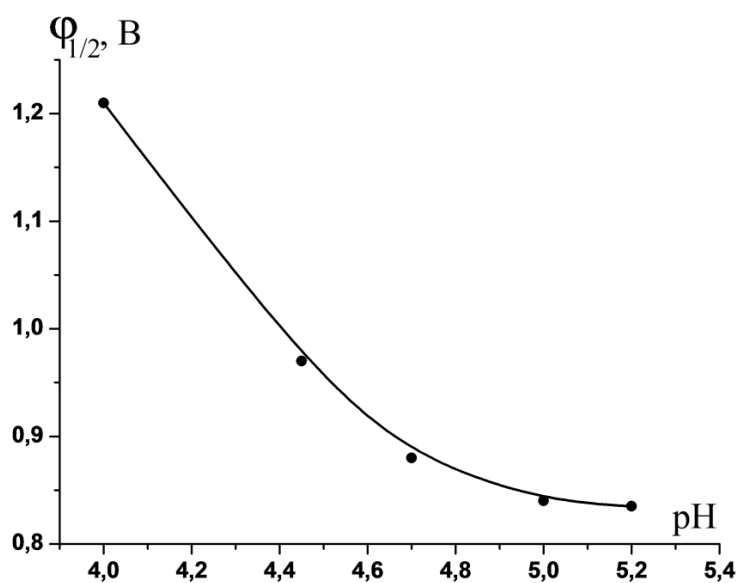


Рис. 4.14. Залежність потенціалу півхвилі ( $\phi_{1/2}$ ) від рН для анодного процесу, виміряна на Pt електроді в розчині 0.01 М  $\text{Mn Ac}_2$ , 1М ( $\text{NaAc}+\text{HAc}$ )



Критерій Семерано, виміряний в розчині  $0,01\text{M Mn}(\text{Ac})_2$  з  $\text{pH} 5,0$  (рис.4.15), становить  $0,46$  і вказує на дифузійний контроль швидкості цього анодного процесу.

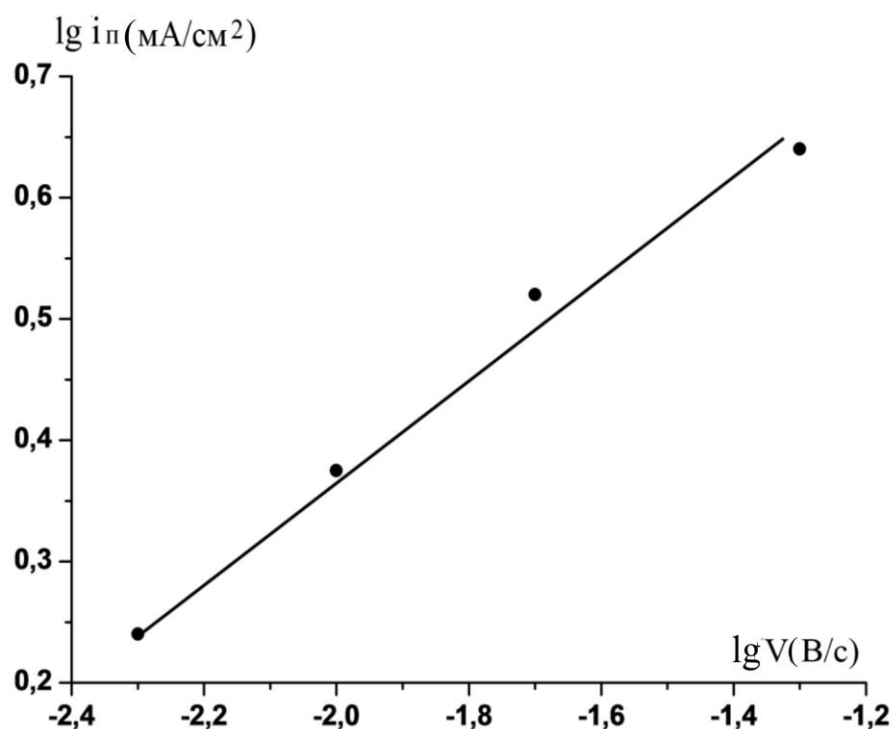


Рис. 4.15. Залежність струму піка від швидкості розгортки потенціалу в логарифмічних координатах за даними рис. 4.13

Можливість прямого електрохімічного окиснення позитивно заряджених комплексів  $[\text{Mn}(\text{Ak})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  підтверджується отриманими результатами квантово-хімічних розрахунків (розділ 3). З центральним атомом карбоксильна група акрилат-йона подібно ацетат-йону взаємодіє тільки одним атомом кисню, другий атом кисню (рис. 3.9, табл.3.20), маючи значний негативний заряд, здатний забезпечити контакт комплексу з позитивно зарядженою поверхнею електрода.

На рис.4.16 наведені типові потенціодінамічні залежності анодного окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів на платиновому електроді в акрилатному електроліті.

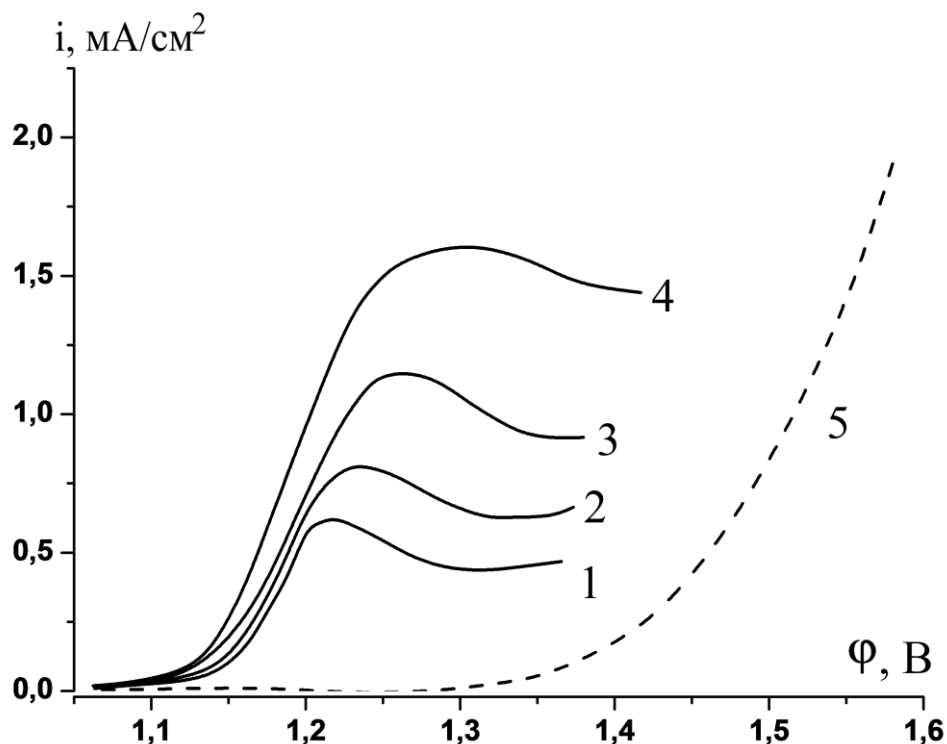


Рис. 4.16. Потенціодинамічні  $i, \phi$ - залежності, виміряні на Pt електроді у розчині  $0.01 \text{ M Mn Ac}_2$ ,  $1 \text{ M (NaAc+HAc)}$ ,  $\text{pH } 5.0$  при різних  $V(\text{мВ/с})$ : 1 – 5; 2- 10; 3 – 20; 4 – 50.

Залежність 5, виміряна у розчині  $1 \text{ M (NaAc+HAc)}$ ,  $\text{pH } 5.0$  при  $V=10 \text{ мВ/с}$

На електрохімічну природу процесу окислення  $\text{Mn}^{2+}$  -іонів вказує і величина кутового коефіцієнта  $\lg i_p$ ,  $\lg V$  -залежності (рис. 4.17), що дорівнює 0,41.

Сукупність кінетичних даних, результати квантово-хімічних розрахунків і їх зіставлення з процесами в ацетатних електролітах дає підставу припустити подібність маршруту окиснення йона  $\text{Mn}^{2+}$  в складі акрилатаквакомплексів з ацетатними розчинами.

Виходячи із загальних уявлень про властивості сполук  $\text{Mn}^{3+}$  [68-73], та результатів квантово-хімічного моделювання можна припустити, що в досліджуваній системі відбувається диспропорціонування продуктів анодної

реакції - комплексів  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac})]^{2+}$ . Як було показано в розділі 3, ацетат-йон здатний, проявляючи бідентатність, зв'язувати комплекси

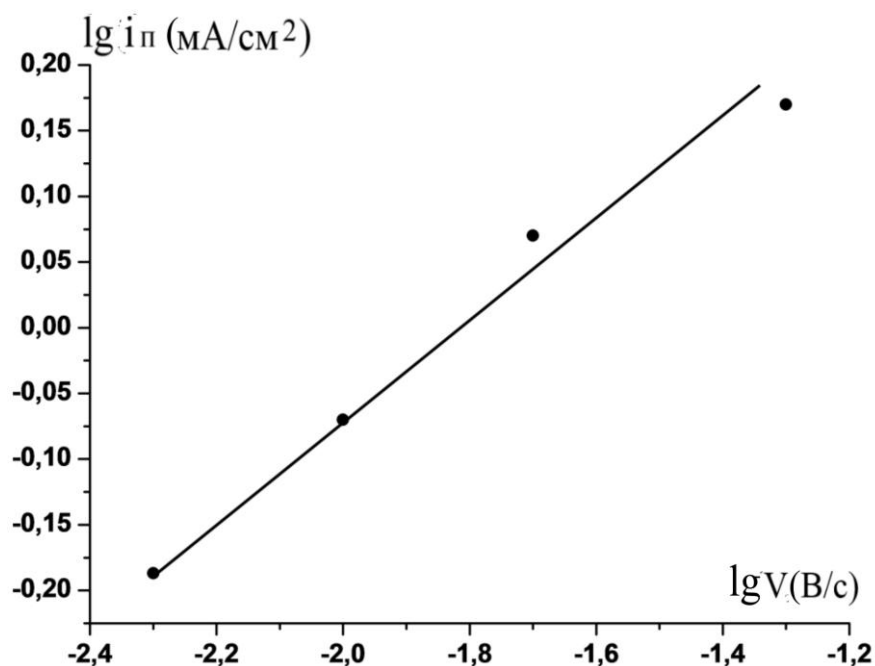


Рис. 4.17. Залежність струму піка від швидкості розгортки потенціалу в логарифмічних координатах за даними рис. 4.16.

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac})]^{2+}$  між собою, забезпечуючи тим самим можливість перерозподілу заряду в біядерній структурі, що завершується утворенням термодинамічно стабільних форм  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac})]^+$  і  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac})]^{3+}$ .

Продукт реакції диспропорціонування дуже швидко гідролізує з утворенням компактного осаду  $\text{MnO}_2$ :



При цьому не виключається паралельне протікання гідролізу комплексів  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac})]^{2+}$  до стану  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Для ідентифікації механізму процесу  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ , що включає стадію диспропорціонування комплексів  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac})]^{2+}$ , ми використали відомий діагностичний критерій – нахил залежності потенціалу піку на потенціодинамічній вольтамперограмі від логарифму концентрації електроактивних часток у розчині ( $\partial\varphi_{\text{п}}/\partial\lg C^0$ ) [107, 108]. За наявності стадії диспропорціонування продукта одноелектронного окиснення  $\partial\varphi_{\text{п}}/\partial\lg C^0 = 2.3RT/3F$ . Тобто, при  $T = 313$  ця похідна повинна становити 0.021 В. Визначене в ацетатному розчині значення  $\partial\varphi_{\text{п}}/\partial\lg C^0$  становить 0,024, а в акрилатному – 0,025 (рис.4.18).

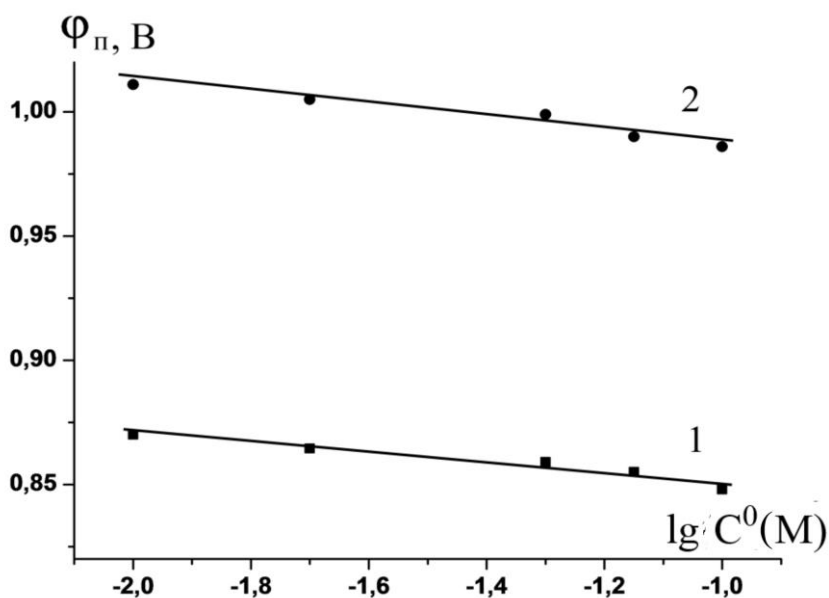
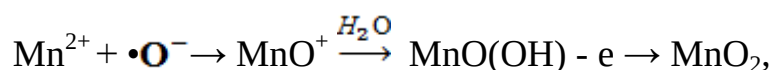


Рис. 4.18. Залежність потенціалу піку від логарифму концентрації  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів, виміряний в ацетатному (1) та акрилатному (2) електролітах

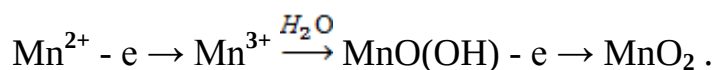
Це можна розглядати як однозначне свідчення на користь механізму, що передбачає диспропорціонування ацидокомплексів  $\text{Mn}^{3+}$ . Деяке завищення критеріального параметра  $\partial\varphi_{\text{п}}/\partial\lg C^0$  може бути пов'язане з експериментальною похибкою, або з наявністю паралельної реакції гідролізу комплексів  $\text{Mn}^{3+}$ .

## Висновки до розділу 4

Співставлення результатів квантово-хімічного моделювання з результатами електрохімічних вимірювань в реальних об'єктах показало, що в залежності від кислотності розчину, складу внутрішньої координаційної сфери аквакомплексів мангану, природи матеріалу електрода та величини анодної поляризації реалізуються різні механізми електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів. В перхлоратних та сульфатних розчинах в області  $\varphi < \varphi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$  домінує маршрут:



а в області  $\varphi > \varphi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$  до нього додається пряме електроокиснення йонів  $\text{Mn}^{2+}$ :



В ацетатних та акрилатних розчинах перебігає лише пряме одноелектронне окиснення комплексів  $\text{MnL}^+$  з подальшим диспропорціонуванням продукту  $\text{MnL}^{2+}$  та гідролізом  $\text{MnL}^{2+}$  і кінцевої форми  $\text{MnL}^{3+}$  до  $\text{MnO}(\text{OH})$  і  $\text{MnO}_2$  відповідно.

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в роботах [100-103, 105, 106, 109-111].

## РОЗДІЛ 5

### ВЛАСТИВОСТІ $\text{MnO}_x$ ПЛІВОК

#### 5.1 Склад електролітичних $\text{MnO}_x$ -плівок

Фазовий склад плівок  $\text{MnO}_x$ , виділених з ацетатного та акрилатного електролітів, вивчали методом рентгенівської дифракції. Виявилося, що анодні плівки  $\text{MnO}_x$ , отримані за температур нижче  $50^\circ\text{C}$ , характеризуються аморфною структурою, а отримані при  $t^0 > 50^\circ\text{C}$  – є полікристалічними. Як видно з рентгенограм, представлених на рис.5.1 та рис. 5.2 електролітично виділений з ацетатного електроліту оксид  $\text{MnO}_x$  містить суміш фаз  $\gamma\text{-MnO}_2$  і  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . В акрилатному електроліті була зафіксована наявність фази  $\beta\text{-MnO}_2$ .

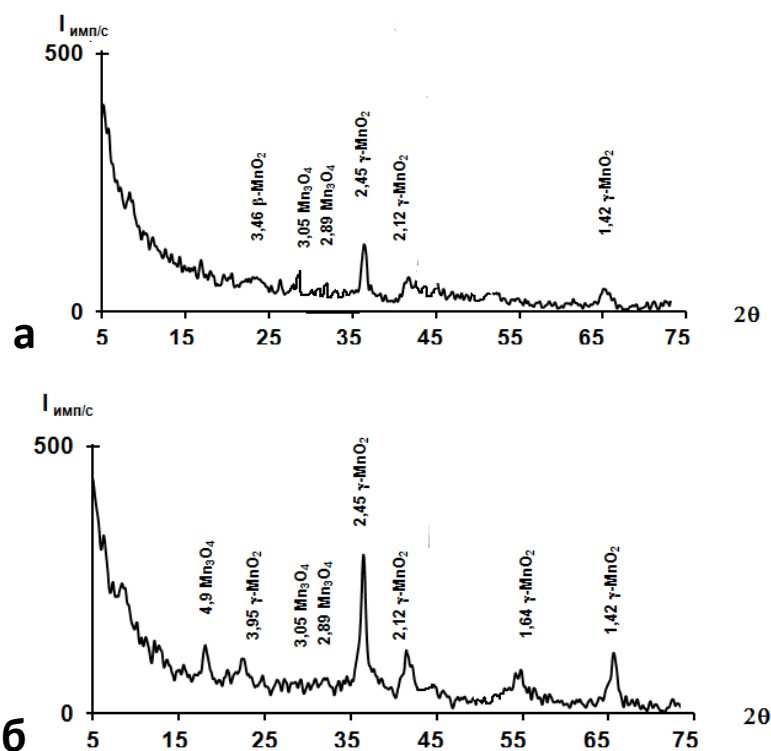


Рис.5.1. Рентгенівські дифрактограми електролітично осаджених плівок  $\text{MnO}_x$  із електроліту складу  $0,1\text{M Mn}(\text{Ac})_2$ ,  $1\text{M} (\text{NaAc}+\text{HAc})$ , pH 5,0 при температурі:  
а)  $60^\circ\text{C}$ , б)  $80^\circ\text{C}$

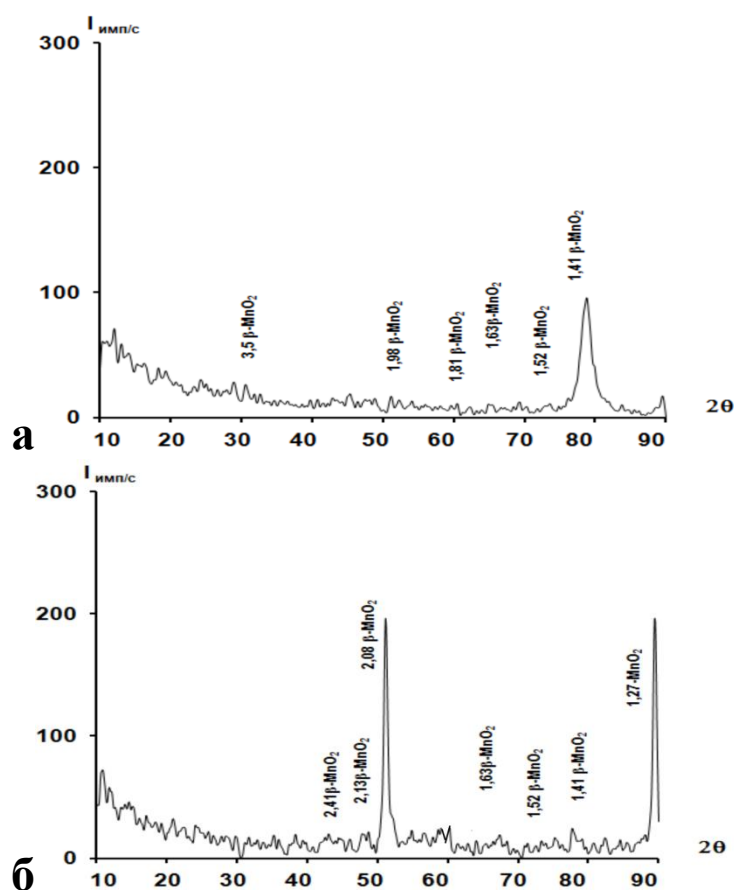


Рис.5.2. Рентгенівські дифрактограми електролітично осаджених плівок MnO<sub>x</sub> із електроліту складу 0,1M Mn(Ak)<sub>2</sub>, 1M (NaAk+HAc), pH 5,0 при температурі:  
а) 60 °C, б) 80 °C

У оксида, отриманого при 80 °C з ацетатного електроліту, найбільш інтенсивні дифракційні піки відповідали  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. З пониженням температури до 60 °C фаза  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> характеризується низькою кристалічністю, що проявляється в широких, неявно виражених піках на дифрактограмах, проте піки, характерні для фази Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, стали більш вираженими і по інтенсивності порівняні із піками, що характеризують фазу  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. Можна припустити, що при зміні температури осадження в сторону її зменшення змінюється співвідношення форм Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> на користь сполук Mn<sup>3+</sup>. В осадах з акрилатного електроліту з підвищенням температури кристалічна структура стає більш вираженою.

Морфологія електролітично отриманого осаду  $\text{MnO}_x$  теж значною мірою залежить від температури, при якій формувалась плівка (рис.5.3).

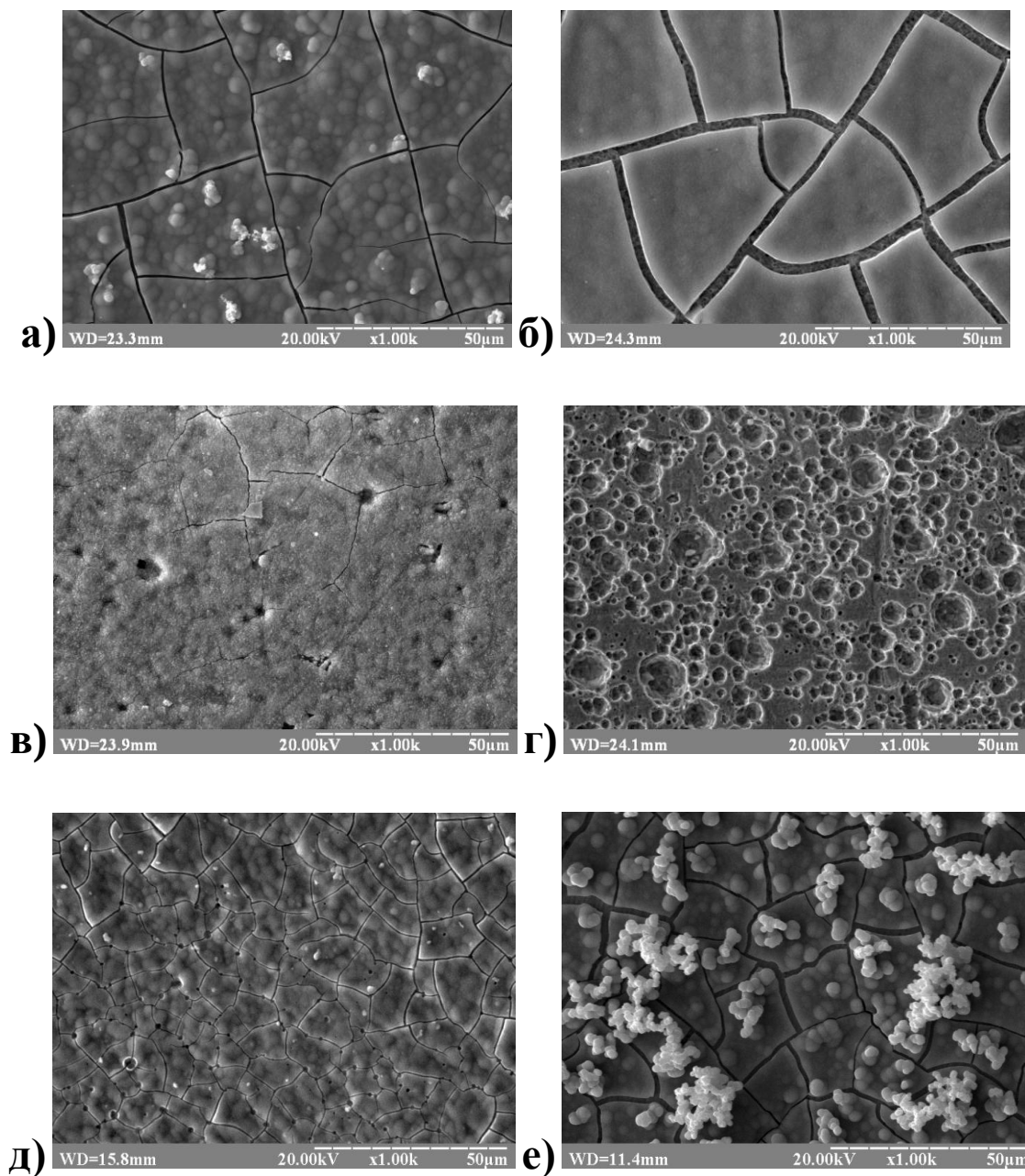


Рис. 5.3. Мікрофотографії (СЕМ) електролітично осаджених плівок  $\text{MnO}_x$  із електроліту складу  $0,1\text{M Mn}(\text{Ac})_2$ ,  $1\text{M (NaAc+HAc)}$ , pH 5,0 при температурі (а)  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , (б)  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , (в)  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , (г)  $80\text{ }^\circ\text{C}$  та з електроліту  $0,1\text{M Mn}(\text{Ak})_2$ ,  $1\text{M (NaAk+HAK)}$  при (д)  $60\text{ }^\circ\text{C}$  та при (е)  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .



З підвищенням температури до 50 °С спостерігається утворення осадів зі значними тріщинами, очевидно за рахунок того, що плівка набуває більш виражену кристалічну структуру. При температурі 50 °С спостерігається максимальне розтріскування осаду і фіксується поява кристалів субмікронних розмірів. При подальшому підвищенні температури до 80 °С тріщини поступово зникають і спостерігається утворення крупнокристалічного осаду. Утворення тріщин ми пов'язуємо зі зміною міри гідратації (вмістом кристалізаційної води) в оксиді, яка залежить від умов формування осаду.

Аналогічним чином змінюється і морфологія осадів  $MnO_x$ , отриманих з акрилатного електроліту. Співставлення рис. 5.3 (в) і рис. 5.3 (д) вказує на те, що сітка мілких тріщин в плівці тут зберігається, а сама плівка є сукупність глобул, однак її тональність дещо змінюється. В ацетатному осаді глобули розмиті і мають світліший відтінок. В акрилатному осаді глобули більш компактні. Особливо чітко це видно на знімку плівки, отриманої при 40 °С (рис. 5.3 (а, е)).

Для виявлення специфіки складу електролітичних плівок  $MnO_x$  ми провели їх дериватографічне дослідження (рис.5.4).

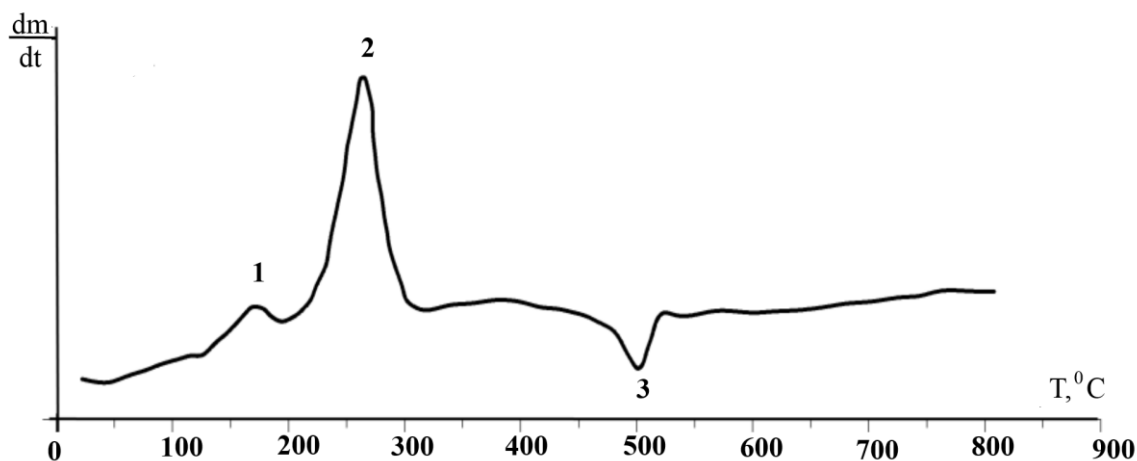
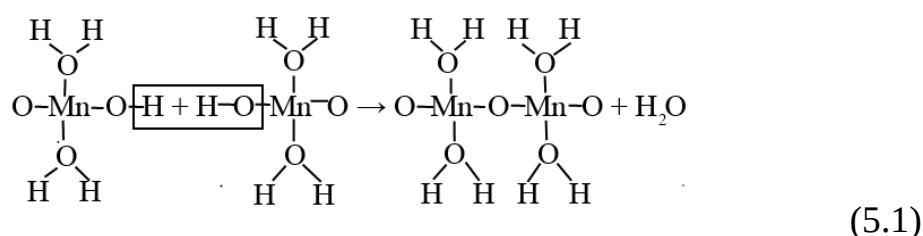


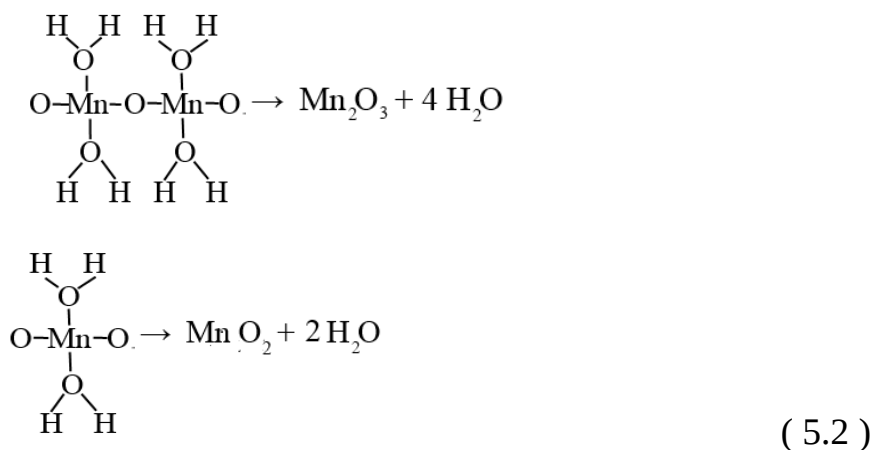
Рис.5.4. DTA-Дериватограма електролітично отриманого  $MnO_x$  із електроліту складу 0,1М  $Mn(As)_2$ , 1М ( $NaAs+HAs$ ), рН 5,0 при температурі 80 °С.

Як видно з рис.5.4, на диференційній дериватограмі осаду, отриманого із оцтовокислого електроліту при 80<sup>0</sup>С, реєструється три піка: перший і другий (T=180<sup>0</sup>С; T=250<sup>0</sup>С) за знаком відповідають процесам зменшення маси зразка, третій (T=500<sup>0</sup>С) відповідає процесу незначного зростання маси зразка. Останній чітко співвідноситься з процесом окиснення Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> киснем повітря при 500<sup>0</sup>С до MnO<sub>2</sub>. Перші два вочевидь пов'язані з процесами дегідратації. Враховуючи відомості щодо можливого складу термодинамічно стійкої сполуки Mn<sup>3+</sup> в осаді MnO<sub>x</sub> (розділ 3) та відомостей щодо енергетики зв'язків Mn-OH<sub>2</sub>, можна їх співвіднести зі слідуючими реакціями:

I. T=180<sup>0</sup>С



II. T=250<sup>0</sup>С



III. T=500<sup>0</sup>С



Перша реакція супроводжується зменшенням маси вихідної речовини на 7,2%, друга – на 31,2%. Співвідношення цих величин (31,2/7,2=4,3) відповідає характеру співвідношення висот піків №2 і №1 (рис.5.4). Слід також прийняти до уваги, що паралельно з дегідратацією [MnO(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

відбувається і дегідратація  $[\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , яка посилює зменшення маси зразка.

Наведене дозволяє прийти висновку, що в осаді  $\text{MnO}_x$ , який виділяється на аноді електролітично, присутні два основних компоненти  $[\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  і  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Їх кількісне співвідношення та форми існування є похідною величиною складу електроліту, потенціалу анода та температури. Збільшення температури закономірно збільшує ступень дегідратації. При  $t^0 \geq 250^\circ\text{C}$  осад стає повністю кристалічним, а до  $t^0 = 250^\circ\text{C}$  плівка  $\text{MnO}_x$  складається з усіх шести речовин, представлених в реакціях 5.1 і 5.2.

## 5.2 Каталітичні властивості $\text{MnO}_x$ -плівок

Як було відмічено в огляді літературних джерел, оксиди мангану вважаються перспективними електрокаталізаторами для реакцій з перенесенням атомів кисню. Каталітичні властивості плівки  $\text{MnO}_x$  залежать від способу формування, тобто - від співвідношення  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  форм у твердій фазі матеріалу і хімічного складу сполуки тривалентного мангану.

На практиці каталітичну активність оксиднометалевих плівок визначають через трудомістку та довгу процедуру. Для кожного зразка послідовно протягом тривалого часу проводять електроокиснення речовини, що тестується, з періодичним пробовідбором для кількісного аналізу. Результати наших досліджень процесу електроосадження  $\text{MnO}_x$  стали основою для розробки експрес-методу порівняльної оцінки окислювальної здатності оксиднометалевих електрокаталізаторів щодо реакцій окиснення органічних сполук за допомогою активних оксигеновмісних частинок. Метод заснований на особливостях механізму електроокиснення йонів мангану.

Виходячи з того, що йони  $\text{Mn}^{2+}$  окиснюються в електролітах без органічних добавок при анодних потенціалах до 1,5 В лише частинками  $\bullet\text{O}^-$  і

•ОН, які утворюються в результаті електрохімічного розкладання води, швидкість їх окиснення пропорційна поверхневій концентрації цих радикалів. Це значить, що густина струму анодного окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів може бути показником електрокаталітичної активності матеріалу електрода щодо реакцій з перенесенням атомів кисню. Підтвердження цих міркування ми бачимо на рис.5.5, де представлені початкові ділянки (до початку кристалізації  $\text{MnO}_x$ ) хроноамперометричних залежностей, виміряних на різних за своєю природою електродах.

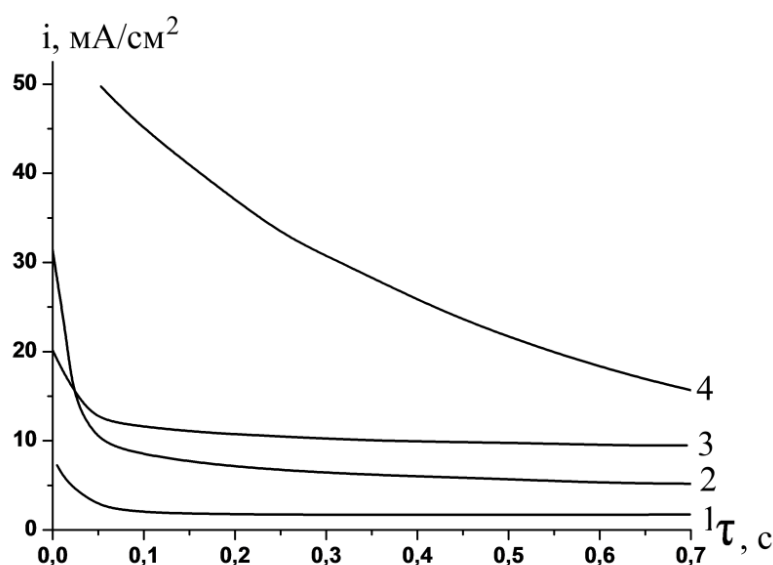


Рис.5.5. Хроноамперограми, виміряні в електроліті складу  $0,05\text{M MnSO}_4$ ,  $0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , pH 1,0 при потенціалі 1,5 В на різних анодах: 1 – Ti, 2 – Pt, 3 –  $\text{MnO}_2$ , 4 –  $\text{PbO}_2$

Як і очікувалось, концентрація •ОН-радикалів на поверхні  $\text{MnO}_2$ -плівки більша, ніж на Pt-поверхні, а на платиновому аноді поверхнева концентрація •ОН-радикалів більша, ніж на поверхні Ti, що задає відповідне співвідношення анодного струму на цих електродах. Максимальне значення густини струму було зафіксовано на  $\text{PbO}_2$ -плівці і це корелює з літературними даними [112-117] щодо високої окислювальної здатності електродів на основі плюмбум (IV) оксиду.

Зміну швидкості окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів на різних поверхнях можна спостерігати при реєстрації хроноамперометричних залежностей осадження  $\text{MnO}_2$  на чужорідному електроді. На рис.5.6 представлені такі експериментальні залежності, отримані на платиновому і для порівняння на  $\text{MnO}_x$  електродах в 0,05 М розчині  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ . Залежність 1 рис.5.6 є характерною для процесу електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів на Pt електроді і, як описувалося в розділі 4.1, може бути поділена на три ділянки (рис. 4.8).

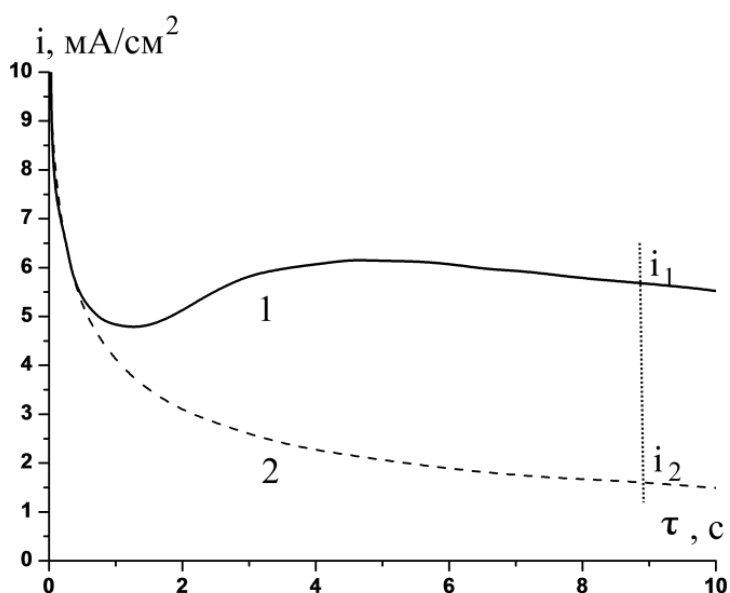


Рис.5.6. Хроноамперограми, виміряні в електроліті складу 0,05М  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ , 1М  $\text{NaClO}_4$  (рН=1) при потенціалі 1,5 В: 1 - на  $\text{MnO}_x$  електроді, 2 – на Pt електроді

Нас цікавить перша ділянка, яка відповідає електроокисненню  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів на поверхні окисненої платини, і третя, що відповідає електроокисненню  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів на поверхні  $\text{MnO}_x$ .

Зазначені міркування про кінетичні особливості реакцій, що реалізуються на платині в процесі анодного осадження  $\text{MnO}_x$ , ми поклали в основу методу експрес-оцінки каталітичної активності плівок з цих оксидів по відношенню до реакцій з перенесенням кисню. За даними рис.4.9 перша і третя ділянки залежності №1 (рис.4.8, рис. 5.6) підпорядковуються

рівнянню для електродного процесу з уповільненою стадією дифузії. Скориставшись параметрами рівняння, яке описує першу ділянку  $i, \tau$ -кривої, що відповідає реакції на поверхні платинового аноду, методом екстраполяції продовжили цю залежність (рис.5.6 крива 2). З нашої точки зору збільшення концентрації  $\bullet\text{OH}$  радикалів на поверхні  $\text{MnO}_x$  в порівнянні з  $\text{PtO}_y$  можна кількісно оцінити за співвідношенням зареєстрованого струму на  $\text{MnO}_x$  ( $i_1$ ) до значення струму на екстрапольованій частині  $i, \tau$ -залежності для  $\text{PtO}_y$  ( $i_2$ ) в фіксований момент часу:

$$k_{ox} = \frac{i_1}{i_2} = \left[ \frac{i(\text{MnO}_x)}{i(\text{Pt})} \right]_{\phi, T, C} \quad (5.4)$$

Оцінювати поверхневу концентрацію  $\bullet\text{OH}$ -радикалів в принципі можна за абсолютним значенням зареєстрованого струму  $i_1$ , проте ми вважаємо, що більш доцільно використовувати відносні одиниці з відліком від платини в якості стандарту.

Застосовуючи зазначений метод, ми вивчили вплив складу плівок  $\text{MnO}_x$  на їх здатність адсорбувати  $\bullet\text{OH}$ -радикали і, відповідно, каталізувати анодні реакції за їх участі. Присутність  $\text{Mn}^{4+} / \text{Mn}^{3+}$  red-ox пари в твердій фазі  $\text{MnO}_x$  багатьма авторами використовувалась для інтерпретації особливих властивостей плівок  $\text{MnO}_x$ . Поява red-ox пари обумовлена можливістю співосадження разом з  $\text{MnO}_2$  і стійкого оксиду  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . У зв'язку з цим значення «х» в оксидній плівці загальної формули  $\text{MnO}_x$  знаходиться в інтервалі  $1,5 < x < 2,0$ .

Використовуючи встановлену автором [52] залежність  $x=f(\text{pH})$  ми виділяли на платині з сульфатних розчинів різної кислотності плівки  $\text{MnO}_x$  фіксованого складу. Потенціал осадження у всіх випадках підтримувався рівним 1.5 В, що відповідає максимуму анодного струму на поляризаційній  $i, \phi$ -кривій. У процесі осадження вимірювались  $i, \tau$ -залежності процесу електроокиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -йонів і автоматично, за викладеним вище

алгоритмом, проводився розрахунок величин  $k_{ox}$ . Як і можна було очікувати, коефіцієнт  $k_{ox}$ , що відображає окиснювальну здатність анодного матеріалу, змінюється в залежності від складу плівки  $MnO_x$ . Залежність  $k_{ox} = f(x)$  має чітко виражений екстремальний характер (рис.5.7, залежність 1) з максимумом в точці  $x = 1,895$ . За співвідношенням  $x = 1,5a + 2,0b$ , з урахуванням  $a + b = 1$  (тут «а» й «b» - молярні частки  $Mn_2O_3$  і  $MnO_2$  в оксиді  $MnO_x$  відповідно) ми визначили, що за кількісним і якісним складом плівка  $MnO_{1,895}$ , на поверхні якої утримується максимальна кількість частинок з «активним» киснем, являє собою суміш 21%  $Mn_2O_3$  і 79%  $MnO_2$ .

З метою співставлення прогнозованої і реальної каталітичної активності електролітичних плівок  $MnO_x$  ми дослідили кінетику анодного окиснення на них глюкози. Вимірювання швидкості окиснення глюкози ( $v$ ) в лужному розчині проводилося за допомогою глюкометра традиційним способом відбору проб. Як видно з рис.5.7 (залежність 2), швидкість анодного окиснення глюкози на  $MnO_x$  теж залежить від величини  $x$  і ця залежність має

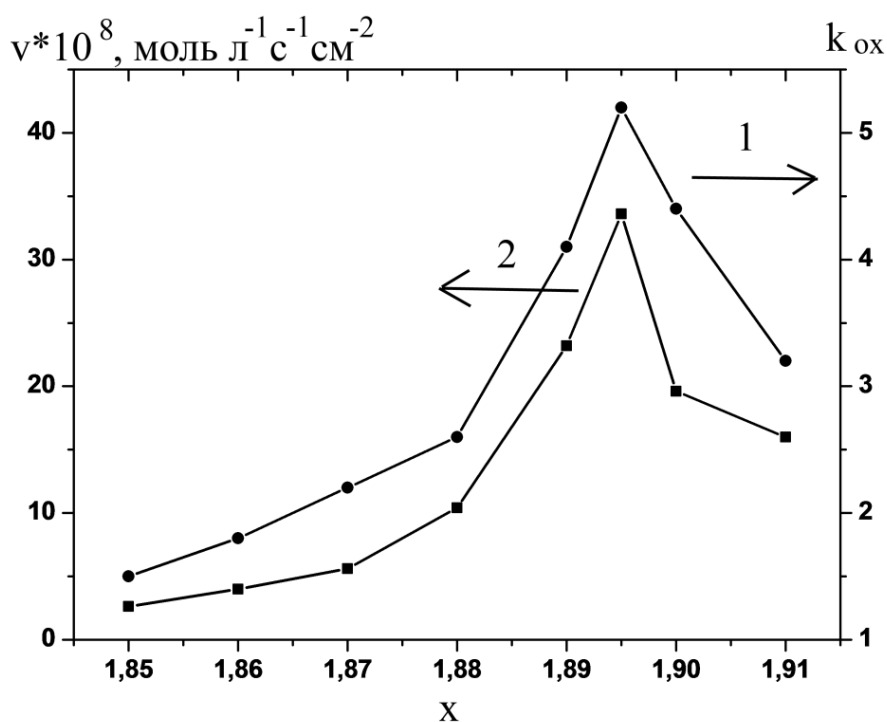


Рис.5.7. 1 – Залежність значення параметру  $k_{ox}$  від складу плівки  $MnO_x$ ,  
2 – залежність швидкості окиснення глюкози від складу плівки  $MnO_x$ .

екстремальний характер, що повністю відповідає характеру залежності  $k_{ox} = f(x)$ . Вказану обставину можна вважати фактом, що підтверджує можливість використання реакції  $Mn^{2+} \rightarrow MnO_x$  та параметру  $k_{ox}$  для експрес-оцінки каталітичної активності електролітичних оксидних плівок типу  $MnO_x$  в анодних реакціях з перенесенням кисню.

### 5.3 Електротехнічні властивості електролітичних $MnO_x$ -плівок

Присутність в анодному осаді  $MnO_x$  сполук тривалентного мангану приводить до появи у плівки не лише каталітичних властивостей, а й визначає її унікальні електротехнічні властивості.

Як було визначено в розділі 3 та підтверджено в розділі 5.1, тривалентний манган в електролітичній плівці  $MnO_x$  присутній у вигляді сполуки  $[MnO(OH)(H_2O)_2]$ . Моделювання електрохімічної реакції окиснення цієї молекули показало, що вона повинна мати надзвичайно низький опір. На рис. 5.8 наведено структури  $[MnO(OH)(H_2O)_2]$  у вихідному та, відповідно, - у окисненому стані.

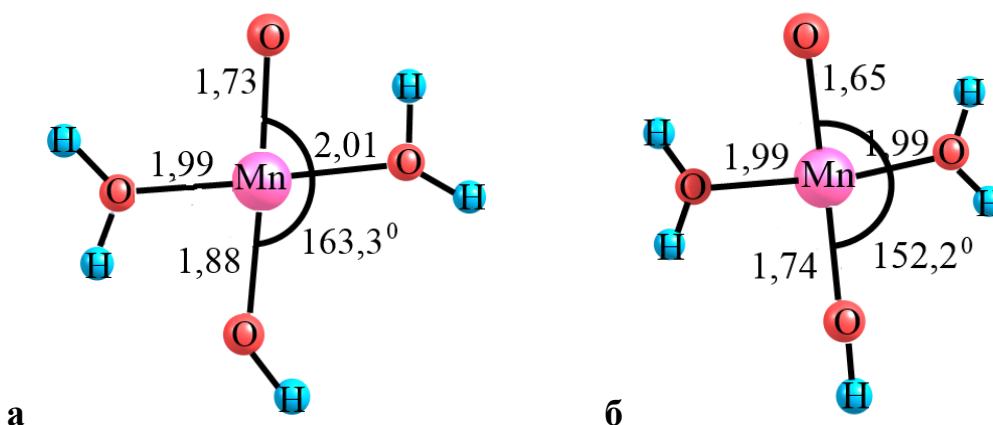


Рис.5.8. Просторова будова частинок: а -  $[MnO(OH)(H_2O)_2]^0$ ;  
б -  $[MnO(OH)(H_2O)_2]^+$

Як видно, вилучення електрона з  $[MnO(OH)(H_2O)_2]$  не призводить до помітної реорганізації її структури. Зв'язки Mn-OH<sub>2</sub> залишаються незмінними



і стійкими: між`ядерні відстані в них мають довжину 1,99 Å та 2,01 Å в молекулярній формі і 1,99 Å та 1,99 Å в іонізованій. Незначне зміщення ядер Мангану і Оксигену спостерігається лише в зв`язках Mn-O і Mn-OH. В молекулярній формі вони становлять 1,73 Å та 1,88 Å відповідно, а в іонізованій 1,65 Å та 1,74 Å. Мало змінюється також валентний кут O-Mn-OH: з  $163,3^{\circ}$  в молекулярній формі до  $152,2^{\circ}$  в іонізованій формі. Наведене вказує на відсутність будь-яких структурно-хімічних перетворень в редокс-системі  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]/[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ , що дає можливість використовувати її в об`єктах, в яких передбачається швидке циклування заряду.

Останнім часом особливу актуальність набули розробки для альтернативної енергетики та економного енергоспоживання. Одним з перспективних напрямів удосконалення систем опалення є заміна традиційних ТЕНових нагрівачів на електродні котли прямого нагріву теплоносія змінним струмом. Вони мають високий ККД за рахунок прямого перетворення електричної енергії в теплову, можуть встановлюватися в приміщеннях будь-якого типу, допускають використання раніше встановлених труб і радіаторів опалення. Функціонування таких пристроїв досить легко автоматизується, що дозволяє досягати значної економії електроенергії.

Для забезпечення довговічності і надійності в експлуатації робочі електроди таких установок повинні мати високу термо- і корозійну стійкість в умовах впливу сильних електричних полів. Крім того, в процесі роботи нагрівача на електродній поверхні не повинно відбуватися розкладання компонентів теплоносія, насамперед води, так як результатом такого розкладання є вибухонебезпечна суміш ( $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ).

Як видно з табл. 5.1, використання в електролізерах з промисловою напругою 220 В у якості електродних матеріалів різноманітних металів супроводжується їх руйнуванням, і газовиділенням. Враховуючи наявні можливості твердофазної реакції  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] - e \rightarrow [\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$

забезпечувати циклування електричного заряду з великою швидкістю за потенціалів, які суттєво менші потенціалу розкладу води, нами були створені композитні електроди з покриттям  $MnO_x$  на металевій основі. В якості основи використовувалася проста вуглецева сталь.

Підготовлена на піскоструйній машині поверхня сталевого зразка електрохімічним способом покривалась оксидом мангану.

Оскільки нанесення плівки  $MnO_x$  на сталь можливе тільки з електролітів з карбоновими кислотами, у якості робочих електролітів ми використали розчини на основі оцтової кислоти та акрилової кислоти.

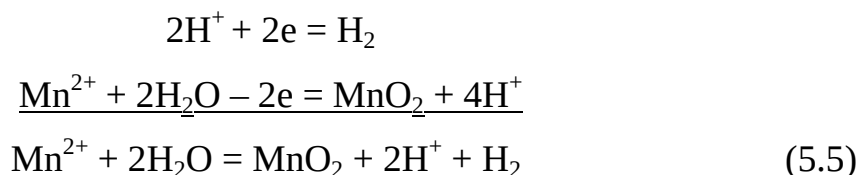
Таблиця 5.1

Результати випробування різних електродних матеріалів після 180 хвилин роботи електролізера з електролітом 0,1 г/л  $Na_2SO_4$  ( $\sim U=220V$ ).

| Матеріал електрода | Стан поверхні            | Стан електроліта                              | Наявність газовиділення      |
|--------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------|
| титан              | Кольорові оксидні плівки | без видимих змін                              | спостерігається              |
| свинець            | Білий сольовий наліт     | Замутнення з перших хвилин                    | спостерігається              |
| нікель             | розтравлення             | без видимих змін                              | спостерігається, активне     |
| мідь               | розтравлення             | Зміна забарвлення на 10 хвилині, замутнення   | спостерігається              |
| чавун СЧ20         | розтравлення             | Зміна забарвлення та замутнення на 30 хвилині | спостерігається              |
| сталь 18Х10НТ      | Оксидна плівка           | Незначне помутніння                           | спостерігається              |
| сталь 03Х11Н8М2Ф   | Оксидна плівка           | Незначне помутніння                           | Спостерігається з 2 хвилини  |
| сталь 12Х18Н10Т    | Оксидна плівка           | Незначне помутніння                           | спостерігається              |
| сталь 08Х20Н9Г2Б   | Оксидна плівка           | Незначне помутніння                           | Спостерігається з 10 хвилини |

Виходячи з того, що у процесі електролізу концентрація йонів  $Mn^{2+}$  зменшується, нами була опрацьована відповідна процедура корегування складу робочого електроліту.

Електрохімічні процеси, які реалізуються на катоді і аноді електролізера, у сукупності відповідають загальному рівнянню:



Згідно наведеного рівняння, зв'язування в манган (IV) диоксид йонів  $\text{Mn}^{2+}$  супроводжується виділенням еквівалентної кількості йонів гідрогену, які в свою чергу зв'язується буферною системою ( $\text{HAc} + \text{NaAc}$ ). Корегування такого електроліту ми проводили гідроксидом  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Виходячи з ємності одномолярного буфера ( $\text{HAc} + \text{NaAc}$ ) корегування робочого електроліту доцільно здійснювати після зменшення концентрації йонів  $\text{Mn}^{2+}$  до 80% від вихідного значення, що досягається при пропусканні через електролізер 5 А·год/л. Введення в електроліт  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  проводили з розрахунку 1,3 гр. гідроксиду на кожну одну А·год/л.

Порівняння плівок  $\text{MnO}_x$ , отриманих з ацетатного і акрилатного електролітів показало, що у першому випадку, незважаючи на міцний зв'язок з основою, у процесі експлуатації спостерігається поступове осипання кристалів  $\text{MnO}_x$  внаслідок поганого зчеплення їх між собою. У другому випадку стійкість плівки виявилась дуже високою. Очевидно, виділення кристалів  $\text{MnO}_x$  в акрилатному електроліті супроводжується адсорбцією акрилової кислоти, здатної на етапі сушки полімеризуватися. Утворений композит характеризується високою когезійною взаємодією.

Для вибору режиму електролізу було проведено тестування електроліта при різних температурах в комірці Хулла. Результати випробувань наведені у таблиці 5.2.

Формування плівки  $\text{MnO}_x$  з акрилатного електроліту на поверхні залізних стрижнів проводилося при температурі 60°C протягом 1 години; густина анодного струму 1,10 мА/см<sup>2</sup>.

Натурні випробування акрилатних плівок  $\text{MnO}_x$ , нанесених на поверхню залізного стрижня, показали (Додтки А, Б), що їх працездатність вимірюється роками.

Таблиця 5.2

Порівняльна характеристика гальванічних осадів на металевій основі, отриманих при різних температурах з електроліту складу  
0,1M Mn(Ak)<sub>2</sub>, 1M (NaAk+HAc), pH 5,0

| Температура осадження, °C | Діапазон струму, mA/cm <sup>2</sup>               |                                                       |                                                       |                                                   |
|---------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
|                           | 0,44 – 0,80                                       | 0,80 – 1,12                                           | 1,12 – 1,60                                           | 1,60 – 4,82                                       |
| 40                        | коричнева плівка, видно металеву підкладку        |                                                       |                                                       | коричнева плівка                                  |
| 60                        | чорна гладка плівка, хороше зчеплення з поверхнею |                                                       | чорна матова плівка, зчеплення з поверхнею задовільне | чорна матова плівка, зчеплення з поверхнею погане |
| 80                        | чорна гладка плівка, хороше зчеплення з поверхнею | чорна матова плівка, зчеплення з поверхнею задовільне | чорна матова плівка, зчеплення з поверхнею погане     |                                                   |

За допомогою нескладних розрахунків ми оцінили потенційні можливості реакції  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] - e = [\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ , яка забезпечує циклування електричного заряду.

Для частоти змінного струму 50 Гц електричний ресурс наведеної електрохімічної реакції можна оцінити, виходячи зі слідуючого співвідношення:

$$\bar{i}_f \cdot \Delta t = \Delta m_s \cdot q_m \quad , \quad (5.6)$$

де  $\bar{i}_f$  - усереднене значення струму упродовж половини циклу коливання потенціалу;

$\Delta t$  – час половини циклу коливання (для  $f = 50$  Гц,  $\Delta t = 0,01$ с);

$\Delta m_s$  - маса реагента на площі електрода в  $1 \text{ см}^2$ ;

$q_m$  – величина заряду повного окиснення /відновлення 1г реагенту.

$$\text{Для } [\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2] \quad q_m = \frac{n \cdot F}{Mr} = 778 \frac{\text{Кл}}{\text{г}}.$$

Якщо на поверхні електрода з геометричною поверхнею в  $1 \text{ см}^2$  розмістити 1 мг  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , то така система зможе пропускати змінний струм частотою 50 Гц з фарадеевською компонентою реакції  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$   $\bar{i}_f = 77,8 \text{ А/см}^2$ . Наблизитись до цієї величини можна лише у високодисперсній системі, в якій є розвинена поверхня контакту електропровідного матеріалу з реагентом

На рис.5.9 приведена заряд-розрядна характеристика електрода  $\text{Fe/MnO}_x$ , виміряна у розчині  $0,5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$  за методикою описаною в [118-124]. Попередньо перед вимірами електрод витримувався при  $\phi=0,2 \text{ В}$  до завершення переходу наявних у плівці  $\text{MnO}_x$  сполук  $\text{Mn}^{4+}$  в сполуки  $\text{Mn}^{3+}$ .

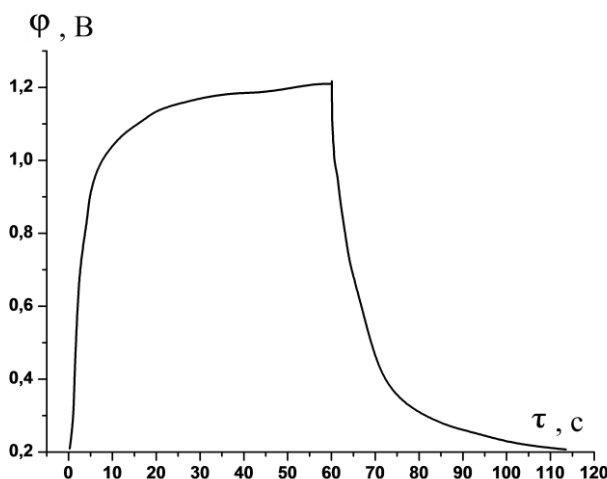


Рис.5.9. Зарядно-розрядна характеристика електрода  $\text{Fe/MnO}_x$ ,  
( $1,5 \text{ мА/см}^2$ , 4й цикл)

Як видно з рис.5.9 при пропусканні анодного струму ( $1.5 \text{ мА/см}^2$ ) достатньо 50÷60 секунд для майже повного переходу сполук  $\text{Mn}^{3+}$  в сполуки  $\text{Mn}^{4+}$ .

Це відповідає  $\Delta q = 55 \text{ с} \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2 = 82,5 \cdot 10^{-3} \text{ Кл/см}^2$ . Враховуючи те, що визначена гравиметрично питома маса електроосадженої з акрилатного електроліту плівки  $\text{MnO}_x$  становила  $0,8 \text{ мг/см}^2$ , експериментальне значення  $q_m$  нашого зразка дорівнює:

$$q_m = \frac{82,5 \cdot 10^{-3}}{0,8 \cdot 10^{-3}} = 103 \text{ Кл/г},$$

Це приблизно у сім разів менше теоретичної величини ( $778 \text{ Кл/г}$ ), але достатньо для забезпечення високої питомої потужності.

Розроблені електроди були впроваджені в промислове виробництво електричних котлів «Енергія» прямого нагріву теплоносія різної потужності, які використовуються у побутових приміщеннях і інших об'єктах. За тривалий час експлуатації (з 2011р.) вони підтвердили свої високі експлуатаційні характеристики.

## Висновки до розділу 5

Фазовий склад та морфологія електролітично виділених плівок  $\text{MnO}_x$  залежить від температури, при якій вони формувались. До  $t^0 < 50^\circ\text{C}$  осад характеризується аморфною структурою, а при  $t^0 > 50^\circ\text{C}$  – є полікристалічним. При зменшенні температури електроосадження змінюється співвідношення форм  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  на користь сполук  $\text{Mn}^{3+}$ . При  $50^\circ\text{C}$  спостерігається максимальне розтріскування осаду, поява кристалів субмікронних розмірів. За температур, близьких  $80^\circ\text{C}$ , формується крупнокристалічних осад.

Дериватографічні дослідження підтвердили наявність в електролітичній плівці  $\text{MnO}_x$  сполуки  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

На прикладі реакції окиснення глюкози показано, що каталітичні властивості плівок  $\text{MnO}_x$  відносно реакцій з переносом кисню залежать від

співвідношення вмісту в них сполук  $Mn^{3+}$  і  $Mn^{4+}$  та досягають максимуму в осаді з  $x=1,895$ , що відповідає суміші 21 мол%  $Mn_2O_3$  і 79 мол%  $MnO_2$ .

Низький потенціал осадження та здатність до полімеризації акрилової кислоти дозволяють наносити з акрилатного електроліту щільні покриття  $MnO_x$  безпосередньо на сталеву основу. Промислові випробування показали, що система  $Fe/MnO_x$  здатна витримувати довготривале електричне навантаження в котлах прямого нагріву теплоносія змінним електричним струмом.

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в роботах [125-135].

## ВИСНОВКИ

1. Аналіз результатів квантово-хімічних розрахунків кластерної системи  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$  показав, що термодинамічно стійкою формою при  $z=+2; +3$  є гексааквакомплекс мангану, а будь-яка форма при  $z=+4$  є неможливою. Перехід від  $z=+3$  до  $z=+4$  реалізується лише в гідролізованих системах. При збільшенні ступеня гідролізу аквакомплексів  $\text{Mn}^{3+}$  значення стандартного окисно-відновного потенціалу переходу  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  зменшується з 2,90 В для моногідроксидної форми до 1,11 В для тригідроксидної форми. Дегідратація останньої до тетраедрично організованих частинок  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$  зменшує значення  $\phi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$  до 0,53 В. Плaskі частинки  $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$  окиснюються за суттєво більшого потенціалу: значення  $\phi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$  для них сягає 1,69 В.

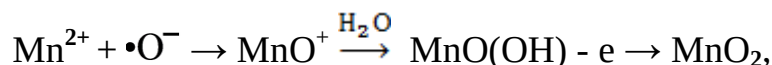
2. В октаедричних сульфоаквакомплексах  $\text{Mn}^{2+}$  значення стандартного окисно-відновного потенціалу переходу  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  зменшується відносно однорідних комплексів з 1,56 В до 1,37 В, а в гідрогенсульфокомплексах – до 1,13 В. При цьому термодинамічно можливим стає подальше окиснення комплексів  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  і  $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , однак воно пов'язане з окисненням аніонів сульфатної кислоти, а не центрального атома.

3. Значний ефект зменшення значення  $\phi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$  спостерігається в монозаміщених ацетатних і акрилатних октаедричних аквакомплексах мангану: до 0,66 В і 0,64 В відповідно. Термодинамічно можливим тут є і подальше окиснення утворених комплексів  $\text{Mn}^{3+}$  (значення  $\phi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$  становить 2,97 В), однак при цьому перехід  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{Mn}^{4+}$  не відбувається, так як позитивний заряд локалізується на лігандах внутрішньої координаційної сфери. Синтез сполук  $\text{Mn}^{4+}$  забезпечується диспропорціонуванням комплексів  $\text{Mn}^{3+}$ .

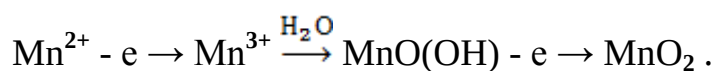


4. Встановлено, що окиснювальна здатність оксигеновмісних радикалів – продуктів електроокиснення води, по відношенню до аквакомплексів  $Mn^{2+}$  зростає в ряду :  $\bullet O \bullet < \bullet OH < \bullet O^-$ . Високий енергетичний потенціал реакції  $\bullet O^- + [Mn(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [MnO(H_2O)_5]^+$  доповнюється тим, що продукт заміщення молекули води на аніон-радикал миттєво оптимізується в дигідроксид  $[Mn(OH)_2(H_2O)_4]^+$ , який, гідролізуючись, легко перетворюється в електроактивний інтермедіат  $[MnO(OH)(H_2O)_2]$ .

5. Співставлення результатів квантово-хімічного моделювання з результатами електрохімічних вимірювань в реальних об'єктах показало, що в залежності від кислотності розчину, складу внутрішньої координаційної сфери аквакомплексів мангану, природи матеріалу електрода та величини анодної поляризації реалізуються різні механізми електроокиснення  $Mn^{2+}$ -йонів. В перхлоратних та сульфатних розчинах в області  $\varphi < \varphi^0(Mn^{2+}/Mn^{3+})$  домінує маршрут:



а в області  $\varphi > \varphi^0(Mn^{2+}/Mn^{3+})$  до нього додається пряме електроокиснення йонів  $Mn^{2+}$ :



В ацетатних та акрилатних розчинах перебігає лише пряме одноелектронне окиснення комплексів  $MnL^+$  (де L – ацетат- чи акрилат-йон) з подальшим диспропорціонуванням продукту  $MnL^{2+}$  та гідролізом  $MnL^{2+}$  і кінцевої форми  $MnL^{3+}$  до  $MnO(OH)$  і  $MnO_2$ , відповідно.

6. Фазовий склад та морфологія електролітично виділених плівок  $MnO_x$  залежить від температури, при якій вони формувались. До  $t^0 < 50^\circ C$  осад характеризується аморфною структурою, а при  $t^0 > 50^\circ C$  – є

полікристалічним. При зменшенні температури електроосадження змінюється співвідношення форм  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  на користь сполук  $Mn^{3+}$ . При  $50^{\circ}C$  спостерігається максимальне розтріскування осаду, поява кристалів субмікронних розмірів. За температур, близьких  $80^{\circ}C$ , формується крупнокристалічний осад.

Дериватографічні дослідження підтвердили наявність в електролітичній плівці  $MnO_x$  сполуки  $[MnO(OH)(H_2O)_2]$ .

7. На прикладі реакції окиснення глюкози показано, що каталітичні властивості плівок  $MnO_x$  відносно реакцій з переносом кисню залежать від співвідношення вмісту в них сполук  $Mn^{3+}$  і  $Mn^{4+}$  та досягають максимуму в осаді з  $x=1,895$ , що відповідає суміші 21 мол%  $Mn_2O_3$  і 79 мол%  $MnO_2$ .

8. Низький потенціал осадження та здатність до полімеризації акрилової кислоти дозволяють наносити з акрилатного електроліту щільні покриття  $MnO_x$  безпосередньо на сталеву основу. Промислові випробування показали, що система  $Fe/MnO_x$  здатна витримувати довготривале електричне навантаження в котлах прямого нагріву теплоносія змінним електричним струмом.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Зарецкий, С. А. Технология электрохимических производств / С. А. Зарецкий, В. Н. Сучков, В. А. Шляпников. – М.: Химия, 1970. – 423с.
2. Якименко, Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л. М. Якименко. – М.: Химия, 1977. – 423 с.
3. Guo, Z. Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry [Text] / Z. Guo, B. Liu, Q. Zhang [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2014. – Vol. 43. – P. 3480 – 3524.
4. Li, L. A direct glucose alkaline fuel cell using  $\text{MnO}_2$  carbon nanocomposite supported gold catalyst for anode glucose oxidation [Text] / L. Li, K. Scott, E. H. Yu // J. Power Sources. – 2013. – Vol. 221. – P. 1 – 5.
5. Moulav, M. H. Green synthetic methodology: An evaluative study for impact of surface basicity of  $\text{MnO}_2$  doped  $\text{MgO}$  nanocomposites in Wittig reaction [Text] / M. H. Moulav, B.B. Kale, D. Bankar [et al.] // J. Solid State Chem. – 2018. – Vol. 269. – P. 167 – 174.
6. Parmeggiani, C. Transition metal based catalysts in the aerobic oxidation of alcohols [Text] / C. Parmeggiani, F. Cardona // Green Chem. – 2012. – Vol. 14. – P. 547 – 564.
7. Tian, H. Highly active manganese oxide catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde [Text] / H. Tian, J. He, L. Liu [et al.] // Microporous Mesoporous Mater. – 2012. – Vol. 151. – P. 397 – 402.
8. Wu, J. Synthesis of glucuronic acid by heterogeneous selective oxidation with active  $\text{MnO}_2$  characterized generally [Text] / J. Wu, H. Yuan, P. Zhang [et al.] // Reac. Kinet. Mech. Cat. – 2016. – Vol. 117. – P. 319–328.
9. Ramesha, M. Fabrication, characterization and catalytic activity of  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  nanowires for dye degradation of reactive black 5 [Text] / M. Ramesha, H. S. Nagarajaa, Rao M. Purnachander [et al.] // Mater. Lett. – 2016. – Vol. 172. – P. 85–89.

10. Ye, D. A three-dimensional hybrid of  $\text{MnO}_2$  / graphene / carbon nanotubes based sensor for determination of hydrogen-peroxide in milk [Text] / D. Ye, H. Li, G. Liang, J. Luo [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol. 109. – P. 195 – 200.
11. Wang, P. Ultrastable  $\text{MnO}_2$  nanoparticle/three-dimensional N-doped reduced graphene oxide composite as electrode material for supercapacitor [Text] / P. Wang, S. Sun, S. Wang [et al.] // *J. Appl. Electrochem.* – 2017. – Vol. 47, №12. – P. 1293 – 1303.
12. Majidi, M. R. Low-cost nanowired  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{C}$  as an ORR catalyst in air-cathode microbial fuel cell [Text] / M. R. Majidi, F. S. Farahani, M. Hosseini, I. Ahadzadeh // *Bioelectrochemistry.* – 2018. – Vol. 125. – P. 38 – 45.
13. Zhao, Z. A novel flake-ball-like magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  /  $\gamma\text{-MnO}_2$  mesoporous nano-composite: Adsorption of fluorinion and effect of water chemistry [Text] / C. Geng, C. Yang, F. Cui, Z. Liang // *Chemosphere.* – 2018. – Vol. 209. – P. 173 – 181.
14. Yanga, Y. J. Electrodeposited  $\text{MnO}_2$  / Au composite film with improved electrocatalytic activity for oxidation of glucose and hydrogen peroxide [Text] / Y. J. Yanga, S. Hua // *Electrochim Acta.* – 2010. – Vol. 55, №10. – P. 3471-3476.
15. Yang, W. Exceptional supercapacitive performance of bicontinuous carbon /  $\text{MnO}_2$  composite electrodes [Text] / Q. Chen, X. Song, H. Tan, H. Liu // *Ceramics International.* – 2018. – Vol.44, №12. – P. 13858 – 13866.
16. Rusi. Controllable synthesis of flowerlike  $\alpha\text{-MnO}_2$  as electrode for pseudocapacitor application [Text] / Rusi, S. Majid // *Solid State Ionics.* - 2014. – Vol. 262. – P. 220 – 225.
17. Potapenko, A. V. Enhancing high-rate electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  /  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  core / shell composite [Text] / Anna V.Potapenko, Sviatoslav A. Kirillov // *Electrochim. Acta.* – 2017. – Vol. 258. – P. 9 – 16.

18. Ette, P. M. Silica template assisted synthesis of ordered mesoporous  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanostructures and their performance evaluation as negative electrode in Li-ion batteries [Text] / P. M. Ette, K. Selvakumar, S. Murugesan [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2018. – Vol. 292. – P. 532 – 539.
19. Won, D. L. Hierarchical hollow urchin-like structured MnO<sub>2</sub> microsphere /carbon nanofiber composites as anode materials for Li-ion batteries [Text] / D. L. Won, M. Choi // *Current Appl. Physics.* – 2019. – Vol. 19, № 6. – P. 768 – 774.
20. Zeng, J. High-capacity V- / Sc- / Ti-doped MnO<sub>2</sub> for Li / MnO<sub>2</sub> batteries and structural changes at different discharge depths [Text] / J. Zeng, S. Wang, Q. Liu, X. Lei // *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol. 127. – P. 115–122.
21. Ma, L. Improved electrocatalytic activity of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> / MWCNTs by inducing the oriented growth of oxygen reduction products in Li-O<sub>2</sub> batteries [Text] / L. Ma, N. Meng, Y. Zhang, F. Lian // *Nano Energy.* – 2019. – Vol. 58. – P. 508 – 516.
22. Tan, S. MnO<sub>2</sub>-decorated graphene aerogel with dual-polymer interpenetrating network as an efficient hybrid host for Li-S batteries [Text] / S. Tan, Z. Yang, H. Yuan [et al.] // *J. Alloy. Compd.* – 2019. – Vol. 791. – P. 483 – 489.
23. Zhang, L. Freestanding MnO<sub>2</sub> / carbon papers air electrodes for rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries [Text] // L. Zhang, F. Zhang, G. Huang [et al.] / *J. Power. Sources.* – 2014. – Vol. 261. – P. 311 – 316.
24. Uzun, D. Effect of MnO<sub>2</sub> coating on ayered Li(Li<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub> cathode material for Li-ion batteries [Text] / D. Uzun, M. Doğrusöz, M. Mazman [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2013. – Vol. 249 -250. – P. 171 – 176.
25. Saito, M. A New Concept of an Air-Electrode Catalyst for Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Decomposition Using MnO<sub>2</sub> Nanosheets on Rechargeable Li-O<sub>2</sub> Batteries [Text] // M. Saito, S. Seki, S. Kosaka [et al.] / *Electrochim. Acta.* – 2017. – Vol. 252. – P. 192 – 199.

26. Zhang, Y. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review [Text] / Y. Zhang, H. Feng, L. Zhang [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34, №11. – P. 4889 – 4899.
27. Burke, A. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors [Text] / A. Burke. // *Electrochim. Acta*. – 2007. – Vol. 53, №3. – P. 1083 – 1091.
28. Miller, J. R. Electrochemical capacitor thermal management issues at high-rate cycling [Text] / J. R. Miller // *Electrochim. Acta*. – 2006. – Vol. 52, №4. – P. 1703 – 1708.
29. Khomenko, V. Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2 V in aqueous medium [Text] / V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, F. Beguin // *Journal of Power Sources* – 2006. – Vol. 153, №1.- P. 183–190.
30. Prasad, K. R. Polyaniline-  $\text{MnO}_2$  Composite Electrode for High Energy Density Electrochemical Capacitor [Text] / K. R Prasad, N. Miura // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2004 – Vol.7, №11 – P. A425 – A428.
31. Niu, Z. Flexible Supercapacitors - Development of Bendable Carbon Architectures [Text] / Z. Niu, L. Liu, P. C. Sherrell // *Nanotechnology for Sustainable Energy* (USA, American Chemical Society 2013) – USA, 2013. – P. 101 – 141.
32. Wei, W. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes [Text] / W. Wei, X. Cui, W.Chen [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol.40, №3. – P. 1697 – 1721.
33. Akbulut, S. Advanced supercapacitor prototype using nanostructured double-sided  $\text{MnO}_2$  / CNT electrodes on flexible graphite foil [Text] / S. Akbulut, M. Yilmaz, S. Raina [et al.] // *J. Appl. Electrochem.* – 2017. – Vol. 47, №9. – P. 1035– 1044.
34. Majumbar, D. Sonochemically synthesized hydroxy-functionalized graphene- $\text{MnO}_2$  nanocomposite for supercapacitor applications [Text] / D.

Majumbar, S. K. Bhattacharya // J. Appl. Electrochem. - 2017. – Vol.47, №7. – P. 789-801.

35. Hassan, S. Facile Synthesis of  $\text{MnO}_2$  / graphene Electrode by Two-steps Electrodeposition for Energy Storage Application [Text] / S. Hassan, M. Suzuki, A. Abdelmoneim // Int. J. Electrochem. Sci. – 2014. – Vol.9, №12. – P. 8340 – 8354.

36. Sindhuja, M. Phase specific  $\alpha\text{-MnO}_2$  synthesis by microbial fuel cell for supercapacitor applications with simultaneous power generation [Text] / M. Sindhuja, S. Padmapriya, V. Sudha, S. Harinipriya // Int. J. Hydrog. Energy. – 2019. – Vol. 44, № 11. – P. 5389 – 5398.

37. Feng, X.  $\text{MnO}_2$  / Graphene Nanocomposites for Nonenzymatic Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide [Text] / X. Feng, Y. Zhang, J. Song // Electroanalysis. – 2014. – Vol.2, №2. – P. 353 – 359.

38. Sinha, A. K. Morphological Evolution of Two-Dimensional  $\text{MnO}_2$  Nanosheets and Their Shape Transformation to One-Dimensional Ultralong  $\text{MnO}_2$  Nanowires for Robust Catalytic Activity [Text] / A. K. Sinha, M. Pradhan, T. Pal // The Journal of Physical Chemistry – 2013. – Vol. 117, №45. – P. 23976 – 23986.

39. Lee, H.  $\text{MnO}_2$  / graphene composite electrodes for supercapacitors: The effect of graphene intercalation on capacitance [Text] / H. Lee, J. Kang, M. S. Cho [et al.] // Journal of Materials Chemistry – 2011. – Vol.21(45). - P.18215-18219.

40. Li, Z. Synthesis of hydrothermally reduced grapheme /  $\text{MnO}_2$  composites and their electrochemical properties as supercapacitors [Text] / Z. Li, J. Wang, S. Liu [et al] // J. Power Sources. – 2011. – Vol. 196, №19. – P.8160 – 8165.

41. Qian, Y. Preparation of  $\text{MnO}_2$  / graphene composite as electrode material for supercapacitors [Text] / Y. Qian, S. Lu, F. Gao // J. Mater. Sci. – 2011. – Vol. 46, №10. – P. 3517 – 3522.

42. Пат. Российской Федерации С 01G45/02, C25B1/21 Способ получения диоксида марганца / Патрушев В.В.; Кононов Ю.С.; Останова

С.В.; заявитель и патентообладатель Институт химии и химической технологии СО РАН - № 2193527; заявл. 09.04.2001; опубл. 27.11.2002.

43. Yadav, G. G. Rapid electrochemical synthesis of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> from  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> and unleashing its performance as an energy dense electrode [Text] / G. G. Yadav, X. Wei, J. W. Gallaway [et al.] // Materials Today Energy. – 2017. – Vol.6. – P. 198 – 210.

44. Cross, A. D. Chronoamperometric Versus Galvanostatic Preparation of Manganese Oxides for Electrochemical Capacitors [Text] / A. D. Cross, A. Morel, T. F. Hollenkamp, S. W. Donne // J. Electrochem. Soc. – 2011. – Vol.158, №10. – P. A1160 – A1165.

45. Kirillov, S. A. Oxidation of synthetic hausmannite (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) to manganite (MnOOH) [Text] / S. A. Kirillov, V. S. Aleksandrova, T. V. Lisnycha, [et. al] // J. Mol. Struct.– 2009. – Vol. 928 – P. 89 – 94.

46. Huangfu, X. Reduction-induced aggregation and/or dissolution of MnO<sub>2</sub> colloids by organics [Text] / X. Huangfu, J. Jiang, J. Ma [et. al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2015. – Vol. 482. – P. 485 – 490.

47. Boyjoo, Y. Mesoporous MnO<sub>2</sub> hollow spheres for enhanced catalytic oxidation of formaldehyde [Text] / Y. Boyjoo, G. Rochard, J. Giraudon [et. al.] // Sustainable Materials and Technologies. – 2019. – Vol.20. – P. 80 – 91.

48. Weng, X. Structural effect and reaction mechanism of MnO<sub>2</sub> catalysts in the catalytic oxidation of chlorinated aromatics [Text] / X. Weng, Y. Long, W. Wang [et. al.] // Chinese Journal of Catalysis. – 2019. – Vol. 40, №5. – P. 638-646.

49. Сокольский Г. В. Допированный оксиды марганца (IV) в процессах деструкции и удаления органических соединений из водных растворов [Текст] // Г.В. Сокольский, С.В. Иванов, Н.Д. Иванова [и др.] / Химия и технология воды. – Т. 34, №5. – С. 387–397.

50. Sokolsky, G. Toward Stimulated by Defects Functionality in Manganese(IV) Oxide Materials [Text] / G. Sokolsky, S. Ivanov, E. Boldyrev



[et. al.] // OMEE 2014 : International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering , 26 – 30 May 2014: conference materials. – Lviv, 2014. – P. 1097 – 1102.

51. Brenet, J. P. Electrochemical behavior of metallic oxides [Text] / J. P. Brenet // J. Power Sources. – 1979. – Vol. 4. – P. 183–190.

52. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер (пер. с нем. под ред. проф. Колотыркина Я. М.). – М. : Химия, 1967. – 856 с.

53. Brenet, J. P. Etude analytique et thermodynamique de varietes de bioxyde de manganese [Text] / J. P. Brenet, G. Coeffier, J. P. Gabano // Electrochim. Acta. – 1963. – Vol. 8, № 5. – P. 273–288.

54. Ivanova, N. D. High-Performance Manganese Oxide Catalysts for CO Oxidation [Text] / N. D. Ivanova, S. V. Ivanov, E. I. Boldyrev [et. al] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – Vol. 75, № 9 – P. 1452 – 1455.

55. 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 [Text] / A. S. Ryabova, F. S. Napolskiy, T. Poux [et al.] // Electrochim. Acta. – 2016. – Vol. 187. – P. 161 – 172.

56. Lehtimaki, M. Targeted design of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> based catalysts for oxygen reduction [Text] / M. Lehtimaki, H. Hoffmannova, O. Boytsova [et al.] // Electrochim. Acta. – 2016. – Vol. 191. – P. 452 – 461.

57. Liu, Y. An amperometric glucose biosensor based on a MnO<sub>2</sub>/graphenecomposite modified [Text] / Y. Liu, X. Zhang, D. He [et al.] // RSC Adv. – 2016. – Vol.6, №22. – P. 18654 – 18661.

58. Jereil, S. D. Fabrication of highly sensitive MnO<sub>2</sub> / F-MWCNT / Ta hybrid nanocomposite sensor with different MnO<sub>2</sub> overlayer thickness for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection [Text] / S. D. Jereil, K. Vijayalakshmi, A. Monamary // Ceramics International. – 2018. – Vol.44, №7. – P. 8064 – 8071.

59. Li, S. A 3D sandwich structured hybrid of gold nanoparticles decorated MnO<sub>2</sub> / graphene-carbon nanotubes as high performance H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensors

[Text] / S. Li, J. Zhang, J. Li [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical – 2018. – Vol. 260. – P. 1 – 11.

60. Han, L. Novel biotemplated MnO<sub>2</sub> 1D nanozyme with controllable peroxidase-like activity and unique catalytic mechanism and its application for glucose sensing [Text] / L. Han, J. Shi, A. Liu // Sensors and Actuators B: Chemical – 2017. – Vol. 252. – P. 919 – 926.

61. Sha, H. Electrochemiluminescence resonance energy transfer biosensor between the glucose functionalized MnO<sub>2</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites for ultrasensitive detection of concanavalin A [Text] / H. Sha, Y. Wang, Y. Zhang [et al.] // Biosensors and Bioelectronics. – 2019. – Vol.124 – 125. – P. 59 – 65.

62. Huang, W. Nucleation/Growth Mechanisms and Morphological Evolution of Porous MnO<sub>2</sub> Coating Deposited on Graphite for Supercapacitor [Text] / W. Huang, J. Li, Y. Xu // Materials. – 2017. – Vol. 10, №10. – P. 1205 – 1223.

63. Clarce, C. J. An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide [Text] / C. J. Clarke, J. B. Gregory, S. W. Donne // Electrochim. Acta. – 2006. – Vol. 51, №26. – P. 5773 – 5784.

64. 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, № 2. – P. 175 – 185.

65. Сокольский, Г. В. Фазовое равновесие системы Mn(IV)-O в продуктах анодного осаждения в присутствии катионов различной природы из фторсодержащих электролитов [Текст] / Г. В. Сокольский, С. В. Иванов, Н. Д. Иванова [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4. – С. 190 – 192.

66. Dupont, M. F. Nucleation and Growth of Electrodeposited Manganese Dioxide for Electrochemical Capacitors [Text] / M. F. Dupont, S. W. Donne // Electrochim. Acta. – 2014. – Vol.120. – P. 219 – 225.

67. Rodrigues, S. A cyclic voltammetric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide [Text] / S. Rodrigues,

A. K. Shukla, N. Munichandraiah // J. Appl Electrochem. – 1998. – Vol. 28, № 11. – P. 1235 – 1241.

68. Davies, G. Some aspects of the chemistry of manganese (III) in aqueous solution [Text] / G. Davies // Coordination Chemistry Reviews. – 1969. – Vol.4, №2. – P. 199 – 224.

69. Li, Q. Formation and stability of NOM-Mn(III) colloids in aquatic environments [Text] / Q. Li, L. Xie, Y. Jiang [et. al.] // Water Research. – 2019. – Vol. 149. – P. 190 – 201.

70. Jones, M. R. Concentrations of reactive Mn(III)-L and MnO<sub>2</sub> in estuarine and marine waters determined using spectrophotometry and the leuco base, leucoberbelin blue [Text] / M. R. Jones, G. W. LutherIII, A. Mucci, B. M.Tebo // Talanta. – 2019. – Vol. 200. – P. 91 – 99.

71. Johnson, K. L. Dissolved Mn(III) in water treatment works: Prevalence and significance [Text] / K. L. Johnson, C. M. McCann, J. L. Wilkinson [et. al.] // Water Research. – 2018. – Vol. 140. – P. 181 – 190.

72. Taube, H. Catalysis of the reaction of chlorine and oxalic acid; complexes of trivalent manganese in solutions containing oxalic acid [Text] / H. Taube // J. Am. Chem. Soc. – 1947 – Vol. 69, №6. – P. 1418 –1428.

73. Wells, C. F. A Spectrophotometric Investigation of the Aquomanganese (III) Ion in Perchlorate Media [Text] / C. F. Wells and G. Davies // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. – 1967. – P. 1858 – 1861.

74. Гаррелс, Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст. – М. «Мир». – 1968. – 368 с.

75. Середюк, В. А. DFT метод расчета окислительно-восстановительных потенциалов ионов переходных металлов [Текст] / В. А. Середюк, В. Ф. Варгалюк // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2005 – Випуск 11, Т. 7. – С. 35-38.

76. Середюк, В. А. Оценка надежности квантово-химических расчетов электродных переходов в аквакомплексах переходных металлов [Текст] /

В.А. Середюк, В.Ф. Варгалюк // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 10. – С. 20-27.

77. Середюк, В. О. Оцінка механізму обміну молекул води у аквакомплексах 3d катіонів [Текст] / В. О. Середюк, В. Ф. Варгалюк // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – Випуск 20. - Т.21 – 2013. – С. 96-101.

78. Варгалюк, В. Ф. Квантово-хімічне дослідження механізму розряду аква-комплексів Купруму [Текст] / В. Ф. Варгалюк, О. С. Стець // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2006. – Випуск 12, № 8. – С. 17-19.

79. Варгалюк, В. Ф. Моделювання комплексних структур, що виникають при електровідновленні іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у присутності акриламідy [Текст] / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, В. В. Кононенко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2007. – Випуск 13, № 10/2 – С. 3-7.

80. Stets, O. S. The Quantum-Chemical Calculations of Reduction-Oxidation Potentials for  $\text{Cu}^{z+} / \text{Cu}^0$  Systems [Text] / O. S. Stets, V. F. Vargaljuk, V. A. Polonskiy, V. A. Seredjuk // Abstracts of 6th Southern School on Computational Chemistry, April 7 – 8, 2006: conference material. – Jackson, 2006. – P. 107 – 108.

81. Варгалюк, В. Ф. Квантово-хімічний аналіз електронних переходів в деяких комплексах Нікелю [Текст] / В.Ф. Варгалюк, О.В. Демчишина // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2010. – № 16. – С. 183–187.

82. Варгалюк, В. Ф. Квантово-хімічний аналіз первинної стадії електрокристалізації Нікелю [Текст] / В.Ф. Варгалюк, О.В. Демчишина // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2011. – № 17. – С. 6 – 9.

83. Vargalyuk, V. F. Electrochemical Reduction of Nickel Acrylic Acid Complexes: Quantum-chemical Analysis [Text] / V.F. Vargalyuk, V.A. Polonskyu,

O.V. Demchyshyna // Unisal Journal of Chemistry. – 2015.– Vol. 3, №2. – P. 55 – 59.

84. Краткий справочник физико-химических величин / (под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равдель). - Л. Химия. - 1974 . – 200 с.

85. Schmidt, M. W. General Atomic and Molecular Electronic Structure System [Text] / M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – P. 1347 – 1363.

86. Gordon, M. S. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later [Text] / M. S. Gordon, M. W. Schmidt // "Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years" (Editors C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria).- Elsevier, Amsterdam. – 2005. – P. 1167 – 1189.

87. Foresman, J. B. Solvents effects. 5. Influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron correlation on ab initio reaction field calculations [Text] / J. B. Foresman // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100. – P. 16098 – 16104.

88. Cramer, C. J. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry [Text] / C. J. Cramer, D. G. Truhlar // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – Vol. 11. – P. 10757 – 10816.

89. Miertus, S. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilizaion of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects [Text] / S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi // Chemical Physics. – 1981. – Vol. 55. – P. 117 – 129.

90. Tomasi, J. Molecular interaction in solution: an overview of methods based on continuous distribution of the solvent [Text] / J. Tomasi, M. Persico // Chemical Review. – 1994. – Vol. 94. – P. 2027 – 2094.

91. Марганец металлический и марганец азотированный: ГОСТ 6008 – 90. – [Действует с 17.12. 1990г.]. – М. ИПК Издательство стандартов, 2002. – 6с.

92. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье - М. Химия, - 1967. - 390 с.
93. Velichenko, A. B. Mechanism of electrodeposition of lead dioxide from nitrate solutions [Text] / A. B. Velichenko, E. A. Baranova, D. V. Girenko [et al.]// Russ. J. Electrochem. – 2003. – Vol. 39. – P. 615 – 621.
94. Бондарь, А. Г. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии (алгоритмы и примеры): учеб. пособие / А. Г. Бондарь, Г. А. Статюха, И. А. Потяженко. – К.: Вища школа, 1980. – 264 с.
95. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Гравиметрический и титриметрический анализ / В. П. Васильев. – М. Высшая школа, 1989. – ч.1. – 320 с.
96. Allen, G. C. X-ray photoelectron spectroscopy of adsorbed oxygen and carbonaceous species on platinum electrodes [Text] / G. C. Allen, P. M. Tucker, A. Capon [et al.] // Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1974. – Vol. 50. – P. 335 – 343.
97. Damjanovic, A. Anodic Oxide Films as Barriers to Charge Transfer in O<sub>2</sub> Evolution at Pt in Acid Solutions [Text] / A. Damjanovic, B. Jovanovic // Electrochemical science and technology. – 1976. – Vol. 123, №3. – P. 374 – 381.
98. Ord, J. L. The Anodic Oxidation of Platinum: Evidence for a High-Field Ionic Conduction Mechanism [Text] / J. L. Ord, F. C. Ho // Electrochemical Science. – 1971. – Vol. 118, №1. – P. 46 – 51.
99. Doyle, R. L. The mechanism of oxygen evolution at superactivated gold electrodes in aqueous alkaline solution [Text] / R. L. Doyle, M. E. G. Lyons// J. Solid State Electrochem. – 2014. – Vol.18, №12. – P. 3271– 3286.
100. Полтавец, В. В. Механизм электроокисления  $Mn^{2+}$  ионов [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк, В. А. Середюк, Л. В. Шевченко // Journal of Chemistry and Technologies. – 2018. – Vol. 26, № 2 – P. 1 – 11.
101. Полтавец, В. В. Электроокисление ионов  $Mn^{2+}$  на платиновом электроде [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк // Сучасні

проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво, 21-25 вересня 2015р.: збірник наукових праць. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 149 – 150.

102. Полтавец, В. В. Особенности электроокисления  $Mn^{2+}$  до  $MnO_2$  в уксуснокислом электролите [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк, Л. В. Шевченко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2015. – Т. 23. - Вип. 2. – С. 27 – 31.

103. Кругляк, Н. В. Применение квантово-химического моделирования в изучении начальных стадий электроосаждения оксидов марганца из уксуснокислого электролита [Текст] / Н. В. Кругляк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених «Екоінтелект 2015», 14-15 травня 2015 р.: збірник матеріалів доповідей. – Дніпропетровськ, 2015 р. – С. 42.

104. Кругляк, Н. В. Влияние ацетат-ионов на механизм образования кислородных соединений марганца в уксуснокислом электролите [Текст] / Н. В. Кругляк, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XVI Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 9-11 квітня 2014 р.: збірник тез. – Дніпропетровськ, 2014 р. – С.369.

105. Кругляк, Н. В. Начальные стадии электроосаждения  $MnO_x$  из уксуснокислого электролита [Текст] / Н. В. Кругляк, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XVII Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 8-10 квітня 2015 р.: збірник тез. – Дніпропетровськ, 2015р. – С.325.

106. Полтавец, В. В. Электроосаждение  $MnO_2$  из ацетатных и акрилатных растворов [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк, А. В. Середюк // International Multidisciplinary Conference. «Key issues of education sciences: development prospects for Ukraine and Poland», 20 – 21 July 2018.: conference materials. – Republic of Poland, 2018. – P. 69 – 73.

107. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М. «Мир». – 1974. – 552с.

108. Данилов, Ф. Й. Лінійна та циклічна вольтамперометрія. Книга 1: монографія / Ф. Й. Данилов, В. С. Проценко. – Д., «Ліра». – 2016. – 192 с.
109. Кругляк, Н. В. Влияние pH на процесс образования кислородных соединений марганца в уксуснокислом электролите [Текст] / Н. В. Кругляк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // IX Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених «Екологічний інтелект», 14-15 травня 2014р.: збірник матеріалів доповідей. – Дніпропетровськ, 2014 р. – С.46.
110. Пономарева, Е. И. Влияние pH раствора на начальные стадии окисления  $Mn^{2+}$  на Pt электроде в сульфатном электролите [Текст] / Е. И. Пономарева, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XVIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 6-8 квітня 2016 р.: збірник тез. – Дніпропетровськ, 2016 р. – С.346.
111. Пономарева, Е. И. Начальные стадии электроосаждения  $MnO_x$  на Pt электроде из сульфатного и перхлоратного электролитов [Текст] / Е. И. Пономарева, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XVII Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 8-10 квітня 2015 р.: збірник тез. – Дніпропетровськ, 2015 р. – С. 328.
112. Xu, F. A novel layer-by-layer CNT/ $PbO_2$  anode for high-efficiency removal of PCP-Na through combining adsorption/electrosorption and electrocatalysis [Text] / F. Xu, L. Chang, X. Duan [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2019. – Vol. 300. – P. 53 – 66.
113. Fu, F. Structure dependent electrochemical performance of  $PbO_2$  thin-film electrode [Text] / F. Fu, W. Yang, C. Ke // *Mat. Chem. Phys.* – 2018. - Vol. 220. – P. 155 – 160.
114. Duan, X. Fabrication of a novel  $PbO_2$  electrode with a graphene nanosheet interlayer for electrochemical oxidation of 2-chlorophenol [Text] / X. Duan, C. Zhao, W. Liu [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2017. – Vol. 240. – P. 424 – 436.



115. Shmychkova, O. Physico- chemical properties of  $\text{PbO}_2$ -anodes doped with  $\text{Sn}^{4+}$  and complex ions [Text] / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, R. Amadelli, A. Velichenko // J. Electroanal. Chem. – 2014. – Vol. 717 – 718. – P. 196 – 201.
116. Abaci, S. Electrosynthesis of benzoquinone from phenol on  $\alpha$  and  $\beta$  surfaces of  $\text{PbO}_2$  [Text] / S. Abaci, U. Tamer, K. Pekmez, A. Yildiz // Electrochim. Acta. – 2005. – Vol. 50. – P. 3655 – 3659.
117. Shmychkova, O. Bi-doped  $\text{PbO}_2$  anodes: Electrodeposition and physico-chemical properties [Text] / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Velichenko [et al.] // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 111. – P. 332 – 338.
118. Xia, A. Synthesis of porous  $\delta\text{-MnO}_2$  nanosheets and their supercapacitor performance [Text] / A. Xia, W. Yu, J. Yi [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2019. – Vol. 839. – P. 25 – 31.
119. Sindhuja, M. Phase specific  $\alpha\text{-MnO}_2$  synthesis by microbial fuel cell for supercapacitor applications with simultaneous power generation [Text] / M. Sindhuja, S. Padmapriya, V. Sudha, S. Harinipriya // Int. J. Hydrog. Energy. – 2019. – Vol. 44, №11. - P. 5389-53.
120. Zheng, H. Q. Hierarchical nanocarbon- $\text{MnO}_2$  electrodes for enhanced electrochemical capacitor performance [Text] / H. Q. Zheng, B. Shiling, Y. Liangping [et. al.] // Energy Storage Materials. – 2019. – Vol. 16. – P. 607 – 618.
121. Zhong, H. The preparation of  $\text{MnO}_2$  hollow spheres for electrochemical capacitor [Text] / H. Zhong, C. Shi, Y. Haiying, Q. KunpengSu // Mat. Letter. – 2016. – Vol. 162. – P. 131 – 134.
122. Shimamoto, K. All-solid-state electrochemical capacitors using  $\text{MnO}_2$ / carbon nanotube composite electrode [Text] / K. Shimamoto, K. Tadanaga, M. Tatsumisago // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 109. – P. 651 – 655.
123. Bao, S. Synthesis and electrochemical characterization of amorphous  $\text{MnO}_2$  for electrochemical capacitor [Text] / S. Bao, B. He, Y. Liang [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2005. – Vol. 397. – P. 305 – 309.
124. Song, N. Layer-by-layer in situ growth flexible polyaniline/graphene paper wrapped by  $\text{MnO}_2$ nanoflowers for all-solid-state supercapacitor [Text] / N.

Song, Y. Wu, W. Wang [et. al.] // Materials Research Bulletin . – 2019. –Vol. 111. – P. 267 – 276.

125. Варгалюк, В. Ф. Влияние температуры на электроосаждение оксидов марганца на платиновом и стальном электродах / В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Е. В. Груздева [Текст] // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2013. – Т. 21, Вип.19. – С. 80 – 87.

126. Полтавец, В. В. Коррозионно-электрохимическое поведение железо-двуокисномарганцевого электрода [Текст] / В. В. Полтавец, В. А. Полонский // Вопросы химии и химической технологи. – 2011. – №4 – С. 134 – 136.

127. Полтавец, В. В. Диоксид марганца как электродный материал [Текст] / В. В. Полтавец, Е. В. Груздева // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2011. – Т.19, Вип.17.– С. 34 – 38.

128. Полтавец, В. В. Термо- и коррозионно-стойкий железо-двуокисномарганцевый материал [Текст] / В. В. Полтавец, В. А. Полонский // XIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 13-15 квітня 2011 р.: збірник тез. – Дніпропетровськ, 2011 р. – С. 561.

129. Полтавец, В. В. Электрохимическое формирование диоксида марганца из уксуснокислого электролита на поверхности нержавеющей стали [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк // XIV Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 11-13 квітня 2012 р.: збірник тез. – Дніпропетровськ, 2012 р. – С. 407.

130. Козиненко, Т. В. Влияние температурного фактора при осаждении  $MnO_x$  на каталитическую активность электродов  $MnO_x$ -сталь [Текст] / Т. В. Козиненко, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XV Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 10-12 квітня, 2013 р.: збірник тез. – Дніпропетровськ, 2013 р. – С.450.

131. Козиненко, Т. В. Использование электродов на основе  $MnO_x$  в процессах очистки сточных вод [Текст] / Т. В. Козиненко, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // VIII Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених, присвячена пам'яті професора Плахотника В. М. «Екологічний інтелект», 14-15 травня 2013 р.: збірник матеріалів доповідей – Дніпропетровськ, 2013 р. – С.98.

132. Варгалюк, В. Ф. Влияние температуры осаждения на структуру и морфологию электролитического диоксида марганца [Текст] / В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем», 9-13 вересня 2013 р.: збірник наукових праць. – Одеса, 2013 р. – С. 35 – 38.

133. Козиненко, Т. В. Влияние структурных характеристик  $MnO_x$  на реакцию выделения кислорода [Текст] / Т. В. Козиненко, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // IX Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених «Екологічний інтелект», 14-15 травня 2014 р.: збірник матеріалів доповідей. – Дніпропетровськ, 2014 р. – С.35.

134. Сорока, Е. В. Исследование каталитической активности электролитических пленок  $MnO_x$  в зависимости от состава на примере электроокисления глюкозы [Текст] / Е. В. Сорока, М. Ю. Задорожная, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XIX Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 12-14 квітня 2017 р.: збірник тез. – Дніпропетровськ, 2017 р. – С.322.

135. Полтавец, В. В. Электроосаждение  $MnO_2$  из ацетатных и акрилатных растворов [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк, А. В. Середюк // International Multidisciplinary Conference. «Key issues of education sciences: development prospects for Ukraine and Poland», 20- 21 July 2018. - Republic of Poland, 2018.: conference materials. – P. 69 – 73.

## ДОДАТОК А



ТОВ «ДУКО-ТЕХНИК»

Волошін О.О.

08 листопада 2018р.

## АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи Полтавець В.В.

«Електрохімічне формування та властивості електродних матеріалів на основі  $MnO_2$ »

(науковий керівник професор Варгалоук В.Ф.)

Підприємство ТОВ «ДУКО-ТЕХНИК» є виробником серії електричних котлів «Енергія» прямого нагріву теплоносія різної потужності: від 2 кВт (однофазні) до 25 кВт (трифазні). Вони використовуються як у побутових приміщеннях, так і для обігріву промислових об'єктів.

Високі експлуатаційні характеристики котлів «Енергія» досягаються за рахунок застосування в них у якості робочого електрода металевих стрижнів, покритих композитною плівкою на основі оксидів мангану.

Нанесення компактної плівки  $MnO_2 \cdot Mn_2O_3$  на сталеві стрижні (сталь 3) здійснювалось за електрохімічною технологією, розробленою співробітниками хімічного факультету Дніпровського національного університету ім. О. Гончара професором Варгалоуком В.Ф. та інженером Полтавець В.В.

Директор  
ТОВ «ДУКО-ТЕХНИК»



О.О.Волошін

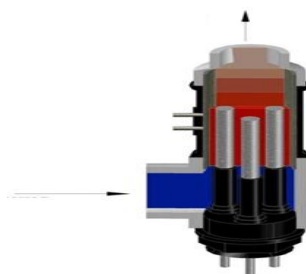
Відповідальний за впровадження  
технологічних розробок

Головний інженер Смакота В.С.

## ДОДАТОК Б

Відомості щодо промислового використання електродів  $\text{Fe/MnO}_x$  в електричних котлах «Енергія»

а



б



в

а – зовнішній вигляд електрода  $\text{Fe/MnO}_x$ , б – електричний котел «Енергія»,  
в – опалювальна система на основі електричних котлів «Енергія»

## Деякі об'єкти, на яких встановлені модульні електроопалювальні системи



Приміщення залізничного вокзалу станції Діївка

Площа будівлі-1800м<sup>2</sup>



м. Дніпро, Палац дітей та юнацтва





Дитячий садочок, Дніпропетровська обл., Криничанський район  
Опалювальна площа 700 м<sup>2</sup>



Гостиниця у м. Яремча  
Опалювальна площа 630 м<sup>2</sup>

ДОДАТОК В  
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Полтавец, В. В. Механизм электроокисления  $Mn^{2+}$  ионов [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк, В. А. Середюк, Л. В. Шевченко // Journal of Chemistry and Technologies. – 2018. – Vol. 26, № 2. – P. 1 – 11.
2. Poltavets, V. V. Express-method for Estimation of Electrocatalytic Activity of Oxide Films toward Oxygen Transfer Reactions [Text] / V. V. Poltavets, V. F. Vargalyuk, L. V. Shevchenko // Universal Journal of Chemistry. – 2018. – Vol.6, № 2. – P. 15 – 20.
3. Полтавец, В. В. Электроокисление ионов  $Mn^{2+}$  на платиновом электроде [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво, 21-25 вересня 2015р. (очна участь): збірник наукових праць. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 149 – 50.
4. Полтавец, В. В. Особенности электроокисления  $Mn^{2+}$  до  $MnO_2$  в уксуснокислом электролите [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк, Л. В. Шевченко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2015. – Т. 23, Вип. 2. – С. 27–31.
5. Варгалюк, В. Ф. Влияние температуры на электроосаждение оксидов марганца на платиновом и стальном электродах [Текст] / В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Е. В. Груздева // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2013. – Т. 21, Вип.19. – С. 80 – 87.
6. Полтавец, В. В. Коррозионно-электрохимическое поведение железо-двуокисномарганцевого электрода [Текст] / В. В. Полтавец, В. А. Полонский // Вопросы химии и химической технологи. – 2011. - №4 – С. 134 – 136.



7. Полтавец, В. В. Диоксид марганца как электродный материал [Текст] / В. В. Полтавец, Е. В. Груздева // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2011. – Т.19, Вип.17. – С. 34 – 38.

8. Полтавец, В. В. Термо- и коррозионностойкий железо-двуокисномарганцевый материал [Текст] / В. В. Полтавец, В. А. Полонский // XIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 13-15 квітня 2011 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2011р. – С. 561.

9. Полтавец, В. В. Электрохимическое формирование диоксида марганца из уксуснокислого электролита на поверхности нержавеющей стали [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк // XIV Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 11-13 квітня 2012 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2012 р. – С. 407.

10. Козиненко, Т. В. Влияние температурного фактора при осаждении  $MnO_x$  на каталитическую активность электродов  $MnO_x$ -сталь [Текст] / Т. В. Козиненко, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XV Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 10-12 квітня, 2013 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2013 р. – С. 450.

11. Козиненко, Т. В. Использование электродов на основе  $MnO_x$  в процессах очистки сточных вод [Текст] / Т. В. Козиненко, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // VIII Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених, присвячена пам'яті професора Плахотника В. М. «Екологічний інтелект», 14-15 травня 2013 р. (очна участь): збірник матеріалів доповідей. – Дніпропетровськ, 2013 р. – С. 98.

12. Варгалюк, В. Ф. Влияние температуры осаждения на структуру и морфологию электролитического диоксида марганца [Текст] / В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без

екологічних проблем», 9-13 вересня 2013 р. (заочна участь): збірник наукових праць. – Одеса, 2013 р. – С. 35 – 38.

13. Козиненко, Т. В. Влияние структурных характеристик  $MnO_x$  на реакцию выделения кислорода [Текст] / Т. В. Козиненко, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // IX Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених «Екологічний інтелект», 14-15 травня 2014 р. (очна участь): збірник матеріалів доповідей. – Дніпропетровськ, 2014 р. – С. 35.

14. Кругляк, Н. В. Влияние pH на процесс образования кислородных соединений марганца в уксуснокислом электролите [Текст] / Н. В. Кругляк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // IX Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених «Екологічний інтелект», 14-15 травня 2014р. (очна участь): збірник матеріалів доповідей. – Дніпропетровськ, 2014 р. – С. 46.

15. Кругляк, Н. В. Влияние ацетат-ионов на механизм образования кислородных соединений марганца в уксуснокислом электролите [Текст] / Н. В. Кругляк, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XVI Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 9-11 квітня, 2014 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2014р. – С. 369.

16. Кругляк, Н. В. Применение квантово-химического моделирования в изучении начальных стадий электроосаждения оксидов марганца из уксуснокислого электролита [Текст] / Н. В. Кругляк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених «Екоинтелект 2015», 14-15 травня 2015р. (заочна участь): збірник матеріалів доповідей. – Дніпропетровськ, 2015 р. – С. 42.

17. Кругляк, Н. В. Начальные стадии электроосаждения  $MnO_x$  из уксуснокислого электролита [Текст] / Н. В. Кругляк, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XVII Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 8-10 квітня 2015 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2015 р. – С. 325.

18. Пономарева, Е. И. Начальные стадии электроосаждения  $\text{MnO}_x$  на Pt электроде из сульфатного и перхлоратного электролитов [Текст] / Е. И. Пономарева, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XVII Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 8-10 квітня 2015 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2015р. – С. 328.

19. Пономарева, Е. И. Влияние pH раствора на начальные стадии окисления  $\text{Mn}^{2+}$  на Pt электроде в сульфатном электролите [Текст] / Е. И. Пономарева, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XVIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 6-8 квітня 2016 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2016р. – С. 346.

20. Сорока, Е. В. Исследование каталитической активности электролитических пленок  $\text{MnO}_x$  в зависимости от состава на примере электроокисления глюкозы [Текст] / Е. В. Сорока, М. Ю. Задорожная, В. Ф. Варгалюк, В. В. Полтавец, Л. В. Шевченко // XIX Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос», 12-14 квітня 2017 р. (очна участь): збірник тез. – Дніпропетровськ, 2017р. – С. 322.

21. Полтавец, В. В. Электроосаждение  $\text{MnO}_2$  из ацетатных и акрилатных растворов [Текст] / В. В. Полтавец, В. Ф. Варгалюк, А. В. Середюк // International Multidisciplinary Conference. «Key issues of education sciences: development prospects for Ukraine and Poland», 20- 21 July 2018. (заочна участь): conference materials. – Republic of Poland, 2018. – P. 69 – 73.