

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

ПОЛТАВЕЦЬ ВЕРОНІКА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 541.138

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ
ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ MnO_2**

02.00.05 – електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпро – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: заслужений діяч науки і техніки України,
доктор хімічних наук, професор
Варгалюк Віктор Федорович,
Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара,
декан хімічного факультету

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Колбасов Геннадій Якович,
Інститут загальної та неорганічної
хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
завідувач відділу електрохімії і
фотоелектрохімії неметалічних систем

старший науковий співробітник,
кандидат хімічних наук,
Гиренко Дмитро Вадимович,
ДВНЗ «Український державний хіміко-
технологічний університет»,
доцент кафедри фізичної хімії

Захист дисертації відбудеться « 27 » вересня 2019 р. об 11 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 в Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8, аудиторія 220.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий « ____ » _____ 2019 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

Т.Є. Бутиріна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Манган (IV) оксид давно і успішно використовується в різноманітних системах завдяки наявній сукупності унікальних властивостей. Великий обсяг припадає на деякі типи сучасних акумуляторів електричної енергії та суперконденсаторів. Певну нішу 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 MnO_2 з розчинів солей Mn^{2+} . Найбільш суттєвою перевагою даного методу є можливість виділення тонких, компактних плівок на будь-якій електропровідній поверхні.

У загальному вигляді електроосадження 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 Mn^{2+} . Одна група дослідників вважає, що продукти одноелектронного окиснення Mn^{2+} диспропорціонують з подальшим гідролізом сполук Mn^{4+} . Друга група дослідників дотримується точки зору, згідно якої йони Mn^{3+} гідролізують, після чого утворений продукт $\text{MnO}(\text{OH})$ доокиснюється на аноді до MnO_2 . Існує і альтернативна версія. Оскільки електроокиснення катіонів Mn^{2+} відбувається в області потенціалів електроокиснення води, вельми ймовірним вважається також окиснення Mn^{2+} радикалами $\bullet\text{OH}$.

Відсутність надійних відомостей щодо механізму електроокиснення Mn^{2+} до MnO_2 та природи процесів, які приводять до появи у складі осаду MnO_2 сполук Mn^{3+} , суттєво ускладнює пошукові роботи по створенню вискоефективних 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 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), «Полядерні 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 Mn^{2+} -йонів, виявлення чинників впливу на хімічний склад та властивості оксидної плівки 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 Mn^{2+} та їх заміщених форм;

2. На основі аналізу результатів квантово-хімічного моделювання та кінетичних вимірювань визначити реакційні схеми електрохімічного окиснення Mn^{2+} -йонів залежно від умов електролізу;

3. Встановити вплив йонного складу електроліту та умов осадження на склад та властивості плівки MnO_x .

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

Предмет дослідження: механізм анодної реакції $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2$ в розчинах солей Mn^{2+} та властивості плівок 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 Mn^{2+}); скануюча електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз, дериватографічний аналіз (дослідження складу та структури анодних осадів MnO_x).

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Визначені термодинамічні параметри окисно-відновних систем, які виникають при анодному окисненні сполук йонів 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 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 Mn^{2+} з подальшим диспропорціонуванням продукту.

4. Отримана кількісна залежність, що характеризує вплив вмісту сполук Mn^{3+} в плівці 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 MnO_x , відсутності газовиділення та включення до складу осаду акрилової кислоти стало можливим отримувати щільні високостійкі плівки MnO_x на поверхні сталі. Указана технологія реалізована при виготовленні електродів Fe/MnO_x для котлів прямого нагріву теплоносія змінним струмом.

Для експрес оцінки каталітичної активності плівок 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 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 Варгалюком 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано предмет, мету і основні задачі дослідження, вказано наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** надано аналітичний огляд літературних джерел, присвячених застосуванню манган (IV) оксиду у якості матеріалу електроду. Також розглянуті результати досліджень механізму електроокиснення Mn^{2+} -йонів. Зроблено висновок про доцільність застосування квантово-хімічного моделювання для встановлення маршрутів електроокиснення Mn^{2+} -йонів у присутності аніонів різної природи. У завершальній частині сформульовано основні завдання роботи.

У **другому розділі** наведено методики здійснення експериментальних досліджень та квантово-хімічного моделювання.

Квантово-хімічне моделювання проводили за допомогою неемпіричних методів програми WinGAMESS з використання DFT-теорії.

У якості поляризуючої системи використовували потенціостат ПИ-50-1 (Білорусь) з програматором ПР-8. Результати вимірювання потенціалу і струму через USB-осцилограф передавалися на комп'ютер для обробки даних. Електродом порівняння слугував насичений хлоридсрібний напівелемент. В роботі потенціали надано відносно нормального водневого електроду. Кінетичні вимірювання проводилися при 313 К.

Для визначення концентрації глюкози використовували біосенсор марки One touch Select. Морфологію поверхні покриттів з манган (IV) оксиду досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И. Рентгенофазні дослідження зразків MnO_x виконані за стандартною методикою на дифрактометрі ДРОН-4 з комп'ютерним інтерфейсом в монохроматизованому мідному $CuK\alpha$ випромінюванні. Термогравіметричні дослідження проводили на дериватографі Q-1500D.

Третій розділ присвячено квантово-хімічному моделюванню можливих маршрутів окиснення катіонів Mn^{2+} в складі однорідних, монозаміщених та гідралізованих форм аквакомплексів.

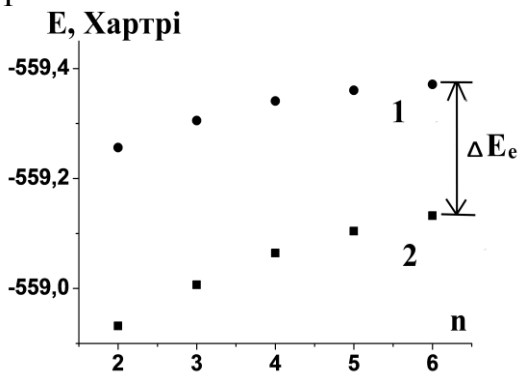


Рис.1. Залежність енергії кластерів $[Mn(H_2O)_n]^{z+}(H_2O)_{6-n}$ від кількості молекул води у внутрішній сфері (n):
1 – $z = +2$; 2 – $z = +3$

Аналізувалися отримані дані про структуру комплексів, розподіл електронної густини в них і величини енергії переходу електрона в досліджуваній системі (ΔE_e). Згідно до рис.1 для мангану в ступенях окиснення +2 і +3 характерним є октаедричне оточення центрального атома. При переході від шести лігандів до п'яти енергія кластера $[Mn(H_2O)_n]^{z+}(H_2O)_{6-n}$ зростає на 74,6 кДж/моль для $z=+2$ і на 33,08 кДж/моль для $z=+3$. Тому в усіх вихідних комплексах у якості базової конфігурації розглядався октаедр.

Величина ΔE_e була використана для розрахунку стандартного окисно-відновного потенціалу досліджуваної реакції за кореляційною формулою (*Електрохімія.* – 2008. –Т. 44, № 10. –С. 20-27.):

$$\varphi^0 = -4,082 + 0,009 \cdot \Delta E_e \quad (1)$$

Результати розрахунків φ^0 електронних переходів для однорідних аквакомплексів у вихідному та гідралізованому стані і монозаміщених аквакомплексів, що можуть утворюватись в сульфатному, ацетатному та акрилатному електролітах, представлені в табл.1.

Як видно з табл.1, введення до внутрішньої координаційної сфери аквакомплексу Mn^{2+} негативно заряджених лігандів призводить до зменшення стандартного потенціалу реакцій $Mn^{2+} - e \rightarrow Mn^{3+}$ (позиції №№ 1 – 5). І, якщо у випадку сульфоаквакомплексів $\Delta\varphi^0$ становить 0,19 В, то для акрилатних комплексів ця різниця досягає 0,92 В.

Спроба визначити характеристики наступного етапу електроокиснення йонів мангану $Mn^{3+} - e \rightarrow Mn^{4+}$ у випадку однорідних аквакомплексів не дала позитивного результату. Комплекс $[Mn(H_2O)_6]^{4+}$ програмою ідентифікувався як неіснуючий. У той же час усі монозаміщені форми демонструють таку можливість (поз. №№ 6 - 8 табл.1). Стандартні потенціали цих реакцій знаходяться в інтервалі від 2 В до 3 В.

Таблиця 1.

Значення стандартних окисно-відновних потенціалів одноелектронного окиснення різних форм аквакомплексів мангану.

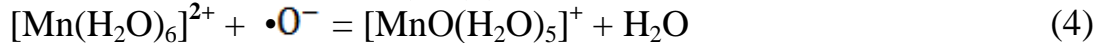
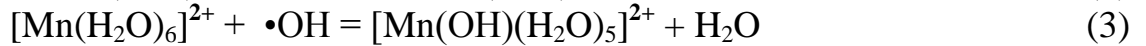
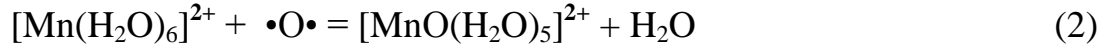
№	реакція	ΔE_e , кДж/моль	φ^0 , В(н.в.э.)
Окиснення сполук Mn^{2+}			
1	$[Mn(H_2O)_6]^{2+} - e = [Mn(H_2O)_6]^{3+}$	626,89	1,56
2	$[Mn(SO_4)(H_2O)_5]^0 - e = [Mn(SO_4)(H_2O)_5]^+$	606,01	1,37
3	$[Mn(HSO_4)(H_2O)_5]^+ - e = [Mn(HSO_4)(H_2O)_5]^{2+}$	578,84	1,13
4	$[Mn(Ac)(H_2O)_5]^+ - e = [Mn(Ac)(H_2O)_5]^{2+}$	526,32	0,66
5	$[Mn(Ak)(H_2O)_5]^+ - e = [Mn(Ak)(H_2O)_5]^{2+}$	524,67	0,64
Окиснення сполук Mn^{3+}			
6	$[Mn(SO_4)(H_2O)_5]^+ - e = [Mn(SO_4)(H_2O)_5]^{2+}$	702,41	2,24
7	$[Mn(HSO_4)(H_2O)_5]^{2+} - e = [Mn(HSO_4)(H_2O)_5]^{3+}$	795,79	3,08
8	$[Mn(Ac)(H_2O)_5]^{2+} - e = [Mn(Ac)(H_2O)_5]^{3+}$	783,71	2,97
9	$[Mn(OH)(H_2O)_5]^{2+} - e = [Mn(OH)(H_2O)_5]^{3+}$	775,80	2,90
10	$[Mn(OH)_2(H_2O)_4]^+ - e = [Mn(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$	692,90	2,15
11	$[Mn(OH)_3(H_2O)_3]^0 - e = [Mn(OH)_3(H_2O)_2]^+(H_2O)$	577,25	1,11
12	$[Mn(OH)_3(H_2O)_2]^0(H_2O) - e = [Mn(OH)_3(H_2O)_2]^+(H_2O)$	602,13	1,33
13	$[MnO(OH)(H_2O)_2]^0(H_2O)_2 - e = [MnO(OH)(H_2O)_2]^+(H_2O)_2$ тетраедрична форма	512,46	0,53
14	$[MnO(OH)(H_2O)_2]^0(H_2O)_2 - e = [MnO(OH)(H_2O)_2]^+(H_2O)_2$ квадратна форма	641,64	1,69
15	$[Mn(OH)(SO_4)(H_2O)_3]^0 - e = [Mn(OH)(SO_4)(H_2O)_3]^+$	687,62	2,10

Однак розгляд електронної будови продуктів реакцій №№ 6 – 8 показав, що в цих комплексах окиснюється не центральний атом, а присутній у внутрішній координаційній сфері аніон.

Враховуючи здатність сполук Mn^{3+} до гідролізу, ми розширили спектр заміщених форм аквакомплексів відповідними гідроксо- та оксисполуками (поз. №№ 9-15 табл.1). Введення у внутрішню координаційну сферу гідроксид-йонів закономірно зменшує φ^0 . Однак за наявності там сульфат-аніонів цей ефект незначний - $\Delta\varphi^0$ відносно однорідних аквакомплексів становить лише 0,14 В (поз. №6 і №15, табл.1). Але за сумісної присутності декількох OH^- -йонів $\Delta\varphi^0$ стає дуже великим. Так, при переході від $Mn(OH)^{2+}$ до $Mn(OH)_2^+$ $\Delta\varphi^0=0,75$ В, а при переході до $Mn(OH)_3$ $\Delta\varphi^0=1,79$ В. Найбільше зменшення φ^0 досягається в частково дегідратованій формі $MnO(OH)$ (поз. № 13 табл.1). Тут φ^0 знижується до 0,53 В. При цьому було встановлено, що величина φ^0 у значній мірі залежить від геометрії комплексу: для тетраедричної форми $\varphi^0=0,53$ В, а для квадратної $\varphi^0=1,69$ В (поз. №№ 13,14 табл.1).

У зв'язку з тим, що величини стандартних потенціалів розглянутих нами реакцій електроокиснення йонів Mn^{2+} у складі різних аквакомплексів переважно або більші від потенціалу електроокиснення води, або близькі до нього, нами була опрацьована

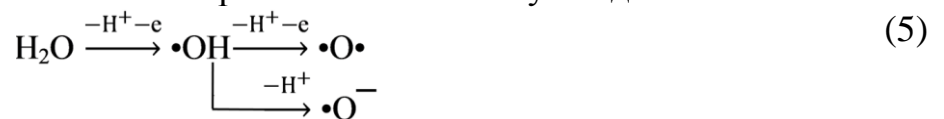
можливість окиснення аквакомплексів мангану реакційноактивними частинками, які з'являються на аноді внаслідок процесу розкладання води при потенціалах $\geq 1,2$ В (рН 1÷5), тобто радикалами $\bullet\text{O}\bullet$ і $\bullet\text{OH}$. Враховуючи можливість дисоціації адсорбованих $\bullet\text{OH}$ -радикалів на позитивно зарядженій поверхні електрода (*Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1974. – Vol.50. – P. 335-343), ми також розглянули у якості вірогідної реакцію окиснення катіонів Mn^{2+} аніон-радикалами $\bullet\text{O}^-$:



Згідно до величин енергетичного ефекту наведених реакцій, окиснювальна здатність розглянутих радикалів зростає в ряду $\bullet\text{O}\bullet$ (-95,89 кДж/моль) < $\bullet\text{OH}$ (-174,56 кДж/моль) < $\bullet\text{O}^-$ (-458,33 кДж/моль). Причому, в результаті входження до однорідного аквакомплексу частинки $\bullet\text{O}^-$ утворюється комплекс, в складі якого атом кисню за рахунок взаємодії з молекулою води миттєво утворює дві частинки OH : $[\text{MnO}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \rightarrow [\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

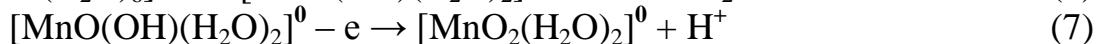
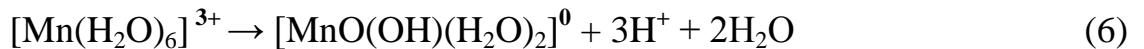
Співставлення термодинамічних характеристик усіх розглянутих нами комплексів мангану дозволило визначити низку найбільш ймовірних реакцій, які здатні реалізуватись на позитивно поляризованому електроді.

За анодних потенціалів, що не перевищують 1,5 В, в перхлоратних розчинах термодинамічно можливим є лише електроокиснення молекул води:



Цю реакцію слід характеризувати як первинну. Якщо реакція (5) відбуватиметься в області $\varphi_{\text{q}=0}$, чи при невеликому відхиленні від нього, окисником йонів Mn^{2+} будуть $\bullet\text{OH}$ -радикали. Якщо $\varphi_{\text{a}} \gg \varphi_{\text{q}=0}$, то до окиснення Mn^{2+} долучаться $\bullet\text{O}^-$ -радикали. Це вторинні процеси суто хімічного характеру.

При $\varphi_{\text{a}} > 1,5$ В до вказаних реакцій додається пряме електроокиснення аквакомплексів Mn^{2+} , яке супроводжується гідролізом продукту та його подальшим електроокисненням:

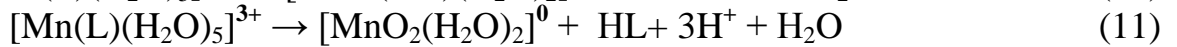
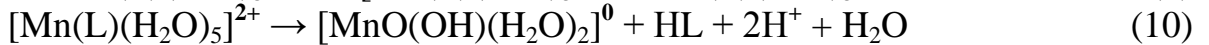
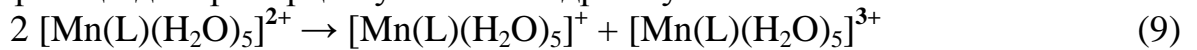


В розчинах, що містять сульфат-йони, реалізується подібна сукупність хімічних та електрохімічних реакцій. Тут змінюється лише граничний потенціал переходу від тільки хімічного механізму окиснення Mn^{2+} -йонів до змішаного з прямим електроокисненням сульфоаквакомплексів.

Принципово іншою є схема окиснення Mn^{2+} -йонів у складі моноацетатних та моноакрилатних аквакомплексів. Під впливом карбоксильної групи одноелектронний перехід $\text{Mn}^{2+} - \text{e} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ в цих комплексах відбувається вже при потенціалах близьких до 0,65 В, тобто, в умовах, коли на електроді немає продуктів електроокиснення молекул води. Тут єдиним анодним процесом є реакція:



До вторинних процесів в розчинах досліджених органічних кислот відносяться реакції диспропорціонування та гідролізу:



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

У **четвертому розділі** наводяться результати дослідження кінетичних закономірностей електроокиснення Mn^{2+} -йонів в розчинах різного складу.

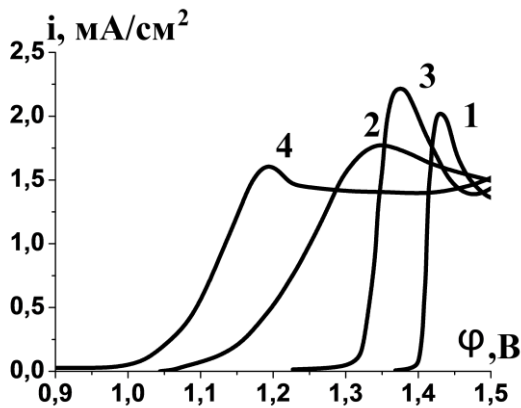


Рис. 2. Потенціодинамічні i, ϕ -залежності, виміряні на Pt електроді у розчині $0,01\text{M Mn}(\text{ClO}_4)_2$, 1M NaClO_4 при рН: 1 – 1,0; 2 – 4,0; у розчині $0,01\text{M MnSO}_4$, $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ при рН: 3 – 1,0; 4 – 4,0

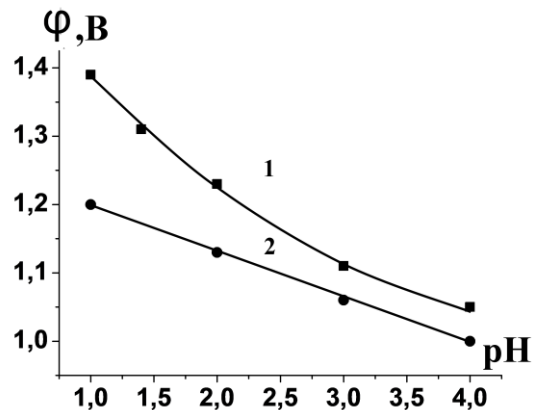


Рис. 3. 1 - залежність ϕ^* від рН для Pt електрода в розчині $0,01\text{M Mn}(\text{ClO}_4)_2$, 1M NaClO_4 ; 2 – залежність окисно-відновного потенціалу процесу електроокиснення води від рН

Поляризаційні залежності, виміряні в перхлоратних і сульфатних електролітах, подібні між собою. Вони відрізняються лише величиною анодної поляризації: в

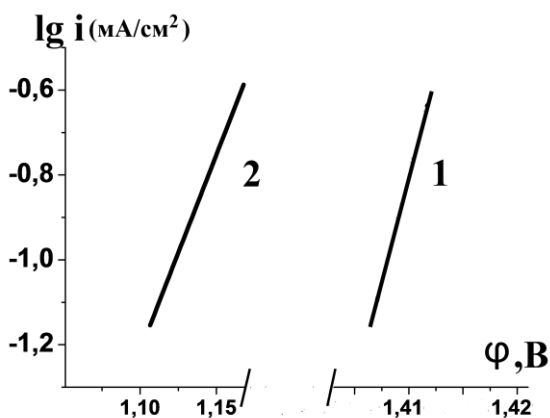


Рис.4. Поляризаційні залежності у тафелєвських координатах, виміряні у розчині $0,01\text{M Mn}(\text{ClO}_4)_2$, 1M NaClO_4 ($V=10$ мВ/с) при рН: 1 – 1,0; 2 – 4,0

сульфатних величина $\Delta\phi$ приблизно на $0,1$ В є меншою. В обох випадках потенціал початку електроокиснення Mn^{2+} -йонів (ϕ^*) залежить від рН (рис.2), чітко співвідноситься з потенціалом реакції окиснення води (рис.3) і є значно меншим стандартного потенціалу реакції $\text{Mn}^{2+} - e \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, який дорівнює $1,51$ В. При цьому тафелєвський коефіцієнт «b», який в розчинах з рН $1 \div 2$ становить всього $0,006 \div 0,008$ В, різко зростаючи до $0,09 \div 0,11$ В в розчинах з рН > 3 (рис. 4).

Наведене у сукупності з результатами квантово-хімічних розрахунків вказує на те, що анодне окиснення однорідних аквакомплексів $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ та їх сульфозаміщених форм в області $\phi < 1,5$ В здійснюється продуктами електроокиснення молекул води ($\bullet\text{OH}, \bullet\text{O}^-$).

Підтвердженням такого хімічного механізму окиснення Mn^{2+} -йонів є низьке значення тангенса кута нахилу логарифмічної залежності величини пікового струму від швидкості розгортки потенціалу (критерій Семерано): 0,14 в перхлоратних розчинах і 0,26 в сульфатних. Вочевидь, за присутності у внутрішній координаційній сфері аквакомплексів мангану йонів SO_4^{2-} або HSO_4^- послаблюється зв'язок молекул води з центральним атомом, що збільшує швидкість хімічної стадії її заміщення на $\bullet OH$ чи $\bullet O^-$ радикали. Хімізм електроокиснення аквакомплексів Mn^{2+} проявляється в специфічних формах циклічних поляризаційних залежностей (рис.5), а також потенціостатичних хроноамперограм (рис.6), виміряних на Pt електроді. Різке і значне зростання струму при зворотній розгортці потенціалу вказує на

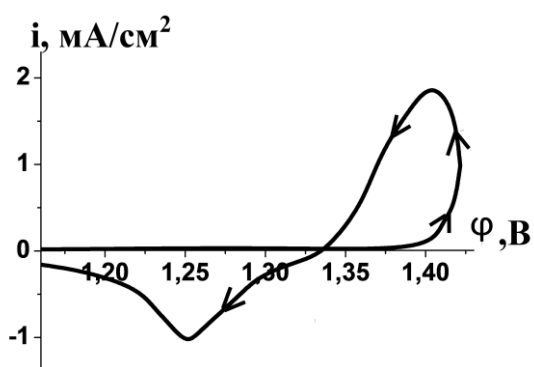


Рис. 5. Циклічна вольтамперограма, виміряна на Pt електроді у розчині $0,01M Mn(ClO_4)_2$, $1M NaClO_4$ (pH 1), швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с

особливість процесу електроосадження манган (IV) оксиду: початку кристалізації осаду, здатного відновлюватися в катодному циклі, передують уповільнені стадії гідролізу і дегідратації. Наявність такого індукційного періоду обумовлює і характерний хід i, τ -кривої. На хроноамперограмах (рис.6) можна виділити три характерних ділянки. Перша і третя спадаючі. Тут спад струму підпорядковується рівнянню дифузійної кінетики (рис.7). Друга ділянка вочевидь відповідає прояву кристалізаційної стадії на чужорідній поверхні після завершення індукційного періоду. Якби характер

адсорбції оксигеновмісних частинок на оксидах мангану змінювався в порівнянні із платиною незначно, то хроноамперограма мала б класичний спадаючий вигляд без екстремумів. Однак, судячи з отриманих даних, поверхнева концентрація $\bullet OH$ -радикалів на оксидах мангану виявляється істотно більшою, ніж на платині.

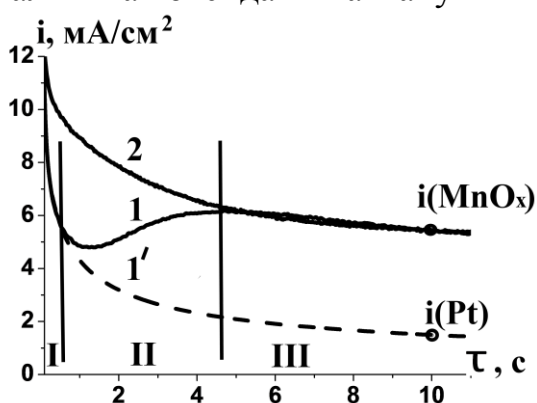


Рис.6. Хроноамперограми, виміряні в електроліті складу $0,05M Mn(ClO_4)_2$, $1M NaClO_4$ (pH=1) при потенціалі $1,5V$: 1 – на Pt; 2 – на MnO_x ; 1' - екстраполяційне продовження ділянки I кривої 1

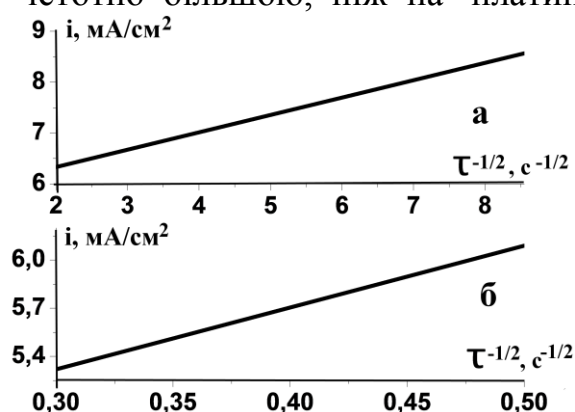


Рис.7. i, τ – залежність з рис.6 (крива 1), представлена в координатах $i, \tau^{-1/2}$: а – перша ділянка (I), б - третя ділянка (III)

Це приводить до пропорційного зростання анодного струму реакції на плівці MnO_x (рис.6 крива 2). Наведені ефекти відсутні при електроосадженні MnO_x в ацетатних та акрилатних розчинах.

На рис. 8 представлені типові потенціодинамічні залежності анодного окиснення Mn^{2+} -йонів в ацетатному електроліті. Співставлення потенціалів осадження MnO_x в ацетатному розчині зі стандартним окисно-відновним потенціалом системи $[MnAc(H_2O)_5]^+ / [MnAc(H_2O)_5]^{2+}$, який знайдено за результатами квантово-хімічних розрахунків (табл. 1), вказує на реалізацію в досліджуваному об'єкті механізму прямого електроокиснення Mn^{2+} -йонів у складі моноацетатних аквакомплексів.

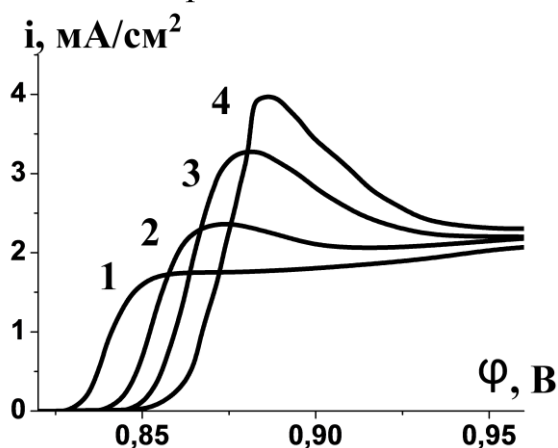


Рис. 8. Потенціодинамічні i, ϕ -залежності, виміряні на Pt електроді у розчині 0.01 М $MnAc_2$, 1М (NaAc+HAc), pH 5 при швидкості розгортки потенціалу, мВ/с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 - 50

Виходячи з аналізу розподілу електронної густини на всіх структурних елементах комплексів $[Mn(L)(H_2O)_5]^+$ (де L – ацетат- або акрилат-йони) та між'ядерних відстаней між ними, ми прийшли до висновку, що з центральним атомом карбоксильна група взаємодіє лише одним атомом кисню. Другий атом кисню з великим негативним зарядом здатен забезпечити надійний контакт комплексу з позитивно зарядженою поверхнею електрода. Вочевидь це і обумовлює можливість прямого електроокиснення Mn^{2+} -йона через карбоксильний місток.

Виходячи із загальних уявлень про властивості сполук Mn^{3+} та результатів квантово-хімічного моделювання, можна припустити, що в досліджуваній системі відбувається диспропорціонування продуктів анодної реакції – комплексів $[Mn(L)(H_2O)_5]^{2+}$. Для ідентифікації механізму процесу $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$, що включає стадію диспропорціонування комплексів $[Mn(L)(H_2O)_5]^{2+}$, ми використали відомий діагностичний критерій – нахил залежності потенціалу піку на потенціодинамічній вольтамперограмі від логарифму концентрації електроактивних частинок у розчині ($\partial \phi_p / \partial \lg C^0$). За наявності стадії диспропорціонування продукта одноелектронного окиснення $\partial \phi_p / \partial \lg C^0 = 2,3RT/3F$. Тобто, при $T=313K$ ця похідна дорівнює 0,021 В. Визначена в ацетатному розчині величина $\partial \phi_p / \partial \lg C^0$ становить 0,024 В, в акрилатному – 0,025 В. Це можна розглядати як однозначне свідчення на користь механізму, що передбачає диспропорціонування комплексів $[Mn(L)(H_2O)_5]^{2+}$. Деяке завищення критеріального параметра $\partial \phi_p / \partial \lg C^0$ може бути пов'язане з наявністю паралельної реакції гідролізу комплексів Mn^{3+} .

П'ятий розділ. Фазовий склад та морфологія електролітично виділених плівок MnO_x залежить від температури, при якій вони формувались. До $t^0 < 50^0C$ осад характеризується аморфною структурою, а при $t^0 > 50^0C$ – є полікристалічним. При зменшенні температури електроосадження змінюється співвідношення форм Mn^{3+}/Mn^{4+} на користь сполук Mn^{3+} (рис.9).

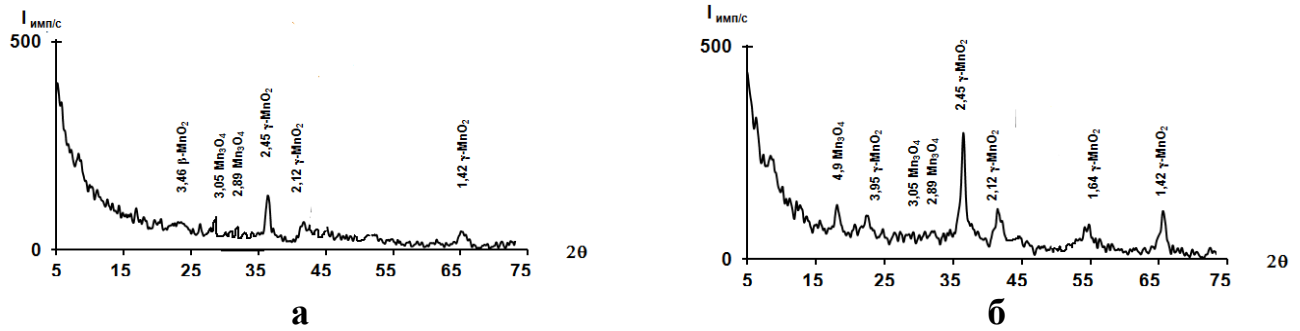


Рис.9. Рентгенівські дифрактограми електролітично осаджених плівок MnO_x із електроліту складу $0,1M Mn(Ac)_2$, $1M (NaAc+HAc)$, pH 5 при температурі: а) $60^\circ C$, б) $80^\circ C$

При $50^\circ C$ спостерігається максимальне розтріскування осаду, за температур, близьких до $80^\circ C$, формується крупнокристалічний осад. Аналогічним чином змінюється і морфологія осадів MnO_x , отриманих з акрилатного електроліту. Співставлення рис.10(в) і рис.10(е) вказує на те, що сітка мілких тріщин в плівці тут зберігається, а сама плівка є сукупністю глобул.

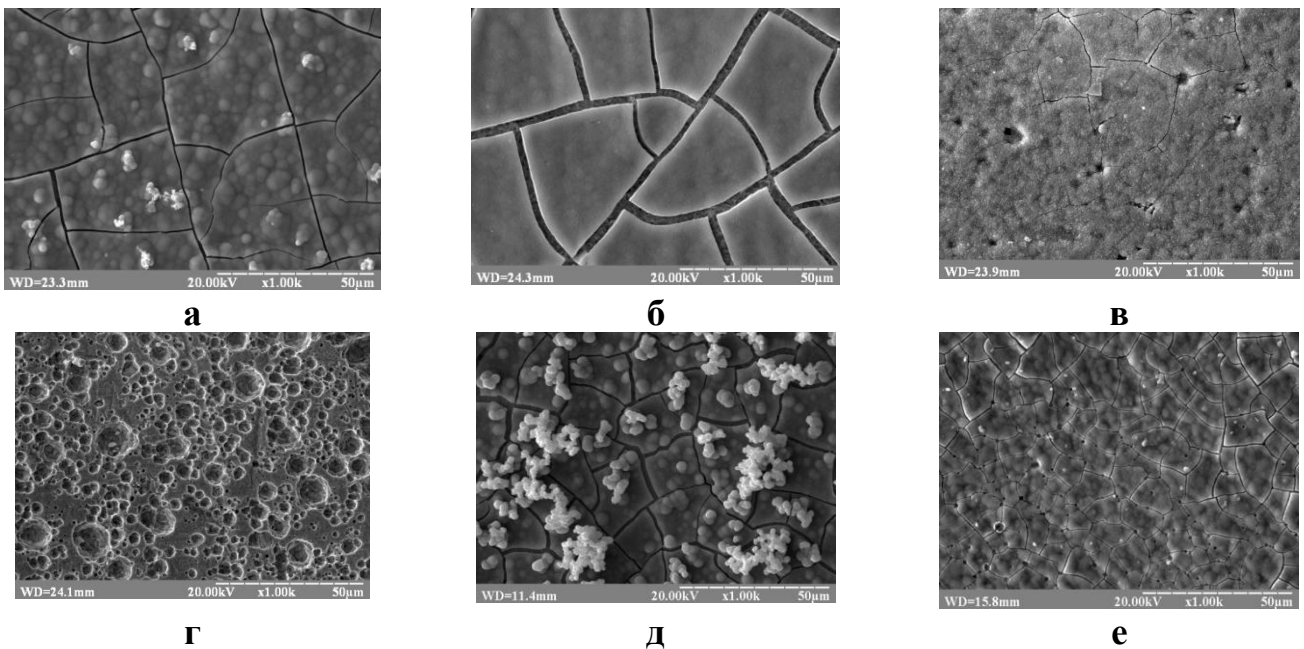


Рис. 10. Мікрофотографії (SEM) електролітично осаджених плівок MnO_x із електроліту складу $0,1M Mn(Ac)_2$, $1M (NaAc+HAc)$ при температурі (а) $40^\circ C$, (б) $50^\circ C$, (в) $60^\circ C$, (г) $80^\circ C$ та з електроліту складу $0,1M Mn(Ak)_2$, $1M (NaAk+HAc)$ при температурі (д) $40^\circ C$, (е) $60^\circ C$

Дериватографічні дослідження підтвердили наявність у електролітичній плівці MnO_x сполуки $[MnO(OH)(H_2O)_2]$. Перший пік при $180^\circ C$ (рис.11) відповідає мінімальним втратам кристалізаційної води згідно реакції $2[MnO(OH)(H_2O)_2] \rightarrow [Mn_2O_3(H_2O)_4] + H_2O$. Суттєво більший пік при $250^\circ C$ відповідає дегідратації як $[Mn_2O_3(H_2O)_4]$, так і $[MnO_2(H_2O)_2]$. При $500^\circ C$ Mn_2O_3 окиснюється до MnO_2 , що проявляється у деякому зростанні маси зразка (третій пік).

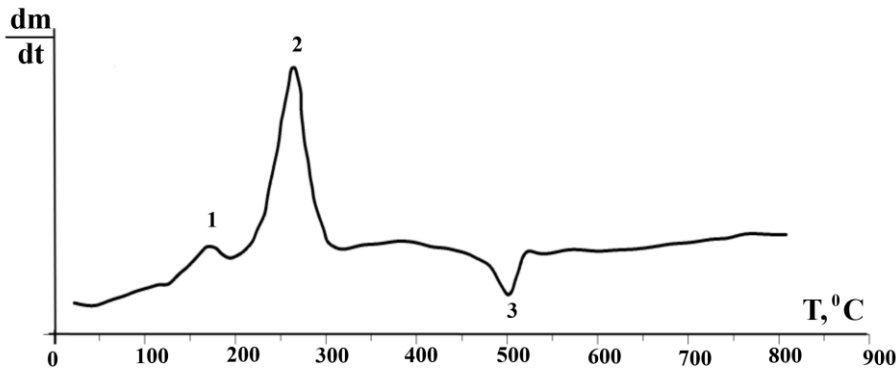


Рис. 11.
Дериватограма
(DTA)
електролітично
отриманого MnO_x із
електроліту складу
 $0,1\text{M Mn}(\text{Ac})_2$, 1M
 $(\text{NaAc}+\text{HAc})$, pH 5
при температурі
 80°C

Каталітичну активність плівок MnO_x з різним співвідношенням вмісту в них сполук Mn^{3+} і Mn^{4+} перевіряли на прикладі анодного окиснення глюкози.

Нами була розроблена експрес-методика оцінки каталітичної активності оксидної плівки. Виходячи з того, що йони 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 Mn^{2+} -йонів може бути показником електрокаталітичної активності матеріала електрода щодо реакцій з перенесенням атомів кисню. Доцільно використовувати не абсолютне значення швидкості реакції окиснення, а оцінювати окиснювальну здатність плівки MnO_x через

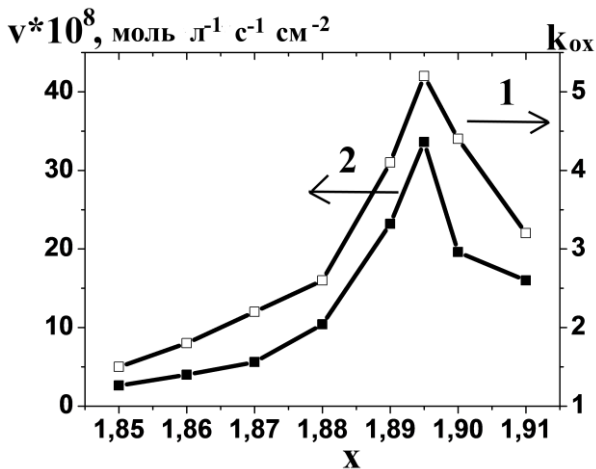


Рис. 12. 1 – Залежність значення параметру k_{ox} від складу плівки MnO_x ,
2 – залежність швидкості окиснення глюкози від складу плівки MnO_x

порівняння каталітичної активності плівок MnO_x , визначеної методом експрес-оцінки та традиційним методом відбору проб з виміром швидкості окиснення глюкози за зміною її концентрації в розчині.

Відповідність кривих №1 і №2 на рис.12 підтверджує можливість використання параметру k_{ox} для експрес-оцінки каталітичної активності електролітичних оксидних плівок типу MnO_x в анодних реакціях з перенесенням кисню. Як видно з рис.12, залежність $k_{\text{ox}}=f(x)$ має чітко виражений екстремальний характер з максимумом в точці $x=1,895$. Це дозволило встановити кількісний і якісний склад плівки MnO_x , на

параметр k_{ox} , що є відношенням швидкості електроокиснення йонів Mn^{2+} на поверхні плівки MnO_x до швидкості їх окиснення на поверхні платини:
 $k_{\text{ox}}=[i(\text{MnO}_x)/i(\text{Pt})]_{\phi, T, c}$.

Оскільки осадженню фазової плівки MnO_x передують тривалий індукційний період, коли анодний струм, що реєструється, відповідає процесу електроокиснення йонів Mn^{2+} на поверхні платини, стає можливим вимірювання k_{ox} на третій ділянці i, t -кривої за рахунок екстраполяції ділянки I, як це показано на рис. 6, під час комп'ютерної обробки хроноамперограми.

На рис.12 представлені результати порівняння каталітичної активності плівок MnO_x , визначеної методом експрес-оцінки та традиційним методом відбору проб з виміром швидкості окиснення глюкози за зміною її концентрації в розчині.

поверхні якої утримується максимальна кількість активного кисню. Величині $x=1,895$ відповідає суміш 21 мол% Mn_2O_3 і 79 мол% MnO_2 .

Присутність в анодному осаді MnO_x сполук Mn^{3+} приводить не лише до появи у плівки каталітичних властивостей, а й визначає її унікальні електротехнічні властивості.

Моделювання реакції окиснення $[MnO(OH)(H_2O)_2]$ показало, що цей процес характеризується мінімальною інерційністю.

Як видно з рис. 13, вилучення електрона з $[MnO(OH)(H_2O)_2]$ не призводить до помітної реорганізації її структури. Зв'язки $Mn-OH_2$ 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

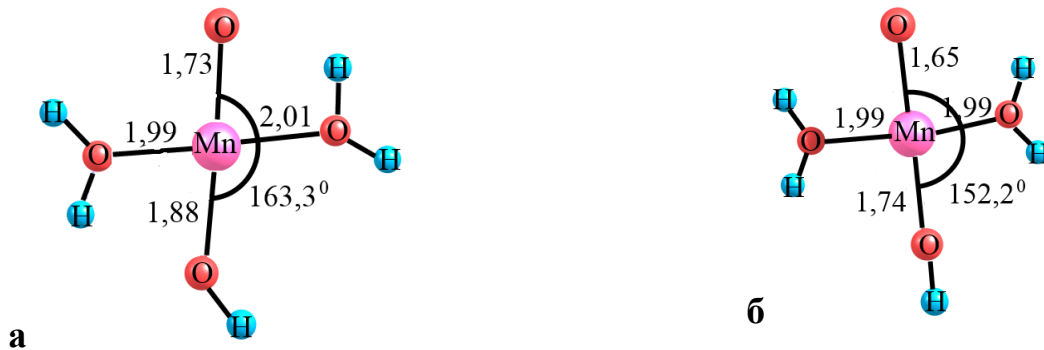


Рис. 13. Просторова будова частинок: а - $[MnO(OH)(H_2O)_2]^0$, б - $[MnO(OH)(H_2O)_2]^+$

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 $[MnO(OH)(H_2O)_2]/[MnO(OH)(H_2O)_2]^+$, що дає можливість використовувати її в об'єктах, в яких передбачається швидке циклування заряду.

Враховуючи наявні можливості твердофазної реакції $[MnO(OH)(H_2O)_2] - e \rightarrow [MnO(OH)(H_2O)_2]^+$ 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 сталевій основі для електродних котлів прямого нагріву теплоносія змінним струмом.

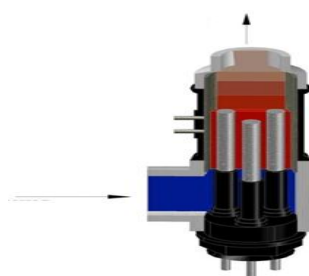
Порівняння плівок MnO_x , отриманих з ацетатного і акрилатного електролітів показало, що у першому випадку, незважаючи на міцний зв'язок з основою, у процесі експлуатації спостерігається поступове осипання кристалів MnO_x внаслідок поганого зчеплення їх між собою. У другому випадку стійкість плівки виявилась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

Промислові випробування акрилатних плівок MnO_x , нанесених на поверхню залізного стрижня, підтвердили їх високі експлуатаційні характеристики. На рис.14

представлені фотографії електрода Fe/MnO_x та системи, в якій ці електроди використовуються.



а



б



в

Рис.14.а – зовнішній вигляд електрода Fe/MnO_x , б – електричний котел «Енергія», в – опалювальна система на основі електричних котлів «Енергія»

В додатках наводяться відомості щодо промислового використання електродів Fe/MnO_x в електричних котлах «Енергія» та список публікацій здобувача.

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 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 $\varphi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$ до 0,53 В. Плоскі частинки $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ окиснюються за суттєво більшим потенціалом: $\varphi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$ для них сягає 1,69 В.

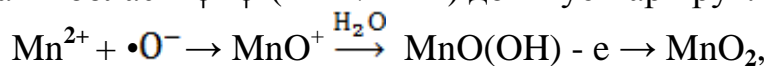
2. В октаедричних сульфоаквакомплексах Mn^{2+} стандартний окисно-відновний потенціал переходу $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ зменшується відносно однорідних комплексів з 1,56 В до 1,37 В, а в гідрогенсульфокомплексах – до 1,13 В. При цьому термодинамічно можливим стає подальше окиснення 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 $\varphi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$ 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 Mn^{3+} ($\varphi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$ становить 2,97 В), однак при цьому перехід Mn^{3+} в Mn^{4+} не відбувається, так як позитивний заряд локалізується на лігандах внутрішньої координаційної сфери. Синтез сполук Mn^{4+} забезпечується диспропорціонуванням комплексів Mn^{3+} .

4. Встановлено, що окиснювальна здатність оксигеновмісних радикалів–продуктів електроокиснення води, по відношенню до аквакомплексів Mn^{2+} зростає в ряду : $\bullet\text{O} \cdot < \bullet\text{OH} < \bullet\text{O}^-$. Високий енергетичний потенціал реакції $\bullet\text{O}^- + [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{MnO}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 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 $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

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 $\varphi < \varphi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$ домінує маршрут:



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



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

6. Фазовий склад та морфологія електролітично виділених плівок MnO_x залежить від температури, при якій вони формувались. До $t^0 < 50^\circ\text{C}$ 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 Mn^{3+} . При 50°C спостерігається максимальне розтріскування осаду, поява кристалів субмікронних розмірів. За температур, близьких до 80°C , формується крупнокристалічний осад.

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

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 осаження 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 опублікованих праць 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.

Особистий внесок здобувача: квантово-хімічні розрахунки, кінетичні вимірювання, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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.

Особистий внесок здобувача: кінетичні вимірювання, модифікація електрода, аналіз окиснення глюкози, обробка експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

3. **Полтавець, В.В.** Электроокисление ионов Mn^{2+} на платиновом электроде [Текст] / В.В. Полтавець, В.Ф. Варгалюк // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць (Харків, 21-25 вересня 2015р.). – Харків: НТУ «ХП», 2015. – С. 149 – 150.

Особистий внесок здобувача: квантово-хімічні розрахунки, кінетичні вимірювання, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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

Особистий внесок здобувача: квантово-хімічні розрахунки, кінетичні вимірювання, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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

Особистий внесок здобувача: електроосадження покриттів, кінетичні вимірювання, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

6. **Полтавець, В. В.** Коррозионно-электрохимическое поведение железодвуокисномарганцевого электрода [Текст] / В. В. Полтавець, В. А. Полонский // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. - №4 – С. 134 – 136.

Особистий внесок здобувача: тестування матеріалів, осадження покриттів на сталеві електроди, участь у обговоренні результатів.

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

Особистий внесок здобувача: збір, аналіз та узагальнення літературних даних.

8. **Полтавець, В. В.** Термо- и коррозионно-стойкий железодвуокисномарганцевый материал [Текст] / В. В. Полтавець, В. А. Полонский // XIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференції «Людина і космос» (Дніпропетровськ, 13-15 квітня 2011 р.). – Дніпропетровськ, 2011 р. – С.561.

Особистий внесок здобувача: тестування матеріалів, осадження покриттів на сталеві електроди, участь у обговоренні результатів.

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

Особистий внесок здобувача: осадження покриттів на сталеві електроди, кінетичні вимірювання, участь у обговоренні результатів.

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 конференція «Людина і космос» (Дніпропетровськ, 10-12 квітня, 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013 р. – С.450.

Особистий внесок здобувача: кінетичні вимірювання, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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» (Дніпропетровськ, 14-15 травня 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013 р. – С.98.

Особистий внесок здобувача: осадження покриттів на сталеві електроди, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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» (Одеса, 9-13 вересня 2013 р.) – Одеса, 2013 р. – С. 35 – 38.

Особистий внесок здобувача: кінетичні вимірювання, осадження покриттів на сталеві електроди, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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» (Дніпропетровськ, 14-15 травня 2014 р.). – Дніпропетровськ, 2014 р. – С.35.

Особистий внесок здобувача: осадження покриттів на сталеві електроди, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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» (Дніпропетровськ, 14-15 травня 2014р.). – Дніпропетровськ, 2014 р. – С.46.

Особистий внесок здобувача: кінетичні вимірювання, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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 конференція «Людина і космос» (Дніпропетровськ, 9-11 квітня 2014 р.). – Дніпропетровськ, 2014 р. – С.369.

Особистий внесок здобувача: кінетичні вимірювання, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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

Особистий внесок здобувача: кінетичні вимірювання, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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» (Дніпропетровськ, 8-10 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015 р. – С.325.

Особистий внесок здобувача: кінетичні вимірювання, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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» (Дніпропетровськ, 8-10 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015 р. – С.328.

Особистий внесок здобувача: кінетичні вимірювання, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

19. Пономарева, Е. И. Влияние рН 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» (Дніпропетровськ, 6-8 квітня 2016 р.). – Дніпропетровськ, 2016 р. – С.346.

Особистий внесок здобувача: кінетичні вимірювання, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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» (Дніпропетровськ, 12-14 квітня 2017 р.). – Дніпропетровськ, 2017 р. – С.322.

Особистий внесок здобувача: формування модифікованих електродів, кінетичні вимірювання, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

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

Особистий внесок здобувача: кінетичні вимірювання, обробка і аналіз експериментальних даних, участь у обговоренні результатів.

АНОТАЦІЯ

Полтавець В. В. Електрохімічне формування та властивості електродних матеріалів на основі MnO_2 . – 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.

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

Квантово-хімічне моделювання електронних переходів в кластерній системі $[Mn(H_2O)_n]^{z+}(H_2O)_{6-n}$ показало, 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 Mn^{3+} стандартний окисно-відновний потенціал переходу $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ зменшується з 2,90 В для моногідроксидної форми до 1,11 В для тригідроксидної форми. Дегідратація останньої до тетраедрично організованих часток $[MnO(OH)(H_2O)_2]$ зменшує $\varphi^0(Mn^{3+}/Mn^{4+})$ до 0,53 В. Пласкі частинки $[MnO(OH)(H_2O)_2]$ окиснюються за суттєво більшим потенціалом: $\varphi^0(Mn^{3+}/Mn^{4+})$ для них сягає 1,69 В.

В октаедричних сульфоаквакомплексах Mn^{2+} стандартний окисно-відновний потенціал переходу $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ 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 $[Mn(SO_4)(H_2O)_5]^+$ і $[Mn(HSO_4)(H_2O)_5]^{2+}$, однак воно пов'язане з окисненням аніонів сульфатної кислоти, а не центрального атома.

Значний ефект зменшення $\varphi^0(Mn^{2+}/Mn^{3+})$ спостерігається в монозаміщених ацетатних і акрилатних октаедричних аквакомплексах мангану: до 0,66 В і 0,64 В відповідно.

Встановлено, що окиснювальна здатність оксигеновмісних радикалів – продуктів електроокиснення води по відношенню до аквакомплексів Mn^{2+} зростає в ряду: $\bullet O \cdot < \bullet OH < \bullet O^-$. 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 $[MnO(OH)(H_2O)_2]$.

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: $Mn^{2+} + \bullet O^- \rightarrow MnO^+ \xrightarrow{H_2O} MnO(OH) - e \rightarrow MnO_2$, 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^+ с подальшим диспропорціонуванням продукту MnL^{2+} та гідролізом MnL^{2+} і кінцевої форми MnL^{3+} до $MnO(OH)$ і MnO_2 , відповідно.

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 до $80^\circ C$, формується крупнокристалічних осад.

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

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 .

Низький потенціал осаження 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.

Ключові слова: анодне окиснення, аквакомплекс мангану, властивості плівок MnO_x .

АННОТАЦИЯ

Полтавец В. В. Электрохимическое формирование и свойства электродных материалов на основе MnO_2 . - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия. – Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара; Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, 2019.

Диссертация посвящена установлению закономерностей анодного окисления Mn^{2+} -ионов, выявлению факторов, регулирующих химический состав и свойства оксидных пленок MnO_x .

Показано, что в зависимости от кислотности раствора, состава внутренней координационной сферы аквакомплексов марганца, природы материала электрода и величины анодной поляризации реализуются различные механизмы электроокисления Mn^{2+} -ионов.

В перхлоратных и сульфатных растворах в области $\varphi < \varphi^0(Mn^{2+}/Mn^{3+})$ доминирует маршрут: $Mn^{2+} + \bullet O^- \rightarrow MnO^+ \xrightarrow{H_2O} MnO(OH) - e \rightarrow MnO_2$, а в области $\varphi > \varphi^0(Mn^{2+}/Mn^{3+})$ он дополнен прямым электроокислением ионов Mn^{2+} .

В ацетатных и акрилатных растворах имеет место лишь прямое электроокисление монозамещенных аквакомплексов MnL^+ с дальнейшим диспропорционированием продукта MnL^{2+} и гидролизом MnL^{2+} и конечной формы MnL^{3+} до $MnO(OH)$ и MnO_2 .

Фазовый состав и морфология электролитических пленок MnO_x зависят от температуры электроосаждения. До 50°C осадок преимущественно аморфный, выше 50°C – поликристаллический. С ростом температуры содержание в оксидной пленке соединений Mn^{3+} уменьшается. Установлен состав основных компонентов пленки MnO_x : смесь $\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Показано, что каталитические свойства пленок MnO_x по отношению к реакциям с переносом кислорода зависят от соотношения в них соединений Mn^{3+} и Mn^{4+} , достигая максимума при $x=1,895$.

Подтверждена возможность нанесения высокостойких пленок MnO_x на стальную основу и использования Fe/MnO_x -электродов в электротехнических устройствах, основанных на циклировании заряда.

Ключевые слова: анодное окисление, аквакомплексы марганца, свойства пленок MnO_x .

SUMMARY

Poltavets V. V. Electrochemical formation and properties of electrode materials based on 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.

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

It was shown that, depending on the acidity of the solution, the composition of the internal coordination sphere of manganese aquacomplexes, the nature of the electrode material and the value of the anodic polarization, various mechanisms of electro-oxidation of Mn^{2+} ions can be implemented.

In perchlorate and sulphate solutions in the area of $\varphi < \varphi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$ the following path prevails: $\text{Mn}^{2+} + \bullet\text{O}^- \rightarrow \text{MnO}^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{MnO}(\text{OH}) - e \rightarrow \text{MnO}_2$, but in the area $\varphi > \varphi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$ the path is supplemented with the reaction of direct electrooxidation of Mn^{2+} ions.

In acetate and acrylate solutions only direct electrooxidation of monosubstituted aquacomplexes MnL^+ to MnL^{2+} takes place. The compound MnL^{2+} subsequently disproportionate and simultaneously all products hydrolyze to $\text{MnO}(\text{OH})$ and MnO_2 .

The phase composition and morphology of electrolytic 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. The composition of the main components of the MnO_x film has been established: the mixture of $\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

It has been shown that the catalytic properties of MnO_x films toward oxygen-transfer reactions depend on the ratio of Mn^{3+} and Mn^{4+} compounds. Maximum catalytic activity was observed at $x = 1,895$.

The possibility of applying high-resistant MnO_x films on a steel base and using Fe/MnO_x electrodes in electrical devices based on charge cycling has been confirmed.

Keywords: anodic oxidation, aquacomplexes of manganese, properties of MnO_x films.