

Изучение химического растворения пленки диоксида марганца методом дискового электрода с кольцом

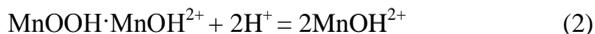
Г. А. Цагарели, Ш. М. Махатадзе, М. В. Соселия, Н. Г. Майсурадзе
ТГУ, Институт неорганической химии и электрохимии им. Р. И. Агладзе,
Тбилиси, Грузия, e-mail: gitsagareli@gmail.com

Тонкие пленки диоксида марганца (ДМ) проявляют свойства необходимые для создания электрохимических суперконденсаторов [1]. Механизм действия пленки ДМ обусловлен протекающей в твердой фазе быстрой, обратимой реакции со сменой степеней окисления марганца. Пленки должны выдерживать большое количество разрядно-зарядных циклов и обладать механической и химической стойкостью.

В настоящей работе поведение пленки в различных растворах изучали методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) из платины. Пленку ДМ электрохимически осаждали на поверхность платинового диска из раствора $MnSO_4 + Na_2SO_4$ при потенциале 1,2 В относительно ртути-сульфатного электрода сравнения и температуре 25 °С. На кольцевом электроде устанавливали потенциал равный 0,08 В, при котором возможно восстановление ионов Mn^{3+} . Скорость вращения электрода равнялась 650 об/мин. В растворах, содержащих только лишь H_2SO_4 или $MnSO_4$, пленка ДМ не растворялась и на кольце не наблюдали катодного тока. Если же раствор содержал H_2SO_4 и $MnSO_4$ одновременно, то происходило растворение пленки ДМ и на кольце появлялся катодный ток восстановления ДМ. При сравнительно малых концентрациях ионов Mn^{2+} в растворе величина катодного тока, а, следовательно, и скорость растворения ДМ пропорционально возрастала с ростом концентрации ионов Mn^{2+} . Однако, при дальнейшем ее увеличении катодный ток на кольце все меньше зависел от концентрации ионов Mn^{2+} , стремясь к пределу. Такое поведение можно объяснить хемосорбцией ионов Mn^{2+} на поверхности ДМ и представить этот процесс в виде уравнения:



В кислых растворах далее происходило растворение адсорбированных частиц:



В работе [2] обосновывается стабильность частицы $MnOH^{2+}$ в водном растворе.

При достижении предельного заполнения поверхности ДМ на дисковом электроде хемосорбированными частицами повышение концентрации ионов Mn^{2+} в растворе уже не должно сказываться на скорости химического растворения ДМ, что и наблюдали на опыте. Об этом же свидетельствует постепенное уменьшение зависимости тока на кольце от увеличения угловой скорости вращения электрода.

Увеличение концентрации H_2SO_4 вызывало пропорциональное увеличение катодного тока восстановления ионов Mn^{3+} на кольце. Порядок реакции, рассчитанный по тангенсу наклона логарифмической зависимости тока на кольце от концентрации H_2SO_4 , оказался близким к единице, что соответствует уравнению (2).

В условиях эксперимента коэффициент эффективности ВДЭК близок к теоретической величине $N = 0,4$, т. е. 40 % частиц, образующихся на диске, достигают кольца. Для расчета скорости химического растворения ДМ можно воспользоваться формулой

$$V = \frac{1,25 i}{nFS},$$

где i – ток на кольце; n – число электронов, расходуемое на образуемую частицу; F – постоянная Фарадея; S – площадь диска.

Теория ВДЭК разработана для электрохимических процессов, протекающих на дисковом электроде, и в случае, когда 40 % образуемых на диске частиц достигают кольца, численный коэффициент должен равняться 2,5. Однако в нашем случае восстановителем выступает не электрод, а ионы Mn^{2+} из раствора, уравнение (1). Таким образом, половина ионов Mn^{3+} , достигающих кольца, поступает из раствора, поэтому численный коэффициент вдвое меньше обычной величины и равняется 1,25.

Из наклона графика зависимости скорости растворения ДМ от температуры была определена энергия активации процесса растворения ДМ, которая оказалась равной 25 кДж/моль. По всей видимости, скорость процесса химического растворения ДМ в основном определяется диффузией.

При увеличении толщины пленки сильно возрастает скорость растворения ДМ. ДМ является пористым веществом, поэтому повышение его массы ведет к увеличению истинной поверхности. Отсюда следует, что скорость процесса растворения ДМ определяется диффузией ионов Mn^{3+} в глубь раствора. Диффузия других частиц, участвующих в реакции (ионов Mn^{2+} или H^+), должна зависеть только лишь от геометрической площади дискового электрода, а не от его истинной поверхности, т. е. массы электрода.

Работа осуществлена при финансовой поддержки Грузинского Научного Национального Фонда им. Шота Руставели в рамках гранта №FR17_478, «Получение нанопленок и суспензии диоксида марганца модифицированного железом для суперконденсаторов».

Список литературы

1. W. Wei, X. Cui, W. Chen, D. G. Iveg. Chem. Soc. Rev. (2011) 40 : 1697.
2. C. F. Wells. Nature (1965) 205 : 693.