

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени Государственный
университет имени Петра Стучки

Химический факультет

Я.И.Зальокснис

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СУСПЕНЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА
ИЗ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата химических наук

специальность - 02.00.04. - физическая химия

Научные руководители :

профессор, доктор технических наук В.С.Багоцкий
доцент, кандидат химических наук Г.Я.Слайдинь

Рига - 1976

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
I.1. Общая характеристика двуокиси марганца	7
I.2. Процесс восстановления MnO_2 в щелочном электро- лите	14
I.3. Влияние состава электролита на процесс восста- новления MnO_2	21
I.4. Суспензионные электроды	26
I.4.1. Общая характеристика суспензионных электродов	26
I.4.2. Суспензионные электроды из двуокиси марганца	41
I.4.3. Применение вращающегося дискового электрода для исследования суспензионного электрода	45
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	52
2.1. Методика работы	52
2.2. Электрохимические свойства суспензий MnO_2 в ще- лочных растворах	57
2.2.1. Влияние степени дисперсности частиц MnO_2 и концентрации суспензии на поляризационные кри- вые	57
2.2.2. Влияние скорости вращения дискового электрода на поляризационные кривые	60
2.2.3. Зависимость поляризационных кривых суспензион- ного электрода от концентрации раствора КОН и материала токосборника	65
2.2.4. Восстановление суспензии из двуокиси марганца при различных скоростях линейной развертки ...	69

2.2.5. Влияние факторов времени и потенциала на поляризационные кривые суспензии MnO_2 в 0,1 М растворе КОН	72
2.2.6. Причины образования максимума на поляризационных кривых	85
2.3. Исследование суспензий MnO_2 в атмосфере кислорода	91
2.4. Исследование электрохимических свойств суспензий MnO_2 в солевых электролитах	98
2.5. Восстановление суспензий MnO_2 в сернокислых растворах	116
2.6. Электрохимическое поведение суспензий MnO_2 в водных растворах	120
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	132
ВЫВОДЫ	150
ЛИТЕРАТУРА	153

ВВЕДЕНИЕ

Двуокись марганца широко используется в производстве гальванических элементов, из которых наиболее распространены элементы Лекланше и щелочные двуокисномарганцевые элементы. Производство их достигает огромных количеств, например, в США ежегодно изготавливают около двух миллиардов сухих элементов. Известны также воздушно-марганцево-цинковые элементы в которых на поверхности MnO_2 происходит ионизация кислорода, которая в конечном итоге приводит к увеличению емкости этих элементов. Одна из проблем использования MnO_2 связана с применением её в топливных элементах как катализатора ионизации кислорода и одновременно в качестве активного вещества в режиме перегрузок.

Проблеме изучения электрохимических свойств MnO_2 электрода посвящено большое количество работ, в том числе изучен процесс восстановления различных модификаций MnO_2 в щелочных и солевых электролитах. Однако, до последнего времени не имеется однозначной теории по механизму восстановления двуокисномарганцевого электрода. Основная часть исследований, проведенных с MnO_2 , относится к изучению её в компактном виде и лишь единичные работы посвящены выявлению электрохимических свойств MnO_2 в виде суспензии. Как известно, во многих электрохимических процессах стадия подвода реагента к поверхности электрода может определять общую скорость процесса или существенно влиять на скорость реакции. Используя суспензионные электроды, в которых реакции протекают на поверхности суспендированных частиц, можно значительно улучшить подвод

реагентов и интенсифицировать электрохимический процесс, что в свою очередь позволяет считать его применение перспективным.

В литературе по электрохимическому поведению суспензий встречаются в основном работы, проведенные с суспензиями труднорастворимых солей и окислов, активированных углей, черной благородных металлов, металлических порошков и металлизированных стеклянных шариков. Из литературных данных следует, что возможны различные механизмы электродных реакций суспензий – прямой разряд твердой частицы ; участие в переносе заряда промежуточного вещества, образующегося на электроде в ходе процесса или распад частицы (в случае сложного вещества) на ионы с дальнейшим их разрядом.

Как известно, на ход электрохимического процесса в суспензионном электроде влияет большое число факторов – материал электрода, электропроводность твердой фазы, состав электролита, растворимость суспендированного вещества, наличие и характер контакта твердой фазы с токосборником и другие.

Суспензионный электрод с частицами MnO_2 является более сложной системой по сравнению с суспензиями металлических порошков и активированных углей, поскольку сами частицы MnO_2 принимают непосредственное участие в электрохимическом процессе

Главная цель данной работы была исследовать электрохимическое поведение MnO_2 при работе суспензионного электрода из MnO_2 и исследовать влияние различных факторов, влияющих на ход электрохимического процесса в суспензионном электроде. Такими факторами являются концентрация и степень дисперсности частиц MnO_2 , состав и концентрация дисперсионной среды, а также материал токосборника. Кроме того ставилась задача исследовать влияние факторов, связанных с использованием вращающе-

гося дискового электрода – скорости вращения электрода и скорости линейной развертки потенциала при потенциодинамических исследованиях.

Одной из задач данного исследования было получение данных об поведении суспензий MnO_2 в различных солевых и кислых электролитах, а также в неводных растворителях.

На основании полученного экспериментального материала установлено, что при работе суспензионного электрода из MnO_2 особое значение имеет контактное сопротивление в акте контактирования частицы MnO_2 с токосборником. Условия контакта в свою очередь зависят от материала токосборника, дисперсионной среды, а также от таких физических параметров как время нахождения токосборника в системе суспензионного электрода и заданного потенциала.

В целом работа посвящена изучению сравнительно нового в электрохимической практике электрода – суспензионного электрода. В работе получены экспериментальные данные, которые могут быть использованы в интерпретации механизма работы суспензионного электрода и позволяют заранее предсказать некоторые свойства суспензионных электродов. При проведении исследований обнаружены некоторые системы суспензионных электродов в которых достигается более интенсивное использование MnO_2 и достигаются более высокие значения поляризационного тока, чем при использовании компактного электрода из MnO_2 , что возможно в будущем будет иметь практическое значение.

I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

I.I. Общая характеристика двуокиси марганца

Для производства двуокисномарганцевых химических источников тока используется активированная натуральная марганцевая руда и MnO_2 , полученная химическим или электрохимическим способом. Все виды натуральной и синтетической MnO_2 не имеют одинаковых свойств, а одной из важнейших характеристик является степень чистоты MnO_2 . MnO_2 классифицируется исходя из природы кристаллической структуры и наличия примесей. Подробное описание более распространенных натуральных руд и синтетически полученных MnO_2 дано в обзорной статье Канунго и Санта / I /.

На основе рентгеноструктурных исследований можно выделить пять разновидностей MnO_2 .

$\alpha - MnO_2$ является окислом с тетрагональной или псевдотетрагональной кристаллической решеткой со следующими параметрами $a = b = 9,8 \text{ \AA}$, $c = 2,8 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$ / 2 /. Ионы металлов K^+ , Na^+ , Ba^{+2} , NH_4^+ могут входить в структуру окисла.

$\beta - MnO_2$ известна как менее сложная форма MnO_2 , которая преобладает в пиролюзите. Удельный вес 5,06, твердость по шкале Мооса 6,65; она имеет тетрагональную структуру (типа рутила) с параметрами $a = 4,38 \text{ \AA}$, $c = 2,86 \text{ \AA}$.

$\gamma - MnO_2$ модификация имеет ромбическую решетку со следующими параметрами $a = 4,53 \text{ \AA}$, $b = 9,27 \text{ \AA}$, $c = 2,86 \text{ \AA}$. Название $\gamma - MnO_2$ впервые применялось для обозначения природной руды со слабой степенью кристаллизации и частично гидратированной, но позднее это название распространилось также и на

синтетическую MnO_2 с равными свойствами. Некоторые авторы считают, что структура γ - MnO_2 есть что-то среднее между структурами пиролюзита и рамделлита.

δ - MnO_2 известна под названием бирнезита или манганита марганца. Но это название часто используют также для окислов аморфной формы, имеющей морфологическую связь с β - MnO_2 , рамделлитом или α - MnO_2 . Электронная микроскопия показывает, что δ - MnO_2 состоит из малого размера нерегулярных пластин. Настоящая структура δ - MnO_2 пока неизвестна, но некоторые авторы / 3 / высказываются в пользу слоистой структуры с гексагональной элементарной ячейкой с $a = 2,25 \div 2,45 \text{ \AA}$, $c = 6,9 \div 7,0 \text{ \AA}$.

Рамделлит является нижней формой симметрии MnO_2 . Удельный вес 4,7. Имеет следующие параметры элементарной кристаллической ячейки $a = 4,5 \text{ \AA}$, $b = 9,2 \text{ \AA}$, $c = 2,53 \text{ \AA}$. Основная единица структуры состоит из Mn^{+4} , связанного с шестью атомами кислорода и образует октаэдр. Предполагается, что эти октаэдры соединены между собой и образуют простые и сложные цепочки.

Кроме рассмотренных выше форм имеется ряд менее известных синтетических и природных модификаций, но иногда поводом для выделения отдельных модификаций являются лишь некоторые различия в рентгенограммах. Кроме того большое значение имеет также степень кристаллизации, наличие гидратированной воды и другие физические свойства, которые могут отразиться на химических или электрохимических свойствах MnO_2 . На практике в большинстве случаев используется MnO_2 обладающая полиморфизмом, то есть, смесь различных модификаций MnO_2 в разных пропорциях, естественно при преобладании одной из модификаций. Но не

менее важную роль играют и такие характеристики MnO_2 как степень дисперсности, пористость, удельная поверхность.

Дрочман / 4;5 / исследовал влияние степени дисперсности MnO_2 на ход разрядной кривой в смеси элемента Лекланше (MnO_2 - 5 г, ацетиленовая сажа - 2 г, NH_4Cl - 1 г, 4 N NH_4Cl - 9,7 мл). Оказалось, что дополнительное измельчение природного пиролюзита ($\beta - MnO_2$) путем 16 часовой обработки в шаровой мельнице приводит к значительному повышению её эффективности. Емкость элементов с такой MnO_2 почти равна емкости элементов с электролитической $\beta - MnO_2$.

Шрадер и сотр. / 6 / изучали электрохимическую активность пиролюзита, размолотого на вибрационной мельнице. Такой помол в некоторой степени вызывает нарушение кристаллической решетки. Ими установлено, что оптимальные характеристики $\beta - MnO_2$ обеспечиваются при продолжительности размола 50 часов. Проверка емкости гальванических элементов с механически активированной $\beta - MnO_2$ показывает, что при непрерывном разряде наибольшую емкость обеспечивает $\beta - MnO_2$ молотая в течение 25 часов, а при прерывистом разряде - даже в течение 10 часов. Более подробные данные о степени дисперсности MnO_2 полученного после азотнокислой переработки карбонатных руд Чиатурского месторождения даны в статье Топурии / 7 /. Для определения размеров частиц MnO_2 применялся метод седиментометрического анализа. Границы дисперсности проб MnO_2 оказались в пределах от 1 до 40 мк. Определение процентного содержания размеров частиц показало, что исследуемые пробы большей частью содержат мелкую фракцию, то есть, примерно 90 % частиц имеет размеры от 1 до 17 мк. Столь широкие границы размеров обусловлены различным способом получения и обработки проб MnO_2 .

В работе Козавы и Егера / 8 / также отмечено влияние степени дисперсности MnO_2 на разрядные кривые в 9 N растворе KOH. Частицы различной степени дисперсности были разделены при помощи сит. Частицы MnO_2 имели следующие средние и предельные размеры: 13 мк (2 - 38), 70 мк (50 - 100) и 200 (150 - 300) мк. Удельная поверхность для всех трёх образцов, зависимо от размеров частиц, по данным БЭТ была примерно $39 \text{ м}^2/\text{г}$. Большое значение площади объясняется высокой пористостью (диаметр пор примерно 50 \AA) и значительным количеством измельченных частиц.

Эти данные относятся к электролитически полученной $\gamma - MnO_2$. Анализ разрядных кривых показывает, что значение лимитирующего тока определяет площадь поверхности MnO_2 . Если средний размер частиц уменьшается при раздроблении крупных частиц, площадь поверхности на весовую долю возрастает. Авторами делается вывод, что лимитирующее значение тока будет пропорционально обратной величине радиуса частиц. Но надо иметь в виду, что MnO_2 в этом случае применена в смеси с графитом и ацетиленовой сажей.

Важными параметрами, кроме величины частиц, являются также удельная поверхность и пористость. По методам определения этих параметров имеется ряд сообщений. Дакри и сотр. / 9 / изучали электролитическую MnO_2 снятием изотерм адсорбции при -183° и -195° , используя азот, кислород, аргон и неон в качестве адсорбата. Найденная удельная поверхность составляла $61,3 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом установлено, что теплоты адсорбции, вычисленные из уравнения БЭТ совпадали с вычисленными из уравнения Клаузиуса-Клапейрона, что оправдывает применение метода БЭТ в такого рода исследованиях.

Исследовалась также пористость образцов MnO_2 . Оказалось,

что поры составляют примерно 1,9 % от объема, причём максимальное количество пор имеет размер 20 \AA , а 86 % объёма пор приходится на поры с размером от 16 до 30 \AA . Ле Тран / 10 / исследовал γ - MnO_2 , полученную химическим и электрохимическим путем. Удельная поверхность, определенная по изотермам адсорбции азота оказалась равной $68,9 \text{ м}^2/\text{г}$ для электролитической MnO_2 и $30,7 - 33,2 \text{ м}^2/\text{г}$ для химически полученной MnO_2 . Максимальное количество пор оказалась с размером от 21 до 26 \AA .

Эйлер / 11 / поверхностные свойства MnO_2 -электрода для гальванических элементов исследовал путем измерения электрического импеданса. Из полученных данных следует, что в общем случае лишь часть поверхности, измеренной методом БЭТ ($5 - 10 \text{ м}^2/\text{г}$) участвует в электрохимических процессах. Автор утверждает, что диаметр пор имеет границы от 23 до 200 \AA и их количество на отдельном зерне имеет порядок $10^2 - 10^3$.

Миладзакис / 12 / сопоставляя характеристики поверхности MnO_2 и данные процесса разряда также приходит к выводу, что очень большое значение имеет площадь поверхности и распределение пор. Им при помощи электронного микроанализатора установлено, что восстановление в основном происходит на поверхности частицы MnO_2 и на поверхности пор, таким образом углубляясь в частицу на $5 - 10 \text{ мк}$. Из этой работы следует важный практический вывод, что более выгодно увеличивать количество пор и трещин в частице MnO_2 , чем раздроблять крупные частицы на более мелкие.

Немаловажную роль среди физико-химических свойств MnO_2 имеет способность поверхности MnO_2 адсорбировать различные ионы, атомы и молекулы. В работе / 13 / с помощью радиоактивных индикаторов изучена сорбция ряда химических элементов из

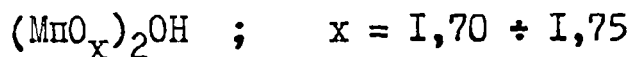
0,1 н раствора HNO_3 на поверхности MnO_2 в статических условиях и при пропускании растворов через хроматографические колонки с MnO_2 . Сорбция на колонках показывает, что MnO_2 может селективно сорбировать Mn , Fe , Cr , Ca , La . Также изучена сорбция Mn^{+2} из растворов на MnO_2 / I4 /. Как показывают экспериментальные данные, наличие ионов Cl^- , SO_4^{-2} , NO_3^- , HCO_3^- , перемешивание барботажем воздуха или азота, а также изменение pH не влияет на ход изотермы адсорбции. Количество Mn^{+2} (а), адсорбированных одним граммом MnO_2 , определяется соотношением:

$$\lg a = 1,22 + 0,33 \lg c \quad (\text{I.I.})$$

где c — равновесная концентрация ионов в растворе.

Щелочные элементы сорбируются в результате ионного обмена простых ионов, а щелочноземельные элементы вступают в ионный обмен в форме ионов Me^{+2} и MeCl^+ , но при высоких концентрациях происходит молекулярная сорбция MeCl_2 .

Максимальная ионообменная емкость MnO_2 для всех испытанных ионов по данным Леонтьевой и Вольхина / I5 ; I6 / составляет 0,5 мг-экв./мг-моль, что соответствует в среднем участию в обмене одной функциональной группы $-\text{OH}$ на две молекулы MnO_2 . По мнению этих авторов на MnO_2 имеются три группы сорбционных центров, имеющие различные кислотно-основные свойства. Для осадка в Н - форме повышение температуры вызывает снижение объёмной емкости за счёт конденсации OH групп. Исходя из ионообменных свойств MnO_2 авторы предлагают следующую формулу двуокиси марганца:



На основании того, что в MnO_2 содержание кислорода меньше, чем это соответствует формуле, Краузе / I7 / делает предполо-

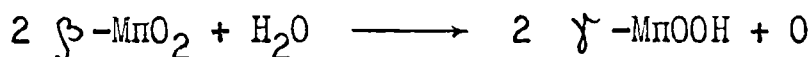
жение, что в кристаллической решетке имеются дефекты и поверхность MnO_2 энергетически неоднородна, а MnO_2 рассматривается как полупроводник с радикалами $R \equiv Mn$ и $O - Mn \equiv R$, которые являются активными центрами поверхности. Присутствие этих радикалов оказывает влияние на химические свойства. Донорный радикал $R \equiv Mn$ обладает основными свойствами, а акцепторный $R \equiv Mn - O$ кислотными. MnO_2 мало гидратирована и имеющаяся вода сорбируется на поверхности, вступая в реакцию с акцепторными радикалами. Акцепторные радикалы могут реагировать с ионами Zn^{+2} , Cl^- с образованием H^+ . Образованием $R \equiv Mn-OH$ объясняется автокаталитическое восстановление, которое имеет место в MnO_2 . Эта теория радикалов предполагает наличие двух видов энергетически различных кислородных атомов, связанных с акцептором, более легко восстанавливаемых и принадлежащих решетке MnO_2 . Предполагается, что в гальваническом элементе протекают каталитические и некаталитические реакции на поверхности MnO_2 . Элемент работает при низкой температуре и большой активации кислорода нельзя ожидать. Поэтому только малая часть радикалов $R \equiv Mn$ может сорбировать кислород и переходить в акцепторные радикалы. Акцепторные радикалы могут переходить в гидратированное или негидратированное состояние с образованием $R \equiv Mn$ радикалов.

Таким образом, из рассмотренных выше общих свойств MnO_2 , видно, что электрохимическая активность MnO_2 в значительной степени зависит от физико-химических параметров MnO_2 . При исследовании суспензионного электрода из MnO_2 особенно большое влияние может иметь удельная поверхность восстанавливающихся частиц MnO_2 , то есть, степень дисперсности. А при проведении опытов в солевых электролитах необходимо обращать внимание на

свойство MnO_2 адсорбировать различные ионы на поверхности, что в итоге может отразиться на общей картине восстановления частиц MnO_2 при контактировании с токосборником.

1.2. Процесс восстановления MnO_2 в щелочном электролите

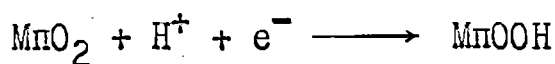
Кинетика реакций восстановления зависит от модификации MnO_2 . Восстановление γ - MnO_2 протекает в гомогенной (твердой) фазе до образования $MnO_{1,60}$, но в дальнейшем образуется новая фаза - окисел шпинельного типа (гаусманит). Для α - MnO_2 нижняя граница протекания гомогенной реакции отвечает образованию $MnO_{1,87}$, а восстановление β - MnO_2 протекает в твердой фазе до $MnO_{1,95}$. При дальнейшем восстановлении образуется γ - $MnOOH$ и реакция становится гетерогенной. По мнению Боде и Шмира / 18 /, вода, содержащаяся в кристаллической решетке MnO_2 , облегчает образование восстановленного окисла по реакции



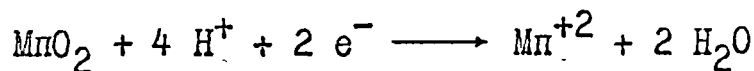
Как указывает Дрочман / 19 /, в процессе восстановления MnO_2 меняется удельное сопротивление. Удельное сопротивление γ - Mn_2O_3 , γ - $MnOOH$ и Mn_3O_4 больше 183 ком.см, а удельное сопротивление кавказской MnO_2 возрастает с увеличением степени восстановления от 40 до 130 ком.см для $MnO_{1,77}$.

Для выяснения роли групп OH и молекул H_2O в процессе восстановления Бренэ и сотр. / 20 / исследовано разложение γ - MnO_2 в интервале температур от 50 до 150 °C. Ими установлено, что OH группы, находящиеся на поверхности сферы молекул MnO_2 составляют от 1,8 до 3,9 %.

Процесс восстановления в щелочных электролитах исследован многими авторами, но всё-таки продолжается дискуссия о механизме этого процесса. Разногласия, в основном, относятся к ступеням процесса восстановления MnO_2 до $Mn(OH)_2$. Некоторые авторы придерживаются мнения, что разряд происходит в две стадии, при чём первая соответствует переходу $MnO_2 \longrightarrow MnO_{I,5}$, а вторая $MnO_{I,5} \longrightarrow MnO_{I,0}$. Другие предполагают трёхступенчатый процесс или многоступенчатое восстановление с участием промежуточных соединений типа Mn_3O_4 и Mn_4O_7 . В исследованиях в основном использованы два метода: электрохимический метод (разряд при постоянном токе с целью получения разрядной кривой MnO_2) и рентгеноструктурный метод анализа продуктов восстановления на различных ступенях разряда. До сих пор открытым остаётся вопрос о том, как протекает процесс катодного восстановления MnO_2 - в твердой фазе или через раствор. Процесс в твердой фазе описывается уравнением



при чём принимается, что продукт этой реакции образуется в виде твердого раствора в исходной MnO_2 . Второе предположение сводится к суммарному уравнению

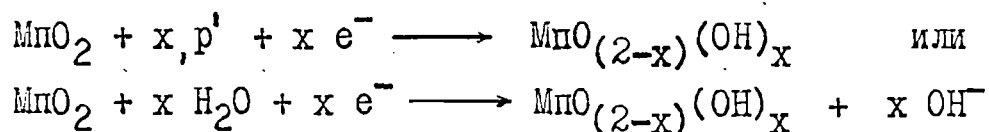


Кроме того предполагается, что переходящие в раствор электролита ионы Mn^{+2} могут в дальнейшем вступать в различные взаимодействия с твердой фазой.

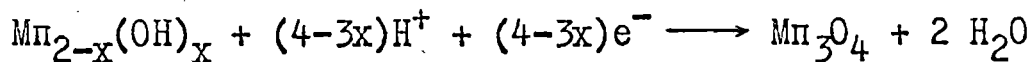
Белл и Хьюбер / 21 / предлагают следующий механизм восстановления. Восстановление до $MnO_{I,83}$ происходит в твердой фазе и характеризуется быстрым падением потенциала и неизменной кристаллической структурой. Восстановление $MnO_{I,83}$ происходит прямо до $MnO_{I,5}$ и при этом образуется гетерогенная сис-

тема, которая характеризуется постоянным потенциалом и типичной структурой α - MnO_2 , γ - $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ и γ - MnOOH . Восстановление $\text{MnO}_{\text{I},5}$ происходит прямо до $\text{Mn}(\text{OH})_2$, причём возникает вторая гетерогенная система, характеризующаяся низким потенциалом и структурой типа γ - $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$, γ - MnOOH и $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

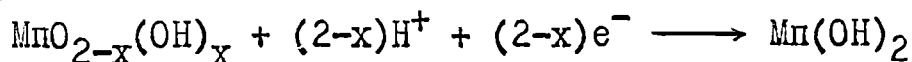
Боден и сотр. / 22 / по разрядным кривым, полученным при постоянном токе (5 ма/см^2) в 7,0 N KOH и данным рентгеноструктурного анализа предлагают несколько иной механизм. На первой ступени происходит ассимиляция протона



Расширение решетки продолжается до тех пор пока решетка становится нестабильной, после чего происходит перекристаллизация в стабильную форму. Промежуточное соединение является аморфным и поэтому его нельзя идентифицировать рентгеноструктурным анализом. Второй ступенью можно считать рекристаллизацию, которая происходит при достижении степени окисления $\text{MnO}_{\text{I},44}$. В результате появляется промежуточное соединение, которое кристаллизуется в форме Mn_3O_4



Третья ступень связана с восстановлением аморфной фазы при $\text{MnO}_{\text{I},34}$, которая начинает кристаллизоваться в $\text{Mn}(\text{OH})_2$, но не из Mn_3O_4 , а по реакции



Таким образом конечным продуктом является $\text{Mn}(\text{OH})_2$, а Mn_3O_4 в дальнейшем также может восстанавливаться.

Габано и сотр. / 23 / исследовали кинетику электрохимического восстановления MnO_2 в 1,0 N KOH. В ос-

новые работы принята также теория о диффузии протонов в твердой фазе. Кинетика процесса в таком случае следует из уравнений диффузии, которые определяют возможную форму разряда. Протоны в кристалл доставляются через электролит, а электроны из внешней цепи. Валентность Mn^{4+} меняется на Mn^{+3} , но таким образом, что в кристалле сохраняется электронейтральность — одновременно меняет валентность эквивалентное количество ионов.

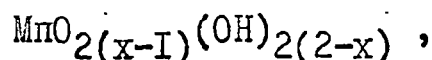
При предположении, что электрон может свободно перемещаться в твердой фазе, на поверхности кристалла может увеличиваться концентрация протонов, которые в свою очередь могут диффундировать вглубь и таким образом контролировать кинетику восстановления. Два окисла разной степени окисления — MnO_2 и $MnO(OH)$ создают одну фазу. Реакция создания фазы происходит так, что $MnO(OH)$, который находится на поверхности MnO_2 может диффундировать вглубь, образуя соединение со средней степенью окисления после достижения равновесия.

При электрохимическом восстановлении MnO_2 изменение потенциала электрода влечёт за собой изменение степени окисления на поверхности кристалла. Величину степени окисления поверхности $x_{пов.}$ можно выразить как функцию времени (t) и тока восстановления (i) согласно уравнению :

$$x_{пов.} = x_0 \frac{V}{F \cdot S \cdot D \cdot \sqrt{\pi}} \cdot i \sqrt{t} \quad (1.2.),$$

где x_0 — начальная степень окисления MnO_2 ,

V — средний объем, который занимает одна молекула



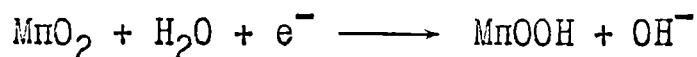
S — электрохимически активная поверхность электрода,

F — постоянная Фарадея,

D — коэффициент диффузии протонов в кристалле.

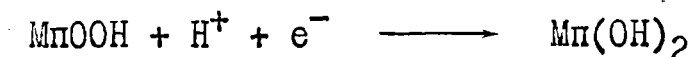
Определенное экспериментально значение D имеет величину $6,7 - 8,0 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{сек}$ в зависимости от модификации MnO_2 .

Козава является автором, который придерживается мнения, что электровосстановление MnO_2 происходит в две ступени. В работе / 24 / более подробно исследована первая ступень разряда



Этот процесс происходит по электронно-протонному механизму. Но надо добавить, что в то же время на поверхности между MnO_2 и раствором происходит диссоциация молекул воды. Протон углубляется в решетку и образует OH^- . В OH^- группах из-за вибрации и вращения разрывается связь $-\text{O}-\text{H}$ и H^+ переносится к соседнему O^{2-} , опять образуя OH^- . Так как во время разряда увеличивается концентрация Mn^{+3} и OH^- , происходит равномерное распределение этих ионов в решетке MnO_2 . Равновесный потенциал электрода определяет активность электрона в решетке или соотношение $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ в твердой фазе. Так как $R_{\text{OH}^-} = 1,53 \overset{\circ}{\text{A}}$, $R_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \overset{\circ}{\text{A}}$, $R_{\text{Mn}^{+3}} = 0,62 \overset{\circ}{\text{A}}$ и $R_{\text{Mn}^{+4}} = 0,52 \overset{\circ}{\text{A}}$ решетка MnO_2 в процессе восстановления должна расширяться, что в итоге приводит к новой форме.

Вторая ступень восстановления реализуется согласно схеме :



На этой ступени возможны два механизма - прямое восстановление в твердой фазе или восстановление через образование иона Mn^{+3} / 8 /. Факты, что электропроводность системы $\text{MnOOH} - \text{Mn}(\text{OH})_2$ не велика и растворимости $\text{Mn}(\text{III})$ и $\text{Mn}(\text{II})$ в 9 М КОН соответственно равны $4,4 \cdot 10^{-3}$ и $0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, говорят в пользу последнего механизма. Имея в виду, что разряд второй ступени возможен лишь при большой концентрации КОН, которая

содействует увеличению концентрации растворенных Mn^{+3} ионов, можно предположить, что на этой ступени происходит разряд растворенных Mn^{+3} ионов. Если же разряд идет очень медленно, то появляются новые ступени. В работе Казавы и Пауэрса / 25 / получена кривая при очень медленном разряде (0,1 ма в течение 22 дней) на которой можно выделить четыре ступени. Механизм восстановления на этих ступенях еще полностью не установлен, но ясно, что для каждой ступени характерные продукты могут образоваться в химических процессах при изменении или рекристаллизации вещества, а также при косвенном влиянии процесса переноса заряда.

Интерес представляет механизм установления потенциала MnO_2 электрода в щелочных растворах. Система Mn^{+3} , Mn^{+4} , O^{-2} , OH^- из-за движения электронов и протонов находится в равновесии с электролитом. Ковингтоном и сотр. / 26 /, при использовании уравнения

$$E = E^{\circ} - \frac{R T}{F} \ln \frac{[Mn^{+3}]}{[Mn^{+4}]} \quad (I.3.)$$

получены стационарные потенциалы некоторых синтетических видов MnO_2 , при условии, что концентрации OH^- и H_2O остаются постоянными, а разряд происходит в твердой фазе. Авторы приводят следующие цифровые данные:

$$E^{\circ} (\beta - MnO_2) = 1,238 \div 1,242 \text{ в}$$

$$E^{\circ} (\alpha - MnO_2) = 1,238 \div 1,256 \text{ в}$$

Для $\gamma - MnO_2$ величина стационарного потенциала на 25÷30 мв выше, чем для $\beta - MnO_2$, но результаты плохо воспроизводимы (измерения проведены относительно $Hg/Hg(CH_3COO)_2$ электрода сравнения).

В работе / 27 / для исследования электрохимических свойств

MnO_2 электрода использован гальваностатический, потенциодинамический и потенциостатический методы в сочетании с вращающимся дисковым электродом с кольцом. Из экспериментальных данных следует, что при восстановлении γ - MnO_2 имеет место частичный переход Mn^{+3} и Mn^{+2} в раствор и генерация тока при восстановлении Mn^{+3} возможна на поверхности окисла без значительной омической поляризации из-за окисного слоя.

Обобщая литературные данные по процессу восстановления MnO_2 в щелочных растворах, можно сказать, что сложность формы поляризационных кривых обусловлена многоступенчатостью процесса разряда, в результате которой образуется ряд промежуточных соединений. На поляризационных кривых отражается также степень растворимости промежуточных продуктов в данном электролите.

До потенциалов порядка $-0,25$ в (относительно окислортутого электрода сравнения в том же растворе) имеет место процесс восстановления Mn^{+4} в твердой фазе. При более отрицательных потенциалах наряду с процессом в твердой фазе начинается процесс восстановления MnO_2 с образованием растворимой формы трёхвалентного марганца. Однако доля этого пути восстановления невелика. Вблизи потенциала $-0,4$ в начинается процесс восстановления Mn^{+3} в Mn^{+2} .

Очевидно, что нечто подобное можно ожидать и при исследовании процесса восстановления MnO_2 в виде суспензии.

1.3. Влияние состава электролита на процесс восстановления MnO_2

Для процесса катодного восстановления MnO_2 предлагаются два механизма - твердофазный и гетерогенный. Для последнего имеется в виду, что переходящие в раствор электролита ионы Mn^{+2} могут в дальнейшем вступать в различные взаимодействия с твердой фазой. Для кислых растворов (рН меньше трёх) это не вызывает сомнения, но для щелочных растворов имеются доказательства в пользу твердофазного механизма. Но с помощью представлений о твердофазном механизме трудно объяснить некоторые факты - при катодном восстановлении MnO_2 в электролитах с рН от 3 до 6 в растворе появляются заметные количества Mn^{+2} , кривая $\varphi - \tau$ имеет небольшой наклон и на ней не обнаруживаются перегибы, свидетельствующие об изменении механизма. Такой же вывод / 28 / для катодного процесса можно получить на прессованных MnO_2 электродах в избытке электролита с рН от 3 до 5, а возможно и выше, если поляризацию проводить при малых плотностях тока. В этих условиях при ограниченных объёмах электролита можно получить горизонтальную, а не падающую кривую $\varphi - \tau$, если в электролите применить MnO_2 с высокими протонобменными свойствами.

Вышеизложенное можно объяснить, если принять, что механизм катодного восстановления MnO_2 в нейтральных электролитах зависит от величины и характера изменения в ходе процесса рН раствора в рабочей зоне электрода. При рН больше 3 процесс идет по гетерогенному механизму, но скорость этого процесса резко снижается по мере возрастания рН. Начиная с некоторого рН возрастает доля твердофазного механизма, скорость которого

мало зависит от рН и определяется диффузией протонов в твердой фазе. Эта смена происходит при рН около 6, но в силу концентрационной поляризации может зависеть от плотности тока и скорости перемешивания раствора. При поляризации тонких электродов в избытке перемешиваемого электролита, в котором рН имеет постоянное значение, до рН = 6 реализуется гетерогенный процесс, но скорость этого процесса снижается с ростом рН и в присутствии Mn^{+2} . Если катодному восстановлению в нейтральных растворах подвергают толстые прессованные электроды при больших плотностях тока, то в результате интенсивного подщелачивания электролита в порах электрода гетерогенный процесс быстро затормаживается и дальнейшее восстановление идет по твердофазному механизму. Лишь при малых плотностях тока и наличии протонов процесс идет по гетерогенному механизму.

Рейно и Бренэ / 29 / методом снятия поляризационных кривых изучали кинетику восстановления MnO_2 в растворах с рН от 0,8. Поляризационные кривые по их мнению могут быть получены только в области потенциалов термодинамически нестабильных окислов. Исследование смесей окислов в различных пропорциях показало, что скорость реакции между двумя окислами очень мала. Кулонометрически установлено, что γ - MnO_2 количественно восстанавливается до $MnOOH$ при низких плотностях тока с сохранением исходной элементарной ячейки. Дальнейшее восстановление затормаживается пассивирующей пленкой Mn_3O_4 .

Эра и сотр. / 30 / изучили механизм разряда электрода из MnO_2 в 3,0 N растворах H_2SO_4 , NH_4Cl и KOH . Оказывается, что в нейтральных растворах перенапряжение разряда MnO_2 намного больше, чем в кислых и щелочных растворах, причём в присутствии ионов тяжелых металлов, дающих комплексы с NH_3

(Zn^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2}) поляризация MnO_2 увеличивается. Начальным продуктом реакции разряда MnO_2 является $MnOOH$, которая затем удаляется с поверхности электрода и перенапряжение MnO_2 лимитируется удалением $MnOOH$. В кислой среде $MnOOH$ реагирует с раствором, образуя Mn^{+2} и MnO_2 . Если в щелочных растворах имеет место диффузия протонов в MnO_2 , то в нейтральных растворах оба процесса протекают одновременно.

Состав электролита, а также pH может сильно влиять на электродный потенциал. Спарсиашвили и Гомелаури / 31 / измеряли относительный электродный потенциал частиц марганцевых минералов, в частности MnO_2 в растворах с различными pH. Электродный потенциал определялся как разность стационарных потенциалов платинового электрода в чистом растворе и в суспензии (средний размер частиц MnO_2 - 25 мк). В интервале pH от 3 до 11 электродный потенциал мало меняется (около -0,2 в), а при снижении pH от 2 до 1 резко сдвигается в отрицательную и при повышении pH от 12 до 13 - в положительную сторону.

Дрочманом / 32 / исследовано изменение равновесного потенциала MnO_2 в хорошо забуференных нейтральных растворах NH_4Cl . Опыты показывают, что со снижением значения x в MnO_x заметно уменьшаются ионообменные свойства по отношению к Zn^{+2} , но наблюдается постоянство потенциала для препарата с формулой $MnO_{1,82} \div MnO_{1,5}$. Для комбинированных электродов (MnO_2 + ацетиленовая сажа) в NH_4Cl и $ZnCl_2 + NH_4OH$ электролитах найдено, что исходные потенциалы электродов варьируют в зависимости от метода приготовления от +778 до +312 мв (н.к.э.) / 33 /. Через два часа после погружения в электролит потенциалы сдвигаются до значений, отличающихся от исходных на -50 \div +20 мв. При диспропорционировании восстановленного вещества часть

уходит в объём фазы. При дальнейшем разряде концентрация Mn^{+3} и OH^- в объёме твердой фазы возрастает, что приводит к разрушению решетки и образованию Mn_2O_3 , Mn_3O_4 и $Mn(OH)_2$.

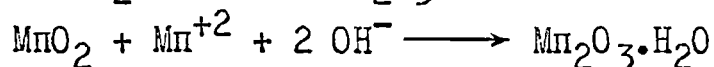
Шубертом и Швабе / 34 / показано, что радиохимический обмен марганца между ионами Mn^{+2} в электролите $ZnCl_2 + NH_4Cl$ и $\gamma-MnO_2$ не происходит. При разряде слоя MnO_2 , нанесенного на платину и меченного Mn^{54} , в электролите образуются как конечные продукты ионы Mn^{+2} и окислы низшей валентности. Количество образовавшегося Mn^{+2} и следовательно ток, полученный от восстановления MnO_2 зависит от состава электролита.

В общем случае адсорбционные свойства $\gamma-MnO_2$ тесно связаны с её ионообменными свойствами, которые зависят от pH и подчиняются закону действующих масс. Поскольку в процессе восстановления MnO_2 в растворе появляются ионы Mn^{+2} , представляет интерес выявить их влияние на деполяризацию MnO_2 . Такие исследования были проведены Дрочманом / 35 / в растворах NH_4Cl , $MnCl_2$ и $ZnCl_2$. Им найдено, что присутствие NH_4Cl и $MnCl_2$ не изменяет деполяризационных свойств MnO_2 , а рентгеноструктурные исследования показывают, что структура твердой фазы при этом изменяется. В присутствии $ZnCl_2$ в электролите был обнаружен обмен катионов и анионов между жидкой и твердой фазами, в частности ионы OH^- из твердой фазы обмениваются на Cl^- раствора. Деполяризационная емкость при этом заметно уменьшается, а влияние Mn^{+2} обусловлено хемосорбцией.

Влияние концентрации Mn^{+2} в электролите на характер кривой разряда изучали Восбург и сотр. / 36 /. По их мнению присутствие $MnSO_4$ в электролите понижает потенциал разряда $\gamma-MnO_2$ электрода на 0,1 в. $Mn(II)$ может полностью раствориться в электролите, может адсорбироваться на невосстановленных частицах MnO_2 ,

а также существовать в твердой фазе или при высоких рН электролита реагировать с невосстановленным MnO_2 , образуя MnOON .

В большом избытке хорошо перемешиваемого раствора NH_4Cl с рН = 8,52, Mn^{+2} по данным Дрочмана / 37 / не переходит полностью в раствор, а в значительной степени связывается с решеткой MnO_2 , образуя Mn_2O_3 .



При рН электролита ниже 6 подобная реакция не протекает, а основная масса Mn^{+2} переходит в раствор и лишь незначительная - из раствора обменивается с двумя H^+ гидратированной решетки MnO_2 , не изменяя при этом её деполаризующих свойств.

Литературные данные по изучению свойств MnO_2 в неводных растворах в основном посвящены исследованию коллоидно-химических параметров золей MnO_2 / 38 - 40 / и процессам сорбции ионов частицами MnO_2 / 41 /. Лишь в некоторых работах исследовано восстановление MnO_2 в различных органических растворителях. Ларань и Бренэ / 42 / исследовали кинетику восстановления твердого γ - MnO_2 иодистым калием в водных растворах диметилформамида и уксусной кислоты. Ими показано, что с ростом концентрации CH_3COOH выход MnOON в процессе реакции сначала увеличивается, а затем падает, причём максимальный выход MnOON соответствует концентрации CH_3COOH равной 3 % при 80 °С и примерно 5 % при 40 °С.

Ле Траном и Бренэ / 43 / предлагается метод определения реакционной способности MnO_2 применяемой в химических источниках тока в растворах диметилформамида. Ими отмечается преимущество малой вязкости и малого поверхностного натяжения диметилформамида.

Чанд и сотр. / 44 / исследовали уксусный ангидрид в качестве полярного растворителя, а также сольволитические реакции в уксусном ангидриде. Ими делается предположение, что MnO_2 не взаимодействует с уксусным ангидридом.

Изучение процесса восстановления MnO_2 в неводных растворах может открыть некоторые перспективы для разработки новых видов химических источников тока / 45 ; 46 / и также иметь некоторое значение с точки зрения теории.

Из выше изложенного становится ясным, что механизм восстановления MnO_2 сильно зависит от pH раствора, а также от химической природы электролита, а точнее от способности ионов электролита принимать непосредственное участие в процессе восстановления.

I.4. Суспензионные электроды

I.4.I. Общая характеристика суспензионных электродов

Суспензионный электрод является системой, в которой перенос активных частиц происходит быстро во всем объёме перемешиваемого раствора, а перенос заряда происходит на поверхности токосборника при контактировании с перемешиваемыми частицами. Суспензионный электрод в некоторой степени можно сравнить с пористым электродом. В случае реакций разряда газов на пористом электроде три процесса - растворение, адсорбция и перенос заряда происходят одновременно в месте контакта трёх фаз; эти же процессы можно пространственно и во времени разделить, если используется перемешиваемый суспензионный электрод. В пористом электроде перенос массы реализуется в основном за счёт медлен-

ной диффузии, в то время как в суспензионном электроде преобладает конвекция, обеспечивающая более быстрый подвод реагентов.

Суспензионные электроды в электрохимических исследованиях используются лишь немногим более двадцати лет, когда впервые были получены разрядные кривые для перемешиваемых порошков / 47 ; 48 /, изучено восстановление суспензий труднорастворимых веществ методами полярографии / 49; 50 / и было проведено электролитическое окисление водорода на суспензионных катализаторах / 51 /.

Хелд и Гершер / 52 / провели исследования для выявления механизма переноса заряда между частицей и токосборником и нашли линейную зависимость между током и перенапряжением. По их данным, полученным с помощью осциллографических исследований частиц никеля, установлено, что во время соударений переносится 1 - 2 % заряда частиц и ток, который возникает в суспензионном электроде контролируется омическим контактным сопротивлением. При постоянном перенапряжении ток приблизительно линейно растёт с концентрацией суспензии вплоть до значения последней 8 г/л. С увеличением интенсивности размешивания ток достигает некоторого предельного значения, а затем становится постоянным. Аналогичные данные были получены в большинстве последующих работ по суспензионному электроду. Хелдом и Гершером также обнаружено, что за время контакта ток между частицей и токосборником не падает до нуля. Ими определенное среднее время контакта составляет примерно $1,5 \cdot 10^{-4}$ сек. Если в момент контакта частицы с токосборником перемешивание суспензии прекращалось, то в этих условиях прилипшая частица оставалась на токосборнике более длительное время (примерно

$5 \cdot 10^{-2}$ сек) и по-видимому приобретает потенциал токосборника. Таким образом заряд, переходящий во время соударений, примерно в 50 раз меньше, чем заряд переходящий от прилипшей частицы. Из этих данных авторы предложили схему процесса, протекающего на суспензионном электроде. При контакте частицы с анодно поляризуемым электродом потенциал частицы сдвигается в анодном направлении, в результате чего происходит ионизация адсорбированного на поверхности частицы водорода. После времени контакта частица вновь оказывается в объёме электролита, где на её поверхности происходит ионизация водорода. За счёт этого потенциал частицы сдвигается в сторону равновесного значения. Если время между двумя актами контактирования с токосборником и скорость ионизации водорода велики, частица приобретает равновесный потенциал. Линейность поляризационных зависимостей объясняется тем, что скорость ионизации водорода больше скорости переноса заряда через омическое сопротивление на месте контакта.

Впервые явления передачи заряда от взвешенных в жидкой фазе металлических частиц к стационарному электроду было обнаружено в 1930 году Мюллером и Швабе / 53 /. Ими была разработана теория контакта между частицей и электродом, в которой ясно показано отличие между емкостью двойного электрического слоя и псевдоемкостью. В дальнейшем измерения потенциала суспензий металлов были широко применены Сокольским и сотр. / 48 ; 54 - 56 / для изучения процессов каталитического гидрирования в жидкой фазе. Этот процесс применялся и другими авторами / 57 - 59 /. Керен и Соффер / 60 / не согласны со отдельными положениями работы Мюллера и Швабе :

1) не принимается во внимание сопротивление ионов раствора,

которые находятся вокруг ударяющейся частицы. Роль этого сопротивления надо учесть, поскольку оно связано с условиями электронейтральности. Часть ионного заряда переносится с поверхности частицы в объём раствора, для того, чтобы компенсировать перенос электронного заряда на токосборнике;

2) расстояние контакта кажется несколько произвольным, а принятое туннелирование электрона на большое расстояние мало вероятно;

3) в гидродинамических расчётах времени контакта и частоте соударений принимается во внимание только объёмная вязкость раствора и не уделяется внимание роли электростатических сил между двойным слоем частицы и токосборника, но эти силы на расстоянии двух диаметров молекулы воды могут сильно влиять на свойства.

Электрохимический процесс на суспензионном электроде включает следующие элементарные стадии – зарядение частицы на токосборнике; перенос частиц внутри электролита; разряд частиц в результате электрохимической реакции; выравнивание потенциала частиц при столкновениях. Соотношение между скоростями названных стадий определяет макрокинетические особенности процесса на суспензионном электроде. При участии труднорастворимого вещества перенос электронов может осуществляться по одной из схем / 6I /:

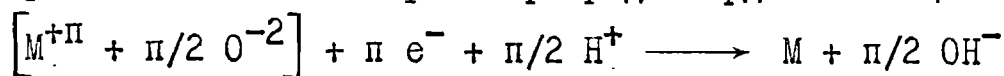
1) электрод из труднорастворимого вещества (монокристалл, спрессованный порошок, твердый сплав) – перенос происходит между электролитом и труднорастворимым веществом;

2) металлический электрод покрыт пленкой труднорастворимого вещества (окисные электроды) – перенос происходит между электролитом, труднорастворимым веществом и металлом электрода;

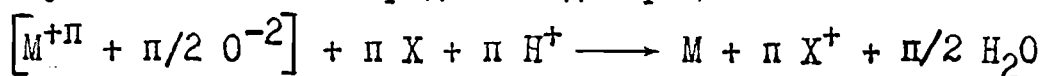
3) труднорастворимое вещество суспендировано в электролите - перенос может осуществляться между труднорастворимым веществом и электролитом либо непосредственно, либо через диссоциацию вещества на электрохимически активные ионы.

Возможны следующие механизмы электродных реакций суспензий из окислов / 62 /:

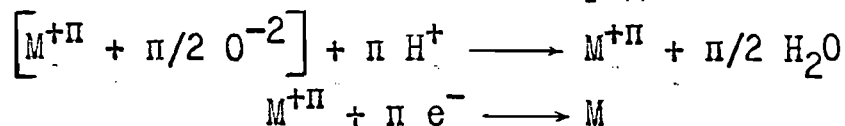
1) электронный механизм - прямой разряд твердой частицы



2) участие в переносе электронов промежуточного вещества, образующегося на электроде в ходе процесса



3) распад частицы труднорастворимого вещества на ионы и разряд иона металла или аниона на электроде



Распад вещества на ионы в случае труднорастворимого вещества определяется его произведением растворимости и природой электролита. Определение механизма разряда частиц суспензии зачастую бывает затруднительно, что приводит к разным толкованиям одного и того же процесса. Трудности, возникающие при определении механизма электрохимической реакции, связаны с тем, что на ход электрохимического процесса восстановления влияет большое число факторов, а именно : материал электрода, состав электролита, плотность тока, электропроводность твердой фазы, произведение растворимости суспендированных частиц, наличие и характер контакта твердой фазы с токосборником и другие. Принято считать, что электронный механизм разряда характерен для восстановления соединений, обладающих заметной электропроводностью ($10^{-2} \div 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Восстановление

же плохо проводящих веществ происходит по остальным двум механизмам. Очевидно, что в зависимости от сочетания условий электролиза возможно протекание процесса по нескольким механизмам, с преобладанием какого-либо из них. Что касается распада частиц труднорастворимого вещества, то в зависимости от произведения растворимости и природы электролита распад в той или иной степени должен сопутствовать процессам, протекающим по первым двум механизмам.

Так как суспендированные частицы не имеют между собой постоянного контакта и движутся случайным образом, в любом малом объёме могут находиться частицы с разным потенциалом, на которых электрохимическая реакция будет проходить с различной скоростью. Поэтому, чтобы найти полную скорость реакции, недостаточно знать пространственное распределение среднего потенциала твердой фазы, а необходима более детальная информация о вероятности пребывания частиц с тем или иным потенциалом в различных точках суспензионного электрода.

Выявлению отношений ток - потенциал в суспензионном электроде посвящена работа Хурвитца и сотр. / 63 /. Этот вопрос они рассматривают на примере ионизации водорода на платиновых частицах и скелетном никеле. Схема процесса разряда частицы катализатора показана на рис. I.I.

В первом приближении скорость реакции зависит от частоты соударений и времени контакта частицы суспензии с токосборником. Авторами делается предположение, что контактное сопротивление зависит от наличия пленки воды на частицах суспензии и токосборнике. При допущении, что при взаимном контакте зерен заряд не переносится, плотность тока на токосборнике определяется выражением:

$$I = i_c \cdot \nu \cdot t_c \quad (I.4.),$$

где i_c - ток через контакт,

ν - частота соударений,

t_c - время контакта.

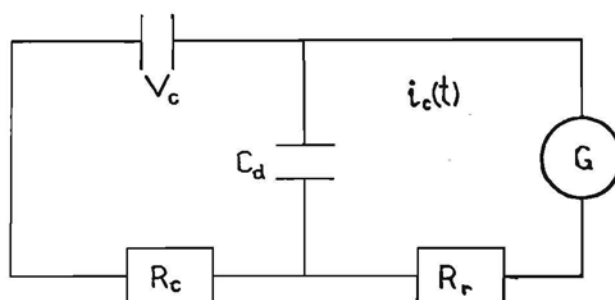


Рис. I. I. Эквивалентная схема разряда частиц на токо-
сборнике:

C_d - емкость двойного слоя;

R_c - контактное сопротивление;

R_r - внутреннее сопротивление.

Ток через контакт определяется замедленной электрохимической стадией при

$$RT/n F i_o > R_c 4 \pi a^2 r_a \quad (I.5.)$$

или замедленностью перехода электрона через контакт при

$$RT/n F i_o < R_c 4 \pi a^2 r_a \quad (I.6.),$$

где i_o - ток обмена электрохимической реакции,

a - средний радиус частицы суспензии,

r_a - фактор шероховатости.

Авторы также отмечают, что по мере увеличения степени турбулентности потока суспензии, увеличивается частота соударений, что в конечном итоге приводит к увеличению скорости реакции.

Для суспензии $C - Pd$ в растворе H_2SO_4 , насыщенной во-

дорогом Керен и Соффер / 60 / предлагают эквивалентную схему, которая иллюстрирует поведение частицы на токосборнике.

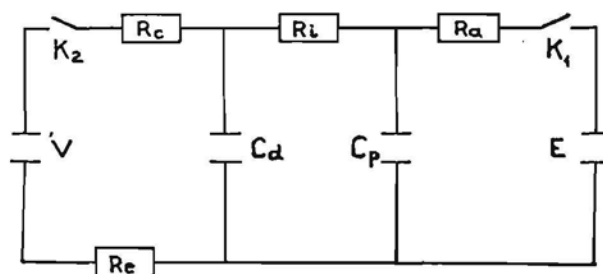


Рис. I.2. Эквивалентная схема поведения частиц в суспензионном электроде:

R_c - контактное сопротивление между частицей и токосборником; R_e - ионное сопротивление раствора вокруг частицы; R_l , R_a - импедансы ионизации и адсорбции молекулы водорода; C_d - интегральная емкость двойного слоя; C_p - псевдоемкость реакции; V - напряжение между токосборником и раствором; E - символизирует источник H_2 в растворе; $V - E = \eta$ перенапряжение.

Обычно исследуемая частица не находится в контакте с токосборником. Значит K_2 закрыт, а K_1 открыт за исключением короткого времени контакта. Во время контакта C_d разряжается до напряжения, эквивалентного V и перенос заряда при одном столкновении равен $C_d \cdot \eta$. Если время между столкновениями длинное, C_d разряжается через R_l и R_a при адсорбции молекул водорода и цикл начинается сначала. В суспензии возникший ток описывается уравнением

$$I = \nu \cdot S \cdot c_d \cdot \eta \quad (I.7.),$$

где ν - средняя частота столкновений,

S - средняя поверхность одной частицы.

Введение R_e авторами объясняется тем, что для сохранения электронейтральности заряд, переносимый между токосборником и частицей должен быть скомпенсирован отводом эквивалентного количества ионов от поверхности частицы в объём. Но в потенциостатическом режиме поляризации токосборника электронейтральность поддерживается тем, что количество ионов, выделившихся на поверхности частиц компенсируется исчезновением того же количества ионов на вспомогательном электроде.

Как следует из приведенных эквивалентных схем, ток на токосборнике складывается из токов заряжения двойных слоев частиц и токов электрохимической реакции на поверхности частиц.

По мнению Хелда и Гершера / 52 / ток обусловлен главным образом протеканием электрохимической реакции, а другие авторы / 60; 64; 65 / считают, что весь переносимый заряд тратится на зарядение двойного слоя частиц.

Керен и Соффер предполагают, что R_c и R_e малы и за время контакта частица приобретает потенциал токосборника, а током электрохимической реакции можно пренебречь. Однако из экспериментальных данных / 52 / следует, что R_c имеет относительно большое значение, что противоречит предположениям / 60 /. Поэтому на основании имеющихся к настоящему времени экспериментальных данных невозможно однозначно ответить на вопрос о механизме переноса заряда между частицей и токосборником.

Из вышеизложенного ясно, что величина R_c имеет большое значение в выяснении механизма переноса заряда. Хелд и Гери-

шер / 52 / для определения контактного сопротивления предлагают следующее уравнение:

$$R_c \approx (2 \cdot 10^{-5} / \pi a) \exp(1,92 \cdot 10^8 S_0) \quad (I.8.),$$

где a - радиус частицы,

S_0 - толщина слоя между частицей и токосборником.

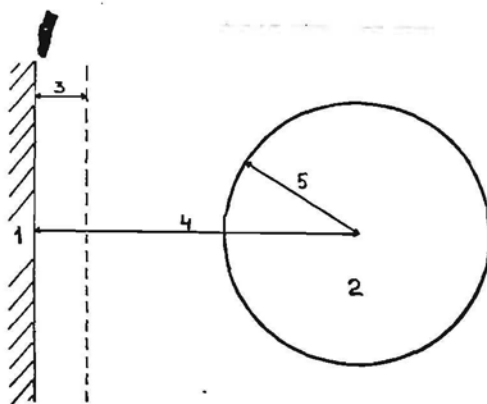


Рис. I.3. Образование контакта между частицей (2) и токосборником (I):

3 - монослой воды; 4 - толщина слоя между частицей и токосборником; 5 - радиус частицы.

Письменом / 66 / дано общее кинетическое уравнение функции распределения монодисперсной суспензии при стационарном режиме работы электрода:

$$\nabla [\omega(x) \bar{X} f(\varphi, x) - u(x) f(\varphi, x)] + \frac{\partial}{\partial \varphi} [c^{-1} i (\varphi - \varphi_s(x)) f(\varphi, x)] - k \left\{ f(\varphi, x) - \left[\frac{2}{1-\theta} \int_0^{2\varphi/1-\theta} f(\varphi', x) f\left(\frac{2\varphi}{1-\theta} - \varphi' \frac{1+\theta}{1-\theta} x\right) d\varphi' \right] \right\} = 0 \quad (1.9.)$$

Первый член в уравнении описывает диффузионный и конвективный перенос суспендированных частиц, второй член - разряд частиц в результате электрохимической реакции, а последний член - выравнивание потенциалов столкновения частиц. Это уравнение ещё должно быть дополнено граничными условиями на поверхности

токосборника. В случае линейной поляризационной зависимости суммарный ток зависит только от среднего потенциала частиц и нечувствителен к интенсивности обмена зарядом между частицами. В типичном случае выпуклой поляризационной зависимости снимаемый ток тем больше, чем хуже обмениваются зарядом частицы.

Некоторые параметры суспензионного электрода подробно рассмотрены в работах Флейшмана и сотр. / 67 - 69 /. Имея в виду, что частица в суспензионном электроде движется с некоторой скоростью, имеет определенное положение в объеме суспензии и может с одинаковой вероятностью двигаться в любом направлении, а кроме того считая, что столкновения являются эластичными, эти авторы предлагают следующее уравнение для времени контакта:

$$t_c = (32 \zeta a^3 / v_p \gamma)^{1/3} \quad (I.IO.),$$

где ζ - разность плотностей частицы и раствора,
 a - радиус частицы,
 v_p - скорость движения частицы в электроде,
 γ - модуль Юнга.

Например, если $a = 0,025$ см, $\gamma = 10^{12}$ дин/см², $\zeta = 2$ г/см³,
 $v_p = 10$ см/сек, то время контакта имеет величину примерно 4,7 микросекунд.

Представляет интерес рассмотреть модель возникновения проводимости в суспензии.

Две частицы находятся в суспензионном электроде на расстоянии $2 \varepsilon^{1/3} a$ и имеют соответствующие потенциалы. Можно предположить, что поверхности частиц при столкновении становятся эквипотенциальными и перенос заряда при контактировании равен

$$(d\varphi_m/dx) \varepsilon^{1/3} \alpha \cdot 4\pi C \quad (I.II.),$$

где C - емкость двойного слоя.

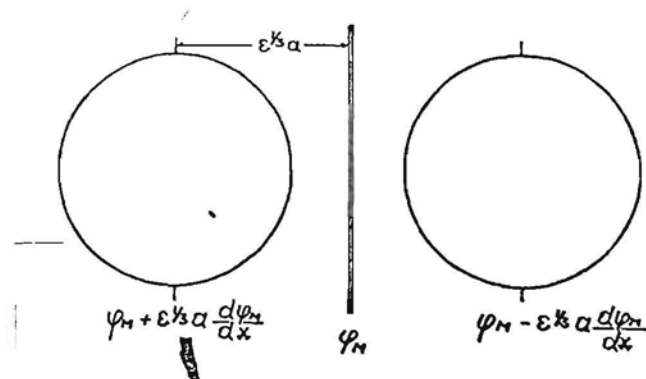


Рис. I.4. Модель возникновения проводимости в суспензии. Если каждая частица подвергнута ν столкновениям в секунду и количество частиц на см^2 поперечного сечения равно $(2\epsilon^{1/3}\alpha)^{-2}$ то ток через электрод равен:

$$j \approx \pi c \nu \alpha \epsilon^{1/3} (d\varphi_m/dx) \quad (I.I2.)$$

Процесс переноса электрических зарядов в суспензии условно можно представить в виде трёх составляющих:

- 1) объёмная проводимость суспензии;
- 2) поверхностная проводимость, обусловленная проводящими свойствами поверхностных слоев на границах раздела фаз суспензии;
- 3) катафоретический перенос заряда.

Суспензия может быть представлена системой, где жидкая фаза является основой, в которой в правильном порядке расположены твердые тела одинакового размера, формы и ориентации в пространстве. Принимая, что твердые непроводящие частицы модели суспензии фиксированы в узлах пространственной решетки (кубической), изучение проводимости можно свести к рассмотрению проводимости элементарного кубического объёма, в центре которого находится лишь одна твердая частица. При проведении

расчётов по данной модели Мальцев и Растяпин / 70 / пришли к выводу, что при равновероятных положениях частиц средние значения электропроводности суспензий зависят не от формы и ориентации частиц, а от концентрации твердой фазы.

Основная часть исследований по электролизу суспензий посвящена их восстановлению на платиновых электродах. Самой ранней работой в этой области является исследование Фишбека / 71 /, который исследовал восстановление порошков окислов, сульфидов и галогенидов металлов на платиновом катоде в сернокислой среде. Для некоторых исследований применялись ртутные катоды и катоды из амальгамированных металлов / 72;73 /.

Имеются данные и по использованию пирографитовых электродов / 74 /.

Исследования Мицки / 75;76 / проводились с ртутным капельным электродом. На полярограммах перемешиваемых суспензий наблюдается повышение тока в определенной области потенциалов, сопровождающееся резкими скачками тока, которые обусловлены нерегулярными ударами твердых частиц об электрод. В более отрицательной области потенциалов наблюдается падение тока до значения токов фона. Полярограмма, измеренная без перемешивания, совпадает с полярограммой фона, так как твердые частицы оседают и не контактируют с капельным электродом. Высота максимума и частота скачков тока растёт пропорционально увеличению скорости перемешивания и количества твердых частиц в суспензии. Восстановление труднорастворимых веществ на ртутном капельном электроде только в определенной области потенциалов Мицка объясняет существованием при этих потенциалах адсорбционных сил взаимодействия между электродом и твердыми частицами суспензии / 77 /. Он предполагает, что при очень отрицательных

потенциалах действуют силы отталкивания, в результате чего на полярограммах наблюдается падение тока.

В работе Сонгиной и Даушевой / 78 / по исследованию суспензий галогенидов и окислов ртути показано, что по мере возрастания катодной поляризации до $-0,4 \div -0,5$ в (относительно меркуриодидного электрода сравнения) всё большая доля частиц суспензии прилипает к поверхности электрода, а при $-0,5 \div -0,6$ в частицы резко отрываются от него. Максимум тока на полярограмме соответствует максимальному количеству прилипших частиц, а падение тока - их срыву, то есть, токи на полярограмме суспензии связаны с прилипанием частиц суспензии к поверхности электрода и последующим их восстановлением. Замечено, что область потенциалов максимума тока охватывает потенциал нулевого заряда с обеих сторон.

На роль потенциала нулевого заряда при восстановлении суспензий различных видов углей на ртутных электродах указывает также Джонс и Кай / 79 /, но появление максимума тока они связывают не с прилипанием частиц, а с прекращением движения поверхности ртути в области потенциала нулевого заряда. По мере удаления от этого потенциала в любую сторону, поверхность ртути и прилегающий к ней слой электролита приводятся в движение, в результате чего частицы суспензии не могут контактировать с электродом, проскальзывая вдоль его поверхности.

Если сравнить ход полярограмм, измеренных в суспензиях активированных углей в отсутствии и присутствии кислорода / 80; 81 /, то оказывается, что в случае неперемешиваемой суспензии частицы, хотя и прилипают к поверхности электрода в области потенциала нулевого заряда, но не восстанавливаются. Это можно объяснить наличием тонкой прослойки жидкости между электро-

дом и частицей.

Таким образом, взаимодействие твердых частиц суспензии с ртутным электродом только в определенной области потенциалов представляет собой прилипание их вследствие облегченного разрыва лабильных слоев электролита в области потенциала нулевого заряда, а не за счёт взаимодействия зарядов поверхностей электрода и частицы суспензии. При перемешивании суспензии слой электролита между частицей и электродом ещё больше утоньшается и появляется возможность реализовать реакции восстановления. При достаточно отрицательных потенциалах, при которых уже отсутствует прилипание, восстановление твердых частиц полярографически активных суспензий не происходит даже при сильном размешивании / 79 /. При незначительном же удалении в отрицательную сторону от потенциалов прилипания ($-0,7 \div -0,9$ в) частицы при ударах об электрод выжимают слои электролита у поверхности электрода до тонких слоев, разрывают их и могут восстановиться без прилипания. Поэтому при перемешивании область потенциалов, в которой может произойти восстановление, сдвинута к более отрицательным потенциалам, за пределы области прилипания ($-0,3 \div -0,6$ в).

В общем, поведение суспензий труднорастворимых веществ на ртутном капельном электроде характеризуется следующими стадиями:

- 1) разрыв приэлектродного слоя электролита или приближение частицы к поверхности электрода;
- 2) собственно прилипание частицы к поверхности электрода и удержание её действием капиллярных сил;
- 3) разряд твердой частицы на электроде.

Иногда вторая стадия может отсутствовать и возможен разряд

без прилипания частиц, за счёт сильного удара частицы об электрод и разрыва приэлектродного слоя. Третья стадия тоже возможна не всегда, а лишь в том случае, если потенциал электрода достаточно отрицателен для разряда данного вещества. Кроме того потенциал труднорастворимого вещества не должен быть отрицательнее потенциалов области прилипания. Размер частицы суспензии должен превышать средние коллоидные размеры, то есть, суспензия по классификации, принятой в коллоидной химии, должна быть грубодисперсной. Также необходимо хотя бы небольшое перемешивание суспензии. Только в этом случае возможно восстановление суспензии труднорастворимого вещества на ртутном электроде.

1.4.2. Суспензионные электроды из двуокиси марганца

Перед тем как приступить к рассмотрению суспензий, следует обратить внимание также на золи MnO_2 и их некоторые свойства, поскольку в суспензии, которая не является монодисперсной, не исключено присутствие частиц MnO_2 коллоидного размера, поведение которых значительно отличается от более крупных частиц при работе суспензионного электрода. Относительно золь MnO_2 имеется ряд исследований. Одно из них / 82 / выясняет влияние неэлектролитов на устойчивость лиофобных золь MnO_2 . Авторами установлено, что добавки ацетона и этанола к отрицательно заряженному золю MnO_2 при коагуляции раствором нитрата натрия сенсibiliзируют золь и тем больше, чем больше степень дисперсности частиц в золе. Увеличение концентрации ацетона и этанола приводит к росту сенсibiliзации.

Интерес представляет взаимодействие коллоидной частицы

MnO_2 в золе с раствором электролита. Этому вопросу посвящена работа Барана и сотр. / 83 /. Ими радиометрическим методом по активности дисперсной фазы измерено суммарное поглощение противоионов при коагуляции золя MnO_2 , а также по адсорбции метиленового голубого из водных растворов определена удельная поверхность свежесажженного коагулята золя MnO_2 . В предположении, что в критическом состоянии в системе ионный обмен в наружной оболочке двойного слоя коллоидной частицы завершен, можно оценить плотность зарядов на поверхности дисперсной фазы. Найдено, что доля поверхности коллоидной частицы, занятая потенциалоопределяющими ионами довольно значительна. Учёт факта эквивалентности сорбированных противоионов с различной величиной заряда при коагуляции золя MnO_2

даёт основание полагать, что потенциалоопределяющие ионы и противоионы адсорбируются на различных активных центрах. Разбавление в 5 - 20 раз приводит к небольшому (примерно 25%), но вполне закономерному росту сорбции катионов. Это по всей вероятности связано с изменением соотношения между количеством коагулирующего электролита и суммарной адсорбирующей поверхностью дисперсной фазы при различных концентрациях золя.

Устойчивость зольей MnO_2 может также быть изменена влиянием магнитного поля / 84 /. Однородное магнитное поле может повысить стремление к коагуляции, а при отключении этого поля коагуляты переходят в коллоидное состояние. Обратимость процесса указывает, что сохраняются потенциальные барьеры отталкивания между частицей и агрегатом.

Имеются некоторые данные о влиянии ультразвука на золь MnO_2 . Авторы этих статей / 85;86 / исследовали влияние

ультразвука (I мгц) на отрицательно и положительно заряженные золи MnO_2 . Оказывается, что оба вида золь являются неустойчивыми при длительном облучении ультразвуком и самопроизвольно коагулируют. Авторами установлено, что если облучение ультразвуком проводилось в атмосфере азота и в присутствии воздуха, то в последнем случае коагуляция наступает быстрее. При увеличении экспозиции ультразвуком стабильность золя уменьшается, но увеличивается его удельная электропроводность, а концентрация ионов H^+ остаётся практически без изменений.

Морганом и Стуммом / 87 / исследованы устойчивость и сорбционные свойства суспензии синтетического MnO_2 низкой степени кристаллизации. Они нашли, что $10^{-3} \div 10^{-5}$ М суспензия устойчива в течении нескольких месяцев при pH больше 7. Флокуляция начинается при pH примерно 3. Суспензия также устойчива в отсутствие двухвалентных катионов. Потенциалопределяющими ионами являются H^+ и OH^- . Авторами по данным алкалометрического титрования определено, что точка нулевого заряда находится при $pH = 2,8$. При увеличении pH заряд суспензии делается более отрицательным, а обменная способность суспензии по отношению к Mn^{+2} возрастает с pH. При $pH = 7,5$ обмен составляет 0,5 моля Mn^{+2} на моль MnO_2 , а при $pH = 9 - 2$ моля на моль MnO_2 . Сорбция Mn^{+2} сопровождается вытеснением в раствор H^+ , возрастающим с ростом pH. Но наблюдается неэквивалентность обмена $H^+ - Mn^{+2}$ при возрастании pH и увеличении скорости обмена, когда за 5 мин. обмен происходит на 50 %.

Муррей / 88 /, проводивший исследования с водными суспензиями MnO_2 отмечает, что потенциалопределяющими ионами

являются H^+ и OH^- , а точка нулевого заряда соответствует $\text{pH} = 2,25$. При $\text{pH} = 8$ заряд MnO_2 равен примерно 100 мкк/см^2 , то есть, значительно больше, чем заряд на SiO_2 , которая имеет ту же точку нулевого заряда. Автором установлено, что при pH меньше 3,5, вследствие восстановления MnO_2 , ионы Mn^{+2} переходят в раствор, то есть, система $\text{MnO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ является термодинамически нестабильной.

Суспензия MnO_2 исследована при использовании ртутного катода Мицкой / 89 /. На полярограмме восстановления суспензии MnO_2 в растворе серной кислоты и сульфата аммония наблюдается появление двух максимумов. Первый максимум наблюдается при $+0,1 \div -0,2$ в (относительно насыщенного каломельного электрода сравнения), а второй при значительных отрицательных потенциалах $-1,3 \div -1,4$ в. Мицка не объясняет природу этих максимумов, но можно предположить, что оба они отражают восстановление твердой частицы MnO_2 до разных степеней валентности. Вероятнее всего первый максимум связан с восстановлением ионов ртути, образующихся в результате непосредственного окисления металлической ртути частицами MnO_2 при контакте их с электродом, так как слабое электрокапиллярное прилипание при потенциалах первого максимума уже должно существовать из-за не слишком большого удаления от потенциала нулевого заряда. Становится ясным спад тока в первом максимуме - с увеличением катодного потенциала взаимодействие MnO_2 со ртутью затрудняется. Восстановление MnO_2 происходит при отрицательных потенциалах, о чём свидетельствует второй максимум. Хотя при этих потенциалах электрокапиллярное прилипание затруднено, но возможно ещё преодоление ударяющимися об электрод частицами расклинивающего действия приэлектродных слоев электролита и крат-

ковременный контакт частиц с токосборником. Процесс восстановления протекает с одновременным каталитическим выделением водорода, вследствие снижения перенапряжения на частицах MnO_2 .

Суспензии MnO_2 также исследованы при использовании вращающегося дискового электрода / 90 /.

1.4.3. Применение вращающегося дискового электрода для исследования суспензионного электрода

Как известно, электрод, имеющий форму диска и вращающийся вокруг своей оси в растворе, имеет важное свойство — его поверхность во всех точках является равнодоступной потоку диффузии. Это свойство позволяет считать вращающийся дисковый электрод (ВДЭ) уникальным при исследовании электрохимических реакций на твердых электродах / 91 - 93 /.

В электрохимии ВДЭ в основном используют для исследования механизмов электрохимических реакций. Из экспериментальных $J = f\sqrt{\omega}$ кривых, где ω — угловая скорость вращения дискового электрода, можно получить информацию о контроле процесса (диффузионный, кинетический, смешанный), порядке реакции и тем самым о кинетике реакции. Некоторыми авторами / 94 - 96 / дан метод определения констант скорости реакций, а также определения количества участвующих в реакции электронов и коэффициента переноса. При помощи ВДЭ также исследовано влияние скорости вращения ВДЭ на форму $i - \varphi$ кривых / 97, 98 /. С помощью ВДЭ можно разделить два одновременно протекающих электрохимических процесса, если один реализуется с диффузионным, а другой с кинетическим контролем. В этом случае, проводя экстраполяцию в координатах $J - \sqrt{\omega}$ на $\omega = 0$ получают величину тока для реакции, протекающей с ки-

нетическим контролем.

Вышеизложенное относится к истинным растворам, но тем не менее используя эти данные, можно делать предположения и относительно суспензий. Тем больше, что метод ВДЭ нашел широкое применение в электрохимических исследованиях суспензий.

Как известно, при электрохимическом изучении суспензий часто возникает необходимость их перемешивания для предотвращения седиментации твердых частиц. Однако перемешивание, осуществляемое обычно струей инертного газа или магнитной мешалкой приводит к значительным оспилляциям тока, из-за беспорядочных соударений частиц с токосборником / 80 /. Для устранения оспилляций тока необходимо обеспечить равномерный поток частиц суспензии к токосборнику. Как свидетельствуют экспериментальные работы / 99 /, это можно достигнуть при использовании ВДЭ. Метод ВДЭ может быть использован для изучения электрохимического поведения суспензий и исследования электрохимических процессов на порошках.

Скорость электрохимической реакции в системе ВДЭ - суспензия может лимитироваться переносом частиц внутри электролита и их зарядением на диске. В случае тонких (коллоидного размера) частиц столкновение частиц с диском определяется броуновским движением в пограничном слое, а частицы грубых суспензий заряжаются на диске по механизму зацепления.

Писъмен / 65 /, решая уравнение конвективной диффузии / 100 / в случае суспензии, получил выражение для константы переноса β , равной отношению потока частиц на диск к концентрации частиц в суспензии. В общем виде это выражение оказывается сложным (см. уравн. I.9.). В предельном случае

для тонких суспензий, где столкновение частиц с диском определяется броуновским движением в пограничном слое,

$$\beta \approx 0,7 \cdot 10^{-10} \omega^{1/2} \nu^{5/6} a^{-2/3} \quad (I.I3.),$$

где ω - скорость вращения,

ν - кинематическая вязкость,

a - размер частиц.

В другом предельном случае - для грубых суспензий, которые заряжаются на диске по механизму зацеплений,

$$\beta \approx 0,5 \omega^{3/2} \nu^{-1/2} a^2 \quad (I.I4.).$$

Переходной области между двумя предельными формулами отвечают радиусы частиц порядка 10^{-4} см.

При достаточно высокой скорости электрохимической реакции на отдельной частице электрод работает в поверхностно-омическом режиме, характеризующемся сильным падением потенциала в пограничном слое у поверхности диска и его постоянством в остальном объёме электрода / 67 /. В случае непористых частиц эффективная проводимость, а с ней и предельный ток в тонких суспензиях, падает с увеличением радиуса частиц пропорционально $a^{-5/3}$, а в грубых возрастает пропорционально a^2 , вплоть до радиусов, порядка толщины пограничного слоя. При дальнейшем увеличении размера частиц ток вновь снижается пропорционально a^{-1} , вследствие уменьшения электрической емкости суспензии. В тонких суспензиях более высокая проводимость достигается лишь при радиусе примерно 10^{-6} см. Проводимость может снизиться из-за неполной эффективности передачи заряда при контактировании частицы с диском. В тонких суспензиях возможна неполная эффективность контактирования, так как время столкновений при броуновском

движении невелико, а передаче заряда может мешать остающаяся между частицей и диском прослойка электролита. Частицы с радиусом больше 10^{-3} см практически не сталкиваются друг с другом за время между двумя соударениями с диском. По-видимому и частицы меньшего размера также могут оказаться практически не взаимодействующими из-за слабой эффективности передачи заряда при столкновениях.

Письменном / 65 / рассмотрены основные факторы, определяющие оптимальный режим реакции на суспензионном электроде. Такими являются размер частиц, скорость вращения диска, состав электролита и концентрация суспензии. По его мнению максимум предельного тока достигается в суспензии с размером частиц, порядка толщины пограничного слоя на поверхности диска, но очень эффективным представляется применение пористых частиц. Для суспензий с размерами частиц $10^{-4} \div 10^{-2}$ см предельный ток пропорционален $\omega^{3/2}$, то есть зависит от скорости вращения гораздо сильнее, чем в обычных процессах на дисковом электроде, где он пропорционален $\omega^{1/2}$. Кроме того, с повышением скорости вращения уменьшается оптимальный радиус частиц (по мере утоньшения пограничного слоя у поверхности диска).

Интересной особенностью суспензионного электрода является то, что состав электролита может влиять не только на кинетику и термодинамику самой электрохимической реакции, но и на скорость переноса заряда к токосборнику. Добавки, увеличивающие емкость двойного слоя или приводящие к появлению адсорбционной псевдоемкости, сказываются на повышении предельного тока, снимаемого с электрода. Пока концентрация суспензии мала, скорость электрохимической реакции и скорость переноса заряда к токосборнику растут пропорционально объём-

ной доле твердой фазы. Однако в концентрированных суспензиях предельный ток может уменьшаться из-за повышения эффективной вязкости суспензии и замедления движения частиц.

Широкое исследование суспензионных электродов проведено Даушевой / IOI - IO5 / при использовании амальгамированного ВДЭ. Как и в случае ртутного электрода наблюдалось прилипание частиц суспензии к поверхности электрода в области потенциалов, охватывающих потенциалы нулевого заряда ртути. Однако область прилипания для случая амальгамированного ВДЭ гораздо шире и составляет примерно один вольт. Это связано с тем, что в случае ВДЭ, когда на электрод направляется сильный поток частиц, разрыв слоев электролита между частицами и поверхностью электрода облегчается и прилипание становится возможным при потенциалах заметно удаленных от потенциала нулевого заряда. Токи восстановления прилипших частиц не зависят от скорости вращения, а потенциал отлипания частиц зависит от скорости вращения - чем больше скорость вращения, тем раньше происходит отлипание, что очевидно связано с увеличением центробежной силы, действующей на прилипшие частицы.

В работе / 99 / по изучению суспензий углей выяснена возможность исследования восстановления молекулярного кислорода и перекиси водорода, которое может протекать на поверхности прилипших к электроду частицах угля.

Исследование Даушевой и Сонгиной / IO5 / по восстановлению галогенидов ртути на платиновом ВДЭ показало, что к поверхности твердого электрода частицы грубодисперсной суспензии не прилипают. По их мнению для осуществления прилипания твердой частицы к поверхности электрода необходимо, чтобы эта

поверхность была жидкой (ртутный капельный и амальгамированный электроды) и способной к некоторой деформации. Но поскольку на практике имеют дело с полидисперсными суспензиями, то всегда в объёме суспензии имеются мелкие коллоидные частицы, которые могут доставляться к поверхности электрода диффузией и восстанавливаться. Кроме того может происходить налипание очень мелких частиц на электрод, благодаря его шероховатости и наличию зарядов на поверхности таких частиц.

Из результатов работ, посвященных исследованию электровосстановления кислородных углей, следует, что при детальном изучении механизма суспензионного электрода необходимо учитывать влияние состояния токосборника и состояние частиц суспензии на эффективность переноса заряда между токосборником и частицами суспензии.

Как видно из приведенного обзора, мнения различных авторов по некоторым аспектам электрохимии суспензионных электродов расходятся. Это особенно выражается в толковании механизма разряда частиц суспензий при контактировании с токосборником. Также не совсем ясным остаётся вопрос о влиянии некоторых параметров на токообразование при использовании вращающегося дискового электрода, в том числе скорости вращения токосборника и размера частиц. Лишь некоторыми авторами сделана попытка исследовать с химической точки зрения более сложную систему суспензионного электрода из MnO_2 .

Исследование процесса электрохимического восстановления компактного слоя MnO_2 обычно осложняется тем, что по мере восстановления изменяются свойства электрода, в частности, из-за возникновения контактных сопротивлений между частично восстановленными зёрнами MnO_2 . От этого недостатка свободны

суспензионные электроды, с помощью которых процесс изучается во время кратковременного контакта суспендированных частиц с электродом — токосборником.

Несмотря на широкие возможности применения суспензионного электрода, механизм его работы изучен недостаточно полно и нет единого мнения об механизме его работы.

Целью данной работы являлось исследование электрохимического поведения суспензионного электрода из двуокиси марганца и изучение влияния различных факторов на работу этого электрода.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика работы

Электрохимическое исследование суспензий MnO_2 в основном проводилось потенциодинамическим методом при использовании различных вращающихся дисковых электродов (платинового, пирографитового и платинированной платины) в щелочных, солевых и неводных растворах. Геометрическая поверхность платиновых электродов была $0,07$ и $0,12 \text{ см}^2$, а пирографитового — $0,20 \text{ см}^2$.

Режим экспериментов задавался потенциостатом П-5827. Ток и потенциал регистрировались двумя самопишущими потенциометрами КСП-4. Их показания контролировались двумя микроамперметрами М-254. Для основных исследований скорость вращения дискового электрода равнялась 2000 об/мин , а для выявления влияния скорости вращения также скорости 1000 , 3000 и 4000 об/мин . Скорость вращения контролировалась тахометром и погрешность не превышала 3% .

Для предотвращения седиментации частиц MnO_2 во время опытов использовалась магнитная мешалка ММ-3М, а постоянная температура $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ поддерживалась ультратермостатом НВЕ.

Общий вид аппаратуры показан на рисунке 2.1.

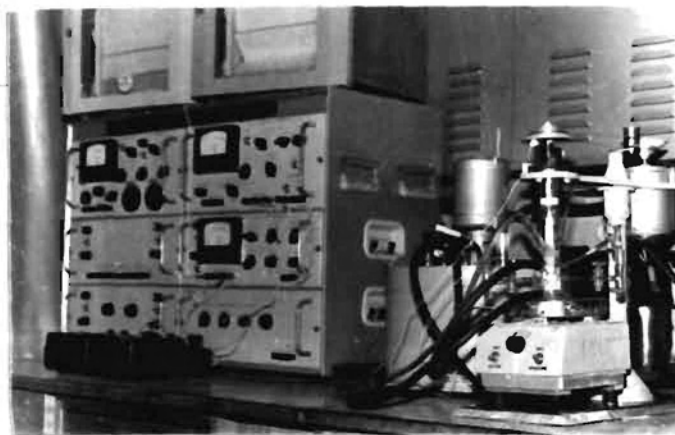


Рис. 2.1. Общий вид аппаратуры

Опыты проводились в электрохимической ячейке, схема которой дана на рисунке 2.2.

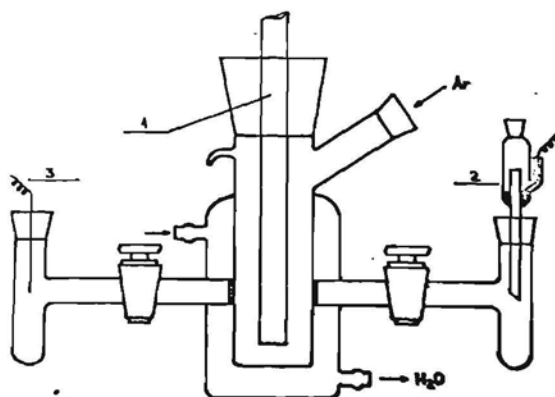


Рис. 2.2. Схема электрохимической ячейки:

1 - вращающийся дисковый электрод; 2 - электрод сравнения; 3 - вспомогательный электрод

Стеклянную электрохимическую ячейку условно можно разделить на три части. Центральная часть заполняется исследуемым раствором или суспензией и в неё помещается вращающийся дисковый электрод. Эта часть ячейки имеет рубашку в которой циркулирует подводимая из термостата вода. В этой части также имеются отверстия для ввода и вывода газообразного вещества (аргона или кислорода). Центральная часть от остального пространства ячейки отделена стеклянными фильтрами или капиллярами и кранами для предотвращения попадания частиц суспензии под влиянием центробежной силы в часть ячейки электрода сравнения и вспомогательного электрода. Но система фильтров и кранов не нарушает внутреннюю электрическую цепь. Обе остальные части заполнены фоновым раствором и в них помещаются электрод сравнения и вспомогательный электрод.

Схема рабочего электрода показана на рисунке 2.3. В качестве электрода сравнения использовались хлорсеребряный

электрод сравнения или окиснортутный в том же растворе щелочи, как и в исследуемой суспензии.

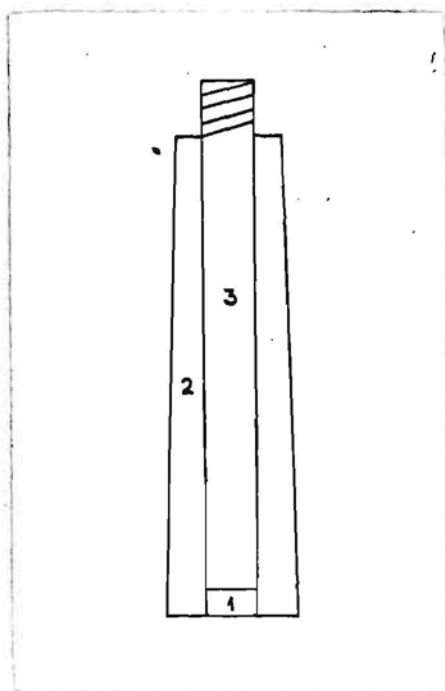


Рис. 2.3. Схема рабочего электрода:

- 1 - платиновый или пирографитовый диск;
- 2 - тефлоновый кожух; 3 - металлический стержень

При исследовании суспензий в органических растворителях электрод сравнения соединялся с ячейкой через солевой мостик.

В экспериментах с использованием потенциодинамического метода в основном задавалась скорость линейной развертки потенциала 0,2 в/мин, а для опытов по выявлению влияния скорости развертки потенциала также 0,02 и 2,0 в/мин. В некоторых опытах была задана скорость развертки потенциала 4,0 в/мин.

- По режиму работы все опыты можно разделить на три группы:
- 1) потенциодинамические (треугольные, прямоугольные импульсы), в результате которых получали $\int - \varphi$ кривые;
 - 2) потенциостатические - для получения $\int - \tau$ кривых и
 - 3) комбинированные - с применением обоих названных режимов.

Во время всех опытов через ячейку продувался аргон или кислород. Суспензии готовились суспендированием частиц MnO_2 в определенного состава электролите и переносились в центральную часть ячейки. После достижения системой равновесного потенциала задавался определенный режим и снималась кривая. В одном и том же растворе или суспензии снимались не более, чем три кривые. Затем рабочий раствор или суспензия заменялись свежеприготовленной. В основном готовились 30 % (по весу) суспензии MnO_2 , а в некоторых случаях также 10, 20 и 40 %. При более высоком содержании MnO_2 суспензии становились пастообразными.

В некоторых случаях на платиновый диск наносился слой компактной MnO_2 по следующей методике. Анодное осаждение MnO_2 осуществлялось пять минут из 0,1 М раствора $MnSO_4$, подкисленного H_2SO_4 до $pH = 2$ при температуре $20^\circ C$. Плотность тока $0,5 \text{ ма/см}^2$. Электрод вращался со скоростью 670 об/мин.

Платинирование платинового электрода производилось следующим образом: платиновый электрод вращался со скоростью 2000 об/мин в растворе хлорплатиновой кислоты; плотность тока 10 ма/см^2 в течение одной минуты при температуре $20^\circ C$. Чтобы освободиться от хлора, адсорбированного на поверхности, производилась поляризация в растворе серной кислоты.

Измерения pH производились pH -метром ЛПМ-60М по стандартной методике. Для визуального наблюдения суспензий использовался металлографический микроскоп.

Суспензии готовились суспендированием частиц MnO_2 в растворах электролитов, приготовленных при использовании бидистиллированной или дистиллированной воды. Основное вещество - MnO_2 имела марку "чда" (ГОСТ 4470-70), для некоторых экспериментов использовалась MnO_2 марки "осч" и полученная в лаборатории MnO_2 .

В основном при исследовании суспензий, использовалась продажная MnO_2 без предварительной гранулометрической обработки (грубодисперсная MnO_2). Для выявления влияния степени дисперсности на электрохимическое поведение суспензий использовалась также продажная MnO_2 , молотая на шаровой мельнице в течение 24 часов (мелкодисперсная MnO_2). Для обоих видов был определен гранулометрический состав при помощи седиграфа фирмы Култроник Франс С.А., модель 5000. В ходе этих измерений частицы MnO_2 были суспендированы в воде. Кривые распределения частиц MnO_2 по размерам показаны на рис. 2.4.

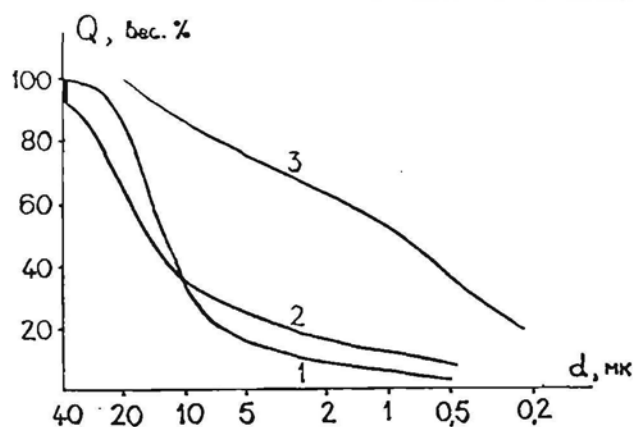


Рис. 2.4. Гранулометрический состав суспензии MnO_2 в воде: 1 — исходная MnO_2 ; 2 — MnO_2 , молотая на шаровой мельнице; 3 — MnO_2 , молотая на шаровой мельнице и обработанная ультразвуком

Из этого рисунка видно, что после размолта весовая доля мелких частиц (с диаметром меньше 7 мкм) увеличивается. В то же время в суспензии после размолта облегчается образование крупных агрегатов (больше 6 % MnO_2 находится в виде агрегатов диаметра больше 40 мкм). Из рисунка ещё следует, что после размолта распределение частиц по фракциям становится более

равномерным. Если основная доля частиц исходной MnO_2 имеет размеры от 10 до 40 мк, то для молотой MnO_2 размеры частиц основной доли имеют величины от 15 до 0,5 мк. Кроме того надо отметить, что почти половина частиц (по весу) после размолва приходится на долю частиц переходной области к коллоидным размерам. Если кривые распределения весовой доли пересчитать на кривые распределения частиц по размерам, то становится ясным, что основным эффектом размолва является увеличение количества частиц малого размера. Большая роль агрегатирования первичных частиц вытекает из кривой 3, которая получена для мелкодисперсной суспензии, дополнительно обработанной ультразвуком.

Растворы электролитов готовились из следующих веществ: КОН - "чда" производства ЧССР "Хемопол"; KCl - "хч" ГОСТ 4234-65; KBr - "ч" ГОСТ 4160-65; KF - "ч" ГОСТ 4522-65; NH_4Cl - "хч" ГОСТ 3773-72 ; $LaCl_3$ - "хч" ГОСТ 3409-67; $BaCl_2$ - "чда" ГОСТ 4108-72; $ZnCl_2$ - "ч" ГОСТ 4529-69; $MnSO_4$ - "чда" ГОСТ 435-41; $MnCl_2$ - "чда" ГОСТ 612-41; CH_3COONa - "чда" ГОСТ 199-52.

2.2. Электрохимические свойства суспензий MnO_2 в щелочных растворах

2.2.1. Влияние степени дисперсности частиц MnO_2 и концентрации суспензии на поляризационные кривые

Для выяснения влияния концентрации MnO_2 в суспензии, снимались поляризационные кривые как для грубодисперсной, так и для мелкодисперсной MnO_2 в 3,4 М растворе КОН. Суспензии, приготовленные из мелкодисперсной MnO_2 были более однородны и се-

димеризация в них проходила значительно медленнее. Суспензии с концентрацией MnO_2 выше 40 % (по весу) становились пастообразными и их исследование по данной методике не было возможным.

На рис. 2.5 показаны поляризационные кривые, полученные для грубодисперсной суспензии MnO_2 различной концентрации при $\omega = 2000$ об/мин и $V = 0,2$ в/мин .

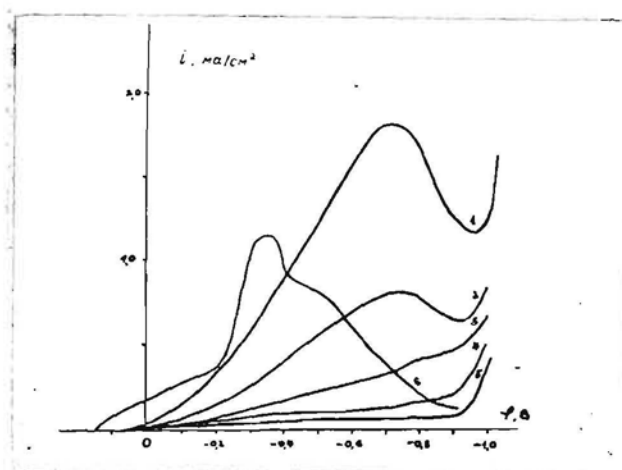


Рис. 2.5. Влияние концентрации суспензии на потенциодинамические кривые для грубодисперсной MnO_2 в 3,4 М КОН:

1 — 40 %; 2 — 30 %; 3 — 20 %; 4 — 10 %;

5 — 0 %; 6 — компактная MnO_2

На рис. 2.6. показаны поляризационные кривые мелкодисперсной MnO_2 при тех же параметрах что и на рис. 2.5.

Если сравнить эти рисунки, видно, что величина тока в случае мелкодисперсной суспензии в 3 — 4 раза больше. На поляризационных кривых с содержанием MnO_2 в суспензии больше 20 — 30 % при потенциале $-0,70 \div -0,75$ в относительно окиснортутного электрода сравнения наблюдается четкий максимум. На рисунках эти кривые сопоставлены с кривой восстановления слоя компактной MnO_2 , предварительно осажденной на платиновом электроде.

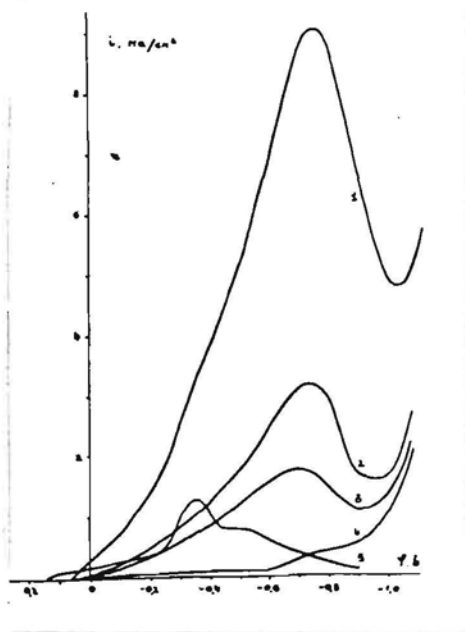


Рис. 2.6. Влияние концентрации суспензии на потенциодинамические кривые для мелкодисперсной MnO_2 в 3,4 М КОН:

1 - 40 %; 2 - 30 %; 3 - 20 %; 4 - 10 %;
5 - компактная MnO_2

Из рисунков 2.5. и 2.6. также видно, что с увеличением концентрации суспензии, ток увеличивается и достигает величину, которая много раз больше величины тока в случае компактного MnO_2 электрода.

На рис. 2.7. представлены кривые ток - концентрация суспензии, полученные используя тот же экспериментальный материал, который отражен на рис. 2.5. и 2.6.

Из рис. 2.7. следует, что значительное увеличение тока восстановления суспензии MnO_2 , по сравнению с током фона, начинается при концентрации суспензии больше 10 % в случае мелкодисперсной MnO_2 и больше 25 % в случае грубодисперсной MnO_2 .

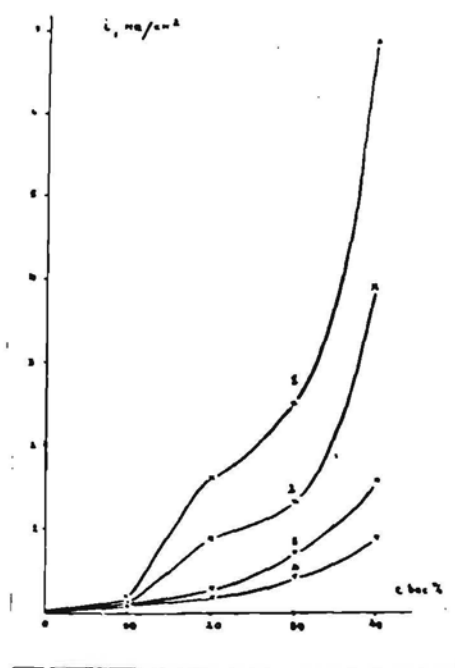


Рис. 2.7. Зависимость поляризационного тока от концентрации MnO_2 в суспензии при потенциалах: 1;3 - $-0,6$ в; 2;4 - $-0,4$ в для мелкодисперсной (1;2) и грубодисперсной (3;4) суспензии MnO_2

2.2.2. Влияние скорости вращения дискового электрода на поляризационные кривые

Для выяснения влияния скорости вращения электрода на величину поляризационного тока снимались поляризационные кривые для 40 и 30 % грубодисперсной и 30 и 20 % мелкодисперсной суспензии в 3,4 М растворе КОН при скорости линейной развертки потенциала 0,2 в/мин. Эти кривые показаны на рис. 2.8. - 2.II.

Из рис. 2.8 - 2.II. видно, что поляризационный ток возрастает по мере увеличения скорости вращения дискового электрода, зависимо от степени дисперсности частиц MnO_2 и концентрации MnO_2 в суспензии.

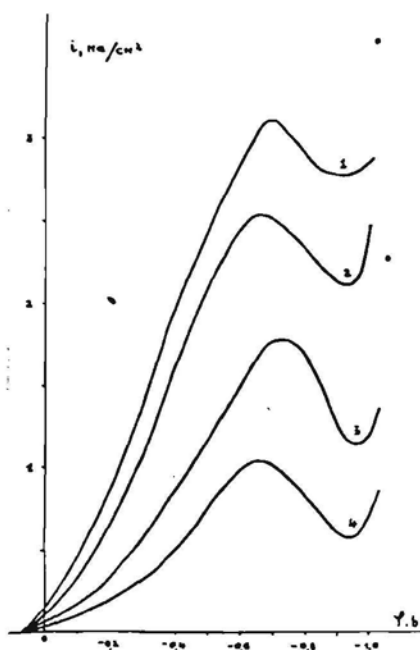


Рис. 2.8. Влияние скорости вращения дискового электрода на поляризационные кривые для 40 % грубодисперсной суспензии MnO_2 :

1 - 4000; 2 - 3000; 3 - 2000; 4 - 1000 (об/мин)

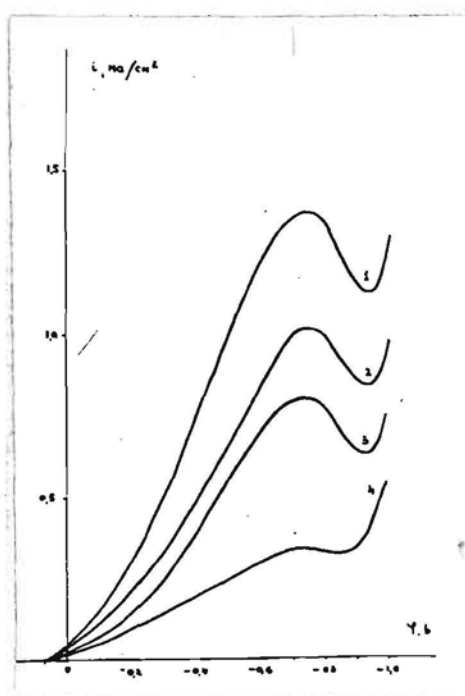


Рис.2.9. Влияние скорости вращения дискового электрода на потенциодинамические кривые для 30 % грубодисперсной суспензии MnO_2 :

1 - 4000; 2 - 3000; 3 - 2000; 4 - 1000 (об/мин)

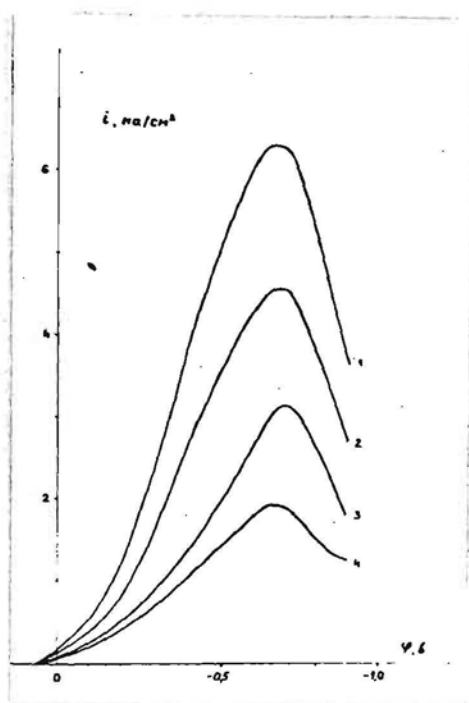


Рис. 2.10. Влияние скорости вращения дискового электрода на потенциодинамические кривые для 30 % мелко-дисперсной суспензии MnO_2 :
 1 - 4000; 2 - 3000; 3 - 2000; 4 - 1000 (об/мин)

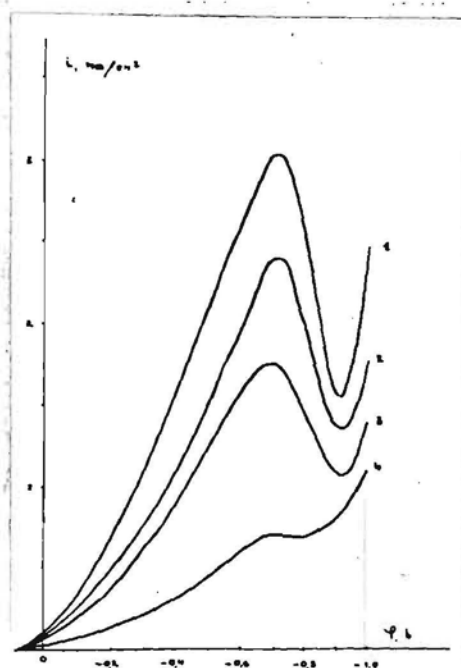


Рис. 2.11. Влияние скорости вращения дискового электрода на потенциодинамические кривые для 20 % мелко-дисперсной суспензии MnO_2 :
 1 - 4000; 2 - 3000; 3 - 2000; 4 - 1000 (об/мин)

На кривых, снятых при скорости вращения 1000 об/мин максимум поляризационного тока выражен слабее (особенно кривые 4 на рис. 2.9. и 2.11.), чем при больших скоростях вращения.

Аналогичные исследования по влиянию скорости вращения на поляризационные кривые описаны в работе / IOI /, где использованы суспензии галогенидов одновалентной ртути. Отличительным является то, что при увеличении скорости вращения в случае суспензии галогенида максимум тока на поляризационной кривой перемещается в сторону более отрицательных потенциалов. Авторы это объясняют возрастанием натиска частиц на поверхность электрода и преодолением частицами расклинивающего действия слоев электролита, что противодействует отлипанию частиц от электрода при более отрицательных потенциалах.

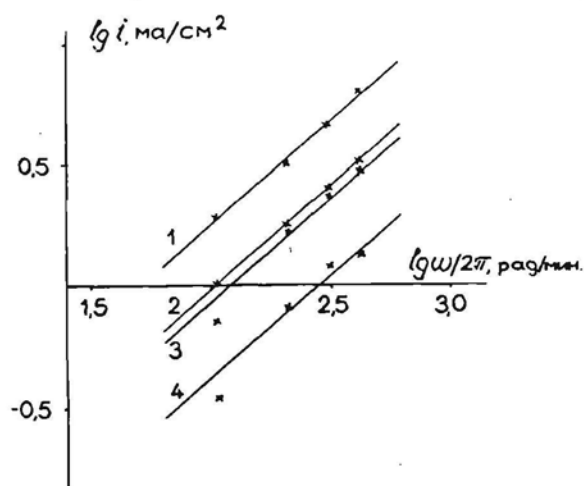


Рис. 2.12. Зависимость $\lg i - \lg \omega$ для различных концентраций суспензии и дисперсности MnO_2 :
 1 - 30 %, мелкодисперсная; 2 - 40 %, грубодисперсная; 3 - 20 %, мелкодисперсная;
 4 - 30 %, грубодисперсная

На рис. 2.12. представлены $\lg i - \lg \omega$ кривые для тока в точке максимума. Из этого рисунка видно, что величина тока пропорциональна $\omega^{0,85}$, то есть, зависит от скорости вращения

электрода сильнее, чем в обычных диффузионных процессах на дисковом электроде, где ток пропорционален $\omega^{0,50}$.

В теоретической работе Письмена / 66 / для суспензий с размерами частиц от 10 до 100 мк дана зависимость, в которой ток пропорционален $\omega^{1,50}$. Такое большое расхождение с нашими экспериментальными данными можно объяснить тем, что в наших экспериментах использовалась полидисперсная суспензия с большой долей мелких частиц.

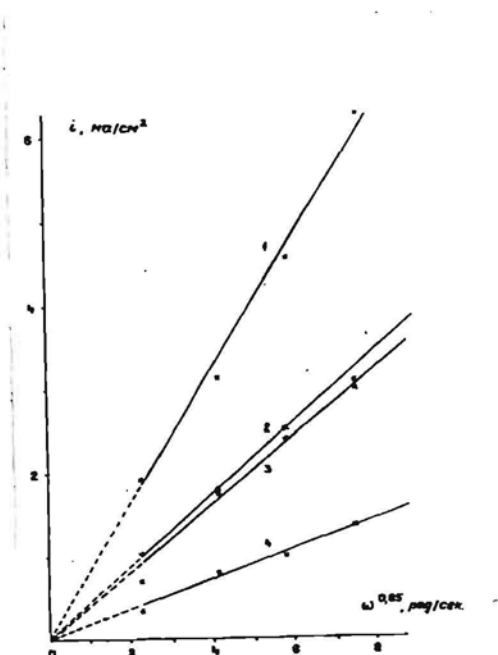


Рис. 2.13. Зависимость $i - \omega^{0,85}$ для различных концентраций суспензии и дисперсности MnO_2 :
 1 - 30 %, мелкодисперсная; 2 - 40 %, грубодисперсная; 3 - 20 %, мелкодисперсная;
 4 - 30 %, грубодисперсная

Из рис. 2.13. видно, что зависимости $i - \omega^{0,85}$ являются прямыми, зависимо от концентрации суспензии и степени дисперсности частиц MnO_2 . Но наклон прямых имеет различное значение. Некоторое сходство имеют прямые, полученные для 40%

грубодисперсной и 20 % мелкодисперсной суспензий. Это также свидетельствует о взаимной связи между степенью дисперсности и концентрацией суспензии.

2.2.3. Зависимость поляризационных кривых суспензионного электрода от концентрации раствора КОН и материала токосборника

Как известно, в случае суспензионного электрода, электролит может оказать ощутимое влияние на электрохимический процесс. Электролит может влиять не только на кинетику собственно электрохимической реакции, но и на скорость переноса заряда при контактировании, зависящей от поверхностного состояния электрода.

Нами были проведены эксперименты для выяснения этого явления. Частицы грубодисперсной MnO_2 суспендировались в растворах КОН различной концентрации. Поляризационные кривые снимались при скорости вращения платинового электрода 2000 об/мин и скорости линейной развертки потенциала 0,2 в/мин.

Приведенные на рис. 2.14. кривые построены относительно окиснортутного электрода сравнения в растворах КОН соответствующей концентрации.

В случае 1,0 ; 3,4 и 10 М растворов КОН стационарные потенциалы 40 % суспензии MnO_2 мало отличаются, а в случае 0,1 М раствора КОН стационарный потенциал сильно сдвинут в положительную сторону. Для объяснения этого факта мы измеряли рН чистых растворов КОН и 40 % суспензий MnO_2 . Данные приведены в табл. 2.1.

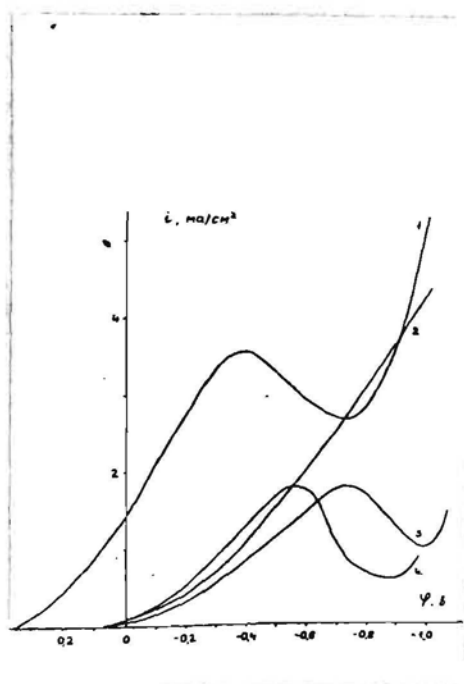


Рис. 2.14. Влияние концентрации раствора КОН на потенциодинамические кривые 40 % суспензии MnO_2 :
 1 - 0,1 М; 2 - 1,0 М; 3 - 3,4 М; 4 - 1,0 М

Таблица 2.1.

Зависимость pH суспензии от концентрации раствора КОН

Концентрация КОН, М	pH 40 % суспензии
0,1	8,62
1,0	12,96
3,4	13,57

Из таблицы видно, что pH значительно уменьшается в случае 0,1 М раствора КОН. Это можно объяснить тем, что буферная емкость 0,1 М раствора КОН недостаточна, а продажная MnO_2 подкисляет раствор. Используемая нами MnO_2 производится из карбонатных марганцевых руд обработкой концентриро-

ванной азотной кислотой при повышенной температуре. Возможно, что недостаточная промывка продукта приводит к повышенной кислотности.

В случае суспензии в 1,0 и 3,4 М растворах КОН рН относительно мало меняется по сравнению с чистым раствором КОН. Таким образом можно предположить, что сдвиг потенциала суспензии в 0,1 М растворе КОН обязан значительному изменению рН среды.

Самые большие токи по сравнению с другими концентрациями обнаруживаются в 0,1 М КОН. В области потенциалов положительнее $-0,4$ в величина тока с увеличением концентрации КОН от 0,1 до 3,4 М уменьшается, а при дальнейшем увеличении концентрации опять возрастает. При более отрицательных потенциалах ток увеличивается при увеличении концентрации КОН, начиная с 1,0 М раствора КОН. Характерным является то обстоятельство, что в 0,1 ; 1,0 и 3,4 М растворах КОН поляризационные кривые имеют одинаковую форму с максимумом, в то время, как в 10 М растворе КОН максимум и последующий минимум отсутствуют в исследованной нами области потенциалов. С разбавлением раствора, одновременно с ростом тока, потенциал максимума сдвигается в положительную сторону, вследствие чего кривые для 1,0 и 3,4 М растворов КОН пересекаются.

На рис. 2.15. показаны поляризационные кривые для 40 % суспензии MnO_2 в растворах различной концентрации на пирографитовом электроде. Из сравнения рис. 2.14. и 2.15. вытекает, что в случае пирографитового электрода величина поляризационного тока во всем исследованном интервале потенциалов при одинаковых концентрациях КОН больше, чем в случае платинового электрода. Это свидетельствует о том, что на процесс восста-

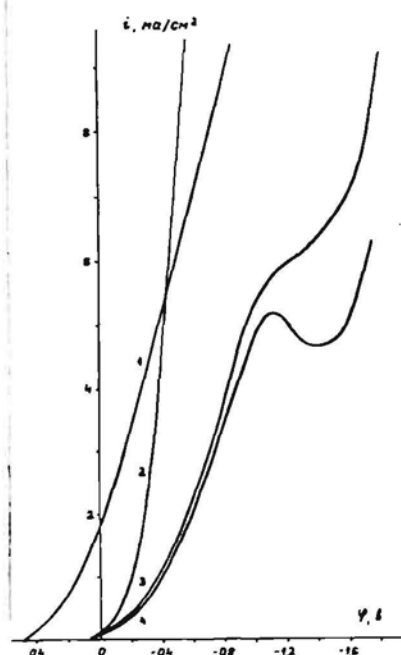


Рис. 2.15. Влияние концентрации раствора КОН на
потенциодинамические кривые суспензии MnO_2
при использовании пирографитового электрода :
1 - 0,1 М; 2 - 1,0 М; 3 - 3,4 М; 4 - 1,0 М

новления MnO_2 в растворах КОН существенно влияет материал электрода-токосборника. В 0,1 М растворе КОН наблюдается максимум как на платиновом, так и на пирографитовом электродах, соответственно при потенциалах -0,55 и -1,10 в. В случае 3,4 М раствора КОН на платиновом электроде форма поляризационной кривой сохраняется, а на пирографитовом электроде в этом случае не наблюдается максимума. В случае 1,0 М раствора КОН, как при использовании платинового, так и пирографитового электрода, в исследованной нами области потенциалов не наблюдается максимума, но токи на пирографитовом электроде во много раз больше, чем на платиновом электроде.

2.2.4. Восстановление суспензии из двуокиси марганца при различных скоростях линейной развертки

На рис. 2.16. и 2.17. показаны потенциодинамические кривые для 40 % суспензий в растворах 1,0 и 3,4 М КОН в зависимости от скорости линейной развертки потенциала. Аналогичные кривые получены для 0,1 М (см. рис. 2.18) и 10 М растворов КОН, а также для всех названных концентраций КОН, но при использовании пирографитового электрода. В 10 М растворе КОН потенциодинамические кривые практически совпадают, независимо от скорости линейной развертки потенциала.

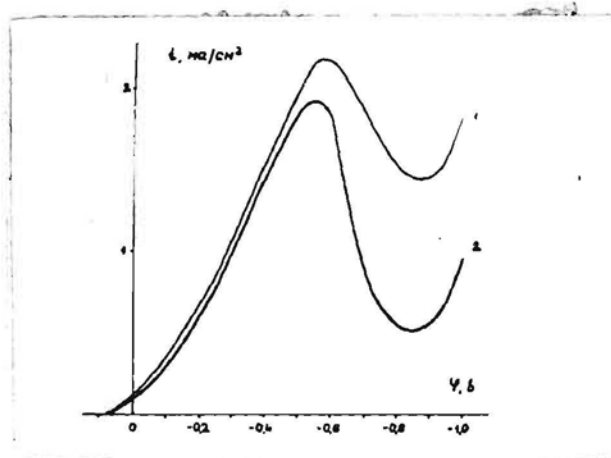


Рис. 2.16. Потенциодинамические кривые 40 % суспензии MnO_2 в 1,0 М КОН на платиновом электроде при различных скоростях линейной развертки потенциала (в/мин):

1 - 2,0 ; 2 - 0,02

Из рис. 2.16. и 2.17. видно, что с увеличением скорости линейной развертки потенциала поляризационный ток несколько возрастает. Особенно обращает на себя внимание стремление к исчезновению максимума при большой скорости развертки потенциала (2,0 в/мин).

Как было сказано в предыдущем параграфе, величины токов в

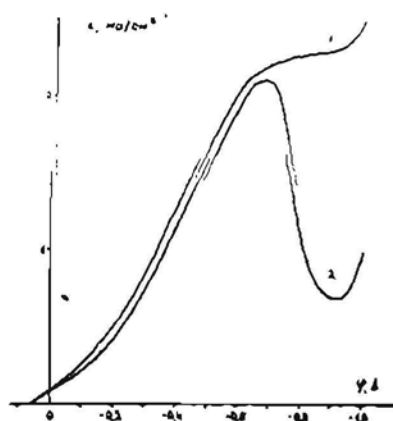


Рис. 2.17. Потенциодинамические кривые 40 % суспензии MnO_2 в 3,4 М КОН на платиновом электроде при различных скоростях линейной развертки потенциала (в/мин):
1 - 2,0 ; 2 - 0,02

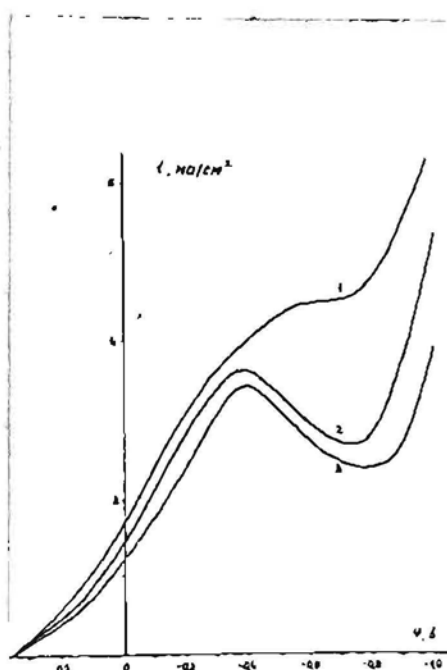


Рис. 2.18. Потенциодинамические кривые 40 % суспензии MnO_2 в 0,1 М растворе КОН на платиновом электроде при различных скоростях линейной развертки потенциала (в/мин):
1 - 2,0 ; 2 - 0,2 ; 3 - 0,02

случае пирографитового электрода значительно больше, чем в случае платинового электрода. Связывая эти факты, можно сказать, что природа токосборника в значительной степени влияет на лимитирующую стадию процесса. Поскольку собственно электрохимическая реакция протекает на границе раздела с раствором электролита, затруднительной может оказаться стадия электронного перехода между токосборником и частицей MnO_2 , зависящая от характера контакта во время соударения. Поляризационные кривые, показанные на рис. 2.16. и 2.17. до потенциала $-0,6$ в имеют монотонный характер, что указывает на "квазиомический" характер поляризации, обусловленный упомянутым контактным сопротивлением. Аналогичная картина наблюдается у суспензионных электродов из сажи в атмосфере кислорода, у которых в значительно более широкой области потенциалов ток также монотонно меняется с потенциалом / 10^6 ; 10^7 /.

На эту простейшую картину, справедливую для области начальных потенциалов, накладываются другие, более сложные явления, зависящие от потенциала и от времени. Как видно из рисунков, спад тока после максимума увеличивается во времени, то есть, обусловлен процессами, развивающимися на поверхности частиц или поверхности токосборника во времени.

Также наблюдается некоторое смещение максимума в сторону более отрицательных потенциалов при увеличении скорости развертки потенциала. Это можно рассмотреть с точки зрения концентрационных изменений и состояния поверхности катода - состояние систем как бы задерживается при некотором потенциале во времени, хотя потенциал фактически в то же время значительно меняется. Вместо хорошо выраженного максимума ветвь поляризационной кривой просто удлиняется, что одновременно приводит

и к смещению потенциала максимума в более отрицательную сторону.

2.2.5. Влияние факторов времени и потенциала на поляризационные кривые суспензии MnO_2 в 0,1 М растворе КОН

Для выявления влияния времени и потенциала на процесс восстановления MnO_2 в суспензии снимались потенциостатические кривые.

После установления стационарного потенциала в системе суспензионного электрода задавался определенный потенциал и снимались потенциостатические кривые $J - \tau$ в течение 5 - 10 минут. Таким образом были получены кривые для значений потенциалов от +0,3 до -1,0 в через каждые 0,1 в (рис. 2.19.).

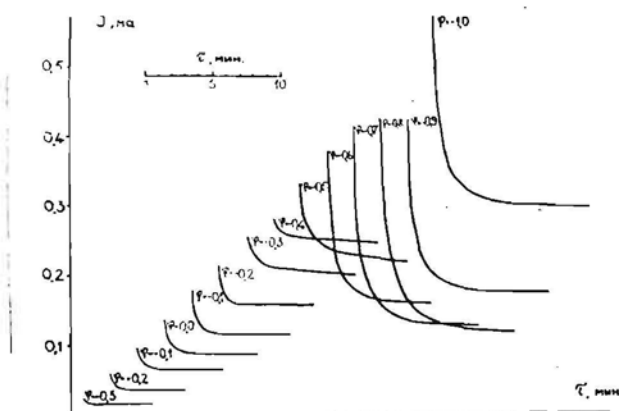


Рис. 2.19. Потенциостатические кривые восстановления 40 % суспензии MnO_2 в 0,1 М растворе КОН при скорости вращения платинового электрода 2000 об/мин

На табл. 2.2. показано время достижения постоянного значения тока при различных потенциалах. Как видно из таблицы, постоянное значение тока устанавливается более медленно в

области потенциалов от $-0,2$ до $-0,6$ в, что свидетельствует о некоторых более сложных явлениях в общем процессе восстановления в интервале потенциалов максимума.

Таблица 2.2.

Время установления постоянного значения тока при различных потенциалах

φ , в	+0,3	+0,2	+0,1	0,0	-0,1	-0,2	-0,3	-0,4
τ , мин	2	2	2	3	4	11	15	16

φ , в	-0,5	-0,6	-0,7	-0,8	-0,9	-1,0
τ , мин	13	11	8	7	5	3

Из экспериментальных кривых, показанных на рис. 2.19. были построены $\tau - \varphi$ кривые (см. рис. 2.20.), используя максимальные и минимальные величины тока отдельных потенциостатических кривых, полученных при различных потенциалах.

Из рис. 2.20. видно, что кривая максимальных величин тока линейно возрастает с потенциалом до $-0,7$ в, затем имеет место участок постоянного тока от $-0,7$ до $-0,9$ в, после чего ток опять стремительно возрастает. Кривая же минимального тока имеет четко выраженный максимум при потенциале $-0,4$ в и глубокий минимум при $-0,8$ в, после которого ток опять возрастает. Интересно отметить, что форма обеих кривых отличается, но имеется некоторое сходство с кривыми 1 и 3 на рис. 2.18., соответствующими быстрой и медленной линейной развертке потенциала.

Были проведены ещё эксперименты для получения потенциостатических значений максимальных и минимальных токов, но с той разницей, что переход к следующему значению потенциала

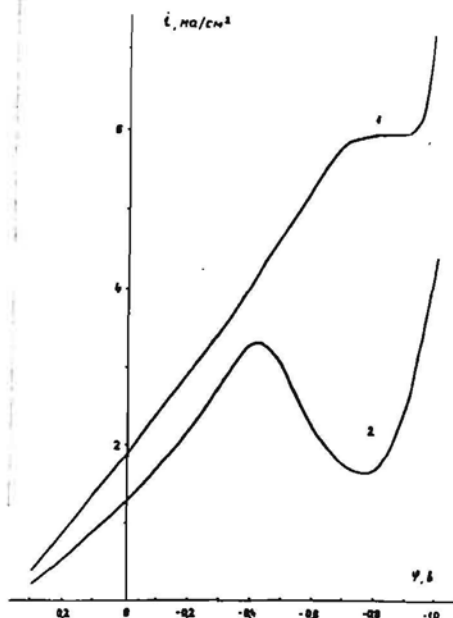


Рис. 2.20. Поляризационные кривые максимального (1) и минимального (2) токов

осуществляется без выжидания установления стационарного потенциала в системе. В этом случае графическое изображение максимального и минимального токов не имело таких больших различий, как на рис. 2.20. На кривой максимальных величин тока обнаруживался максимум при потенциале $-0,5$ в, а кривая минимальных величин тока мало отличалась от кривой 2 на рис. 2.20.

Сопоставляя рис. 2.18. и 2.20. можно выявить некоторые закономерности. Во-первых, наблюдается влияние времени, в течение которого система находится при определенном потенциале. Чем больше это время, тем меньше величина тока. Во-вторых, временной эффект существенно меняет положение максимума на кривой величин тока. При увеличении времени максимум сдвигается в сторону более положительных потенциалов. В-третьих, для каждого потенциала характерно определенное время, необходимое для достижения постоянного значения тока в потенциостатическом режиме. Как видно из табл. 2.2., максимальное время необходимо

при потенциале $-0,4$ в, что соответствует максимуму тока на кривой 2 рис. 2.20., а в отрицательную и положительную сторону потенциалов от $-0,4$ в время снижается, причём более стремительно в сторону положительных потенциалов.

На рис. 2.21. показана поляризационная кривая, полученная при комбинированном использовании потенциодинамического и потенциостатического методов.

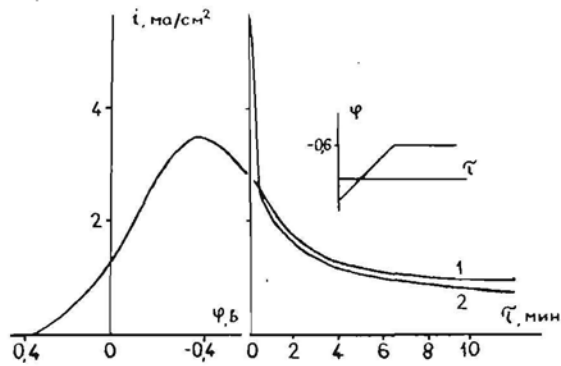


Рис. 2.21. Зависимость поляризационного тока от режима наложения потенциала :

1 – потенциодинамический–потенциостатический режим ; 2 – потенциостатический режим

Из этого рисунка видно, что до потенциала $-0,6$ в налагался потенциал при скорости линейной развертки $0,2$ в/мин, а с $-0,6$ в начинался потенциостатический режим и снималась кривая ток – время (кривая 1). Для сравнения показана потенциостатическая кривая ток – время (кривая 2), полученная при потенциале $-0,6$ в. Из рис. 2.21. видно, что величины тока обеих кривых при потенциале $-0,6$ в значительно отличаются.

На рис. 2.22. сопоставлены потенциодинамическая кривая, полученная при скорости линейной развертки $0,2$ в/мин (кривая 1) и потенциодинамическая кривая с потенциостатическим

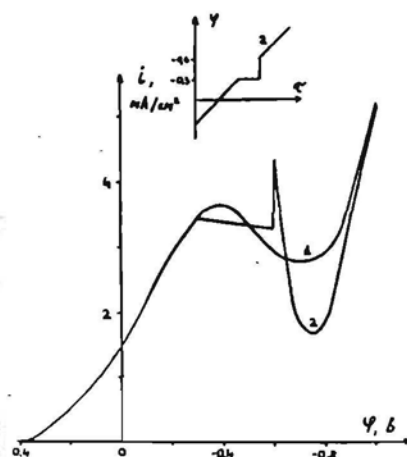


Рис. 2.22. Зависимость поляризационного тока от режима наложения потенциала:
 1 - потенциодинамический режим;
 2 - потенциодинамический режим с потенциостатическим участком участком (кривая 2).

Время потенциостатической поляризации равно времени потенциодинамического перехода от $-0,3$ до $-0,6$ в. Из этого рисунка видно, что в случае кривой 2 увеличивается глубина минимума, а форма кривой с максимумом сохраняется в обоих случаях.

Следующий эксперимент был проведен при более плавном переходе потенциала в потенциостатическом режиме. Это показано на рис. 2.23., из которого видно, что кривые становятся подобными за исключением появления глубокого минимума на кривой 2.

Кривые последних трёх рисунков можно в некоторой степени сопоставить с рис. 2.18. и 2.20. и сделать аналогичные

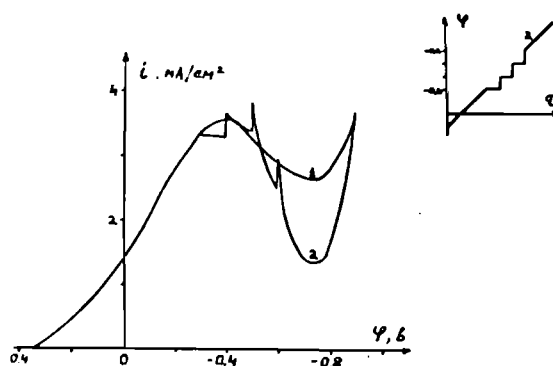


Рис. 2.23. Зависимость поляризационного тока от режима наложения потенциала:

1 – потенциодинамический режим;

2 – потенциодинамический режим с потенциостатическими скачками потенциала в интервале от $-0,3$ до $-0,6$ в через каждые $0,1$ в

заклЮчения. Иными словами, если при потенциостатическом режиме снимать кривую с тем, чтобы общее время было одинаково с временем снятия потенциодинамической кривой и скачки потенциала были бы очень незначительными и частыми, то получились бы одинаковые кривые.

Были сняты потенциостатические кривые при потенциалах $-0,60$ и $-0,85$ в также для $1,0$ и 10 М растворов КОН при тех же параметрах, что и для $0,1$ М раствора КОН. Из этих кривых определены максимальные и минимальные значения тока при упомянутых потенциалах и эти данные сопоставлены с соответствующими значениями тока, полученными из потенциодинамических кривых при скорости линейной развертки потенциала $0,2$ в/мин при потенциалах $-0,60$ и $-0,85$ в. Эти результаты представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3.

Зависимость поляризационного тока от концентрации раствора КОН и режима наложения потенциала

φ , в	концентрация КОН	0,1 М	1,0 М	10 М
	i , ма/см ²			
-0,60	потенциостатический; максимальный ток	5,40	2,30	2,60
	потенциодинамический	2,90	1,80	2,10
	потенциостатический; минимальный ток	0,20	0,80	2,00
-0,85	потенциостатический; максимальный ток	6,00	3,10	4,00
	потенциодинамический	2,80	0,70	3,30
	потенциостатический; минимальный ток	0,70	0,50	3,00

Можно сказать, что и в этих опытах величина тока, полученная из потенциодинамической кривой при определенном потенциале лишь отражает некоторое промежуточное состояние между максимальными и минимальными токами, полученными в потенциостатическом режиме при тех же потенциалах. Эти максимальные и минимальные токи в свою очередь связаны с временным эффектом.

При наложении треугольного импульса напряжения, при изучении суспензии MnO_2 в различных электролитах, в большинстве случаев наблюдаются петли гистерезиса. В зависимости от состава электролита, материала токоотвода и потенциала при котором меняется поляризация в обратную сторону, получают более или менее сложные гистерезисные петли. На рис. 2.24. и

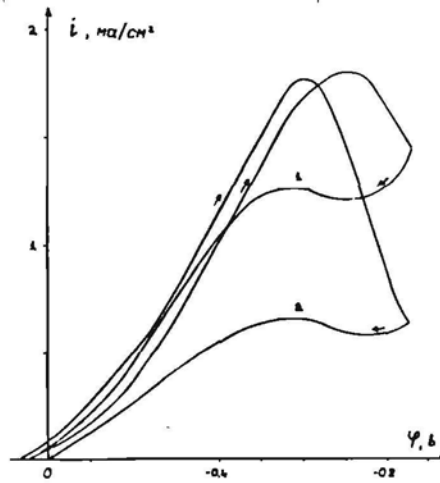


Рис. 2.24. Потенциодинамические петли гистерезиса 40 % суспензии MnO_2 с использованием платинового электрода при $\omega = 2000$ об/мин, $V = 0,2$ в/мин в зависимости от концентрации раствора KOH: 1 - 3,4 М; 2 - 1,0 М

2.25. показаны гистерезисные петли, полученные при использовании платинового и пирографитового электродов.

Подобные петли гистерезиса наблюдаются для суспензии из MnO_2 , приготовленной в растворе 0,1 М KOH.

На платиновом электроде в атмосфере аргона и при равных параметрах работы потенциостата, при потенциале $-0,3$ в в прямом и обратном ходе потенциодинамической кривой (изменение поляризации потенциала при $-0,7$ в) величины тока соответственно имеют значения 3,35 и 0,85 ma/cm^2 . Интерес представляет экспериментальная проверка возможности на обратном ходе кривой достигнуть величину тока, равную величине тока при прямой развертке. Для этого мы выбрали следующую методику.

Производилась выдержка системы суспензионного электрода

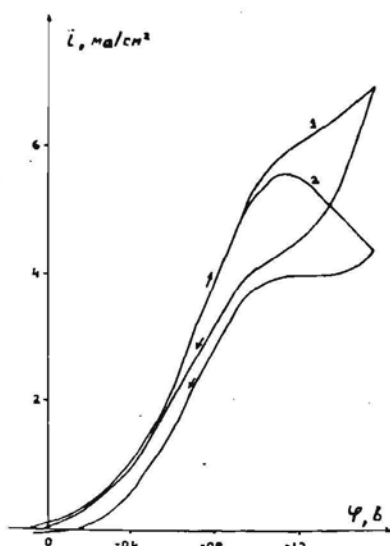


Рис. 2.25. Потенциодинамические петли гистерезиса для 40 % суспензии MnO_2 на пирографитовом электроде при $\omega = 2000$ об/мин, $V = 0,2$ в/мин в зависимости от концентрации раствора КОН:

1 - 3,4 М; 2 - 1,0 М

при потенциале 0,0 в. Выдержка при этом потенциале продолжалась 1; 3; 5; 10 и 15 минут, после чего был включен потенциал -0,3 в. и снималась кривая ток-время (ход изменения потенциала показан на рис. 2.26.).

На рис. 2.26. показаны потенциостатические кривые, полученные в этом эксперименте. Из рисунка видно, что величина тока уменьшается после длительной выдержки при потенциале 0,0 в (кривые 1; 2), но увеличивается после короткой выдержки (кривые 4; 5) при том же потенциале.

При выдержке 5 минут кривая мало меняется. Кроме того, надо отметить, что все кривые, независимо от времени выдержки при потенциале 0,0 в стремятся к некоторому среднему значению

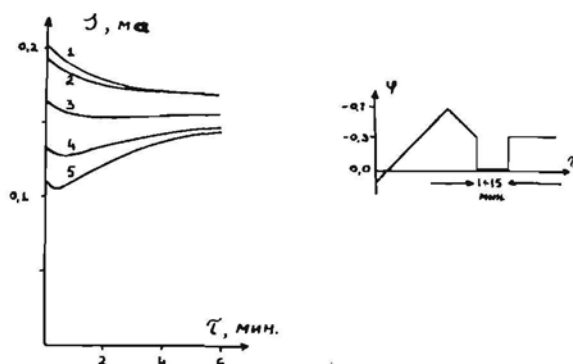


Рис. 2.26. Зависимость потенциостатических кривых от времени выдержки при потенциале 0,0 в: 1 - 15; 2 - 10; 3 - 5; 4 - 3; 5 - 1 (мин) тока, равному примерно 0,15 ма.

Чтобы определить поведение системы суспензионного электрода в области потенциалов за максимумом также проводилась потенциостатическая выдержка её при различных потенциалах после достижения потенциала $-0,3$ в на обратном ходе линейной развертки. Время выдержки при каждом потенциале было 5 минут. Совокупность кривых, полученных при различных потенциалах и последующего скачка потенциала к $-0,3$ в дана на рис. 2.27. На этом рисунке также показаны величины тока (при $-0,3$ в) потенциодинамической кривой при прямой и обратной развертке. Потенциостатические кривые снимались примерно две минуты и это уже давало представление об их характере. Видно, что амплитуда максимальных и минимальных величин тока имеет наибольшее значение в отдельных областях потенциалов. В районе потенциалов от $+0,1$ до $-0,2$ в эти амплитуды незначительны.

Максимальные значения тока вплотную подходят к значению потенциодинамической величины тока при $-0,3$ в прямой поля-

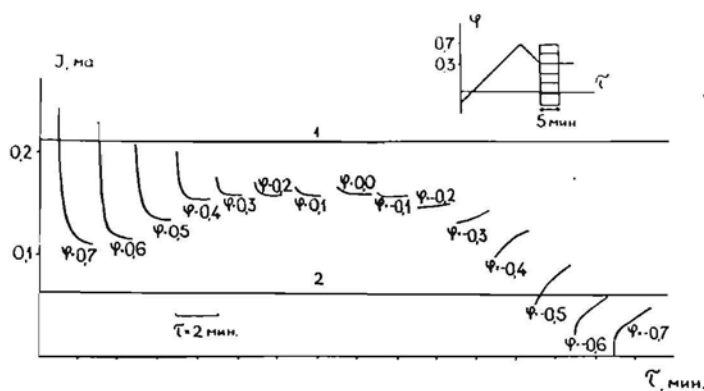


Рис. 2.27. Зависимость потенциостатических кривых от величины приложенного потенциала:

1 — величина тока при потенциале $-0,3$ в прямой поляризации; 2 — то же при обратной поляризации

ризации, а минимальные значения всё же остаются значительно меньше в анодной области потенциалов. В катодной области потенциалов максимальные значения образуются лишь со временем (величина тока меняется с меньшей на большую) и эти значения по величине более сходны с величиной тока при потенциале $-0,3$ в потенциодинамической обратной поляризации. Величины тока после выдержек при средних потенциалах являются наиболее близкими к значению тока потенциодинамической кривой при $-0,3$ в.

Чтобы исключить резкие скачки потенциала перед переходом к потенциалу $-0,3$ в, был проведен ряд экспериментов с более плавными скачками потенциала. Ход изменения потенциала этих экспериментов показан на рис. 2.28., а результаты этих экспериментов показаны на рис. 2.29. в виде потенциостатических кривых, снятых после различного изменения потенциалов и последующего переключения на потенциал $-0,3$ в.

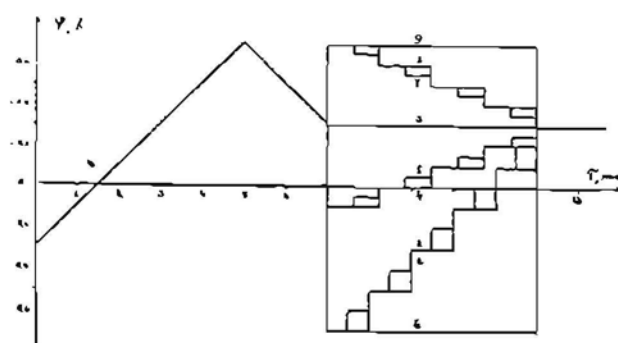


Рис. 2.28. Ход изменения потенциала при исследовании влияния скачков потенциала

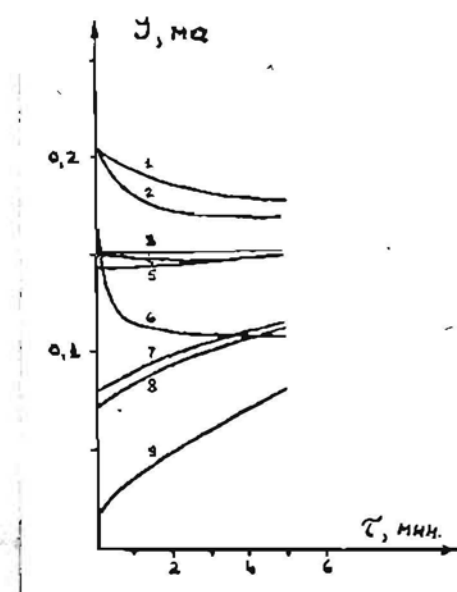


Рис. 2.29. Зависимость потенциостатических кривых от характера предыдущих скачков потенциала (цифры соответствуют ходу изменения потенциала, показанного на рис. 2.28.)

Во всех экспериментах время общих выдержек при ступенчатом изменении потенциала является постоянным, равным 5 мин.

Полученные кривые можно разделить на три группы. В первой группе объединяются кривые 1; 2; 6, во второй - 3; 4; 5 и в третьей - 7; 8; 9.

К кривым первой группы относятся полученные после выдержки в анодной области потенциалов и они характеризуются значительной амплитудой между максимальным и минимальным токами, а ток имеет стремление снизить свое значение во времени. Вторая группа - кривые, полученные после выдержки при средних потенциалах. У этих кривых величина тока во времени мало меняется и имеет некоторое стремление повысить свою величину. В третьей группе - кривые, полученные после выдержки в катодной области потенциалов. Эти кривые имеют значительную амплитуду величин тока во времени.

Для первой и второй группы наблюдается закономерность иметь большие значения тока при больших скачках потенциала (кривые 1; 2; 4; 5), а для третьей группы (кривые 7; 8) большее значение тока имеется в случае более плавного изменения потенциала в той же области потенциалов. Все кривые имеют стремление достичь некоторого среднего значения, которое всё-таки будет значительно меньше потенциодинамического значения тока при $-0,3$ в при прямой поляризации.

Обобщая выше сказанное можно сделать вывод, что не имеется возможности совместить значения тока на потенциодинамической кривой при потенциале $-0,3$ в при прямой и обратной поляризации при использованной нами методике работы.

2.2.6. Причины образования максимума на поляризационных кривых

Потенциодинамические кривые восстановления суспензии MnO_2 для большинства проведенных опытов характеризуются более или менее четко выраженным максимумом.

Условно потенциодинамическую кривую можно разделить на три участка – от стационарного потенциала до потенциала максимума, от максимума до минимума и участок следующий за минимумом. На первом участке увеличение тока с ростом потенциала имеет более или менее выраженный монотонный характер. Система суспензионного электрода в щелочном электролите до включения линейной развертки потенциала находится в состоянии динамического равновесия и имеет некоторый стационарный потенциал. При линейной развертке потенциала происходит электрохимическая реакция и основная доля тока приходится на процесс электрохимического восстановления частиц MnO_2 при контактировании с электродом. Хотя во время опытов через суспензию продувался аргон для удаления кислорода, некоторая доля тока, строго говоря, может возникать в результате ионизации кислорода, поскольку продуванием не удаляются молекулы кислорода, адсорбированные в порах и микротрещинах частицы MnO_2 . Частицы MnO_2 , в основном под влиянием вращения дискового электрода устремляются к поверхности электрода, где происходит процесс восстановления. Величину тока на этом участке ограничивает площадь вращающегося диска, скорость потока частиц и некоторые другие параметры.

В начале второго участка скорость реакции уже не увеличивается монотонно с ростом потенциала и через некоторый промежуток времени начинает уменьшаться и опять приобретает мо-

нотонный характер.

В начале третьего участка начинает выделяться водород.

По данным Даушевой и Сонгиной / 105 / к поверхности твердого электрода частицы суспензии не прилипают и вместе с тем отсутствуют токи восстановления. Нами также не обнаружено прилипание частиц к электроду. С целью полного выяснения, имеет ли место прилипание, был проведен следующий опыт. Снимались потенциостатические кривые ток-время при определенных потенциалах (-0,4 и -0,8 в), то есть, при потенциалах перед и за максимумом. Использовался гладкий платиновый электрод и слабо платинированный платиновый электрод. Их геометрическая площадь имела равную величину. Если частицы MnO_2 способны прилипнуть к поверхности электрода, то их количество должно быть значительно большим в случае электрода из платинированной платины, фактическая поверхность которого во много раз превышает площадь гладкого платинового электрода. Если так, то спад тока для электрода из платинированной платины будет значительно медленней из-за большего количества частиц MnO_2 , прилипших к поверхности, которые, восстанавливаясь сохраняют дольше некоторое значение тока. Такие экспериментальные кривые показаны на рис. 2.30.

Из этого рисунка видно, что различия в величинах тока не велики, а спад тока для обоих электродов до постоянного значения реализуется в примерно одинаковое время - в течение 5 секунд.

Интерес представляет выяснить ход потенциодинамических кривых в случае гладкого и платинированного платинового электродов. Такие кривые показаны на рис. 2.31. Из этого рисунка видно, что величина поляризационного тока в случае пла-

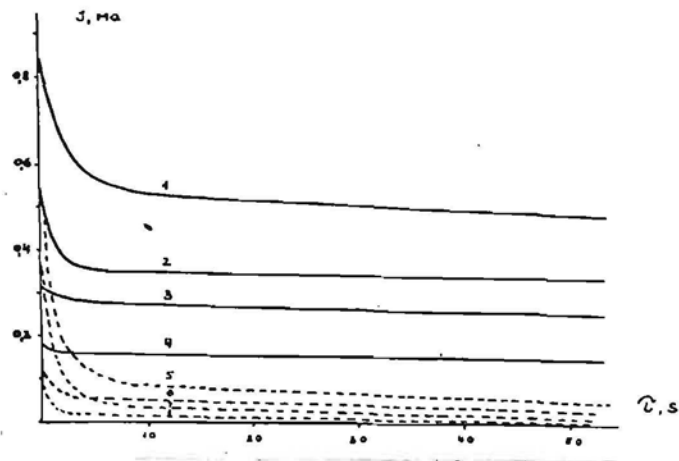


Рис. 2.30. Потенциостатические кривые для 30 % суспензии MnO_2 в 0,1 М КОН при $\omega = 2000$ об/мин (1-4) и без вращения (5-8) на платиновом (3; 4; 6; 8) и платинированном платиновом (1; 2; 5; 7) электродах при потенциалах -0,4 в (2; 4; 7; 8) и -0,8 в (1; 3; 5; 6)

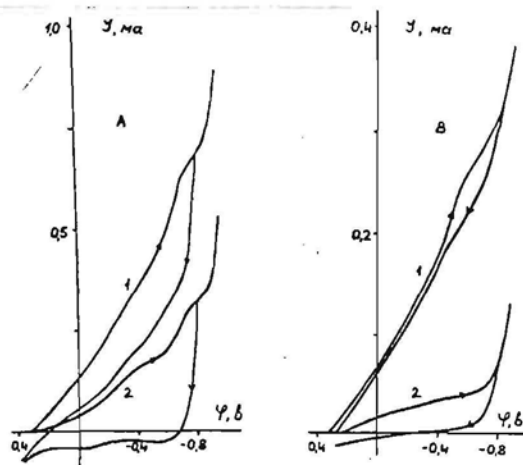


Рис. 2.31. Потенциодинамические кривые 30 % суспензии MnO_2 в 0,1 М КОН при $V = 4$ в/мин, $\omega = 2000$ об/мин (1) и без вращения (2) на платинированном (А) и гладком (В) платиновых электродах в атмосфере аргона

тинированного платинового электрода значительно больше, чем в случае электрода из гладкой платины в связи с большей рабочей поверхностью платинированного платинового электрода. Проведение опыта без вращения дискового электрода приводит к уменьшению поляризационного тока. На электроде из платинированной платины гистерезисные явления выражены более четко.

Для предотвращения влияния "предистории" электрода перед снятием потенциодинамической кривой на электроды были наложены прямоугольные импульсы ($-0,8$ и $+0,4$ в) в течение 30 секунд при каждом потенциале (схема импульса потенциала показана в верхней части рис. 2.32.).

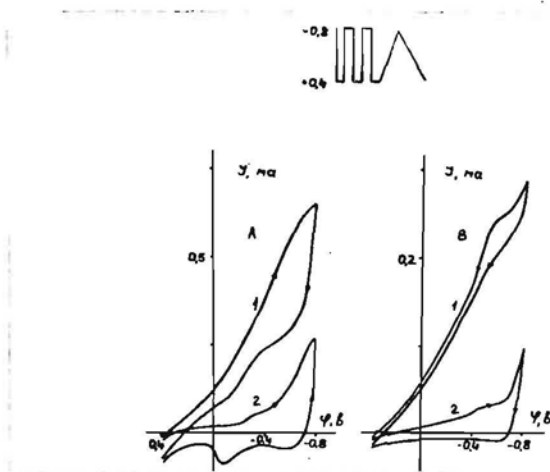


Рис. 2.32. Потенциодинамические кривые 30 % суспензии MnO_2 в 0,1 М КОН при $V = 4$ в/мин, $\omega = 2000$ об/мин (1) и без вращения (2) на платинированном (А) и гладком (В) платиновом электродах в атмосфере аргона с предварительной поляризацией электрода

Только после этого был наложен треугольный импульс и получена потенциодинамическая кривая.

Если сравнивать рис. 2.31. и рис. 2.32. то видно, что в случае гладкой платины (В) практически нет отличий. Для элект-

рода из платинированной платины (А) несколько отличается обратный ход поляризационной кривой.

Так как не исключена возможность образования продуктов восстановления суспензии на поверхности электрода, были проведены эксперименты для исследования электрода после выдержки при определенном потенциале в суспензии. Платиновый и пиррографитовый электроды выдерживались в суспензии в течение 0,5 часа при потенциалах до и после максимума (платина при $-0,4$ и $-0,8$ в, а пиррографит при $-0,8$ и $-1,2$ в). После этого электроды вынимались из суспензии, промывались в дистиллированной воде, вновь были помещены в электрохимическую ячейку с $1,0$ М раствором КОН и снимались потенциодинамические кривые при наложении треугольных импульсов напряжения (см. рис. 2.33.).

На рис. 2.33. обращает на себя внимание появление максимума при обратном ходе поляризационной кривой при потенциале $-0,35$ в. Величина этого максимума уменьшается с каждым циклом, что может быть связано с переходом продуктов с поверхности электрода в объём раствора КОН. Такого рода максимум не появляется, если выдержку электрода проводить при потенциале $-0,4$ в, то есть, в участке потенциодинамической кривой восстановления 30 % суспензии перед максимумом.

Из рис. 2.34. видно, что кривые мало отличаются между собой. Лишь на первом цикле величина тока имеет несколько отличающееся значение в анодной области потенциалов. Потенциодинамические кривые последующих циклов сравнимы с кривой, полученной для электрода не выдержанного в суспензии.

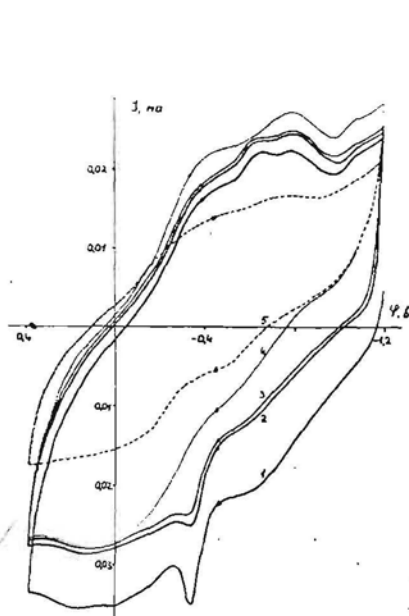


Рис. 2.33. Влияние состояния платинового электрода на циклические потенциодинамические кривые в 1,0 М КОН при $V = 0,2$ в/мин в атмосфере аргона после 0,5 часовой выдержки в суспензии MnO_2 при потенциалах: 1; 2; 3 - -0,8 в (цифры обозначают также порядковый номер цикла); 4 - -0,4 в; 5 - -0,8 в (электрод выдержан в 1,0 М КОН)

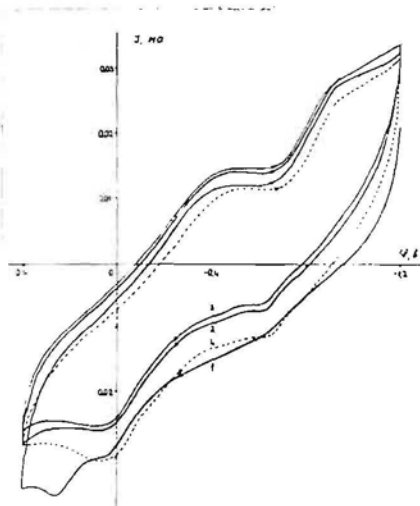


Рис. 2.34. Влияние состояния пирографитового электрода на циклические потенциодинамические кривые в 1,0 М КОН при $V = 0,2$ в/мин в атмосфере аргона после 0,5 часовой выдержки в суспензии MnO_2 при потенциале -1,2 в (1; 2; 3) и выдержки в 1,0 М КОН (4) при -1,2 в

2.3. Исследование суспензий MnO_2 в атмосфере кислорода

Часть нашей экспериментальной работы была посвящена изучению электрохимического поведения суспензий MnO_2 в атмосфере кислорода. В этом случае поляризационный ток, возникающий во время снятия потенциодинамической кривой состоит из двух компонентов - тока восстановления MnO_2 и тока восстановления кислорода, растворенного в объеме электролита. Опыты проводились с грубодисперсной MnO_2 в 3,4 М растворе КОН при скорости линейной развертки потенциала 0,2 в/мин. Для выяснения влияния концентрации MnO_2 в суспензии на поляризационные кривые, опыты проводились при скорости вращения дискового электрода 2000 об/мин.

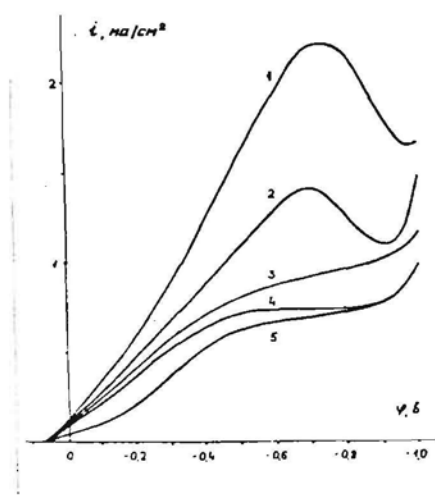


Рис. 2.35. Зависимость поляризационного тока от концентрации MnO_2 в суспензии:

1 - 40 %; 2 - 30 %; 3 - 20% ; 4 - 10 %;
5 - 0 %

По сравнению с аналогичными кривыми, но в атмосфере аргона (см. рис. 2.5.) величины поляризационного тока имеют несколько большие значения, то есть, ощущается доля тока восстановления кислорода. Форма кривых сохраняется в обоих слу-

чаях, а наличие максимума обнаруживается лишь при концентрациях MnO_2 в суспензии около 30 %.

Фоновая кривая в атмосфере кислорода значительно превышает фоновую кривую в атмосфере аргона. Примечателен факт, что кривая 10 % суспензии сливается с фоновой кривой в области потенциалов выделения водорода. Подобная картина получена в работе Флейшмана и сотр. / 67 /, при использовании суспензии шариков, покрытых слоем серебра, в растворе щелочи в атмосфере кислорода – величина поляризационного тока возрастает по мере увеличения концентрации суспензии. В нашем случае система суспензионного электрода значительно сложнее, поскольку одновременно происходит восстановление кислорода и восстановление MnO_2 .

Как видно из рис. 2.36., присутствие кислорода в системе суспензионного электрода явно ощутимо. Особенно это относится к малым концентрациям MnO_2 , когда разница между поляризационными токами значительно больше.

Исследовалось также влияние скорости вращения дискового электрода. Поляризационные кривые снимались для 40 и 30 % суспензий MnO_2 в 3,4 М КОН при использовании платинового электрода (рис. 2.37. и 2.38.).

На рис. 2.39. для сравнения показаны потенциодинамические кривые, полученные в 3,4 М растворе КОН при различных скоростях вращения платинового электрода.

Из приведенных рисунков видно, что форма поляризационных кривых такая же как у аналогичных кривых, полученных в атмосфере аргона, лишь за исключением большего поляризационного тока. Существенно отличаются кривые ток – скорость вращения электрода. Если в атмосфере аргона ток был пропорционален

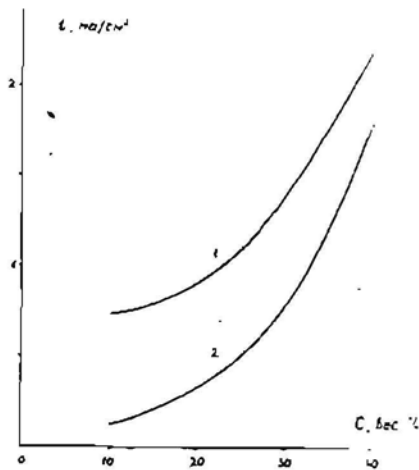


Рис. 2.36. Зависимость поляризационного тока от концентрации MnO_2 в суспензии при потенциале $-0,7$ в атмосфере кислорода (1) и аргона (2)

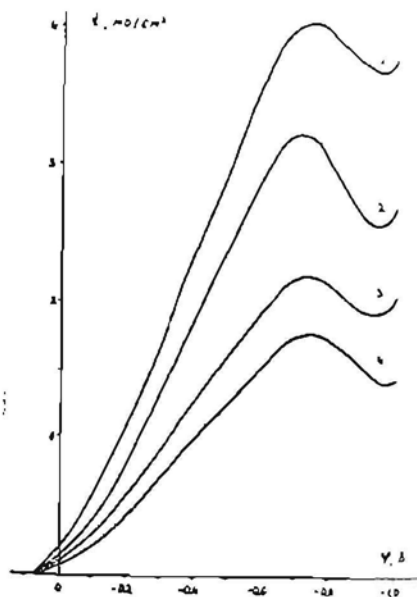


Рис. 2.37. Влияние скорости вращения дискового электрода на потенциодинамические кривые для 40 % суспензии MnO_2 :
1 - 4000; 2 - 3000; 3 - 2000; 4 - 1000 (об/мин)

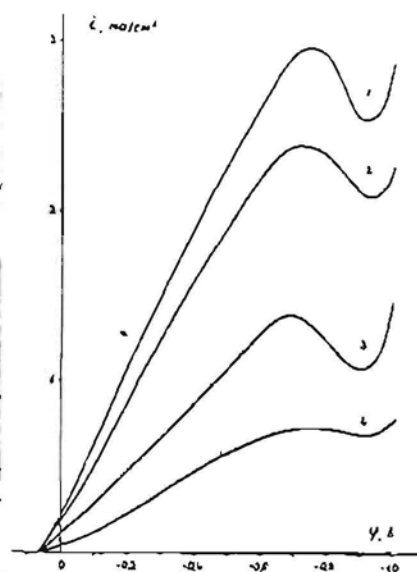


Рис. 2.38. Влияние скорости вращения дискового электрода на потенциодинамические кривые для 30 % суспензии MnO_2 :
 1 - 4000; 2 - 3000; 3 - 2000; 4 - 1000 (об/мин)

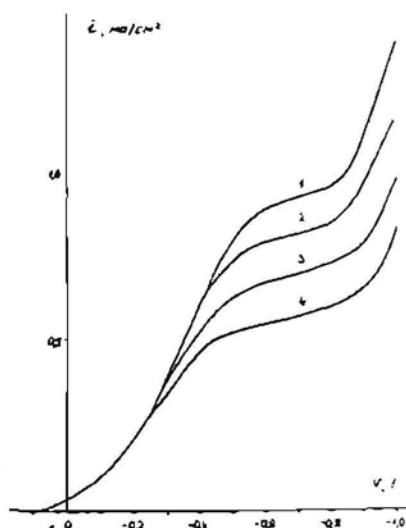


Рис. 2.39. Влияние скорости вращения дискового электрода на потенциодинамические кривые для 3,4 М раствора КОН в атмосфере кислорода:
 1 - 4000; 2 - 3000; 3 - 2000; 4 - 1000 (об/мин)

$\omega^{0,85}$, то в атмосфере кислорода поляризационный ток пропорционален $\omega^{1,00 \pm 1,10}$ (рис. 2.40.).

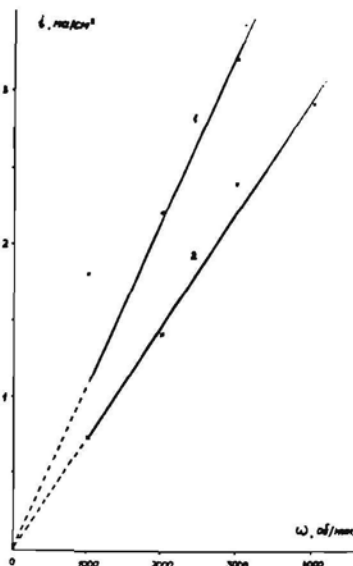


Рис. 2.40. Зависимость ток - скорость вращения электрода для различных концентраций суспензии MnO_2 в атмосфере кислорода:

1 - 40 %; 2 - 30 %

Если через электрохимическую ячейку с раствором КОН продувается кислород, то на поверхности платинового электрода может происходить адсорбция кислорода. В зависимости от состояния электрода, кислород может адсорбироваться в виде молекул или может произойти разрыв O-O связи, чем обусловлено присутствие на поверхности атомарного кислорода. На рис. 2.39 наблюдается лишь одна волна; образование H_2O_2 и дальнейшее восстановление происходит быстро, поэтому процесс полностью не отражается на поляризационной кривой.

В случае суспензии кислород может адсорбироваться также на частицах MnO_2 , и при контактировании частиц с электродом, вно-

силь дополнительный вклад в общий поляризационный ток. По принципу независимости протекания реакции, восстановление кислорода не является конкурирующей реакцией для восстановления MnO_2 .

Нами сделана попытка графическим способом выделить из общего поляризационного тока компоненту восстановления MnO_2 , то есть, из поляризационных кривых, полученных для суспензии MnO_2 в атмосфере кислорода была вычтена фоновая кривая в той же атмосфере и при тех же параметрах работы потенциостата.

Такие кривые представлены на рисунках 2.41., 2.42. и 2.43.

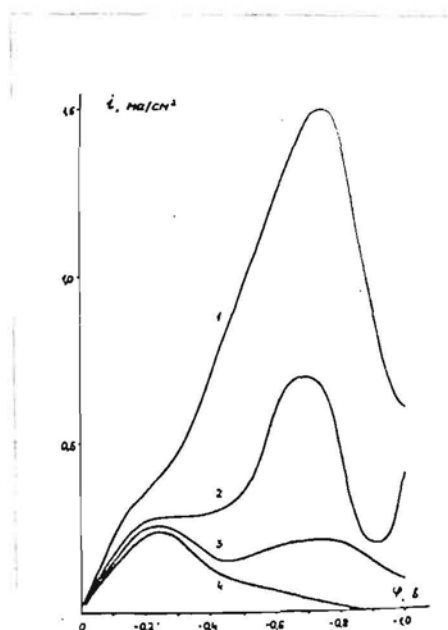


Рис. 2.41. Зависимость парциального тока восстановления MnO_2 от концентрации суспензии при $\omega = 2000$ об/мин в атмосфере O_2 :
 1 - 40 %; 2 - 30 %; 3 - 20 %; 4 - 10 %

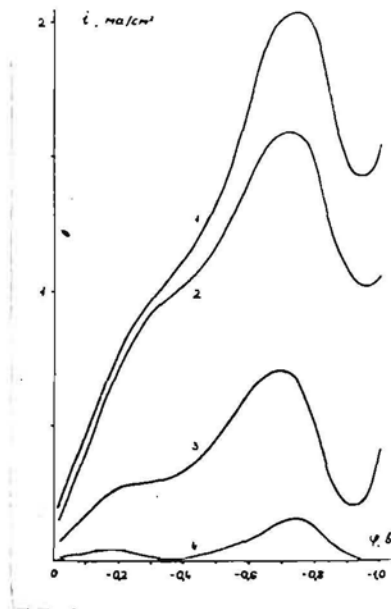


Рис. 2.42. Зависимость парциального тока восстановления MnO_2 в 30 % суспензии от скорости вращения дискового электрода:

1 - 4000; 2 - 3000; 3 - 2000; 4 - 1000 (об/мин)

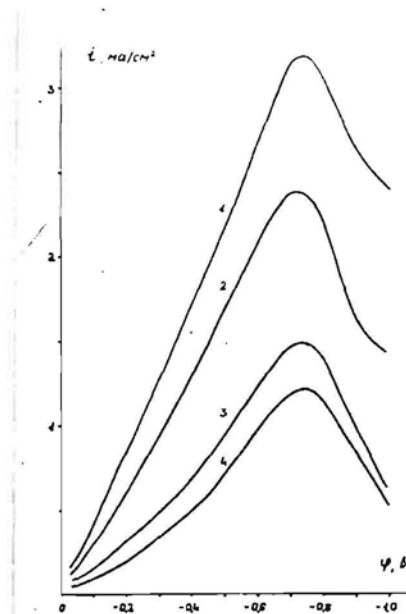


Рис. 2.43. Зависимость парциального тока восстановления MnO_2 в 40 % суспензии от скорости вращения дискового электрода:

1 - 4000; 2 - 3000; 3 - 2000; 4 - 1000 (об/мин)

Из этих приведенных рисунков видно, что парциальные токи восстановления MnO_2 и поляризационные кривые отличаются от кривых восстановления MnO_2 в атмосфере аргона.

2.4. Исследование электрохимических свойств суспензий MnO_2 в солевых электролитах

Нами снимались потенциодинамические кривые для 30 % грубодисперсной суспензии MnO_2 в различных солевых электролитах 1,0 N концентрации на платиновом электроде в атмосфере аргона при скорости вращения электрода 2000 об/мин и скорости линейной развертки потенциала 0,2 в/мин. Также была определена величина рН в солевых растворах и в 30 % суспензиях, приготовленных в данном солевом электролите.

Таблица 2.4.

Величина рН в солевых электролитах и суспензиях

	рН								
	KF	KCl	KBr	NH_4Cl	$BaCl_2$	$MnCl_2$	$ZnCl_2$	$MnSO_4$	$LaCl_3$
чистый раствор	7,73	5,90	5,42	5,12	5,56	5,36	5,64	4,20	7,33
суспензия	6,63	4,68	4,45	4,74	4,02	3,80	3,88	3,84	3,34

Из таблицы видно, что как и в случае щелочных растворов, наблюдается изменение величины рН при суспендировании в электролитах MnO_2 . Суспензии являются более кислыми по сравнению с чистыми солевыми растворами. Область рН исследуемых суспензий находится в пределах от трёх до семи, то есть, в пределах, где возможен как твердофазный, так и гетерогенный механизмы восстановления MnO_2 .

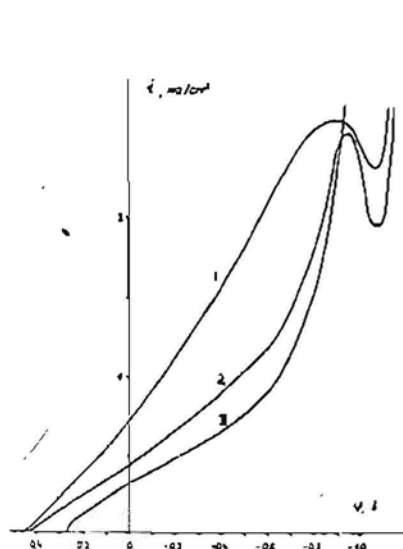


Рис. 2.44. Влияние состава 1,0 N электролита на потенциодинамические кривые 30 % суспензии MnO_2 на платиновом электроде:
1 - KBr ; 2 - KCl ; 3 - KF

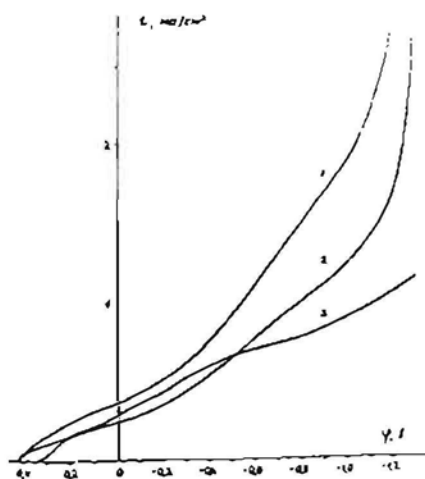


Рис. 2.45. Влияние состава 1,0 N электролита на потенциодинамические кривые 30 % суспензии MnO_2 на пирографитовом электроде:
1 - KCl ; 2 - KBr ; 3 - KF

На рис. 2.44. и 2.45. показаны поляризационные кривые для 30 % суспензии MnO_2 в 1,0 N растворах KCl , KBr и KF на платиновом и пирографитовом электродах. Поляризационные кривые имеют некоторое отличие от кривых, полученных в щелочных растворах. Стационарные потенциалы имеют более положительное значение в солевых электролитах (потенциалы для всех солевых электролитов даны относительно хлорсеребряного электрода сравнения). Величины поляризационного тока в солевых электролитах несколько больше, чем в щелочных электролитах.

Поляризационные кривые в растворах KCl и KBr имеют максимум, но тот несколько сдвинут в положительную сторону потенциалов, по сравнению с щелочными растворами.

Чтобы выяснить роль катионов в электрохимическом процессе, происходящем в суспензионном электроде, снимались поляризационные кривые для 30 % суспензии MnO_2 в 1,0 N растворах $LaCl_3$, $BaCl_2$ на платиновом и пирографитовом электродах. На рис. 2.46. и 2.47. эти кривые сопоставлены с кривой, полученной в 1,0 N растворе KCl .

При выборе этих солей мы руководствовались тем, чтобы был минимальный гидролиз солей и выявилось влияние величины заряда катиона. На платиновом электроде величина тока, за исключением небольших областей потенциалов для раствора $LaCl_3$, возрастает при увеличении заряда катиона. Форма кривых для $BaCl_2$ и KCl растворов сохраняется, лишь максимум в случае $BaCl_2$ несколько сдвинут в отрицательную сторону. Но на поляризационной кривой в растворе $LaCl_3$ в области потенциалов от 0,0 до -0,3 в имеется более пологий участок и при потенциале -0,9 в начинается стремительное возрастание тока и не появляется максимум.

На рис. 2.47. представлены поляризационные кривые в тех же



Рис. 2.46. Влияние состава $I,0 \text{ N}$ электролита на потенциодинамические кривые 30 % суспензии MnO_2 на платиновом электроде:
1 - $LaCl_3$; 2 - $BaCl_2$; 3 - KCl

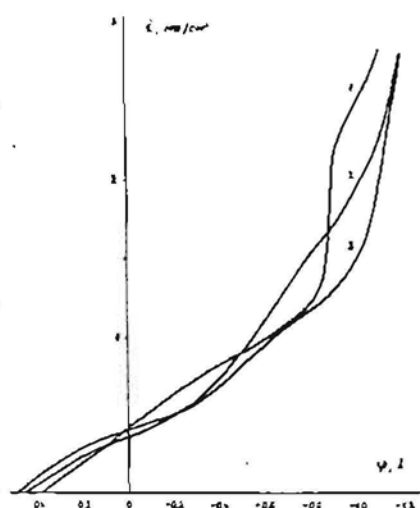


Рис. 2.47. Влияние состава $I,0 \text{ N}$ раствора электролита на потенциодинамические кривые 30 % суспензии MnO_2 на пирографитовом электроде:
1 - $LaCl_3$; 2 - $BaCl_2$; 3 - KCl

растворах, но на пирографитовом электроде. До потенциала $-0,8$ в кривые мало отличаются. При потенциалах от $-0,8$ до $-0,9$ в в растворе LaCl_3 имеется резкое увеличение тока. Кривая раствора BaCl_2 значительно отличается тем, что имеет максимум при потенциале $-1,55$ в (на рисунке эта область потенциалов не показана), а величина тока в районе максимума достигает величины $15,5 \text{ ма/см}^2$, что значительно превышает величину тока на платиновом электроде. Лишь при потенциалах более отрицательных, чем $-1,2$ в, величины тока возрастают в ряду LaCl_3 , BaCl_2 и KCl , но это ещё не является доказательством закономерности зависимости величины тока от величины заряда катиона.

Нами также снимались поляризационные кривые при использовании некоторых марганцевых электролитов. Такие кривые показаны на рисунке 2.48.

В этом случае для всех кривых, полученных в присутствии одного и того же катиона, меняется лишь анион. На платиновом электроде поляризационные кривые сохраняют форму с максимумом. При потенциале $-0,8$ в обе кривые пересекаются. До этого значения потенциала поляризационный ток больше в растворе MnCl_2 , а после — в растворе MnSO_4 . Минимум на кривых и начало выделения водорода начинается при одном и том же потенциале. В случае MnSO_4 обращает на себя внимание тот факт, что в интервале потенциалов от $-0,6$ до $-0,8$ в наблюдается резкий подъём поляризационного тока. Такое же стремительное возрастание тока наблюдается и на пирографитовом электроде в растворе MnSO_4 . Но эта кривая значительно отличается тем, что наблюдаются два максимума — при потенциалах

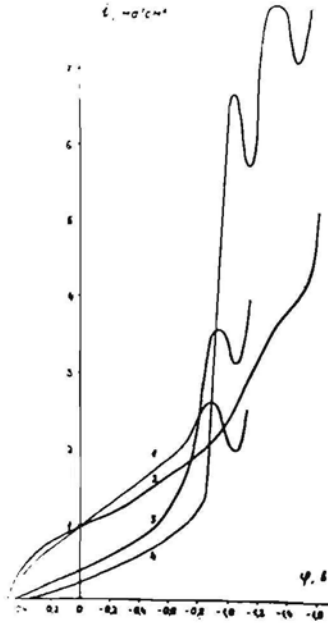


Рис. 2.48. Влияние состава 1,0 N электролита на потенциодинамические кривые 30 % суспензии MnO_2 на платиновом (1;3) и пирографитовом (2;4) электродах:

1;2 - $MnCl_2$; 3; 4 - $MnSO_4$

-1,05 и -1,30 в и только после этого начинается область выделения водорода.

Выделение водорода на пирографитовом электроде в обоих электролитах начинается при одном и том же потенциале. В растворе $MnCl_2$ на пирографитовом электроде максимум не появляется, лишь между потенциалами от -1,3 до -1,5 в ток возрастает несколько медленнее. Это указывает на некоторые затруднения реализации электрохимической реакции в растворе $MnCl_2$. До потенциала -0,7 в скорость реакции явно больше в растворе $MnCl_2$ как на платиновом, так и на пирографитовом электродах. Стационарные потенциалы имеют более отрицательные значения в растворе $MnSO_4$. Необходимо подчеркнуть, что поляризационный ток достигает примерно в два раза большую величину на пиро-

Графитовом электроде в растворе $MnSO_4$ по сравнению с платиновым в том же растворе. Из-за трудностей адсорбции водорода на пирографитовом электроде, выделение водорода происходит при более отрицательном потенциале по сравнению с платиновым электродом.

В рассмотренном примере обнаруживаются два эффекта - влияние электродного материала и влияние анионов. Присутствие в суспензии ионов Mn^{+2} выделяет этот суспензионный электрод среди других суспензионных электродов из MnO_2 . Как известно, в суспензиях MnO_2 приготовленных с использованием растворов $MnCl_2$ и $MnSO_4$, величины pH соответственно равны 3,80 и 3,84. В этой области pH восстановление MnO_2 может проходить по гетерогенному механизму в результате которого образуются ионы Mn^{+2} . По данным Дрочмана / 108 / действие Mn^{+2} довольно разнообразно. Mn^{+2} может адсорбироваться на невосстановленных частицах MnO_2 , может существовать в твердой фазе, а при высоких pH электролита может реагировать с невосстановленными частицами MnO_2 , образуя $MnOОН$. Что относится к деполаризационным свойствам MnO_2 , то присутствие $MnCl_2$ их не меняет.

Интерес представляет исследование процесса восстановления суспензии MnO_2 в присутствии ионов Zn^{+2} , поскольку такая система широко используется на практике в виде элемента Лекланше. Из рис. 2.49. видно, что независимо от материала электрода форма поляризационной кривой сохраняется, но величины тока при использовании платинового электрода имеют большие значения. Максимум в обоих случаях находится при потенциале - 0,85 в. Кривая на платиновом электроде при потенциале - 0,4 в имеет платообразный участок.

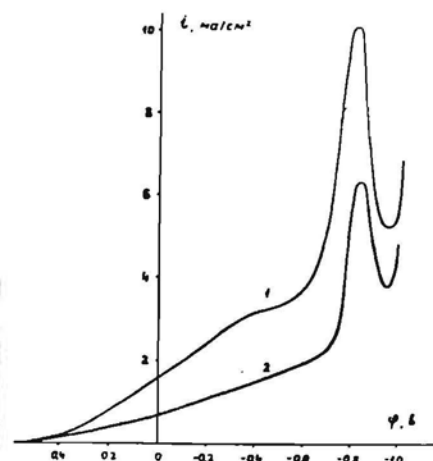


Рис. 2.49. Влияние электродного материала на поляризационные кривые 30 % суспензии MnO_2 в 1,0 N растворе $ZnCl_2$:
1 - платина; 2 - пирографит

Ещё снимались потенциодинамические кривые суспензии MnO_2 с использованием 1,0 M раствора NH_4Cl . Такие кривые, полученные на платиновом и пирографитовом электродах показаны на рис. 2.50. Как видно, на поляризационных кривых не обнаруживается максимума в исследованной нами области потенциалов. На платиновом электроде такой ход кривой имеется лишь в случае применения KF электролита, но ток имеет гораздо меньшую величину. При потенциале $-0,8$ в $-1,5$ ma/cm^2 в растворе KF , а в случае NH_4Cl - $10,4$ ma/cm^2 , то есть, примерно в семь раз больше. Для пирографитового электрода такая форма кривой не является столь редким случаем.

Если сравнить кривые на рис. 2.50. между собой, то поляризационный ток значительно больше в случае платинового электрода.

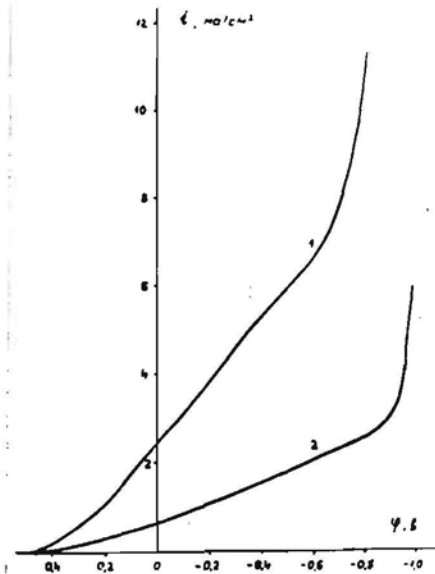
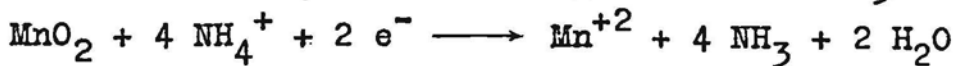
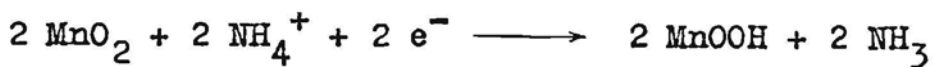
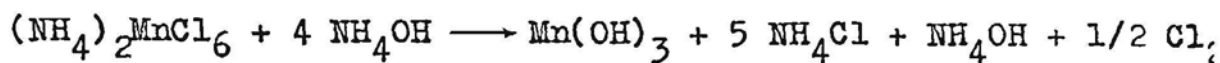
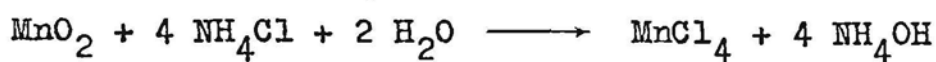


Рис. 2.50. Влияние электродного материала на поляризационные кривые 30 % суспензии MnO_2 в 1,0 N растворе NH_4Cl :
1 - платина; 2 - пирографит

В процессе восстановления MnO_2 ионы NH_4^+ могут принимать непосредственное участие. По данным Восбурга и Скотта /109; 110 / в присутствии NH_4^+ могут иметь место следующие реакции:



Как видно, восстановление MnO_2 в присутствии NH_4Cl имеет гетерогенный механизм, а конечным продуктом является Mn^{+2} . Но как показывает обратная реакция, имеется возможность в ходе реакции образоваться некоторому количеству MnOOH . В одной из работ Дрочмана / III / по исследованию восстановления пиролюзита, приводятся следующие реакции:



Из приведенных реакций становится ясным, что роль NH_4^+ в процессе восстановления MnO_2 очень велика. Как известно, адсорбция NH_4^+ на частицах MnO_2 может реализоваться без значительных трудностей, что в свою очередь облегчает реализацию упомянутых реакций. Это и отражается на кривых, показанных на рис. 2.50. Значительные поляризационные токи и линейная зависимость тока от потенциала вплоть до потенциала выделения водорода указывают на облегченное восстановление MnO_2 в суспензии.

Как и для суспензии MnO_2 в 0,1 N растворе KOH (см. рис. 2.19), снимались потенциостатические $\eta - \tau$ кривые в растворе LiCl, которые показаны на рис. 2.51.

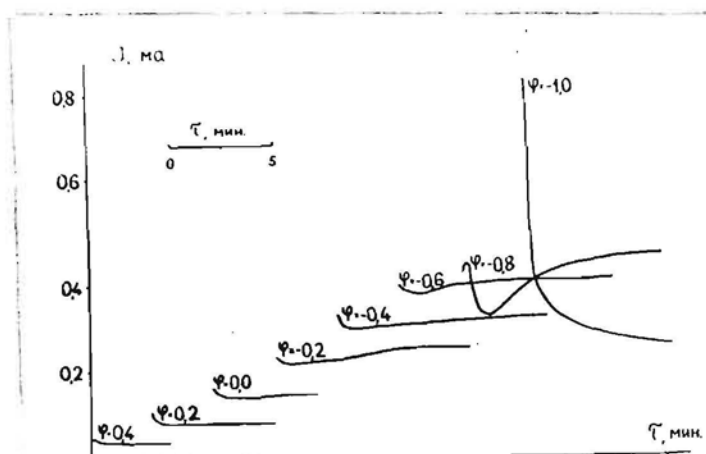


Рис. 2.51. Потенциостатические кривые для 30 % суспензии MnO_2 в 1,0 N растворе LiCl при различных потенциалах

В этом случае обращает на себя внимание потенциостатичес-

кая кривая, полученная при $-0,8$ в, на которой наблюдается минимум.

Из этих кривых были построены зависимости ток - потенциал для начальных и постоянных величин тока. Эти зависимости сопоставлены с потенциодинамической кривой 30 % суспензии MnO_2 в $1,0$ N растворе $LiCl$.

Для суспензии MnO_2 в $1,0$ N растворе $LiCl$, в отличие от щелочного раствора, величины тока потенциодинамической кривой имеют несколько меньшие величины, чем токи потенциостатических кривых.

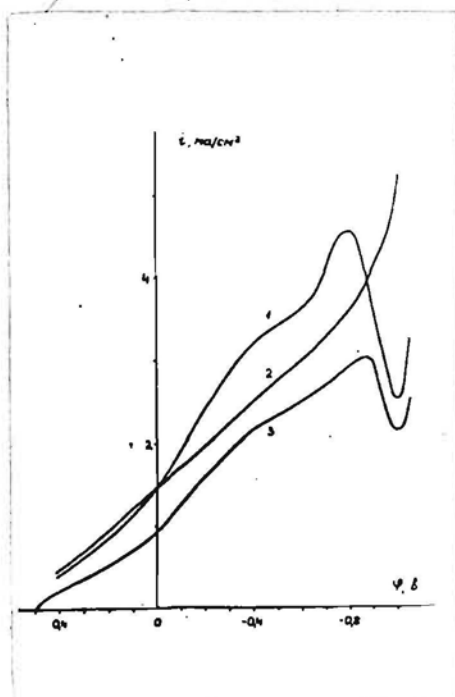


Рис. 2.52. Зависимость поляризационных кривых 30 % суспензии MnO_2 в $1,0$ N растворе $LiCl$ от режима приложения потенциала:

1 - потенциостатический режим; начальный ток; 2 - потенциостатический режим; постоянный ток; 3 - потенциодинамический режим

Представляло также интерес изучение обратного хода по-

ляризационных кривых восстановления MnO_2 в различных солевых электролитах. Если поляризационные кривые, полученные в прямом и обратном направлении развертки потенциала не совпадают, это свидетельствует о необратимых процессах, происходящих на поверхности электрода или на поверхности частиц MnO_2 . Величина же площади гистерезисной петли в некоторой степени даёт представление об величине необратимости. На рис. 2.53. и 2.54. показаны петли гистерезиса 30 % суспензии MnO_2 в кислом, солевом и щелочном растворах относительно нормального водородного электрода, при использовании платинового и пирографитового электродов. Обращает внимание то, что величина тока при обратной поляризации имеет большее значение в случае солевого раствора и имеется максимум при потенциале $-0,3$ в на платине. В щелочном растворе обратная поляризационная кривая мало отличается от фоновой кривой $I,0$ N раствора KOH в атмосфере аргона.

В сернокислном растворе поляризационная кривая суспензионного электрода уменьшается линейно с уменьшением потенциала без каких либо максимумов и плато. На пирографитовом электроде в кислом, солевом и щелочном электролитах величина тока прямой поляризации во всех случаях больше, чем при обратной поляризации. В солевом растворе при обратной поляризации появляются два максимума - при потенциалах $-0,7$ и $0,0$ в, а в щелочном и кислом растворах максимума не имеется. Во всех электролитах площадь, ограниченная гистерезисной петлей больше в случае платинового электрода.

На рис. 2.55. представлены гистерезисные кривые, снятые в $I,0$ N растворе KF . В этом случае величина тока при одном и том же потенциале больше при прямой поляризации как на

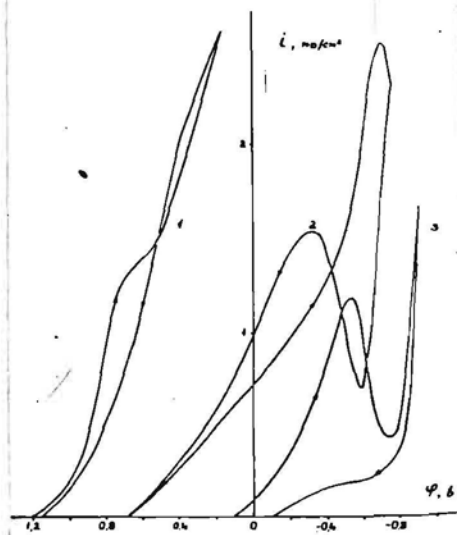


Рис. 2.53. Гистерезисные петли восстановления суспензии MnO_2 на платиновом электроде в различных 1,0M электролитах относительно нормального водородного электрода сравнения:

1 - H_2SO_4 ; 2 - KCl ; 3 - KOH

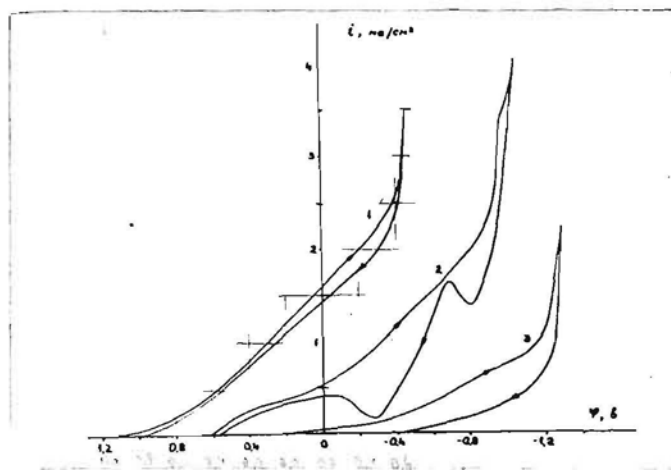


Рис. 2.54. Гистерезисные петли восстановления MnO_2 в суспензии на пирографитовом токоотводе в различных 1,0 M растворах электролита относительно нормального водородного электрода сравнения:

1 - H_2SO_4 ; 2 - KCl ; 3 - KOH

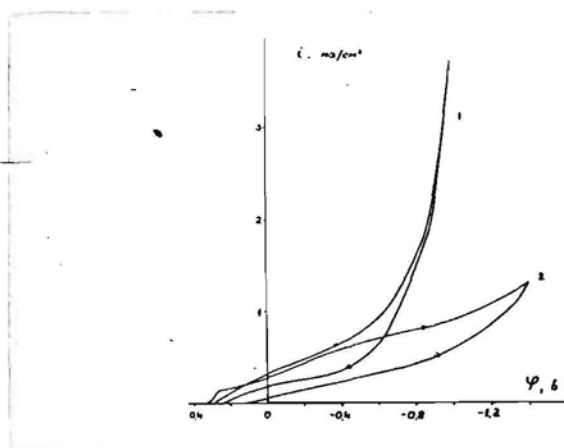


Рис. 2.55. Гистерезисные петли в 1,0 N растворе KBr в зависимости от материала электрода:
1 - платина; 2 - пирографит

платиновом, так и на пирографитовом электродах. Гистерезисная петля не имеет сложной формы, то есть, не появляется максимума или плато.

Гистерезисная петля в случае 1,0 N раствора KBr (рис. 2.56.) имеет более сложную форму, что особенно относится к случаю пирографитового электрода. После изменения поляризации в обратное направление при потенциале $-1,4$ в величина тока имеет большее значение вплоть до потенциала $-0,7$ в. Кроме того при потенциалах $-1,2$ и $-1,3$ в обнаруживается небольшое плато и при $-0,9$ в максимум тока, величина которого почти втрое больше величины тока при прямой поляризации при том же потенциале.

В случае платинового электрода величина тока при обратной поляризации имеет большее значение, чем при прямой поляризации лишь в области потенциалов от $-0,5$ до $-0,1$ в и на обратном ходе имеется максимум тока при $-0,7$ в. Форма

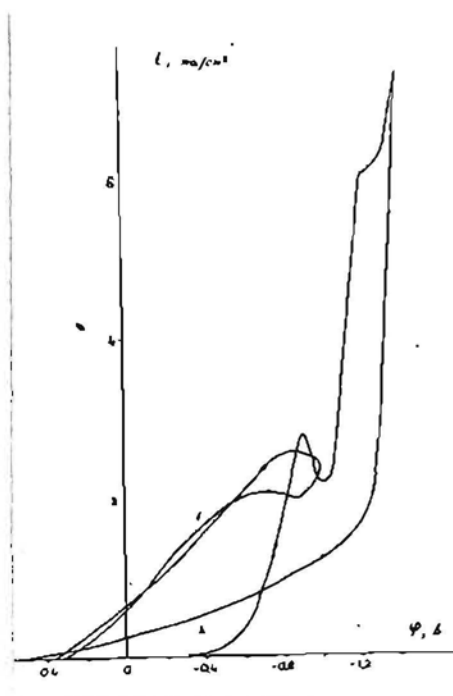


Рис. 2.56. Гистерезисные петли суспензии MnO_2 в 1,0 N растворе KBr в зависимости от материала электрода:

1 - платина; 2 - пирографит

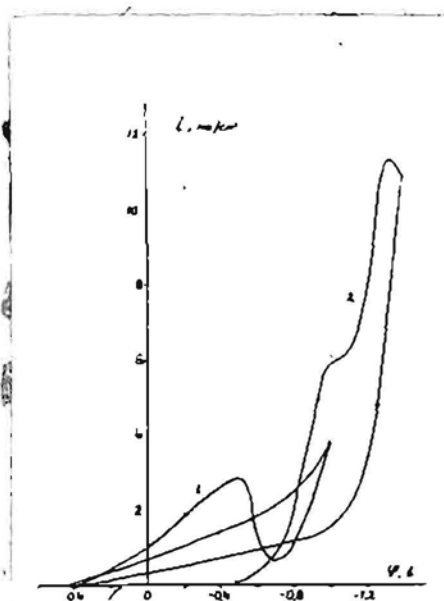


Рис. 2.57. Гистерезисные петли восстановления MnO_2 в суспензии в 1,0 N растворе BaCl_2 в зависимости от материала электрода:

1 - платина; 2 - пирографит

этого максимума сравнима с формой максимума прямой поляризации, лишь с различными потенциалами максимума.

В растворе 1,0N BaCl_2 (рис. 2.57.) петли гистерезиса также имеют сравнительно сложную форму. Обратный ход поляризационной кривой на платиновом электроде имеет минимум при потенциале $-0,7$ в и максимум при $-0,5$ в, значит в

интервале $0,2$ в величина тока увеличивается примерно в пять раз. Обратный ход поляризационной кривой на платиновом электроде имеет максимум при $-1,3$ в и небольшое плато при потенциале $-1,0$ в. Примечательно, что начиная с потенциала $-0,4$ в и до $+0,1$ в величина тока почти равна нулю, а затем кривая пересекает ось абсцисс. Как и в предыдущих случаях в некоторых областях потенциалов величина тока при обратной поляризации больше.

Как видно из рис. 2.58., площадь, ограниченная петлей гистерезиса суспензии MnO_2 в 1,0N растворе LaCl_3 , наименьшая из площадей, наблюдаемых в солевых электролитах, лишь за исключением 1,0 N раствора NH_4Cl , в котором петли гистерезиса не наблюдаются ни на платиновом, ни на пирографитовом электродах. В случае платинового электрода обратная поляризационная кривая пересекает ось абсцисс при потенциале более положительном, чем стационарный потенциал суспензии MnO_2 в 1,0N растворе LaCl_3 . Для пирографитового электрода обратная поляризационная кривая в некоторой степени повторяет форму прямой поляризационной кривой. Можно предположить, что необратимость электродных процессов в случае трехвалентного катиона не столь значительна как в случае двухвалентных катионов.

На рис. 2.59. - 2.61. представлены поляризационные петли

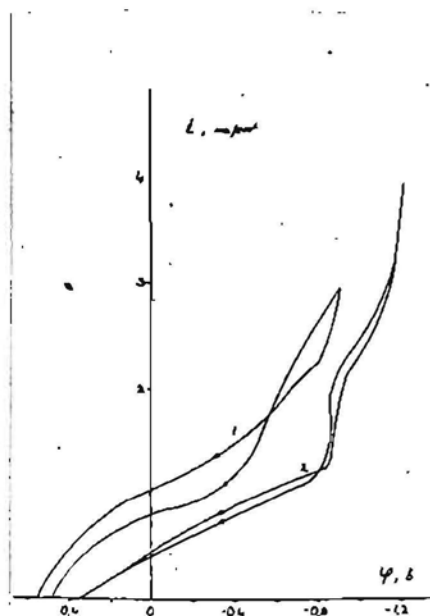


Рис. 2.58. Гистерезисные петли восстановления суспензии MnO_2 в 1,0 N растворе $LaCl_3$ в зависимости от материала электрода:
1 - платина; 2 - пирографит

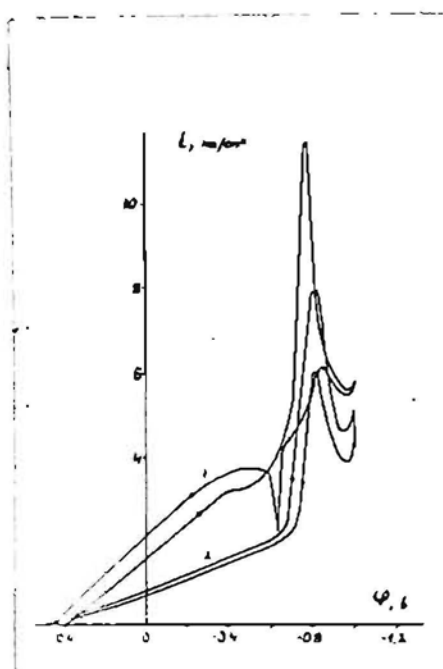


Рис. 2.59. Гистерезисные петли восстановления суспензии MnO_2 в 1,0 N растворе $ZnCl_2$ в зависимости от материала электрода:
1 - платина; 2 - пирографит

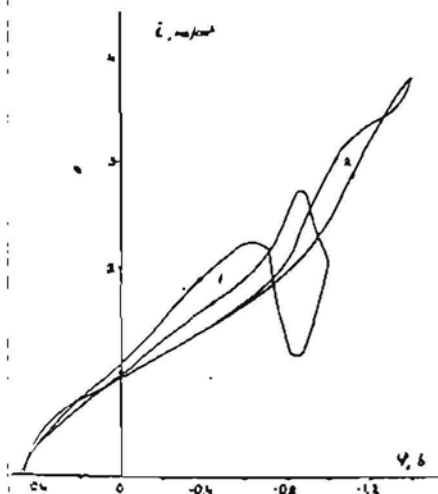


Рис. 2.60. Гистерезисные петли восстановления суспензии MnO_2 в 1,0 М растворе MnCl_2 в зависимости от материала электрода:
1 - платина; 2 - пирографит

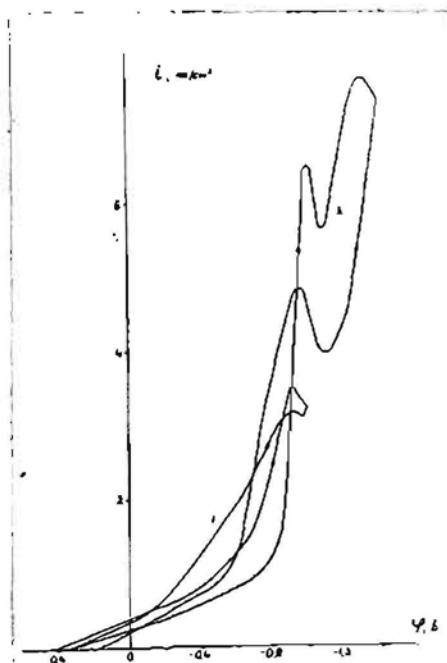


Рис. 2.61. Гистерезисные петли восстановления суспензии MnO_2 в 1,0 М растворе MnSO_4 в зависимости от материала электрода:
1 - платина; 2 - пирографит

гистерезиса 30 % суспензии MnO_2 в 1,0 N растворах $ZnCl_2$, $MnCl_2$ и $MnSO_4$. Из всех кривых наиболее сложную форму имеет кривая, полученная в растворе $ZnCl_2$. Но имеются некоторые общие черты для всех растворов с двухвалентными катионами.

Анализируя экспериментальные данные по кривым гистерезиса различных солевых электролитов при восстановлении 30 % суспензии MnO_2 с использованием платинового и пирографитового электродов можно сказать следующее :

- 1) наименьшие различия между поляризационными токами при прямой и обратной развертке потенциала наблюдаются в случае NH_4Cl (гистерезисной кривой практически нет) и $LaCl_3$ растворов;
- 2) только в случае KF величина тока прямой поляризации больше, чем в случае обратной поляризации при одном и том же потенциале;
- 3) наиболее сложные формы имеют петли гистерезиса двухвалентных солевых электролитов;
- 4) форма кривой гистерезиса значительно отличается для одного и того же солевого раствора на разных электродах.

2.5. Восстановление суспензий MnO_2 в сернокислых растворах

Для кислых растворов нет сомнения, что процесс восстановления происходит по гетерогенному механизму, то есть, в ходе реакции образуются ионы Mn^{+2} , которые могут переходить в раствор электролита. Поэтому интерес представляет изучение поляризационных кривых суспензий, приготовленных суспендированием MnO_2 в кислых растворах. Нами, в качестве электролита

был выбран 1,0 N раствор серной кислоты и готовилась 30 % суспензия MnO_2 . Поляризационные кривые снимались при скорости вращения электрода 2000 об/мин и скорости линейной развертки потенциала 0,2 в/мин. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод в растворе KCl. Кривые полученные на платиновом и пирографитовом электродах показаны на рис. 2.62.

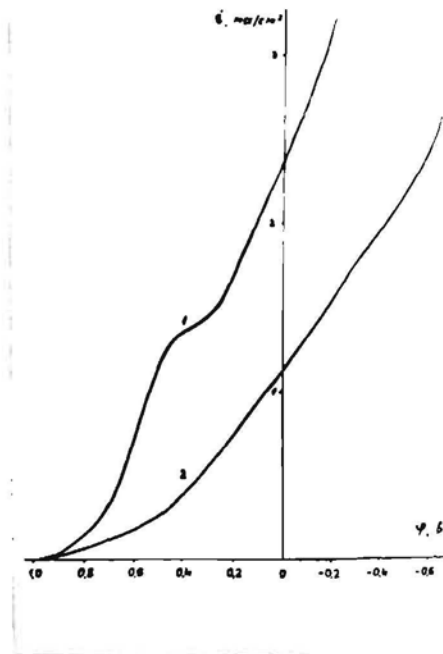


Рис. 2.62. Влияние электродного материала на поляризационные кривые 30 % суспензии MnO_2 в 1,0 N растворе серной кислоты:

1 - платина; 2 - пирографит

Как видно из рис. 2.62., поляризационный ток растёт почти монотонно с увеличением катодного потенциала, лишь в случае платинового электрода в области потенциалов от +0,5 до +0,3 в наблюдается платообразный участок. На платиновом электроде рост поляризационного тока с потенциалом несколько больше, чем в случае пирографитового электрода, особенно

в начальной части кривой. Если сравнить плотности тока при одном и том же потенциале, то в случае платинового электрода эта величина больше, чем на пирографитовом электроде. Начало выделения водорода на пирографитовом электроде наблюдается при более отрицательных потенциалах по сравнению с платиновым электродом. Максимумы, как видно из рис. 2.62., характерные для солевых и щелочных растворов, не наблюдаются.

Если наши экспериментальные данные сравнить с полученными в работе / 99 / для суспензий кислородных углей в кислом растворе на амальгамированном электроде в атмосфере аргона, то поляризационные токи в нашем случае несколько больше. По данным этой работы ток возникает в результате восстановления кислорода, а частицы угля являются лишь переносчиками молекул кислорода к электроду. В нашем случае, в образовании поляризационного тока несомненно принимают непосредственное участие сами частицы MnO_2 , при восстановлении которых и достигается наблюдаемая величина тока. Доля поляризационного тока, возникающего в результате восстановления кислорода незначительна.

Нами также снимались потенциостатические $\eta - \zeta$ кривые в области потенциалов от +0,8 до -0,2 в через каждые 0,2 в на платиновом электроде. Из этих потенциостатических кривых была построена зависимость ток - потенциал для начального и постоянного токов и сопоставлена с потенциодинамической кривой, полученной для 30 % суспензии MnO_2 в 1,0 N растворе серной кислоты.

Как и в случае солевого электролита (см. рис. 2.52.) наименьшие величины поляризационного тока обнаруживаются на потенциодинамической кривой.

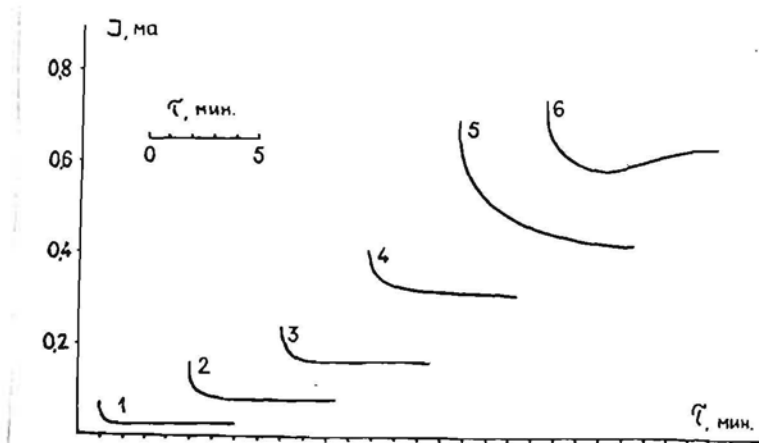


Рис. 2.63. Потенциостатические кривые для 30 % суспензии MnO_2 в 1,0 N растворе серной кислоты при различных потенциалах:

1 - +0,8; 2 - +0,6; 3 - +0,4; 4 - +0,2;
5 - 0,0; 6 - -0,2 (В)

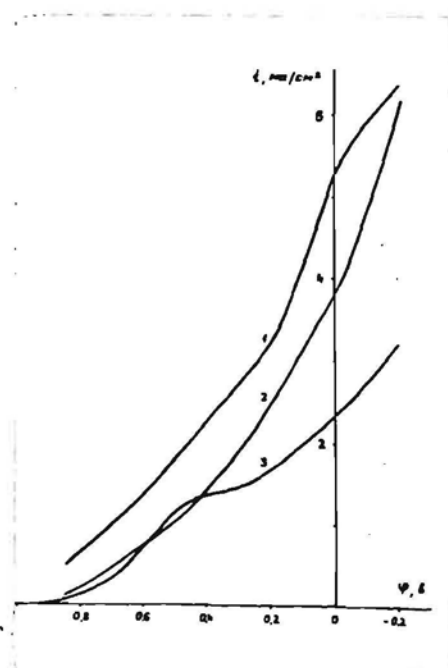


Рис. 2.64. Зависимость поляризационного тока 30 % суспензии MnO_2 в 1,0 N растворе серной кислоты от режима приложения потенциала:

1 - потенциостатический режим; начальный ток;
2 - потенциостатический режим; постоянный ток;
3 - потенциодинамический режим

2.6. Электрохимическое поведение суспензий MnO_2 в неводных растворах

Значительный интерес представляет исследование системы суспензионного электрода в неводных растворах. Как известно в неводных растворителях значительно расширяется разнообразие электрохимических реакций и область потенциалов по сравнению с водными растворами. В неводных растворителях некоторые физико-химические параметры, как электропроводность, диэлектрическая проницаемость, вязкость и другие значительно отличаются от аналогичных параметров в водных растворах.

Нами были проведены эксперименты с суспензиями MnO_2 , приготовленными суспендированием частиц MnO_2 в растворе этанола различной концентрации, а также в диметилформамиде и ледяной уксусной кислоте.

В экспериментах использовалась 40 и 30 % грубодисперсная суспензия MnO_2 . Потенциодинамические кривые снимались при скорости вращения электрода 2000 об/мин и скорости линейной развертки потенциала 0,2 в/мин в атмосфере аргона. Для приготовления щелочных суспензий применялась КОН, для кислых - серная кислота, для солевых - литий хлористый.

На рис. 2.65. сопоставлены поляризационные кривые 30 % суспензии MnO_2 в этанольном (2) и водном (3) 1,0 М растворе КОН. Потенциалы даны относительно окиснортутного электрода сравнения в 1,0 М КОН. Эти кривые значительно отличаются - в этанольном растворе стационарный потенциал сильно сдвинут в катодную сторону (-0,2 в) по сравнению с водным раствором. Кроме того в этанольном растворе не обнаруживается максимума, как это имеет место в водном растворе (при потенциале -0,75 в),

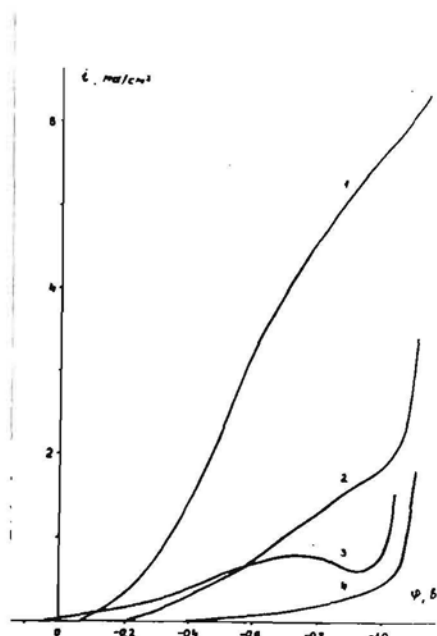


Рис. 2.65. Влияние концентрации суспензии на потенциодинамические кривые для грубодисперсной суспензии MnO_2 в 96 % растворе этанола (1,0 М КОН):

1 - 40 %; 2 - 30 %; 3 - 30 % суспензия MnO_2 в 1,0 М водном растворе КОН; 4 - 0 % (C_2H_5OH)

а величина поляризационного тока при потенциале отрицательнее $-0,6$ в принимает большие значения. Особенно это относится к случаю более концентрированных суспензий. Соответствующие величины поляризационного тока при потенциале $-0,7$ в для 40 % суспензий в этанольном и водном растворах имеют значения 4,0 и 1,8 ma/cm^2 , то есть, в этанольном растворе величина тока примерно в два раза больше. При более отрицательных потенциалах различия токов возрастают ещё больше. Необходимо обратить внимание также на сдвиг стационарного потенциала в анодную сторону при увеличении концентрации суспензии в этанольном растворе. Как для 30 %,

так и для 40 % суспензии MnO_2 в этанольном электролите на поляризационных кривых не наблюдается максимум — ток растёт монотонно с потенциалом во всей области исследуемых потенциалов.

Немаловажное значение имеет также концентрация этанола в растворе. Для щелочных электролитов использовались водно-этанольные смеси со следующими концентрациями этанола : 96 % ; 75 % ; 50 % ; 25 %. Поляризационные кривые суспензий, полученные в этих растворах показаны на рис. 2.66.

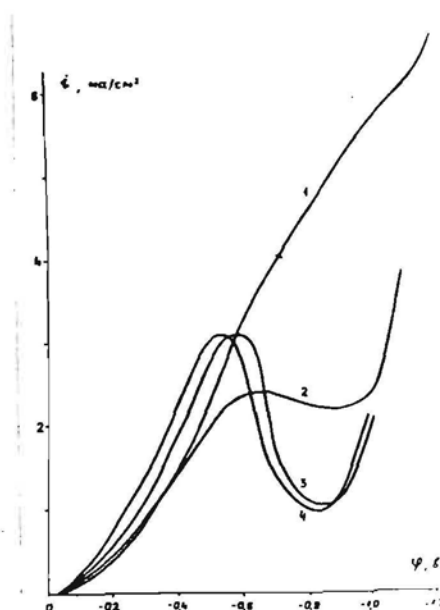


Рис. 2.66. Влияние концентрации этанола на поляризационные кривые 40 % суспензии MnO_2 в 1,0 М растворе КОН на платиновом электроде :
1 — 96 % ; 2 — 75 % ; 3 — 50 % ; 4 — 25 %

Как видно из этого рисунка, довольно четко прослеживается влияние концентрации этанола в системе суспензионного электрода MnO_2 . Выделение водорода начинается при более отрицательном потенциале в случае большей концентрации этанола. Если в концентрированном растворе этанола на поляризационной кривой не имеется максимума, то по мере увеличения доли воды наблюдается образование максимума.

Для 75 % раствора этанола максимум очень растянут и более похож на плато в области потенциалов от $-0,6$ до $-1,0$ в. В 50 и 25 % растворах этанола максимумы выражены четко и кривые очень похожи на полученные для суспензии MnO_2 в 1,0 М водном растворе KOH. Изменение концентрации этанола от 50 до 25 % перемещает потенциал максимума в анодную сторону на 0,1 в.

Обратимся к рассмотрению поведения поляризационных кривых в сернокислом растворе. Особенно обращает на себя внимание тот факт, что в сернокислом - этанольном электролите образуется гель MnO_2 . Кроме того наблюдаются тиксотропические свойства - при взбалтывании суспензия разжижается и становится текучей, но через некоторое время после прекращения механического воздействия твердеет и теряет текучесть. Но во время снятия потенциодинамической кривой суспензия под действием вращающегося дискового электрода находится в разжиженном состоянии.

Нами снимались потенциостатические кривые ток - время в области потенциалов от $+0,4$ до $-0,4$ в через каждые 0,2 в. Эти кривые показаны на рис. 2.67.

Из кривых, показанных на рис. 2.67. были построены зависимости ток - потенциал для максимальных и ми-

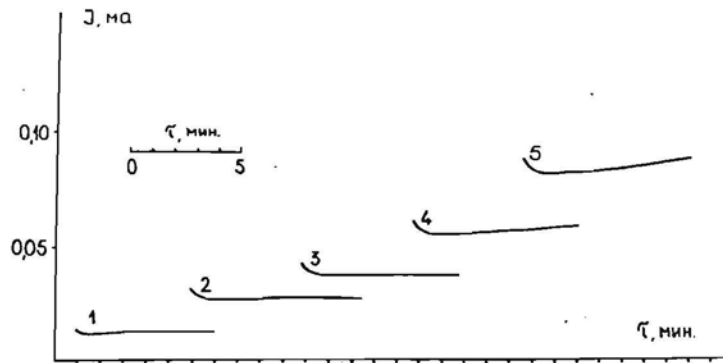


Рис. 2.67. Потенциостатические кривые для 30 % суспензии MnO_2 в 1,0 N H_2SO_4 этанольного раствора при различных потенциалах:

1 - +0,4 в; 2 - +0,2; 3 - 0,0; 4 - -0,2;
5 - -0,4 (в)

нимальных величин поляризационного тока. На рис. 2.68. эти кривые сопоставлены с потенциодинамической кривой, полученной в такой же суспензии при линейной развертке потенциала со скоростью 0,2 в/мин..

Как видно из рис. 2.68. величина поляризационного тока на потенциодинамической кривой сравнительно небольшая - порядка фонового тока в щелочном растворе или водно-сернокислом растворе. Это очевидно можно связать с влиянием химической реакции между серной кислотой и этанолом, в результате которой образуется сложный эфир, который являясь поверхностноактивным веществом блокирует поверхность платинового электрода. Контактные условия частиц MnO_2 с электродом ухудшаются и процесс восстановления MnO_2 сводится к минимуму. Несколько большую величину тока на потенциодинамической кривой, по сравнению с потенциостатическими кривыми можно объяснить тем, что время нахождения системы при определенном потенциале значительно меньше, чем в случае потенциостати-

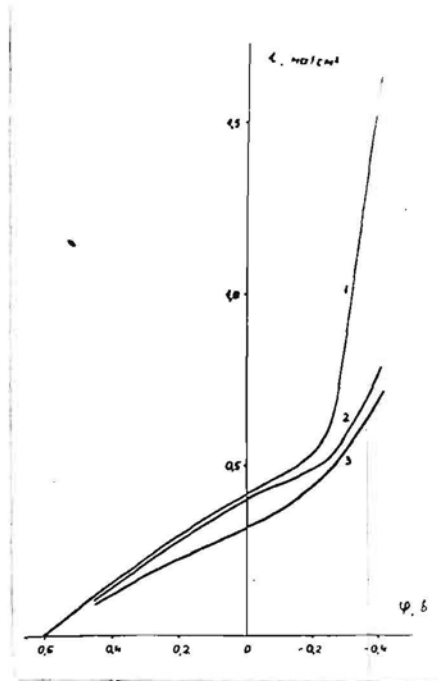


Рис. 2,68. Зависимость поляризационных кривых 30 % суспензии MnO_2 в 1,0 N H_2SO_4 этанольного раствора от режима приложения потенциала:

1 - потенциодинамический режим; 2 - потенциостатический режим; начальный ток;

3 - потенциостатический режим; постоянный ток
 ческой кривой и адсорбция поверхностноактивных веществ, которая зависит также от потенциала электрода, реализуется в меньшей степени.

Такие же исследования были проведены и в солевом электролите. Так как из неорганических солей лишь хлористый литий имеет сравнительно хорошую растворимость в этаноле, электролиты готовились на базе этой соли. Нами опять снимались потенциостатические кривые для выявления максимального и минимального значений тока, а также потенциодинамические кривые при скорости линейной развертки потенциала 0,2 в/мин.

Для всех потенциалов, за исключением -1,8 и -2,0 в величина тока снижается со временем. Более сложную форму имеют кривые

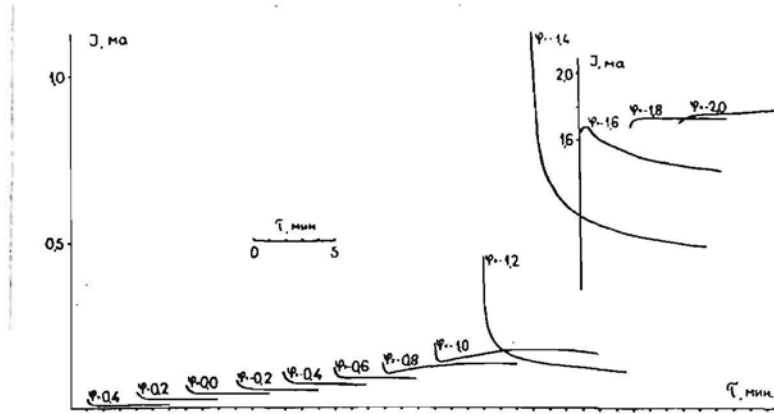


Рис. 2.69. Потенциостатические кривые для 30 % суспензии MnO_2 в 1,0 М $LiCl$ этанрного раствора при различных потенциалах; для кривых при потенциалах $-1,6$; $-1,8$ и $2,0$ в имеется другой масштаб величины тока

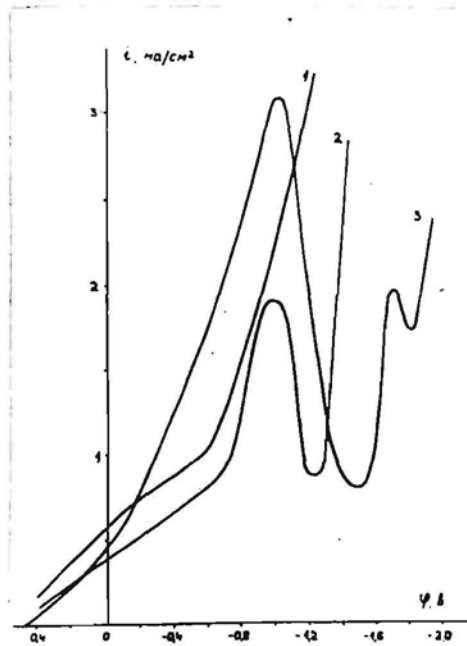


Рис. 2.70. Зависимость поляризационных кривых 30 % суспензии MnO_2 в 1,0 М $LiCl$ этанрного раствора от режима приложения потенциала:
 1 – потенциостатический режим; начальный ток;
 2 – потенциостатический режим; постоянный ток;
 3 – потенциодинамический режим

при потенциалах $-0,8$ и $-1,0$ в, на которых ток сначала падает, а затем растёт, и при $-1,6$ в, когда ток сначала растёт, а затем падает, как и при других потенциалах.

Потенциодинамическая кривая 30 % суспензии MnO_2 в этанольном растворе $1,0$ М $LiCl$ на платиновом электроде имеет два максимума - при потенциалах $-1,0$ и $-1,7$ в, а выделение водорода начинается только при $-1,9$ в. Из всех исследованных суспензий на платиновом электроде, только в этом случае наблюдается выделение водорода при столь отрицательных потенциалах. Зависимости, при которой величина тока потенциодинамической кривой находилась между максимальной и минимальной величинами тока потенциостатических кривых не наблюдается, как это имеет место в щелочных растворах. До потенциала максимума ток на потенциодинамической кривой преобладает над максимальным током потенциостатических кривых. Это также указывает на отрицательный эффект времени при задержке при потенциалах в области от $-0,2$ до $-1,1$ в.

Из неводных растворов нами ещё изучались диметилформамид и ледяная уксусная кислота.

Готовились $1,0$ М растворы электролитов, используя хлористый литий или уксуснокислый натрий. Для 30 % суспензии MnO_2 в обоих неводных растворах снимались потенциодинамические кривые на платиновом и пирографитовом электродах по стандартной методике. Для сравнения снимались потенциодинамические кривые 30 % суспензии MnO_2 в водных растворах тех же солей.

Из рис. 2.52. и 2.71. видно, что при использовании платинового и пирографитового электродов в водном растворе $LiCl$

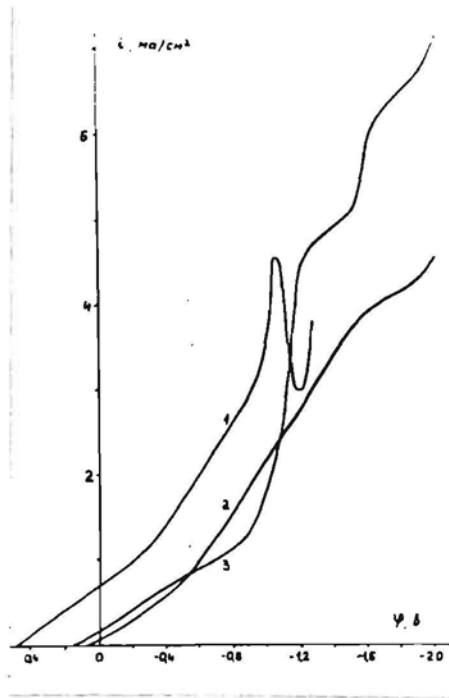


Рис. 2.71. Влияние материала электрода и растворителя на потенциодинамические кривые 30 % суспензии MnO_2 :

1 - пирографит, водный раствор электролита;
 2 - пирографит, диметилформамидный раствор электролита;
 3 - платина, диметилформамидный раствор электролита

стационарные потенциалы имеют значения около +0,5 в. В случае же применения диметилформамида стационарные потенциалы принимают более катодные значения, независимо от материала электрода. До потенциала -1,1 в поляризационный ток больше в водных растворах как на платиновом так и на пирографитовом электроде (порядка двух раз), а при более отрицательных потенциалах ток больше в диметилформамидных растворах. Для системы суспензионного электрода с платиновым электродом на потенциодинамических кривых наблюдаются две волны (при потенциалах -1,3 и -1,8 в), с пирографитовым электродом только одна - при потенциале -1,8 в. Величины то-

ка, за исключением области потенциалов от $-0,6$ до $-1,1$ в имеют большие значения при использовании платинового электрода. Соответствующие токи при потенциале $-1,8$ в равны $6,6$ и $4,2$ ма/см^2 .

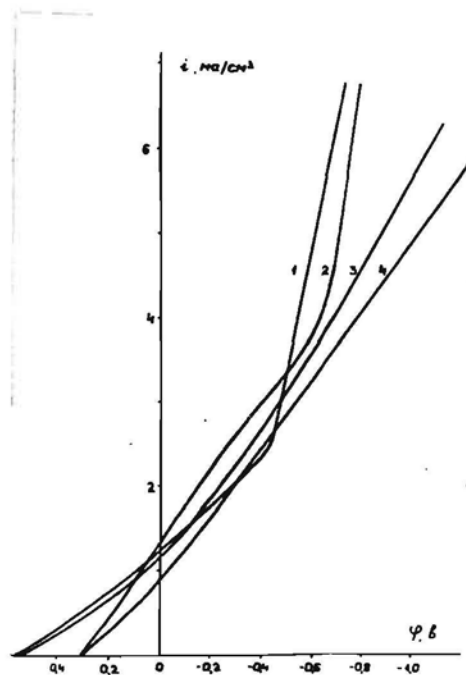


Рис. 2.72. Влияние материала электрода и растворителя на потенциодинамические кривые 30 % суспензии MnO_2 в $1,0$ М CH_3COONa электролите:
 1 - платина, CH_3COOH ; 2 - платина, водный раствор;
 3 - пирографит, CH_3COOH ;
 4 - пирографит, водный раствор

Из рис. 2.72. видно, что на поляризационных кривых, полученных в ледяной уксусной кислоте не имеется максимумов независимо от материала электрода. Максимум не обнаруживается и для суспензии MnO_2 в $1,0$ М растворе CH_3COONa . Во всех случаях поляризационный ток возрастает монотонно с ростом потенциала. В CH_3COOH стационарный потенциал на $0,3$ в сдвинут в анодную сторону по сравнению с водной суспензией MnO_2 . До

потенциала $-0,6$ в величины поляризационного тока для всех случаев мало отличаются. При более отрицательных потенциалах на платиновом электроде начинается выделение водорода, а на пирографитовом электроде, независимо от растворителя, продолжается линейный рост поляризационного тока с потенциалом.

Снимались также гистерезисные кривые при наложении треугольных импульсов для суспензий MnO_2 в неводных растворах.

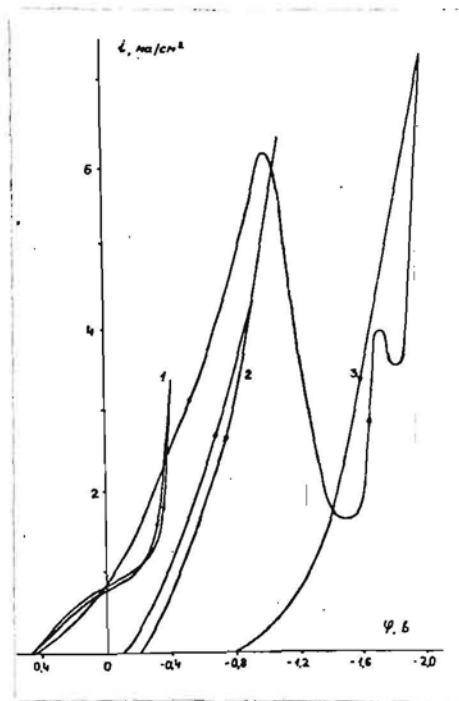


Рис. 2.73. Зависимость гистерезисных кривых 30 % суспензии MnO_2 в этанольном растворе от состава электролита:

1 - 1,0 N H_2SO_4 ; 2 - 1,0 M KOH; 3 - 1,0 M LiCl

На рис. 2.73. представлены гистерезисные кривые, полученные на платиновом электроде для 30 % суспензии MnO_2 в этанольных растворах. В случае щелочного и кислого электролитов, гистерезисные петли незначительны, а в солевом электролите обратный ход кривой значительно отличается от прямого хода.

Из рис. 2.74. видно, что при использовании платинового

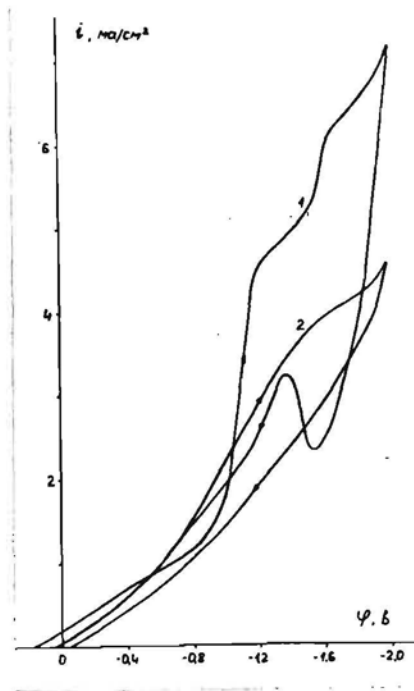


Рис. 2.74. Зависимость гистерезисных кривых 30 % суспензии MnO_2 в диметилформамиде от материала электрода:

1 — платина; 2 — пирографит

электрода гистерезисная кривая является более сложной — на обратном ходе кривая проходит через максимум. В случае пирографитового электрода максимума не наблюдается.

Экспериментальные данные, полученные при исследовании суспензий MnO_2 в неводных растворах отличаются некоторыми особенностями, не характерными для водных суспензий MnO_2 . Некоторые из этих особенностей, возможно в дальнейшем будут использованы для усовершенствования химических источников тока.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2.5. и 2.6. (стр. 58 и 59) представлены потенциодинамические кривые восстановления MnO_2 в щелочном электролите, как для компактной MnO_2 , так и для суспензии из MnO_2 .

Механизм электрохимического восстановления компактной MnO_2 в щелочных электролитах в основном исследован путем снятия гальваностатических кривых и проведением рентгеноструктурного анализа продуктов реакции на различных стадиях разряда / 8; 22; 24; 25; II2 - II4 /. В последнее время использованы потенциодинамические / II5; I36 /, а также потенциостатические и потенциодинамические методы с применением вращающегося дискового электрода с кольцом / 27 /.

Сначала остановимся на анализе потенциодинамической кривой, полученной при использовании компактной MnO_2 . Форма этой кривой имеет сложный ход тока в зависимости от потенциала (рис. 2.5., кривая 6). От стационарного потенциала до $-0,2$ в имеется пологая часть, при $-0,3 \div -0,4$ в четко выражен максимум и платообразный участок в интервале потенциалов от $-0,4$ до $-0,5$ в. Далее наблюдается снижение поляризационного тока с ростом потенциала.

Предполагается, что на пологой части кривой (до потенциала $-0,2$ в) имеет место процесс восстановления Mn^{+4} до Mn^{+3} в твердой фазе, сопровождаемый диффузией протонов вглубь окисла / IO9; II0; II6 - II8 /. На этом участке отсутствует влияние скорости вращения электрода на ток дискового электрода и отсутствует переход заметного количества продуктов восстановления в раствор, а процесс восстановления распространяется

по всему объёму оксида / 27 /.

При потенциалах отрицательнее $-0,2$ в наряду с процессом в твердой фазе начинается процесс восстановления MnO_2 с образованием растворимой формы марганца, которая перемешиванием отводится от дискового электрода в объём раствора. Как известно, стационарный потенциал системы Mn^{+3}/Mn^{+2} в $9,0$ М КОН равен $-0,385$ в относительно окислительного электрода сравнения / 8 /.

Вблизи этого потенциала начинается процесс восстановления Mn^{+3} в Mn^{+2} .

Форма поляризационных кривых в случае суспензии MnO_2 значительно отличается от кривой, полученной для компактной MnO_2 . Для концентрированных суспензий (выше 30% для грубодисперсной и выше 20% для мелкодисперсной) также наблюдается максимум, но при более отрицательных потенциалах / 137 /.

За время снятия поляризационной кривой поток суспензии с частицами MnO_2 остаётся равномерным, то есть, количество частиц MnO_2 , контактирующих с токосборником в единицу времени, примерно одинаково и не зависит от величины приложенного потенциала.

Естественно, что в процессе восстановления в некоторой степени меняется химический состав поверхностного слоя частиц MnO_2 , то есть, на поверхности образуются соединения марганца более низкой степени окисления. Но количество образующегося продукта восстановления во время снятия поляризационной кривой очень мало по сравнению с общим количеством частиц MnO_2 в объёме суспензии. Таким образом можно считать, что поток частиц MnO_2 к поверхности токосборника является не только равномерным в единицу времени, но также и химически довольно однородным за всё время снятия потен-

периодической кривой. С такой точки зрения максимум не должен был бы появляться.

Согласно экспериментальным данным работы / 105 /, а также по нашим наблюдениям, к поверхности твердого электрода частицы суспензии не прилипают и поэтому маловероятно образование равномерного, не обновляющегося слоя MnO_2 на поверхности токосборника, подобного слою компактной MnO_2 и объяснение максимума согласно механизму восстановления, рассмотренному выше.

Поляризационный ток восстановления частиц MnO_2 возникает при контактировании частиц MnO_2 с токосборником. При этом большое значение имеет контактное сопротивление. По мнению авторов работы / 52 / одним из параметров, определяющих контактное сопротивление, является толщина слоя жидкости между частицей и токосборником. С этой величиной связана скорость переноса заряда в акте контактирования.

Можно принять, что в районе максимума поляризационной кривой восстановления MnO_2 в суспензии меняются условия контакта, что в свою очередь влечет за собой изменение условий переноса заряда. Так как в среднем поверхность частицы MnO_2 остаётся практически неизменной за время снятия поляризационной кривой, частица MnO_2 не влияет на изменение величины контактного сопротивления. Более вероятно, что во время процесса восстановления меняются физико-химические свойства поверхности токосборника, например, на ней образуются слои из продуктов восстановления MnO_2 .

О наличии таких продуктов на поверхности электрода свидетельствуют циклические кривые восстановления-окисления, в частности максимум тока при потенциале около $-0,35$ в при

анодной поляризации электрода (рис. 2.33., стр.90). При продолжении циклирования этот максимум становится всё менее выраженным и постепенно исчезает, что очевидно связано с переходом части вещества с поверхности электрода в объём электролита. В районе максимума осуществляется переход от Mn^{+3} к Mn^{+2} , а при более положительных потенциалах происходит окисление до Mn^{+4} / II9 /.

Чтобы подтвердить образование продуктов восстановления только при потенциалах после максимума поляризационной кривой восстановления суспензии MnO_2 , производилась выдержка системы суспензионного электрода при потенциале $-0,4$ в, после чего проводилось циклирование. В этом случае максимум на кривой при анодной развертке потенциала не обнаруживается (рис. 2.33., стр. 90), что указывает на роль нерастворимого соединения, покрывающего поверхность платинового электрода и обуславливающего появление максимума.

Из выше сказанного вытекает, что при восстановлении суспензии из MnO_2 до потенциала максимума наряду с восстановлением Mn^{+4} до Mn^{+3} , которое имеет место до потенциала $-0,4$ в, происходит также восстановление от Mn^{+3} до Mn^{+2} , но ощутимое влияние образующихся продуктов восстановления на поляризационную кривую наблюдается лишь при потенциале $-0,7$ в. Отрицательнее этого потенциала величина поляризационного тока уменьшается из-за увеличения контактного сопротивления между токосборником и частицами MnO_2 . В области потенциалов отрицательнее $-0,9$ в начинается выделение водорода на платиновом электроде и ток стремительно возрастает.

В случае суспензии максимум тока имеет место при потенциале платинового токосборника на $0,3$ в более отрицательном,

чем для осажденного слоя MnO_2 . Как следует из работ /120-121/, в случае компактного слоя окисла форма потенциодинамической кривой с максимумом объясняется прогрессирующим изменением состояния поверхностного слоя MnO_2 . Причина возникновения максимума в случае суспензий, как было указано выше, имеет другую природу, на что указывает значительный сдвиг максимума по сравнению с компактным слоем MnO_2 .

Указанные представления подтверждены также результатами исследования хода поляризационных кривых восстановления суспензии MnO_2 при различных скоростях линейной развертки потенциала, которые показали, что немаловажную роль играет фактор времени. Из исследований с 40 % суспензиями MnO_2 в 0,1 ; 1,0 и 3,4 М растворах КОН (рис. 2.16. - 2.18., стр. 69 ; 70) следует, что по мере возрастания скорости линейной развертки потенциала, максимум тока имеет стремление исчезнуть, и наоборот, при более медленной развертке потенциала максимум выражен более четко. Отсюда вытекает, что при медленной развертке потенциала, когда имеется достаточное время, в раствор может переходить такое количество ионов, которое может обеспечить непрерывное и равномерное образование слоя продуктов восстановления на поверхности токосборника. В результате на поляризационной кривой образуется максимум, как это имеет место при скорости развертки потенциала 0,02 в/мин. При быстрой же развертке, устойчивый слой на поверхности токосборника не успевает образоваться, контактное сопротивление не увеличивается до такой степени, чтобы кривая проходила бы через максимум. Этому случаю соответствует скорость линейной развертки 2,0 в/мин, то есть, скорость при которой пребывание системы суспензионного электрода при оп-

ределенном потенциале уменьшается примерно в 100 раз по сравнению с предыдущим случаем. Основываясь на экспериментальных данных можно предположить, что при ещё более высокой скорости развертки потенциала вместо потенциодинамической кривой с максимумом или платообразным участком получалась бы монотонная потенциодинамическая кривая.

Все эти наблюдения указывают на значительное влияние фактора времени при снятии поляризационных кривых в суспензии MnO_2 . Этот фактор сказывается в определенной области потенциалов (отрицательнее $-0,4$ в). Действием этого фактора вероятно и обусловлены все гистерезисные явления, описанные в экспериментальной части.

Для более детального исследования влияния фактора времени на поляризационные кривые суспензии MnO_2 был проведен ряд экспериментов в $0,1$ М растворе КОН. Экспериментальные данные представлены на рис. 2.19. - 2.29. (стр. 72 - 83).

Образование слоя продуктов восстановления на поверхности токосборника подтверждается также потенциостатическими кривыми, полученными в области потенциалов от $+0,3$ до $-1,0$ в (рис. 2.19.) ; значительные амплитуды между максимальными и минимальными токами после потенциала $-0,4$ в и отсутствие их до этого потенциала свидетельствуют о прогрессирующих изменениях контактного сопротивления во времени. Выдержка платинового токосборника при потенциалах предполагаемого образования слоя продуктов восстановления также дала положительные результаты - на поверхности токосборника образовался слой продуктов восстановления MnO_2 и в последующем это приводило к появлению значительного минимума на потенциодинамической кривой (рис. 2.22. ; 2.23., стр. 76 ; 77).

На основе этих исследований можно также предположить, что если исключить фактор времени, то есть, устранить образование продуктов восстановления на поверхности электрода, не было бы расхождений между потенциодинамическими и потенциостатическими величинами поляризационного тока при одном и том же потенциале, как это имеет место в реальном случае (табл. 2.3., стр. 78).

Истинная поляризационная кривая восстановления суспензии MnO_2 , если время, проведенное системой при каждом потенциале стремится к нулю, не будет иметь максимума - изменение поляризационного тока с потенциалом будет монотонным.

Как видно из рис. 2.14. (стр. 66) поляризационные кривые восстановления MnO_2 сильно зависят от концентрации КОН. Процесс восстановления в 10 М растворе КОН протекает равномерно во всей области потенциалов и на поверхности токосборника не образуются продукты восстановления, затрудняющие условия контактирования частиц.

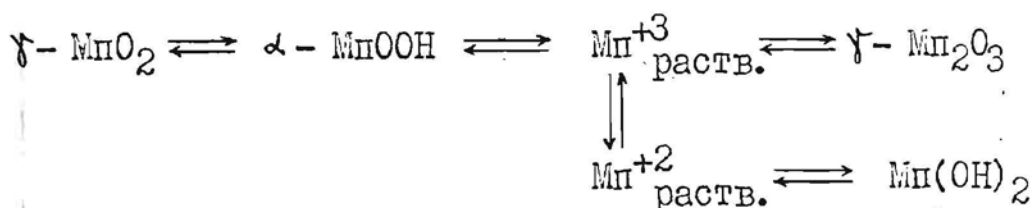
В менее концентрированных растворах КОН (3,4 М и 1,0 М) картина несколько меняется - на поляризационных кривых выявляется максимум, который по мере снижения концентрации КОН сдвигается в анодную сторону. Имея в виду, что растворимость в 9,0 М КОН для $Mn(III)$ равна $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $Mn(II)$ - $0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л / 129 /, а растворимость $Mn(II)$ и $Mn(III)$ (или $Mn(OH)_2$ и $Mn(OH)_3$) очень незначительна (примерно $4 \cdot 10^{-5}$ М) в нейтральных или малоконцентрированных (1,0 М) щелочных растворах, становится ясным, что форма поляризационных кривых восстановления суспензий MnO_2 с максимумом в 0,1 - 3,4 М растворах КОН обусловлена образованием слоя гидроксидных продуктов на поверхности токосборника. В 10 М КОН

такой слой, блокирующий поверхность токосборника и затрудняющий контактные условия, отсутствует из-за растворимости гидроокисных и других соединений.

Потенциалы максимума по мере увеличения концентрации раствора КОН перемещаются в катодную сторону. В случае 0,1 М раствора КОН образование продуктов восстановления начинается около **стационарного** потенциала системы Mn^{+3}/Mn^{+2} в щелочном растворе, а для 1,0 и 3,4 М растворов, в связи с несколько большей растворимостью $Mn(II)$ и $Mn(III)$, сдвинуты в сторону более отрицательных потенциалов / I4I /.

Влияние концентрации щелочного раствора на образование блокирующего слоя проявляется и на форме гистерезисных кривых (рис. 2.24., стр. 79). Площадь, ограниченная гистерезисной петлей, в случае концентрированных растворов КОН значительно меньше, чем в разбавленных, а в 10 М КОН гистерезисной петли вообще нет.

Исследования восстановления компактного MnO_2 электрода проведены в растворах различной концентрации КОН многими авторами (кроме перечисленных в литературном обзоре, также / I22 - I29 /), в основном в 1,0 М - 10 М растворах КОН. В работе / I30 / сделан вывод, что восстановление Mn^{+3} до Mn^{+2} связано с растворением $Mn(III)$ в щелочном растворе. Но согласно экспериментальной работе / I29 /, $Mn(III)$ не растворяется в разбавленных растворах КОН. Ход восстановления можно изобразить в виде схемы :



Вероятнее всего, что лимитирующей стадией является растворение $Mn(III)$ в щелочном растворе.

Эти предположения, относящиеся к компактной MnO_2 , с некоторыми допущениями применимы также для суспензий MnO_2 и в некоторой степени объясняют ход поляризационных кривых суспензии.

Величина поляризационного тока восстановления суспензии MnO_2 зависит от концентрации суспензии (рис. 2.7., стр. 60). Из экспериментальных данных вытекает, что в случае мелкодисперсной суспензии величина тока пропорциональна концентрации суспензии в степени 2,5, а в случае грубодисперсной суспензии - в степени 1,6. Таким образом, в случае мелкодисперсной суспензии величина поляризационного тока гораздо сильнее зависит от концентрации суспензии, чем в случае грубодисперсной суспензии / 139 /.

Как видно из рис. 2.4. на стр. 56, в мелкодисперсной суспензии MnO_2 примерно половина частиц относится к переходной области коллоидных размеров, а для грубодисперсной суспензии к этой области размеров относится только около 10 % частиц. Но как известно / 66 /, более эффективно может работать суспензионный электрод со смесью мелких частиц с доступной для подачи реагентов поверхностью с крупными пористыми частицами, обеспечивающими эффективную передачу заряда от диска к мелким частицам. Для нами исследованных суспензий такие, более оптимальные условия реализуются в случае мелкодисперсной суспензии.

Полученные результаты несколько отличаются от результатов, которые получены в работах / 52 ; 90 ; 102 /. В случае восстановления суспензии угля / 102 / авторами получена линейная связь между током и концентрацией суспензии. Линей-

ность зависимости ток - концентрация суспензии для платинированного угля в растворе 0,1 М КОН в атмосфере кислорода и инертного газа подтверждена в работе / 74 /. По мнению авторов работы / 52 /, величина тока пропорциональна количеству соударений частиц с токосборником, и вместе с тем количеству частиц в суспензии вообще. Но эта зависимость имеет место только до такого количества соударений, когда соударяющиеся частицы полностью используют поверхность токосборника. При дальнейшем увеличении концентрации суспензии должен наблюдаться переход к предельному току.

В исследованной нами области концентраций суспензий MnO_2 не обнаружена предельная концентрация суспензии, при которой была бы достигнута величина предельного тока. Нами также не наблюдалось достижения предельного тока из-за повышения эффективной вязкости суспензии и с этим связанного замедления движения частиц, на что указывается в работе / 65 /.

В целом, наблюдаемая нами зависимость тока от концентрации суспензии (как для грубодисперсной, так и для мелкодисперсной суспензии) пока ещё не может быть теоретически интерпретирована.

Интерес представляет то обстоятельство, что в концентрированных суспензиях могут быть достигнуты более высокие плотности тока, чем в случае осажденного на платину слоя MnO_2 , хотя очевидно, что в последнем случае общие условия контакта MnO_2 с платиной значительно лучше, чем в случае суспензионного электрода (рис. 2.5. ; 2.6., стр. 58 ; 59). Особенно это относится к мелкодисперсной суспензии MnO_2 , когда уже при 20 % концентрации MnO_2 плотность поляризационного тока превышает соответствующую величину на компактном слое MnO_2 , прав-

да при более отрицательных потенциалах.

Наши экспериментальные данные (рис. 2.8. - 2.11., стр. 61 ; 62) указывают на положительный эффект перемешивания. Согласно работе / 52 / при увеличении скорости перемешивания, в единицу времени с токосборником контактирует большее количество частиц, но одновременно уменьшается время контакта, а также ухудшаются условия контакта. Таким образом увеличение количества соударений может частично компенсироваться.

Как видно из рис. 2.13., на стр. 64, величины тока при потенциале максимума поляризационной кривой пропорциональны скорости вращения дискового электрода в степени 0,85. При потенциалах до и после максимума на (-0,4 и -0,9 в) зависимость тока от скорости вращения имеет несколько иные значения.

Таблица 3.1.

Зависимость показателя степени скорости вращения электрода от величины тока для суспензий MnO_2 различной концентрации и степени дисперсности

Концентрация и дисперсность MnO_2	показатель степени ω	
	-0,4 в	-0,9 в
40 %, грубодисперсная	1,0	1,1
30 %, грубодисперсная	1,0	0,9
30 %, мелкодисперсная	1,1	0,5
20 %, мелкодисперсная	1,2	0,6

Если при потенциалах $-0,4$ и $-0,7$ в степень скорости вращения мало меняется в зависимости от концентрации и степени дисперсности частиц MnO_2 в суспензии, то после максимума имеются значительные отличия, особенно для мелкодисперсной суспензии / 140 /.

Нами полученные данные не противоречат выводам работы Письмена / 65 /, согласно которой, в зависимости от величины частиц суспензии степень скорости вращения электрода может меняться в пределах от $0,5$ (для мелкодисперсных суспензий) до $1,5$ (для грубодисперсных суспензий). Таким образом влияние степени дисперсности частиц MnO_2 в нашем случае выявляется лишь при довольно отрицательных потенциалах.

При восстановлении суспензии MnO_2 в щелочном растворе в присутствии кислорода (воздуха) можно было бы ожидать аддитивности токов восстановления частиц MnO_2 и растворенного кислорода. Как вытекает из результатов, изложенных в разделе 2.3., такой аддитивности, как правило, не наблюдается. Отсюда вытекает довольно интересный, но неожиданный вывод о том, что состояние поверхности токосборника (и, отсюда, условия контактирования частиц MnO_2) является довольно чувствительным к составу газовой фазы и в присутствии кислорода отличается от состояния в атмосфере инертного газа.

Если при восстановлении MnO_2 в щелочных растворах имеет место твердофазный механизм восстановления, то в солевых растворах восстановление может проходить как по твердофазному, так и по гетерогенному механизму. Поэтому большое значение в процессе восстановления MnO_2 в солевых растворах имеет рН среды и химический состав электролита. Перенапряжение разряда MnO_2 в нейтральных растворах намного больше, чем в

щелочных и лимитируется удалением образующегося $MnOOH$. Но поляризация MnO_2 изменяется, если в растворе могут образоваться комплексные соединения с ионами марганца.

Для суспензий MnO_2 , приготовленных из электролитов галогенидных солей (рис. 2.44., стр. 99), поляризационные кривые отличаются от полученных в щелочных растворах несколько сдвинутым в отрицательную сторону потенциалов максимумом и большей величиной поляризационного тока. Это указывает на реализацию совместного протекания восстановления по обоим механизмам, которые могут осуществляться при данном pH суспензионного электрода / 138 /.

На кривой, полученной в 1,0 М растворе фтористого калия (рис. 2.44., кривая 3) не появляется максимум в исследованной нами области потенциалов и это, очевидно, можно отнести к образованию комплексных соединений, так как ионы фтора имеют большую способность к комплексообразованию. Ионы марганца, таким образом, остаются в растворе, в виде комплексного соединения и тем самым, в некоторой степени будет устранена возможность образования слоя продуктов восстановления MnO_2 на платиновом токосборнике и поляризационная кривая будет монотонно изменяться с ростом потенциала, что и наблюдается на практике.

В растворах калия хлористого и калия бромистого в связи с отсутствием аддендов для образования комплексного соединения, процесс комплексообразования не происходит и поляризационные кривые имеют максимумы.

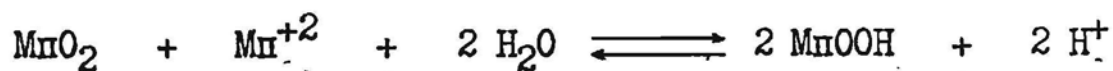
В 1,0 М растворе аммония хлористого кривая восстановления суспензии MnO_2 (рис. 2.50., стр. 106) также не имеет максимума в исследованной нами области потенциалов, а при наложении треугольного импульса напряжения не образуется петля гис-

терезиса. Это является следствием того, что ионы аммония склонны к процессу образования комплексных соединений с ионами марганца, образующимися в процессе восстановления MnO_2 .

Полученные многими авторами данные при исследовании процесса восстановления MnO_2 в растворах аммония хлористого (см. литературный обзор и / I31 - I33 /) не противоречат нашим предположениям.

Стационарные потенциалы системы суспензионного электрода в солевых электролитах имеют более положительные значения (порядка $+0,30 + +0,55$ в в зависимости от электролита), чем в щелочных растворах. Согласно экспериментальным данным работы / I22 / электродный потенциал порошков MnO_2 в $1,0$ М КСI может иметь величину потенциала от $+0,70$ до $+1,01$ в (относительно насыщенного каломельного электрода), в зависимости от удельной поверхности частиц MnO_2 .

Присутствие в суспензии MnO_2 ионов Mn^{+2} может значительно влиять на стационарный потенциал. В присутствии ионов Mn^{+2} имеет место реакция



в результате которой происходит подкисление раствора. О протекании этой реакции свидетельствует вдвое больший наклон зависимостей $E - pH$ по сравнению с электролитом без содержания Mn^{+2}

/ I34 /.

В нашем случае, очевидно, подкисление в зоне вращающегося электрода ещё недостаточно, чтобы подействовать на осажденный слой и привести к растворению продуктов восстановления.

В случае применения однонормального раствора хлористого цинка система суспензионного электрода становится очень сложной, так как кроме ионов цинка в суспензии также присутствуют продукты гидролиза. Поэтому полученная нами потенциодинамическая кривая и гистерезисная петля (рис. 2.49. и 2.59., стр. 105 и 114) обладают сложным характером.

Потенциодинамическая кривая суспензии MnO_2 в сернокислом растворе не имеет максимума (рис. 2.62., стр. 117). Можно предположить, что небольшое плато при потенциале +0,4 в соответствии началу второй стадии разряда MnO_2 с образованием Mn^{+2} .

В кислых растворах перенапряжение разряда ниже, чем в нейтральных растворах, что объясняется повышенной концентрацией ионов H^+ . Гистерезисная кривая (рис. 2.53., стр. 110) в анодную сторону проходит минуя платообразный участок, что свидетельствует об отсутствии затруднений процесса окисления.

Из рис. 2.64. на стр. 119 следует, что величины поляризационного тока, полученные при скорости линейной развертки потенциала 0,2 в/мин не отражают истинное состояние системы, то есть, эта скорость развертки является слишком большой для достижения предельного тока при определенном потенциале.

Отсюда следует, что и в кислых растворах имеют место изменения во времени, хотя значительно менее четко выраженные, чем в щелочных растворах.

В этанольном щелочном растворе на потенциодинамической кривой восстановления суспензии MnO_2 не обнаруживается макси-

мума и величина поляризационного тока больше, чем в водном щелочном растворе (рис. 2.65., стр. 121). Очевидно, на поверхности платинового токосборника в этом случае не образуется слой продуктов восстановления. Об этом также свидетельствует отсутствие развитой гистерезисной петли (рис. 2.73., стр. 130). Более отрицательные потенциалы стационарного состояния по сравнению с водными растворами в этанольных и водно-этанольных растворах в случае платинового электрода получены также в работе / 135 /. По мере увеличения концентрации MnO_2 в суспензии стационарный потенциал принимает более положительные значения. Увеличение же доли воды в смешанном электролите приводит к изменению условий в прикатодном слое и становится возможным образование слоя продуктов восстановления MnO_2 на поверхности платинового токосборника, в результате чего на потенциодинамической кривой образуется максимум (рис. 2.66., стр. 122). Смещение потенциала максимума в анодную сторону при уменьшении концентрации этанола свидетельствует о возрастании контактного сопротивления в процессе контактирования частиц MnO_2 с токосборником.

В сернокислом этанольном электролите поляризационный ток невелик, но в солевом электролите величина тока сравнительно большая - примерно в два раза больше, чем в водном растворе хлористого лития (рис. 2.52., стр. 108). На общность механизмов восстановления MnO_2 как в этанольном, так и в водном электролитах хлористого лития указывает один и тот же потенциал максимума, а большая величина плотности тока в этанольном растворе - на меньшую поляризацию по сравнению с водным электролитом. Это также относится к щелочным растворам.

Из потенциостатических исследований (рис. 2.68. и 2.70. на стр. 125 и 126) следует, что в сернокислом растворе временные эффекты не проявляются, а их роль в солевых растворах значительна.

В ледяной уксусной кислоте восстановление MnO_2 очевидно протекает по гетерогенному механизму и из-за высокой кислотности раствора продукты восстановления могут существовать лишь в растворе. Это подтверждают потенциодинамические кривые (рис. 2.72., стр. 129), на которых не имеется максимума и отсутствует петля гистерезиса. В случае же диметилформамидной суспензии MnO_2 картина значительно усложняется процессами, происходящими собственно с самим растворителем, в результате чего получается сложная потенциодинамическая кривая (рис. 2.74., стр. 131).

Из всего сказанного вытекает, что характер поляризационной кривой восстановления суспензии MnO_2 определяется, в основном, условиями контакта между частицами MnO_2 и токосборником, при чём на эти условия контакта в сильной мере влияют образующиеся на токосборнике слои из продуктов восстановления.

Интересно, что природа токосборника играет значительную роль в этих явлениях. На кривых, снятых на токосборнике из пирографита наблюдаются некоторые особенности по сравнению с кривыми, снятыми на платиновом электроде. Величина поляризационного тока на пирографитовом электроде в щелочных электролитах больше, чем на платиновом токосборнике, а в солевых и кислых растворах ниже. Значит условия контактирования MnO_2 в щелочных электролитах на пирографитовом электроде несколько лучше, чем на платиновом, а в солевых растворах, при более низких значениях pH , условия контактирования ухудшаются.

Вторым важным отличием является то, что, за исключением некоторых солевых электролитов, на пирографитовом электроде не обнаруживается максимума тока, который имеет место почти для всех исследованных растворов на платиновом токосборнике. Очевидно, это связано с большей гидрофобностью пирографитового электрода по сравнению с платиновым электродом, которая затрудняет образование слоя из продуктов восстановления на его поверхности. Действительно, на циклических кривых на пирографите не появляется четко выраженный максимум (рис. 2.34.), как в случае платинового электрода, что свидетельствует об отсутствии значительных количеств поверхностных соединений после выдержки электрода в суспензии.

В результате экспериментальной работы обнаружено, что в суспензионном электроде из MnO_2 реализуются большие токи, чем в случае компактного MnO_2 электрода и достигается интенсификация электрохимического процесса, что позволяет считать, что в будущем возможно его практическое применение. Также установлено, что при работе суспензионного электрода важное значение имеют условия контакта между частицами суспензии и токосборником, которые определяются особенностями дисперсионной среды и токосборника, а также некоторыми физическими факторами. Специфическое влияние этих факторов определяет характер поляризационных кривых.

Разработанная методика с применением вращающегося дискового электрода в сочетании с потенциодинамической установкой, которая использовалась в данной работе, может быть использована также при изучении других суспензий.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что процесс восстановления MnO_2 в суспензионном электроде лимитируется контактным сопротивлением между токосборником и частицей MnO_2 .
2. Обнаружено, что в суспензионном электроде MnO_2 достигается интенсификация электрохимического процесса и реализуются большие токи, чем в случае компактного электрода из MnO_2 .
3. На поляризационных кривых восстановления суспензий из MnO_2 , приготовленных в 0,1 ; 1,0 и 3,4 М растворах КОН обнаруживается максимум, появление которого может быть вызвано образованием слоя продуктов восстановления на поверхности платинового электрода. При использовании 10 М раствора КОН на поляризационных кривых суспензионного электрода из MnO_2 максимум не появляется из-за растворимости продуктов восстановления.
4. Образование слоя из продуктов восстановления на поверхности токосборника обусловлено потенциалом суспензионного электрода и временем пребывания системы в области потенциалов, при которых термодинамически возможно образование этих продуктов.
5. Поляризационный ток восстановления суспензии из MnO_2 увеличивается при увеличении степени дисперсности частиц MnO_2 и увеличении концентрации MnO_2 , суспендированной в растворе электролита.

6. В щелочном электролите и в инертной атмосфере поляризационный ток восстановления суспензии MnO_2 при потенциале максимума пропорционален скорости вращения дискового электрода в степени 0,85.
7. В атмосфере кислорода парциальный поляризационный ток восстановления MnO_2 увеличивается при увеличении степени дисперсности частиц MnO_2 , концентрации суспендированного вещества и скорости вращения дискового электрода, но не является аддитивным с поляризационным током восстановления MnO_2 в инертной атмосфере.
8. Максимум тока на поляризационных кривых восстановления суспензии из MnO_2 в солевых электролитах как правило наблюдается во всех растворах за исключением растворов калия фтористого и аммония хлористого, в которых максимум отсутствует в результате комплексообразования с продуктами восстановления.
9. В сернокислых электролитах восстановление суспензии из MnO_2 реализуется при более положительных потенциалах по сравнению с щелочными и солевыми электролитами из-за протекания реакции по гетерогенному механизму восстановления MnO_2 .

10. В этанольных щелочных электролитах величины поляризационного тока восстановления суспензии из MnO_2 значительно больше, чем в водных щелочных электролитах при одних и тех же потенциалах ; поляризационные кривые восстановления MnO_2 в этанольных щелочных суспензиях не имеют максимума.

Handwritten signature:
Л. А. Алексеев

ЛИТЕРАТУРА

1. Kanungo S.B., Sant B.R. Preparation and Properties of Manganese Dioxide for Dry Cells. *J.Sci.Ind.Res.*, 1972,31,5, 264-273.
2. Bystrom A., Bystrom A.M. X-ray diffraction study of manganese dioxide. *Acta crystallogr.*, 1950,3,1946-1948.
3. Wolfram E. Über die katalytische aktivität flüssiger disper-ser Systeme. IV Katalysewirkung von Braunsteinpulvern verschiedener Teilchengrösse. *Ann.Univ.scient.budapest.Sec. chim.*, 1963,5,67-74.
4. Drotschmann C. Über das Depolarisiervermögen von Beta-MnO₂. *Batteries*, 1965,18,10,702-706.
5. Drotschman C. Beobachtungen beim Einvermahlen von Braunsteinen. *Batteries*, 1966,20,6,935-940.
6. Schrader R., Preissler B., Bruckel J. Mechanisch aktiviertes β -MnO₂ als Depolarisator. *Z.Chem.*, 1967,7,8,322-323.
7. Топурия З.М. Определение размеров частиц искусственной дву-окиси марганца. *Тр. ин-та прикл. химии и электрохимии АН СССР*, 1962,3,181-187.
8. Kozawa A., Yeager J.F. Cathodic reduction mechanism of MnOOH to Mn(OH)₂ in alkaline electrolyte. *J.Electrochem. Soc.*, 1968,115,10,1003-1007.
9. Dakri M.A., Tue F.L. Whiteman J.L. The surface character and pore structure of an electrolytic manganese dioxide. "Power Sources,1966". Oxford, Pergamon Press, 1967,65-81.
10. Le Tran K. Etude physico-chimique de bioxydes de manganese actifs. Variete gamma, d'origine schimique et electrolytique. *J.chim.phys. et phys.-chim. biol.*, 1967,64,6,922-933.

11. Euler J. Porendimensionen und Oberflächenkapazität von Braunstein. *Electrochim. acta*, 1961,4,1,27-41.
12. Miyazaki Kazuhide. An oxygen concentration profile of a MnO_2 particle after discharge service. *Bull.Chem.Soc.Japan*, 41,11,2785-2788 (1968).
13. Bigliocca C., Girardi F., Pauly J., Sabbioni E., Meloni S., Provasoli A. Radiochemical separations by adsorption on manganese dioxide. *Analyt.chem.*, 1967,39,13,1634-1639.
14. Chalupa M., Žáček L., Vinter R. Adsorption manganatých iontu na kysličníku manganickým. *Vodni hospod.*, 1966,16,11,468-469.
15. Леонтьева Г.В., Вольхин В.В. Сорбционные свойства двуокиси марганца. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1968,4,5,728-733.
16. Вольхин В.В., Леонтьева Г.В. Физико-химическое исследование ионообменных свойств двуокиси марганца. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1969,5,7,1224-1229.
17. Krause A. Über die inhomogene Oberfläche des Mangandioxids und deren Auswirkungen auf die Umsetzungen in der Leclanche-Zelle. *Batteries*, 1964,17,12,588-590.
18. Bode H., Schmier A. Zur Reduktion von Mangandioxiden. *Chem.-Ingr.-Techn.*, 1966,38,6,651-652.
19. Drotshmann C., Vergleichende Zahlen über die elektrische Zeitfähigkeit verschiedener Manganoxide. *Batteries*, 1965,18,11,714-715.
20. Brenet J., Chartier P., Dott M.T., Gross M., Le Tran K., Traore K. Sur la reactivite electrochimique et catalytique des bioxydes de manganese: differentiation des groupes OH et des molecules d'eau de constitution. *Electrochim. acta*, 1968,13,12,2167-2188.

21. Bell G.S., Huber R. The cathodic reduction of manganese dioxide in alkaline solution. *Electrochem. acta*, 1965,10, 5,509-512.
22. Boden D., Venuto C.J., Wisler D., Wylie R.B. The alkaline manganese dioxide electrode I. The discharge process. *J.Electrochem.Soc.*, 1967,114,5,415-417.
23. Gabano J.P., Seguret J., Laurent J.F. A kinetic study of the electrochemical reduction of manganese dioxide in a homogeneous phase. *J.Electrochem.Soc.*, 1970,117,2,147-151.
24. Kozawa A., Powers R.A. The manganese dioxide electrode in alkaline electrolyte; the electron-proton mechanism for the discharge process from MnO_2 to $MnO_{1,5}$. *J.Electrochem. Soc.*, 1966,113,9,870-878.
25. Kozawa A., Powers R.A. Potential steps in the discharge curve of γ - and β - MnO_2 in 9 M KOH. *J.Electrochem.Soc. Japan (Engl.Ed.)*, 1969,37,1,31-37.
26. Covington A.K., Talikdar P.K., Thirsk H.R. Standart Electrode Potentials of some Synthetic Manganese Dioxides. *Electrochem.Tech.*, 1967,5,11/12,523-527.
27. Ацтиньш А.Я., Слайдинь Г.Я., Багоцкий В.С. Использование вращающегося дискового электрода с кольцом для исследования механизма восстановления γ - MnO_2 в 9 N KOH водном растворе. *Электрохимия*, 1976, 12, 7, 1141 - 1145.
28. Менджеричкий Э.А. К вопросу о механизме катодного восстановления MnO_2 в нейтральных растворах. *Электрохимия*, 1969, 5,7,875-877.
29. Reynaud J., Brenet J. Contribution a l'etude de quelques equilibres et de cinetiques de reductions d'oxydes de manganese. *Electrochim.acta*, 1962,6,1-10.

30. Era A., Takehara Z., Yoshizawa S. Discharge mechanism of the manganese dioxide electrode. *Electrochim. Acta*, 1967, 12, 1199-1212.
31. Спарсиашвили Т.Д., Гомелаури Н.Г. Электрохимическое изучение поверхностных свойств окисных минералов марганца. *Тр. Кавказ. ин-та минеральн. сырья*, 1972, 10, 12, 77-84.
32. Drotschmann C. Uber die Abhangigkeit des Potentials von MnO_x von der Grosse von x. *Batteries*, 1965, 19, 6, 792-798.
33. Abdul Azim A.A., Kolta G.A., Askar M.H. Cathodic behaviour of some artificial manganese dioxides. *Electrochim. acta*, 1972, 17, 2, 303-316.
34. Schubert K., Schwabe K. Radiochemische Untersuchungen der elektrochemischen Braunsteinreduktion im sauren elektrolyten. *Chem.-Ingr.-Techn.*, 1966, 38, 6, 653-657.
35. Drotschmann C. Beitrag zur kenntnis der reduktions produkte bei der MnO_2 depolarisation in galvanischen Zellen mit neutralem ammoniumsalzelektrolyt. *Electrochim. acta*, 1962, 7, 267-273.
36. Vosburgh W.C., Lou Pao-Soong. Experiments on the Discharge Mechanism of the manganese Dioxide Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 1961, 108, 485-490.
37. Drotschmann C. Bemerkungen zu einer neueren Arbeit uber die elektrochemische Braunsteinreduktion. *Batteries*, 1966, 20, 7, 951-953.
38. Prasad G., Ghosh S. Studies on the Stability of MnO_2 sol in presence of nonelectrolytes. *Z. phys. Chem.*, 1960, 214, 220-224.
39. Prasad G., Ghosh S. Stability of lyophobic sols. I Influence of the nonelectrolytes, acetone and ethyl alcohol.

- II. Influence of nonelektrolytes, glucose, urea and gelatin. Proc.Nat.Acad.Sci.India, 1960,A29,2,187-192,193-198.
40. Prasad G., Ghosh S. Stability of lyophobic sols. X.Influence of nonelektrolytes on the adsorbtion of ions for hydrous manganese dioxide sol. Kolloid-Z. und Z.Polymer, 1962,186,2,112-113.
41. Вдовенко Л.И., Баран А.А., Глязман Ю.М., Страженко Д.М. Радиометрическое исследование сорбции ионов осадками MnO_2 и $Fe(OH)_3$ из водно-органических сред. Коллоидный журнал, 1970,32,3,350-353.
42. Laragne J.J., Brenet J. Etude de la reduction d'un bioxyde de manganese γ par l'iodure de potassium en milieu dimethylformamide et acide acetique. Aplication a l'etude des groupes OH de surface. Bull.Soc.chim.France, 1968, 9,3499-3504.
43. Le Tran K., Brenet J. Sur une methode determination de la reactivite des bioxydes de manganese en milieu non aqueux. C.r.Acad.sci., 1966,C 263,1,1-4.
44. Chand P.R., Malhotra K.C., Vaidya O.C. Acetic anhydride as a polar solvent. III.Solvolytic reactions in acetic anhydride. Indian J.Chem., 1965,3,3,97-99.
45. Hamilton C.E. Process for generation electrical energy using manganese dioxide with oxidizing gas. Пат.США, кл. I36-86,(НО I m 27/00), № 359I4I9, заявл. 27.06.68.
46. Dey A.N., Holmes R.W. Metal phosphate and metal arsenate organic electrolyte cells. Пат.США, кл. I36-6 LN , (H O I m 35/02), № 3736I84, заявл. 29.03.72.
47. Подвязкин Ю.А., Шлыгин А.И. Изучение поверхностных свойств порошкообразных металлических катализаторов и адсорбентов

- методом кривых заряжения. ЖФХ, 1957, 31, 6, 1305-1310.
48. Сокольский Д.В., Скопин Ю.А. Изучение окисно-платинового катализатора электрохимическим методом. ДАН СССР, 1959, 126, 2, 334-336.
 49. Micka K. Theorie der Polarisation der Quecksilberelektrode mit Wechselstrom bei kleinen und grossen Potentialveränderungen. Collect.Czechosl.Communs, 1959, 24, 11, 3708-3718.
 50. Kalvoda R. Studium der Kapazitäterscheinungen mit Hilfe der von der klassischen Polarographie abgeleiteten Methoden. J.Electroanalyt.Chem., 1960, 1, 4, 314-323.
 51. Gerischer H. Katalysator-Suspensionen als Stromüberträger in electrochemischen Prozessen. Ber.Bunsenges Phys.Chem., 1963, 67(2), 164-167.
 52. Held J., Gerischer H. Untersuchung der Stromübertragung zwischen mit Brennstoff beladenen Katalysatorsuspension und Stromabnehmer Elektroden. Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 1963, 67(9/10), 921-929.
 53. Müller E., Schwabe K. Oxydation wässriger Ethylalkohols mit molekularem Sauerstoff. Kolloid Z., 1930, 52, 8, 163-173.
 54. Сокольский Д.В., Гидрирование в растворах. Алма-Ата, изд. АН Каз.ССР, 1962.
 55. Фасман А.Б., Сокольский Д.В. Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, изд. АН Каз.ССР, 1963, 218.
 56. Сокольский Д.В., Сокольская А.М. Металлы - катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата, изд. АН Каз.ССР, 1970, стр.172.
 57. Schwabe K. Über Potentialmessungen an Metallkatalysatoren in wässriger Lösung. Z.Elektrochem., 1957, 61, 6, 744-752.
 58. Beck F. Der Verlauf der Katalysatorbezugsspannung bei Hydrierungsreaktionen in Lösung. Ber.Bunsenges.Phys.Chem.,

- 1965,69,199-206.
59. Alt H., Binder H., Sandstede G. Mechanism of the electrocatalytic reduction of Oxygen on metal chelates. *J.Catalysis*, 1973, 28,8-19.
 60. Keren E., Soffer A. Hydrogen Adsorption rate and discharge mechanism on palladium-carbon suspension electrode. *Electroanalyt.Chem. and Interfac.Electrochem.*, 1973,44, 53-62.
 61. Micka K. Nerazpustne depolarisatory. *Chem.Listy*, 1961, 55.852-890.
 62. Даушева М.Р., Сонгина О.А. Поведение суспензий трудно-растворимых веществ на электродах. *Успехи химии*, 1973, 42,2,323-342.
 63. Hurwitz H.D., Srinivasan S., Litt M. Kinetics of a simple charge transfer reaction at a slurry electrode. *Ber.Bun-senges.phys.Chem.*, 1971,75,6,535-542.
 64. Лазоренко-Маневич Р.М., Ушаков А.В. О "суспензионном" электроде. *ДАН СССР*, 1965,161,1,156-159.
 65. Письмен Л.М. Макрокинетика электрохимических реакций на суспендированном электроде. II. Электрод с вращающимся дисковым токосборником. *Электрохимия*, 1973,9,9,1328-1331.
 66. Письмен Л.М. Макрокинетика электрохимических реакций на суспендированном электроде. I. Кинетические уравнения и предельные режимы. *Электрохимия*, 1973,9,8,1199-1203.
 67. Fleischmann M., Oldfield J.W. Fluidised bed electrodes. I Polarisation predicted by simplified models. *J.Electroanal.Chem.*, 1971,29,2,211-230.
 68. Fleischmann M., Oldfield J.W. Fluidised bed electrodes. II The effective resistivity of the discontinuous metal

phase. *J. Electroanal. Chem.*, 1971, 29, 2, 231-240.

69. Fleischmann M., Oldfield J.W., Porter D.F. Fluidised bed electrodes. III The cathodic reduction of oxygen on silver in a fluidised bed electrode: *J. Electroanal. Chem.*, 1971, 29, 2, 241-253.
70. Мальцев Н.Н., Растяпин В.А. Изучение влияния различных факторов на электропроводность суспензии. *Вопр. химии и хим. техн. Респ. межвед. темат. научн. техн. сб.*, 1972, 27, 26-33.
71. Fischbeck K. Uber den Verlauf der elektrochemischen Reduktion fester Elektroden. *Ztschr. anorg. allgem. chem.*, 1925, 148, 97-129.
72. Луковцев П.Д. Электрохимическое поведение окисных электродов некоторых химических источников тока. *ДАН СССР*, 1953, 88, 875-878.
73. Кобозев Н.И., Монбланова В.В., Кириллова С.В. О возбужденной форме катодного водорода. *ЖФХ*, 1946, 20, 653-666.
74. Слайдинь Г.Я., Багоцкий В.С., Балоде Л.Ю., Тарасевича М.Р., Шимшелевич Я.Б., Штейнберг Г.Е., Чаксте Я.Э. Исследование электровосстановления кислорода и электровосстановления водорода на суспензионном электроде. Каталитические реакции в жидкой фазе, ч.2, *Алма-Ата*, 1974, стр. 346-349.
75. Miska K. Nerazpustne depolarizatory. *Chem. Listy*, 1961, 55, 7, 852-890.
76. Miska K. Деполяризация ртутного капельного электрода суспензиями нерастворимых веществ. *Advances in Polarography. Proc. 2nd Internat. Congr., Cambridge*, 1959, Pergamon Press, 1960, pp. 1182-1190.
77. Miska K. Kysličnik manganicity. *Chem. Listy*, 1971, 65, 3, 225-241.

78. Сонгина О.А., Даушева М.Р. Электрохимическое восстановление труднорастворимых соединений ртути. *Электрохимия*, 1965, 1, 12, 1264-1468.
79. Jones I.F., Kay R.C. Polarography of carbon suspensions. *J. Electroanalyt. Chem.*, 1969, 20, 213-221.
80. Даушева М.Р., Жданов С.И., Тарасевич М.Р. Электрохимия суспензий активированных углей. I Поведение суспензий активированных углей на капельном ртутном электроде. *Электрохимия*, 1969, 5, 2, 185-190.
81. Даушева М.Р., Жданов С.И., Тарасевич М.Р. Электрохимия суспензий активированных углей. II Механизм экзальтации тока восстановления кислорода на капельном ртутном электроде суспензиями активированных углей. *Электрохимия*, 1969, 5, 2, 191-195.
82. Malati M.A., Yousef A.A., Arafa M.A. Adsorption of Ba^{+2} and Mn^{+2} cations and of sodium oleate by γ -manganese dioxide. *Chem. and Ind.*, 1969, 14, 459-460.
83. Баран А.А., Страженко Д.М., Глазман Ю.М., Еременко Б.В. О плотности покрытия поверхности дисперсной фазы лиофобных зелей потенциалоопределяющими ионами. *ДАН СССР*, 1965, 163, 1, 125-128.
84. Библик Е.Е., Ефремов И.Ф., Лавров И.С. Исследование в области поверхностных сил. М., "Наука", 1964, стр. 265.
85. Prakash S., Pandey A.D. The influence of ultrasonic waves on manganese dioxide sol. *Kolloid.Z.*, 1961, 175, 1, 56-58.
86. Prakash S., Prakash O. The influence of ultrasonic waves on manganese dioxide sol in the atmosphere of nitrogen. *Kolloid-Z. und Z. Polymere*, 1963, 188, 2, 136-138.

87. Morgan J.J., Stumm W. Colloid-chemical properties of manganese dioxide. *J.Colloid.Sci.*, 1964,19,4,347-359.
88. Murray J.W. The surface Chemistry of Hydrous Manganese Dioxide. *J.Colloid and Interfaces Sci.*, 1974,46,3, 357-371.
89. Micka K. Depolarization der Quecksilbertropfelektrode durch Suspensionen unloslicher Stoffe. IV Suspensionen von Mangandioxid. *Collect.Czechosl.Chem.Communs.*, 1965, 30,1,235-245.
90. Чаксте Я.Э., Слайдинь Г.Я., Луковцев П.Д. Электрохимические свойства некоторых суспензий. *Уч.зап. ЛГУ им. П.Стучки*, 1972,165,51-57.
91. Vydra F. Use of rotating disc electrodes for the study of the kinetics of sorbtion processes. *J.Electroanalyt. Chem.*, 1970,25,1,13-15.
92. Плесков Ю.В. Метод разделения двух процессов, одновременно протекающих на электроде. *ЖФХ*, 1960,34,3,623-626.
93. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М., "Наука", 1972.
94. Miller B., Bellavance M.I., Bruckenstein S. Application of isosurface concentration voltamperometry at a rotating disk electrode to simple electron transfer kinetics. *J. Electrochem.Soc.*, 1971,118,7,1082-1089.
95. Vielstich W., John D. Zur Messung schneller Reaktionen in Losung mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode. *Z.Elektrochem.*, 1960,64,1,43-44.
96. Fried I., Elving P.J. General equation for current-potential relationships at rotating disk electrode. *Anal.Chem.*, 1965,37,4,464-467.

97. Fried I., Elving P.J. The rotating disk electrode. Effect of rates of rotation and polarization. *Anal.Chem.*, 1965, 37,7,803-806.
98. Антонов С.П., Зосимович Д.П., Степаненко В.Г., Якименко Н.Г. Применимость метода вращающегося дискового электрода к совместно протекающим электрохимическим реакциям. *Укр.хим.ж.*, 1970,36,12,1281-1284.
99. Даушева М.Р., Тарасевич М.Р., Жданов С.И. Электрохимия суспензий активированных углей. III Поведение суспензий активированных углей на амальгамированном дисковом электроде в присутствии молекулярного кислорода. *Электрохимия*, 1971,7,2,165-171.
100. Иоффе И.И., Письмен Л.М. Инженерная химия гетерогенного катализа. "Химия", Л., 1972.
101. Даушева М.Р., Сонгина О.А., Жданов С.И. Поведение суспензий галогенидов одновалентной ртути на вращающемся амальгамированном дисковом электроде. *Электрохимия*, 1970, 6,2,285-288.
102. Даушева М.Р., Тарасевич М.Р., Жданов С.И. Электрохимия суспензий активированных углей. IV. Восстановление перекиси водорода на суспензиях активированных углей. *Электрохимия*, 1971,7,2,284-287.
103. Даушева М.Р., Тарасевич М.Р., Жданов С.И. Электрохимия суспензий активированных углей. V. Механизм восстановления кислорода и перекиси водорода на частицах отрицательного кислородного угля. *Электрохимия*, 1971,7,11,1617-1621.
104. Даушева М.Р., Сонгина О.А. Накопление меди из суспензии CuO на амальгамированном вращающемся дисковом электроде. *Электрохимия*, 1974,10,1,35-38.

105. Даушева М.Р., Сонгина О.А. Поведение суспензий галогенидов ртути на платиновом вращающемся дисковом электроде. Электрохимия, 1972,8,1,97-99.
106. Слайдинь Г.Я., Чаксте Я.Э., Багоцкий В.С., Каксис А.Э. Влияние состава раствора на электрохимические свойства 10 % суспензии сажи ПМ-100 при катодном восстановлении кислорода. Электрохимия, 1975,11,9,1376-1380.
107. Слайдинь Г.Я., Чаксте Я.Э., Багоцкий В.С. Потенциостатические и потенциодинамические исследования работы суспензионных электродов. Изв. АН Латв.ССР, сер.хим., 1976, 2, 172 - 177.
108. Drotshmann C. Einige weitere experimentelle Daten uber den Einfluss von Mn^{+2} auf das Potential von Mangan (x) oxid - Elektroden. Batteries, 1963,17,8,536-541.
109. Vosburgh W.C. The manganese dioxide electrode. J.Electrochem.Soc., 1959,106,9,839-845.
110. Scott A. Diffusion theory of Polarisation and Recuperation applied to the Manganese Dioxide electrode. J.Electrochem.Soc., 1960,106,12,941-947.
111. Drotschmann C. Uber den mutmaschlichen Vorgang bei der Braunstein-Depolarisation. Korros.Metallschuts,1942, 18,283-283.
112. Kang Hong Y., Liang C.C. The anodic oxidation of manganese oxides in alkaline electrolytes. J.Electrochem.Soc., 1968,115,1,6-10.
113. Bell G.S., Huber R. On the cathodic reduction of manganese dioxide in alkaline electrolyte. J.Electrochem.Soc., 1964,111,1,1-6.
114. Lee Chin-Ho, Cahan B., Yeager E. Optical evidence con-

- cerning the discharge of MnO_2 in acid and alkaline electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120, 12, 1689-1692.
- II5. McBreen J., Electrochemistry of β - MnO_2 and γ - MnO_2 in alkaline solutions. *Electrochim. Acta*, 1975, 20, 221-225.
- II6. Луковцев П.Д. О роли протонов в электрохимических превращениях окислов. *Электрохимия*, 1968, 4, 4, 379-383.
- II7. Луковцев П.Д. К теории катодного восстановления MnO_2 . *Электрохимия марганца*, 1967, 3, 303-307.
- II8. Boden D., Venuto C.J., Wisler D., Wylie R.B. The alkaline manganese dioxide electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115, 4, 333 - 338.
- II9. Горбачев С.В., Беляева В.А. Электроокисление-электровосстановление системы $Mn^{+3} - Mn^{+2}$. I. Применение температурно-кинетического метода к электролизу системы на вращающемся дисковом электроде. *ЖФХ*, 1962, 36, I, 229-233.
- I20. Ацтиньш А.Я., Слайдинь Г.Я., Багоцкий В.С., Здановска А.Х. Исследование восстановления двуокиси марганца в щелочном растворе потенциостатическим и потенциодинамическим методами. *Электрохимия*, в печати.
- I21. Солодкова Л.Н., Соловьева З.А. Влияние скорости изменения потенциала на форму потенциодинамической кривой при восстановлении хромовой кислоты. *Электрохимия*, 1974, 10, 1487-1491.
- I22. Rakshit S.C., Mitra A.K. Studies on Manganese Dioxide Powder Electrode potentials. *J. Indian Chem. Soc.*, 1971, 48, 9, 835 - 841.
123. Gabano J.P., Morignat B., Laurent J.F. Chemical and Electrochemical Reductions of γ -Manganese dioxide. *Electrochem. Techn.*, 1967, 5, 11, 531 - 535.

124. Bell G.S., Bauer J. The evaluation of manganese dioxide for use in primary galvanic cells. *Electrochim. Acta*, 1969, 14, 6, 453 - 457.
125. Kang H.Y., Liang C.C. On the rechargeability of the Manganese Dioxide Electrode. *Electrochim. Acta*, 1968, 13, 2, 277 - 281.
126. Era A., Takehara Z., Yoshizawa S. Electrode kinetics of manganese dioxide electrodes in alkaline solution. *Electrochim. Acta*, 1968, 13, 2, 207 - 213.
127. Cahoon N.C., Korver M.P. The cathodic reduction of manganese dioxide in alkaline electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 1959, 106, 9, 745 - 750.
128. Kozawa A., Povers R.A. Cathodic polarization of the manganese dioxide electrode in alkaline electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115, 2, 122 - 126.
129. Kozawa A., Kalnoki-Kis T., Yeager J.F. Solubilities of Mn (II) and Mn (III) ions in concentrated alkaline solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 1966, 113, 5, 405 - 409.
130. Kozawa A., Yeager J.F., The Cathodic Reduction Mechanism of Electrolytical Manganese Dioxide in Alkaline Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 1965, 112, 10, 959-963.
131. Korver M.P., Johnson R.S., Cahoon N.C. Study of the Recuperation Reaction in the Leclanche Dry Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 1960, 107, 7, 587 - 591.
132. Kornfeil F. On the Polarisation of the Manganese Dioxide Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 1962, 109, 5, 349 - 351.
133. Uhlig H.W., Becker E. Untersuchungen zum Potentialverlauf bei der Entladung von α - MnO_2 Electroden. *Z. phys. Chem. (DDR)*, 1972, 251, 5-6, 321- 328.

134. Candle J., Summer K.G., Tye F.L. Manganese Dioxide Electrode. II. Hydrogen Ion Response in the Presence of Manganese (II) Ions. J.Chem.Soc.Faraday Trans., 1973, 69, 5, 885 - 893.
135. Drazič D.M., Drazič V. Nature of the rest potential of platinum electrodes in alkaline alcohol solutions. Electrochim. Acta, 1966, 9, 1235 - 1241.
136. Г.Я.Слайдинь, Я.Э.Чаксте, Я.И.Зальокснис, Л.Ю.Балоде, А.Я.Ацтиньш, Я.Б.Шимшелевич. Экспериментальное исследование механизма работы суспензионного электрода. Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по электрохимии. Изд. ВИНТИ, М., 1974, ч. 2, стр. 299 - 301.
137. Я.И.Зальокснис. Некоторые электрохимические свойства двуокиси марганца в суспензиях. Тезисы докладов III конференции молодых научных работников Института неорганической химии. Изд. "Зинатне", Рига, стр. 11 - 12, 1974.
138. Я.И.Зальокснис. Электрохимические свойства суспензии двуокиси марганца в солевых растворах. Тезисы докладов IV конференции молодых научных работников Института неорганической химии. Изд. "Зинатне", Рига, 1975, стр. 14 - 15.
139. Г.Я.Слайдинь, Я.И.Зальокснис, В.С.Багоцкий, А.Я.Ацтиньш. Электрохимические свойства суспензий из двуокиси марганца. I. Влияние дисперсности и концентрации MnO_2 в суспензиях на процесс восстановления частиц MnO_2 . Рукопись депонирована в ЛатВИНТИ 19.01.1976, № 5 Д.

140. Г.Я.Слайдинь, Я.И.Зальокснис, В.С.Багоцкий. Электрохимические свойства суспензий из двуокиси марганца. II. Влияние скорости вращения дискового электрода и скорости линейной развертки потенциала на процесс восстановления частиц двуокиси марганца. Рукопись депонирована в ЛатВИНТИ 19.01.1976, № 6 Д.
141. Г.Я.Слайдинь, Я.И.Зальокснис, В.С.Багоцкий. Электрохимические свойства суспензий из двуокиси марганца. III. Влияние концентрации КОН и электродного материала на процесс восстановления частиц двуокиси марганца. Рукопись депонирована в ЛатВИНТИ 19.01.1976, № 7 Д.

Г.Я.Слайдинь, Я.И.Зальокснис, В.С.Багоцкий. Влияние скорости вращения дискового электрода и скорости линейной развертки потенциала на процесс восстановления частиц двуокиси марганца. Рукопись депонирована в ЛатВИНТИ 19.01.1976, № 6 Д.