

ЛАТВИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи  
УДК 541.13:546.7-31

КАКСИС Арис Зигурдович

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДНОМАРГАНЦЕВОГО  
ЭЛЕКТРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Специальность 02.00.04 - "Физическая химия"

Д и с с е р т а ц и я  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:

академик АН СССР, академик ЛАН,  
профессор, доктор химических наук  
ПУРИН Бруно Андреевич,

доцент, кандидат химических наук  
СЛАЙДИНЬ Гунар Янович,

доцент, кандидат химических наук  
ВОСЕКАЛНС Александр Викторович

Рига - 1990

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

- АП - анодная поляризация
- $\Gamma_{Na}$  - величина адсорбции катионов  $Na^+$
- $\Gamma_{SO_4}$  - величина адсорбции анионов серной кислоты  $SO_4^{2-}$ ,  
 $HSO_4^-$ ,
- $\Gamma_{Zn}$  - величина адсорбции ионов цинка (II)
- $\Gamma_{Fe}$  - величина адсорбции ионов железа (III)
- $\Gamma_{PO_4}$  - величина адсорбции ионов фосфата  $PO_4$  (III)
- ЭАЧ - электрохимически активная часть (диоксида марганца)
- КП - катодная поляризация
- $\mu-MnO_2$  -  $\mu$ -форма кристаллической модификации диоксида марганца
- $CMn$  - концентрация марганца в электрохимически активной части оксида марганца (IУ, III)
- ХИТ - химический источник тока

Обозначения постоянных (констант) равновесий на границе раздела твердой фазы оксида марганца (IУ, III) с водным раствором ионов: КС - сульфата и бисульфата, КН4 - катионов  $Na^+$  при адсорбции на структурных единицах марганца (IУ), КНЗ - катионов  $Na$  при адсорбции на структурных единицах марганца (III),  $E_0^{\sim}$  - стандартный потенциал окислительно-восстановительного равновесия.

5.2E+II - научная запись чисел

$5.2 \times 10^{II} = 520\ 000\ 000\ 000$ , запись чисел с показателем степени (в буквальном переводе с английского языка: в экспоненциальной форме, на что указывает буква E), запись чисел с плавающей точкой для ЭВМ.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	6
I ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	9
I.1. Адсорбция на диоксиде марганца.....	9
I.2 Полупроводниковые свойства диоксида марганца и их связь с химическим строением оксида .....	18
I.3 Структура диоксида марганца и оксида переходного состава $MnO_x$ ( $1.5 \leq x \leq 2.0$ ). Синтез $\gamma$ - $MnO_2$ ..	20
I.4 Окислительно-восстановительные равновесия диоксидомарганцевого электрода .....	24
I.5 Выводы по литературному обзору .....	29
2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА .....	31
2.1 Получение $\gamma$ - $MnO_2$ .....	31
2.1.1 Конструкция ячеек и $\gamma$ - $MnO_2$ электрода .....	31
2.1.2 Химические реактивы и вещества .....	33
2.1.3 Получение и контроль чистоты $\gamma$ -модификации диоксида марганца .....	34
2.2 Измерение адсорбции ионов .....	38
2.2.1 Схема устройства для измерения адсорбции на $\gamma$ - $MnO_2$ .....	38
2.2.2 Измерение величины адсорбции .....	43
2.2.3 Первичная статистическая обработка результатов измерений .....	48
2.2.4 Алгоритм расчета величины адсорбции ионов с учетом изменений в растворах .....	52

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

3	РАВНОВЕСНАЯ АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НА ДИОКСИДНОМАРГАНЦЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ .....	55
3.1	Электрохимически активный диоксидномарганцевый электрод .....	55
3.2	Электрохимически активная часть твердой фазы оксида марганца (IV, III) .....	59
3.3	Общий план обработки экспериментальных данных по равновесной адсорбции .....	64
3.4	Адсорбция анионов серной кислоты .....	67
3.4.1	Зависимость адсорбции от pH раствора и от потенциала $MnO_2$ электрода .....	67
3.4.2	Математическая модель и определение констант окислительно-восстановительного равновесия при адсорбции анионов серной кислоты .....	72
3.4.3	Концентрация марганца $CMn$ в ЭАЧ диоксидномарганцевого электрода в условиях адсорбции анионов серной кислоты .....	83
3.5	Адсорбция катионов $Na^+$ .....	88
3.5.1	Адсорбция катионов $Na^+$ на структурных единицах марганца (IV) .....	88
3.5.2	Адсорбция катионов $Na^+$ на структурных единицах марганца (IV) и марганца (III) .....	94
3.6	Математическая модель и определение констант .....	99
3.6.1	Окислительно-восстановительное равновесие при адсорбции катионов натрия и анионов серной кислоты ..	99
3.6.2	Концентрация марганца $CMn$ в ЭАЧ $\gamma$ - $MnO_2$ электрода в условиях адсорбции анионов серной кислоты	

	и катионов $\text{Na}^+$ .....	I16
3.7	Обобщенные результаты исследования по свойствам адсорбции ионов на оксиде марганца (IV, III) .....	I23
4	СРАВНЕНИЕ АДсорбЦИИ ИОНОВ Na (I), ЦИНКА (II), ЖЕЛЕЗА (III), АНИОНОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ФОСФАТ ИОНОВ ..	I26
4.1	Адсорбция ионов цинка (II) на $\mu\text{-MnO}_2$ электроде .....	I26
4.2	Предельная адсорбция на $\mu\text{-MnO}_2$ .....	I30
5	НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ АДсорбЦИИ ИОНОВ НА $\mu\text{-MnO}_2$ ЭЛЕКТРОДЕ .....	I33
5.1	Кинетика адсорбции анионов серной кислоты .....	I33
5.2	Неравновесная адсорбция катионов $\text{Na}^+$ на $\mu\text{-MnO}_2$ электроде .....	I37
5.3	Кинетика адсорбции ионов железа (III) на $\mu\text{-MnO}_2$ электроде .....	I40
5.4	Кинетика адсорбции ионов фосфата .....	I42
6	ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ .....	I44
6.1	Сорбент из диоксида марганца .....	I44
6.2.	Способ определения удельной поверхности диоксида марганца .....	I45
	ВЫВОДЫ .....	I49
	ЛИТЕРАТУРА .....	I52

## В В Е Д Е Н И Е

Мировое производство диоксида марганца электрохимическим методом в 1976 г. достигло 50 тыс. т [1]. Мировой выпуск химических источников тока (ХИТ) в 1980 г. превысил десять миллиардов единиц, а суммарная мощность таких элементов и аккумуляторов уже соизмерима с мощностью всех электростанций мира [2].  $MnO_2$  является одним из главных катодных компонентов в ХИТ. Необходимость в данных исследованиях вызвана недостаточностью информации о поведении и свойствах  $MnO_2$ -электрода, хотя проблема элемента Лекланше (точнее, его катодного материала  $MnO_2$ ) имеет столетнюю давность. Это стимулировало создание Международной ассоциации исследователей и фирм ИВА (International Battery Material Association). Проводятся регулярные симпозиумы по  $MnO_2$  1975 г. в Кливленде (США), 1980 г. в Токио (Япония), 1985 г. в Граце (Австрия).

Актуальность выбора темы связана с промышленным производством  $MnO_2$  для ХИТ. Основной путь производства проходит через стадии с непосредственным контактом оксида марганца (IV, III) с водными растворами солей, содержащими большие количества разнообразных ионов. Адсорбция и включение ионов в состав оксида в виде примесей сильно влияет на его электродные свойства. Известно, что степень разряда катодного материала  $MnO_2$  может находиться в пределах 20% - 90% от теоретически возможного. В последние десятилетия электрод  $MnO_2$  вызвал интерес также как малорастворимый анод.

В некоторых работах продемонстрирована возможность концентрирования за счет адсорбции на  $MnO_2$  микроколичеств тяжелых металлов и некоторых анионов, что представляет интерес для разработки технологии очистки сточных вод. В 1937 году по-

явилась первая публикация [3] о высокой сорбционной способности порошка диоксида марганца. На порошкообразных  $MnO_2$  в водных растворах разрабатывались такие методы исследования адсорбции как потенциометрическое титрование, радиоизотопные методы, применялись пламенная фотометрия, эмиссионная и абсорбционная спектрометрия. Недостатком методов исследования адсорбции на  $MnO_2$  являлось мелкодисперсное состояние диоксида марганца, что затрудняло измерение окислительно-восстановительного потенциала  $E$  на границе раздела твердой фазы  $MnO_2$  -раствор одновременно с исследованием адсорбции ионов из растворов на  $MnO_2$ .

Появление работ Казаринова В.Е. [4] по изучению адсорбции на твердых электродах методом радиоактивных индикаторов дало возможность исследовать адсорбцию на твердом электроде с одновременным контролем равновесного окислительно-восстановительного потенциала  $E$  на границе раздела фаз.

Контроль над зарядом катодного материала  $MnO_2$  в ХИТ до сих пор ведется по общему количеству используемого оксида марганца (IV, III), но, как оказывается, не все количество оксида является электрохимически активным и потенциал  $E$  определяет только некоторая его часть. До сих пор не было прямого метода определения концентрации в электрохимически активной части (ЭАЧ) диоксида марганца структурных единиц марганца со степенью окисления IV и III. В данной работе исследованием адсорбции удалось осуществить количественный контроль содержания структурных единиц марганца IV и III в ЭАЧ диоксида марганца и связать значения потенциала  $E$  на границе раздела  $MnO_2$  электрод-водный раствор с концентрацией электрохимически активных компонентов в растворе и в твердой фазе оксида. Нами показано, что изучением влияния на адсорбции поляризации, потенциала  $E$  на границе раздела  $MnO_2$  -раствор, содержащий различные компоненты, получается новая информация, которая помогает при синтезе

качественных материалов на основе диоксида марганца.

Таким образом, целью работы было:

1. Разработать методы получения чистого оксида марганца (IV, III) с низким содержанием примесей.
2. Изучить адсорбцию ионов из водных растворов на  $MnO_2$  электроде методом радиоактивных индикаторов.
3. Исследовать зависимость адсорбции от содержания компонентов в водном растворе и в ЭАЧ твердой фазы оксида марганца (IV, III). Отработать способ варьирования содержания марганца- (III) и марганца (IV) в оксиде.
4. Оценить практическую ценность полученной информации.

На защиту выносятся следующие положения:

- Оценка величины констант ионообменных равновесий между ионами в растворе и структурными единицами марганца (IV) и (III) в ЭАЧ диоксидномарганцевого электрода. Одновременно определение формулы структурной единицы марганца (IV) в ЭАЧ оксида.
- Результаты исследования свойств ЭАЧ оксида марганца (IV, III). Особенности адсорбции в ЭАЧ оксида марганца (IV, III) ионов разной валентности (I, II, III).
- Явления неравновесной адсорбции, вызванные электрохимической поляризацией на границе раздела оксида марганца (IV, III) с водным раствором ионов.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-технической программы "Исследование неметаллических электродов для создания химических источников тока, электрохимических преобразователей информации и малоизнашиваемых анодов", координированной в АН Латвии (гос. рег. № 340/81045662).

## I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### I.I. Адсорбция на диоксиде марганца

Еще в 1937 году [3] была отмечена сорбционная способность диоксида марганца из водных растворов. В начале шестидесятых годов Егоров Е.И. и др. опубликовали серию работ по сорбции катионов [5-II] на активной двуокиси марганца. На основе экспериментальных данных по соосаждению активной двуокиси марганца установлено, по мнению авторов, подчинение сорбции микроколичеств катиона стронция закону действующих масс:

$$\lg (\varepsilon) = B + Z \cdot \text{pH} \quad (\text{I.I})$$

где  $Z$  - заряд сорбирующегося катиона;  $\varepsilon = C_c / C_p$  - отношение концентрации  $C_c$  поглощенного катиона к его равновесной концентрации  $C_p$  в растворе. Начальная концентрация катиона в исходном растворе  $C_c + C_p$ ;  $B$  - константа.

При  $\text{pH} = 12$  достигается насыщение сорбента  $\text{MnO}_2$  и образуется соединение типа манганит  $\text{Sr}(\text{O}(\text{O}(\text{Mn}))_2$ . Показано, что активная двуокись марганца обладает некоторым количеством сорбционных центров (кислотно-функциональных групп  $\text{OH}$ ). Адсорбированный  $\text{Sr}^{2+}$  вытесняют катионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . По способности вытеснять адсорбированный  $\text{Sr}^{2+}$  можно построить  $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ .

В работе [12] рассмотрена зависимость адсорбции на  $\text{MnO}_2$  катионов  $\text{Y}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Zn}$  в средах  $\text{H}_2\text{O} + x\text{HCl} + y\text{NaOH}$ ;  $\text{Nb}$ ,  $\text{Zr}$  в средах  $\text{H}_2\text{O} + x\text{HCl} + y\text{NaOH} + z\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Cs}$  в средах  $\text{H}_2\text{O} + x\text{HCl} + y\text{NaOH} + z\text{H}_2\text{CO}_3$  от  $\text{pH}$  раствора. Для  $\text{Nb}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Ce}$  установлена увеличение адсорбции с ростом

pH и достижение при определенном значении pH предельного значения адсорбции. Для иона Cs сорбция на активном диоксиде марганца не обнаружена. Максимальное значение адсорбции для ионов рутения наблюдается в интервале  $2 \leq \text{pH} \leq 6$ .

В работах сотрудников Института ядерной науки и технологии в Пакистане [13,14] по адсорбции ионов  $^{60}\text{Co}$  (II) и  $^{89}\text{Sr}$  (II) подтверждается увеличение их адсорбции на  $\text{MnO}_2$  при повышении pH раствора добавлением NaOH. Тем не менее, при относительно высоких концентрациях щелочи NaOH  $> 3$  моль/литр сорбция  $^{60}\text{Co}$  (II) и  $^{89}\text{Sr}$  (II) снижается.

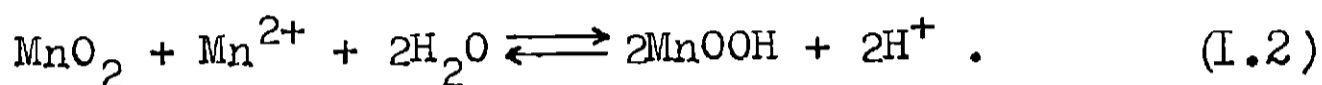
Исследования адсорбции ионов  $\text{Zn}^{2+}$  [15] методом радиоактивных индикаторов на  $\gamma\text{-MnO}_2$  тоже показали влияние pH на величину сорбции. При pH = 7 величина предельной сорбции составила  $6.5\text{E-}6$  моль/ $\text{м}^2$ , а при pH = 4.5 -  $1.8\text{E-}6$  моль/ $\text{м}^2$ . Для катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  при pH = 4.5 была определена величина предельной сорбции:  $3.\text{E-}6$  моль/ $\text{м}^2$  и  $10.\text{E-}6$  моль/ $\text{м}^2$  соответственно. Количество адсорбированных ионов задано на единицу ( $\text{м}^2$ ) удельной поверхности образцов  $\gamma\text{-MnO}_2$ , которая составляла от 45 до 134  $\text{м}^2/\text{г}$  оксида.

Зависимость величин сорбции ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  на  $\gamma\text{-MnO}_2$  от их концентрации в растворе показала, что предельные величины адсорбции достигаются при концентрации ионов  $1.0\text{E-}2$  моль/литр. Если представить полученные в работе [15] величины предельной сорбции в молях на моль диоксида марганца, то получаем следующие значения:

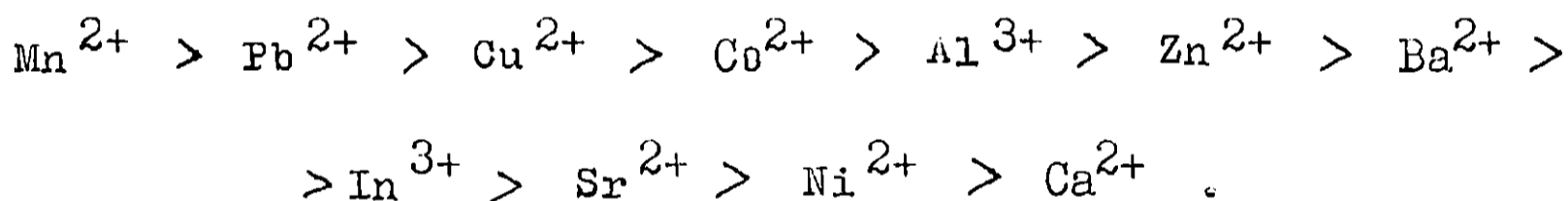
pH = 7 :  $\Gamma_{Zn}$  от  $1.7E-2$  до  $6.E-2$  моль/моль  $MnO_2$   
 (при поверхности образцов  
 от 40 до 140  $m^2/g MnO_2$ )

pH = 4.5 :  $\Gamma_{Zn}$  от  $1.0E-2$  до  $1.6E-2$  моль/моль  $MnO_2$   
 $\Gamma_{Cu}$  от  $1.6E-2$  до  $2.6E-2$  моль/моль  $MnO_2$   
 $\Gamma_{Mn}$  от  $5.2E-2$  до  $8.7E-2$  моль/моль  $MnO_2$   
 (при поверхности образцов  
 от 55 до 102  $m^2/g MnO_2$ ).

Авторы [15] считают, что высокая сорбция ионов  $Mn^{2+}$  связана с реакцией диспропорционирования



Ионы цинка сорбируются в форме иона  $ZnOH^+$ . По сорбционной способности ионов на  $\gamma-MnO_2$  с удельной поверхностью  $55 m^2/g MnO_2$  при pH = 4.5 можно построить ряд

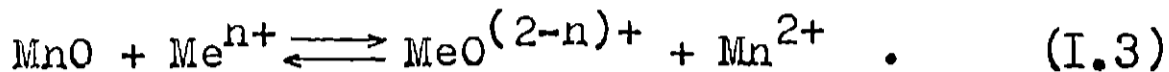


Исследования в растворе, содержащем ионы  $Cl^-$ , бифталат натрия и  $K^+$  с начальной концентрацией иона  $Zn^{2+}$  0,5 мг/литр, показали незначительную адсорбцию иона  $Zn^{2+}$  в интервале  $3.4 < pH < 3.7$ . При pH > 3.7 выявлено существенное увеличение сорбции иона  $Zn^{2+}$ . Адсорбция ионов щелочных металлов при pH = 4.5 ничтожно мала и ее можно не учитывать.

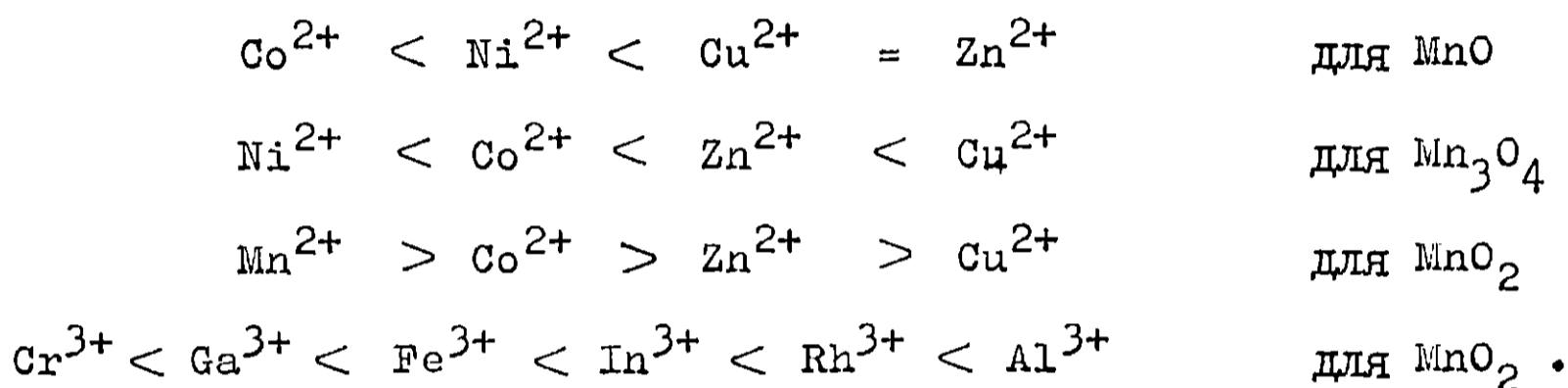
Работы Муна А.И. и др. [16-21] по адсорбции ионов щелочных металлов Cs, Rb, Li, а также Cu на  $MnO_2$  в зависимости от pH и состава водного раствора показали, что при увеличении pH адсорбция увеличивается и достигает некоторого предельного значения. Адсорбция имеет ионообменный характер и подчиняется за-

кону действующих масс.

Ряд исследователей [22,23] рассматривали ионообменные свойства ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  на оксидах марганца  $MnO$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $\gamma-MnO_2$  и ионов  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  на  $\gamma-MnO_2$  по десорбции ионов  $Mn^{2+}$ , используя  $\gamma$ -изотоп  $^{56}Mn$ . Было предложено уравнение обмена



При  $pH = 2$  и температуре  $65^\circ C$  по сорбционной способности ионов построены ряды:

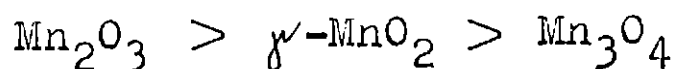


Установлено, что на  $\gamma-MnO_2$  лучше сорбируются трехвалентные ионы. Авторы предполагают участие в ионном обмене на границе раздела оксид/электролит ионов  $Mn^{3+}$ , находящихся в кристаллической решетке  $\gamma-MnO_2$ . Кинетика обмена указывает на двухстадийный процесс обмена: со смешанным контролем в начале ионного обмена и с последующим более медленным ионным обменом, контролируемым диффузией.

Для катионов  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Ga^{3+}$  [22] исследовалась ионообменная способность по вытеснению их из оксидов  $\gamma-MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  при  $pH = 2$  в  $0.1 M$  растворе катионов. По ионообменной способности оксидов был построен ряд для катионов  $Co^{2+}$  и  $Cu^{2+}$

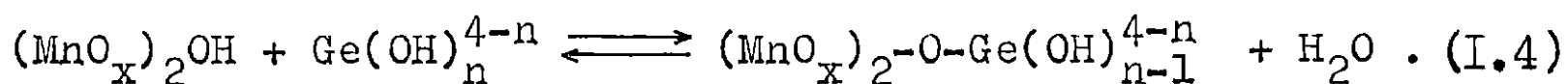


для катиона  $Ga^{3+}$



В других работах [24,25] были получены результаты исследований по адсорбции  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  на  $\delta\text{-MnO}_2$  из водных растворов. Установлено удовлетворительное соответствие адсорбции изотерме Ленгмюра. Для ионов  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  при  $\text{pH} = 7$  и для  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  при  $\text{pH} = 6$  сорбция проходит, в основном, по ионообменному механизму. При этом сорбционная емкость  $\delta\text{-MnO}_2$  мало зависит от  $\text{pH}$  раствора. Наблюдается некоторая необратимость сорбции, особенно для катионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Зависимость величины адсорбции от концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в водном растворе исследовалась при  $\text{pH} = 3.5$  и  $\text{pH} = 2$  соответственно. При более высоких значениях  $\text{pH}$  растворов наблюдается увеличение адсорбции данных ионов. Было сделано предположение об участии в ионном обмене с  $\delta\text{-MnO}_2$  гидролизированных продуктов типа  $\text{CuOH}^+$  и  $\text{FeOH}^{2+}$ .

Исследования сорбции германия на диоксиде марганца, в том числе на  $\gamma\text{-MnO}_2$  [26], показали, что в пределах  $2 < \text{pH} < 4$  наблюдается относительное постоянство величины адсорбции при изменении  $\text{pH}$ . Увеличение поглощения германия при  $\text{pH} > 4$  обусловлено переходом  $\text{Ge}(\text{OH})_4 \longrightarrow \text{Ge}(\text{OH})_5^-$ . Предлагается [26,27] ионный обмен Ge описывать уравнением:

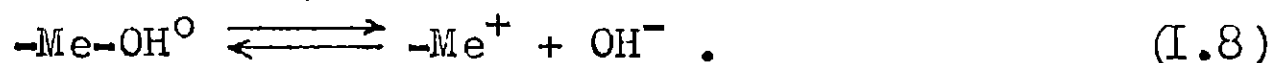
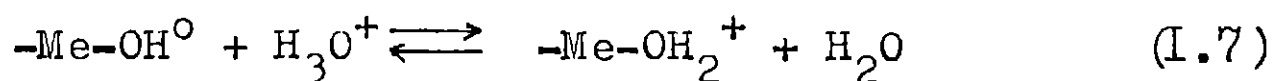
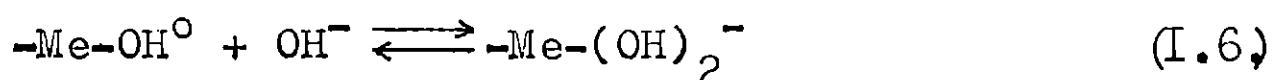
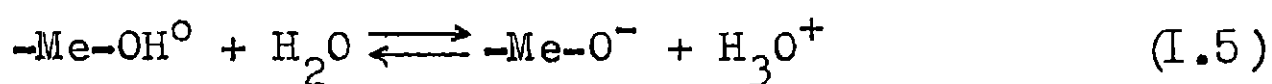


В результате сорбции по уравнению I.4 образуется -O-связь между гидролизированным ионом Ge и оксигидратным сорбентом диоксидом марганца.

Авторы [26] установили, что присутствие нитратов, хлоридов и сульфатов щелочных металлов и аммония значительно спо-

собствуют сорбции ионов германия, а оксалаты, фосфаты и особенно фториды снижают сорбционную емкость диоксида марганца.

В работе [28] исследовалась адсорбция ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и десорбция ионов  $\text{Mn}^{2+}$  на диоксиде марганца  $\delta\text{-MnO}_2$ . Основываясь на измерениях pH раствора и известной концентрации растворенного электролита  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и  $\text{HCl}$  определяли концентрацию  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  ионов в растворе. Адсорбция ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  наблюдается в интервалах  $2.25 < \text{pH} < 8$  и  $2.15 < \text{pH} < 8$  соответственно. Полная десорбция катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  наблюдается при  $\text{pH} = 2.25$  и  $\text{pH} = 2.15$  соответственно. С увеличением pH в выше указанных интервалах адсорбция катионов на диоксиде марганца увеличивается. Адсорбция является обратимой и быстрой (кинетические эксперименты проводились автором в течение 400 часов, но в работе не указывается время достижения равновесия для адсорбции ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ). Автор считает адсорбцию катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  электростатической. Ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  рассматриваются как потенциал-определяющие ионы, участвующие в ионном обмене с твердой фазой по уравнениям:



Исследования десорбции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  при различных pH (1.5; 2.3; 2.45) раствора показали, что при  $\text{pH} = 1.5$  за 50 часов в водном растворе появляется  $2.0 \times 10^{-5}$  моль/литр  $\text{Mn}^{2+}$ , при  $\text{pH} = 2.3$  такое же количество  $\text{Mn}^{2+}$  выделяется в растворе через 200 часов, а при  $\text{pH} = 2.45$  через 300 часов. Для области

pH < 3.5 сделан вывод, что при уменьшении pH ион  $Mn^{2+}$  постепенно (по мере снижения pH) становится потенциал-определяющим ионом, наряду с ионами  $H^+$  и  $OH^-$ .

Вольхин В.В. и Леонтьева Г.В. [29] в 1969 году сделали обобщение литературных данных и пришли к выводу, что расхождение результатов исследований, полученных разными авторами связано с объективными и субъективными причинами.

Объективные причины:

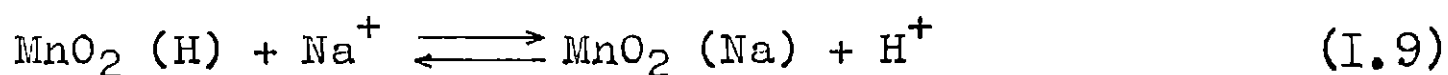
1. Различие в составе и кристаллической природе используемых препаратов  $MnO_2$ . Это отражается в измерениях величин: адсорбции, потенциала на границе раздела оксид-электролит, электропроводности  $MnO_2$ , удельной поверхности;
2. Поглощение комплексных и гидратированных ионов;
3. Неопределенность толкования вопросов поверхностной и объемной сорбции.

Субъективные причины:

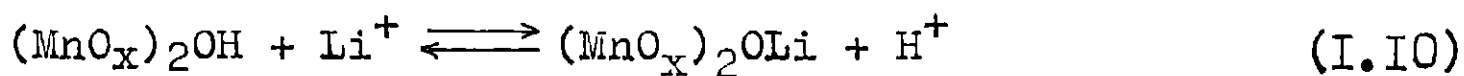
1. Неодинаковы, иногда вообще не определены значения pH растворов;
2. Количественно неучтенная конкуренция при сорбции ионов.

Авторы [29] исследовали сорбцию на  $MnO_2$ , освобожденном от сорбированных ионов, в том числе от ионов  $K^+$ , путем обработки в 0.1 М  $HNO_3$ . Диоксид марганца приготавливался "мокрым" способом, путем взаимодействия растворов 0.1 М  $KMnO_4$  и 3 %  $H_2O_2$ . В экспериментах по сорбции использовали гранулированные методом замораживания препараты  $MnO_2$ . После обработки в 0.1 М  $HNO_3$  получался сорбент состава  $MnO_x$ , где  $x = 1.96 \div 1.98$ . Катионы щелочных металлов не образуют гидролизированных комплексных ионов, чем устраняется неопределенность в ионном обмене

за счет их сорбции. На кривых потенциометрического титрования исходных препаратов  $MnO_2$  наблюдаются несколько волн, которые, по мнению авторов, соответствуют трем функциональным группам сорбционных центров. Наличие функциональных групп О-Н с различной кислотностью, расположенных в оксиде, вызывает, по мнению авторов [29], появление на кривых потенциометрического титрования нескольких волн. Появление перегибов на кривых титрования соответствует значениям  $pH = 3$ ,  $pH = 6.5$ ,  $pH = 12$ . В случае адсорбции ионов  $Na^+$ , для каждой волны отдельно сделаны расчеты констант ионного равновесия по уравнению



в растворе с составом  $NaCl + xNaOH + H_2O$  и ионной силой исходного раствора  $\mu = 0.1$ . Исследования [29] показали, что высушивание и выдержка образцов при повышенных температурах значительно изменяют свойства функциональных групп: появляются новые волны на кривых потенциометрического титрования (при  $pH = 10$ ). Показано, что в ионном обмене участвуют ионы водорода. Для катиона  $Li^+$  предлагается уравнение:



где  $x = 1.70 \div 1.75$ .

Отличающиеся результаты по исследованию функциональных групп  $MnO_2$  методом потенциометрического титрования получены в работе [30]. Диоксид марганца  $\delta-MnO_2$  осаждался из раствора  $KMnO_4$  путем добовления  $NaClO_4 + KOH + HClO_4$ . Потенциометрическое титрование  $\delta-MnO_2$  в растворе  $1.0E-3$  М  $HClO_4$  проводили  $0.1$  М раствором  $NaOH$ . На кривых потенциометрического титрования выявился резкий перегиб при  $pH = 2.8 \pm 0.3$ .

По мнению авторов, электролит состава  $1.0 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{HClO}_4$  +  $x$ NaOH вступает в ионный обмен с функциональными группами  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  в  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ . Показано, что при  $\text{pH} = 7.5$  1 моль  $\text{Mn}^{2+}$  поглощается в среднем двумя молями  $\text{MnO}_2$ .

Наиболее близкой по исследуемому в настоящей работе объекту  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  является работа Балашовой Н.А. и Гороховой Н.Т. [31], в которой используется электролитически осажденный на платиновом диске  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ . Методом исследования адсорбции является метод радиоактивных индикаторов, разработанный В.Е. Казариновым [4].

Стационарные величины адсорбции для сульфат-ионов ( $5 \cdot 10^{-3} > [\text{SO}_4^{2-}] > 5 \cdot 10^{-5}$  моль/литр) устанавливались через 10 ÷ 15 минут; для катионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  через 30 ÷ 60 минут; для ионов натрия ( $[\text{Na}^+] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/литр) через 15 ÷ 20 минут. На образцах  $\text{MnO}_2$ , используемых авторами, наблюдается медленная десорбция ионов и некоторая необратимость сорбции. В средах  $5 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{CoSO}_4$  ÷  $5 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $5 \cdot 10^{-5}$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ÷  $0.1$  М  $\text{KNO}_3$  ( $\text{pH}_{\text{исх}} = 5.85$ ) наблюдается увеличение сорбции иона  $\text{Co}^{2+}$  при увеличении потенциала  $E$  на границе раздела диоксид марганца-электролит. Увеличение  $\text{pH}$  в интервале  $1 < \text{pH} < 6$  также ведет к увеличению адсорбции катионов кобальта. Для аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  наблюдается влияние постороннего иона. Присутствие  $0.1$  М  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  ионов увеличивает  $\Gamma_{\text{SO}_4}$  в два раза по сравнению с чистым раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/литр). При концентрации NaOH  $5 \cdot 10^{-3}$  ( $\text{pH} = 11.7$ ) и  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/литр ( $\text{pH} = 12$ ) не наблюдается влияние потенциала  $\text{MnO}_2$  электрода на сорбцию  $\text{Na}^+$ . Установлено влияние  $\text{pH}$  на сорбционную способность  $\text{MnO}_2$  в интервале  $1 < \text{pH} < 12$ . Увеличение  $\text{pH}$  ведет к значительному уменьшению адсорбции ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и к увеличению адсорбции

ионов  $\text{Na}^+$ . В интервале  $5 < \text{pH} < 8$  адсорбция ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  минимальна и близка по величинам. Следует отметить, что в работе 3I осуществлялись условия анодной потенциостатической поляризации границы раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$  -раствор.

## 1.2. Полупроводниковые свойства диоксида марганца и их связь с химическим строением оксида

В результате многочисленных экспериментов с оксидами  $\gamma\text{-MnO}_2$  и  $\beta\text{-MnO}_2$  [32-39] был установлен электронный тип ( $n$ -тип) проводимости диоксида марганца.

Ширина запрещенной зоны между зоной проводимости и валентной зоной равняется 0.28 эВ [40]. Небольшая ширина запрещенной зоны определяет значительную собственную проводимость.

Реальные препараты диоксида марганца  $\text{MnO}_2$  характеризуются недостатком кислорода, т.е. вместо  $\text{MnO}_2$  имеем  $\text{MnO}_x$ , где  $1.8 < x < 2.0$ . Высказано предположение, что в решетке  $\text{MnO}_2$  находится избыточное количество ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Недостаток анионов (кислорода) обуславливает наличие в кристаллической решетке анионных вакансий. Локализованный электрон в таком дефекте кристаллической решетки находится на донорном энергетическом уровне [41]. Образование избытка ионов  $\text{Mn}^{4+}$  объясняется переходом электронов с донорного уровня в анионной вакансии в зону проводимости.

Влияние примесей, наличие большого количества дефектов, полупроводниковые свойства, электропроводность диоксида марганца - все это хорошо отражено в обзорной статье Козавы [42].

Обнаружено, что АП в водных растворах увеличивает содер-

жание кислорода в оксиде от  $MnO_{1.8}$  до  $MnO_{1.98}$  [43]. Концентрация носителей заряда уменьшается при изменении  $x$  от 1.80 до 1.98 (таблица 1.1) [34]. Максимальная электропроводность наблюдается у  $MnO_{1.80}$ . С увеличением пористости электропроводность диоксида марганца резко уменьшается.

Таблица 1.1

Состав оксида	$MnO_{1.98}$	$MnO_{1.80}$
Концентрация носителей заряда, $см^{-3}$	$0.8E+19$	$4.5E+19$

Уменьшение содержания воды в  $\gamma-MnO_2$  ведет к экспоненциальному росту электропроводности [33]. Уменьшение содержания  $Li^+$  в кристаллической решетке  $MnO_2$  также ведет к увеличению электропроводности оксида [44].

Широкий диапазон значений электропроводности диоксида марганца, представленный в литературе, связан с рядом факторов: влиянием на электропроводность стехиометрического состава  $MnO_x$  ( $1.80 < x < 1.98$ ), присутствием одновалентных катионов  $Li^+$ ,  $H^+$  [33,44], пористостью диоксида марганца [34].

Электропроводность диоксида марганца имеет особо важную роль для обеспечения сдвига окислительно-восстановительного равновесия в твердой фазе с применением АП и КП на границе раздела  $MnO_2$ -водный раствор. По этой причине остановимся лишь на рассмотрении литературных данных, касающихся электропроводности диоксида марганца при контакте твердой фазы  $\gamma-MnO_2$  с водным раствором.

Исследования  $MnO_2$  импедансным методом в работах Восекална А.В. и Слпидиня Г.Я. [45-48] позволили определить зави-

симось электропроводности диоксида марганца в водном растворе от pH раствора и толщины слоя диоксида марганца. В области  $\text{pH} > 7$  оксид имеет наименьшую электропроводность (порядка  $1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). В области pH от 7 до 4 наблюдается резкое увеличение электропроводности, а при  $\text{pH} \leq 4$  в пределах экспериментальной ошибки сопротивление слоя диоксида марганца не обнаруживается. Это значит, что электропроводность диоксида марганца в области  $\text{pH} \leq 4$  намного больше электропроводности электролита.

В зависимости электропроводности  $\text{MnO}_2$  в 1 М КОН от толщины слоя наблюдается некоторое постоянство величины электропроводности при толщине слоя более  $500 \text{ \AA}$ . Кажущуюся независимость электропроводности слоя оксида от его толщины можно объяснить проводимостью по порам, заполненным электролитом.

### 1.3. Структура диоксида марганца и оксида переходного состава $\text{MnO}_x$ ( $1.5 < x < 2.0$ ). Синтез $\gamma\text{-MnO}_2$

Основными кристаллическими формами  $\text{MnO}_2$  являются:

$\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $\beta\text{-MnO}_2$ ,  $\zeta\text{-MnO}_2$ , рамсделлит и  $\gamma\text{-MnO}_2$  [49].

Кроме основных форм  $\text{MnO}_2$  в литературе упоминаются несколько менее известных искусственных и природных модификаций  $\text{MnO}_2$  с некоторыми различиями в рентгенограммах.

Исследуемая в данной работе модификация  $\gamma\text{-MnO}_2$  является промежуточной структурной формой между  $\beta\text{-MnO}_2$  ( $a = 4.38 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.48 \text{ \AA}$ ) и рамсделлитом ( $a = 4.5 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.2 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.53 \text{ \AA}$ ) с орторомбической кристаллической решеткой, имеющей параметры  $a = 4.4 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.3 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.83 \text{ \AA}$  [47].

$\gamma$ - $MnO_2$  можно получить электрохимическим окислением ионов  $Mn^{2+}$  в кислых и нейтральных растворах [42,49-51] или восстановлением  $KMnO_4$  [32,49].

На основе данных [50], полученных при использовании сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, было установлено образование поликристаллического осадка

$\gamma$ - $MnO_2$  со случайной ориентацией кристаллитов.  $\gamma$ - $MnO_2$  получен электроосаждением из сернокислого раствора  $MnSO_4$  на платинированной поверхности титана и графита при температуре 90-95 °C.

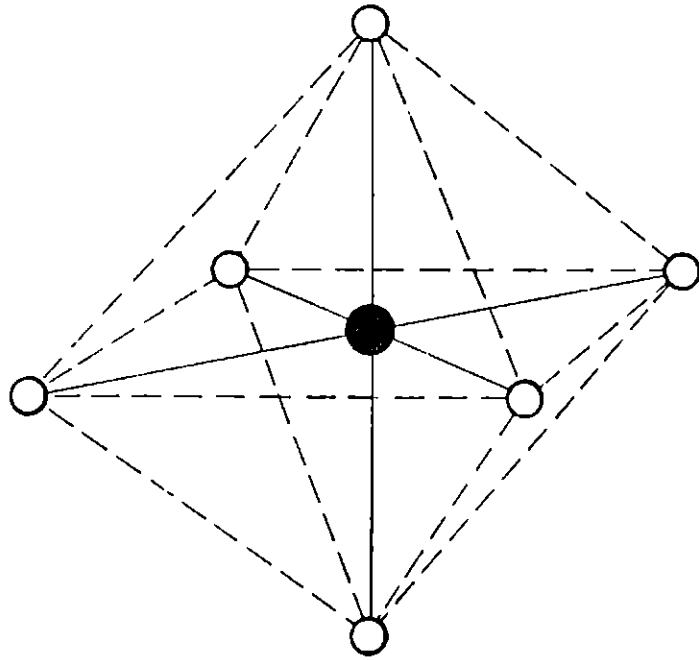
Установлена [49] низкая степень кристаллизации  $\gamma$ - $MnO_2$  и частичная гидратация. Обнаружено [40] улучшение кристаллических свойств  $\gamma$ - $MnO_2$  с уменьшением кислотности среды при осаждении из сернокислых растворов  $Mn^{2+}$ .

В работах [42,51] опубликованы сведения об изменениях структуры фазы  $\gamma$ - $MnO_2$  при соприкосновении с сернокислым электролитом и в 9 M KOH. При этом делается акцент на постепенное изменение структуры  $\gamma$ - $MnO_2$  во времени, особенно в свежеприготовленных оксидах.

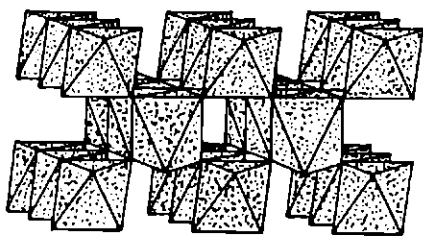
Возможность существования относительно стабильной к растворению твердой фазы оксидов переходного состава  $MnO_x$ , где  $1.5 < x < 2.0$  [44, 52-57], определяет широкий спектр изменения физико-химических свойств диоксида марганца. В настоящее время в литературе имеется целый ряд доказательств твердофазной реакции изменения кристаллической структуры оксида  $MnO_x$  (см. гл. I.4). При переходе от  $MnO_2$  к  $MnO_{1.75}$  наблюдается восстановление оксида в кристаллической структуре диоксида марганца формы  $\gamma$ . С дальнейшим уменьшением  $x$  в  $MnO_x$  ( $x < 1.75$ ) наблюдается образование новой кристаллической струк-



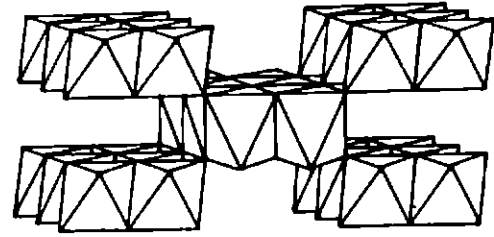
Рис. 1.1. Структура и элементы строения  $\gamma$ - $MnO_2$



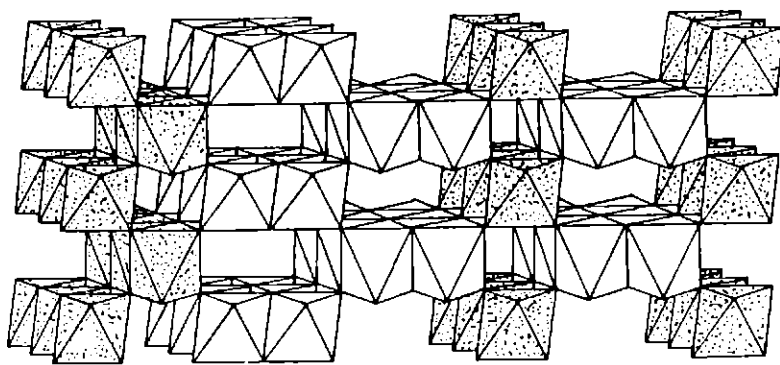
Октаэдр  $MnO_6$



Пирролюзит ( $\beta$ - $MnO_2$ )



Рамсделлит



$\gamma$ - $MnO_2$

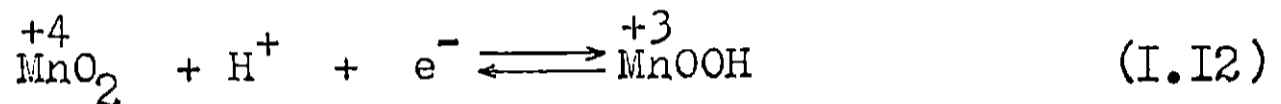
● - атом марганца (Mn)

○ - атом кислорода

оксиде  $\text{MnO}_2^{+4}$ , которая используется при описании окислительно-восстановительного равновесия между  $\text{MnO}_2^{+4}$  и манганитом  $\text{MnOOH}^{+3}$ . Как видно, молекулярное соединение манганита также представляется усредненной формулой состава  $\text{MnOOH}$ .

#### 1.4. Окислительно-восстановительные равновесия диоксидномарганцевого электрода

Корнфэйл [58] и Козава [59] предложили выразить равновесный потенциал оксида  $\text{MnO}_x$  через окислительно-восстановительную реакцию



в твердой фазе и соответствующее уравнение Нернста

$$E = E_0 + P \cdot \lg \left( \frac{[\text{MnO}_2^{+4}]}{[\text{MnOOH}^{+3}]} \right) - P \cdot \text{pH} \quad (\text{I.13})$$

где  $E_0$  - стандартный потенциал и  $P = 2.3RT/F = 59$  мВ.

Использование представления о твердофазном составе оксидов марганца (IV, III) через приближения  $\text{MnO}_2^{+4}$  и  $\text{MnOOH}^{+3}$ , очевидно, основывается на целостности и неделимости электрона и на выражении в целых числах количества участвующих электронов. Это тесно связано с целочисленностью участия эквивалентных количеств атомов марганца в окислительно-восстановительной реакции. Стремление соблюдать эти два правила и предполагает выразить окислительно-восстановительное равновесие через приближенные формулы состава твердой фазы диоксидномарганцевого электрода  $\text{MnO}_2$  и  $\text{MnOOH}$ , концентрируя внимание на целочисленность в составе атомов марганца.

Графическое изображение уравнения (I.13) при значении  $E_0 - P \cdot \text{pH} = 0$  представлено на рисунке 1.2 и сопоставлено с экспе-

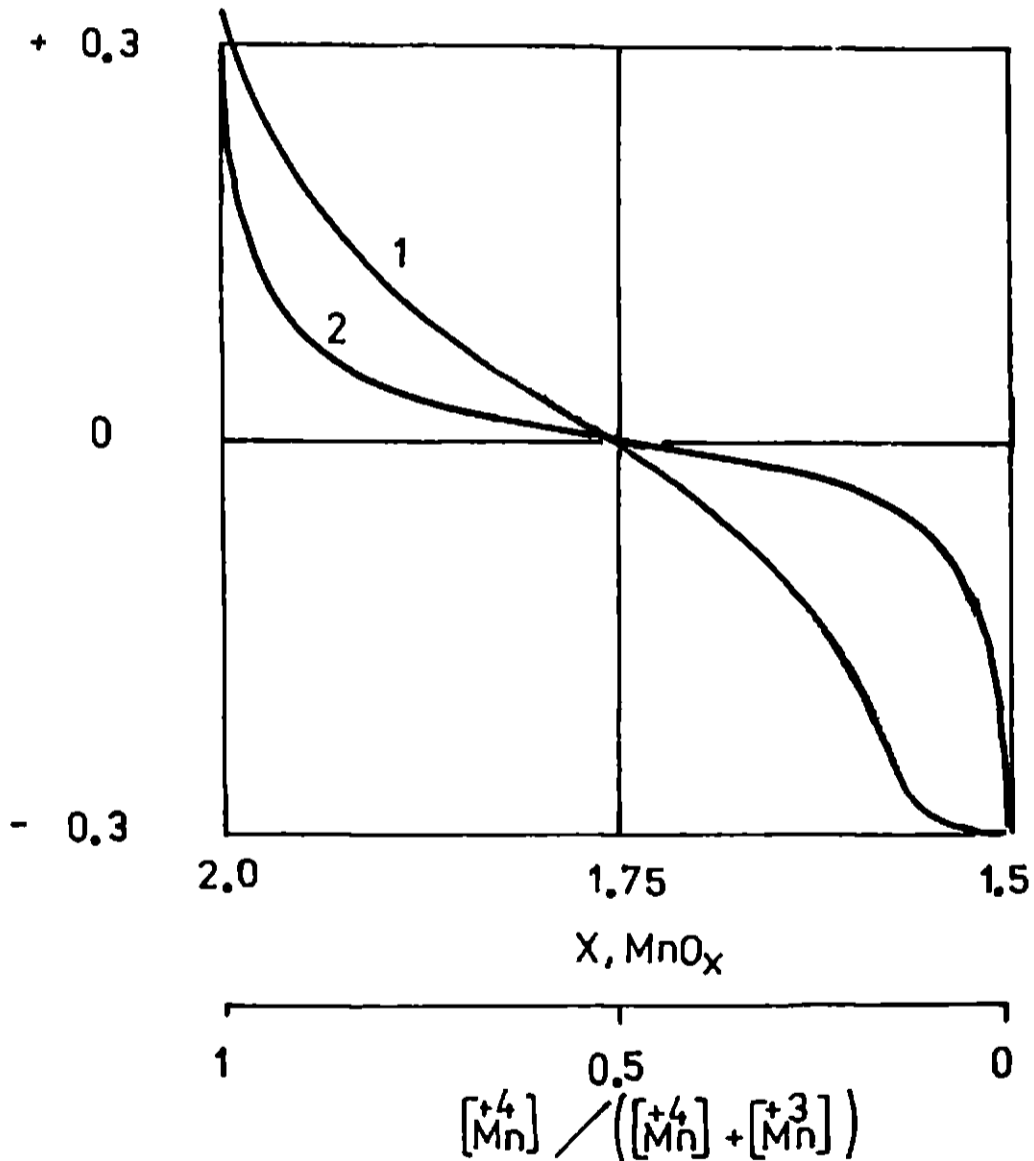
риментальной зависимостью  $E_{\ominus}$  от  $x$  в  $MnO_x$ . Уравнение I.13 качественно согласуется с экспериментом. Величина  $x$  в  $MnO_x$  связана с мольной долей марганца (IV)  $X_4$  в оксиде марганца (IV, III) равенством

$$x = 1 + \frac{1 + X_4}{2}, \quad (I.14)$$

где  $X_4 = \frac{[Mn^{+4}]}{[Mn^{+4}] + [Mn^{+3}]}$

Рис. I.2. Зависимость потенциала  $E$  диоксидно марганцевого электрода от  $x$  в  $MnO_x$  при катодном разряде

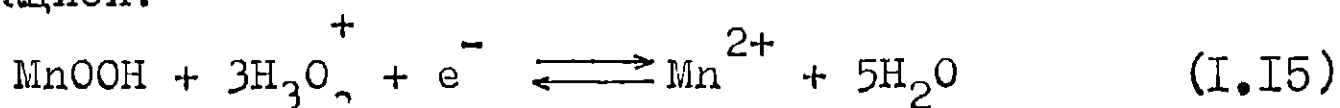
$$E' = P \cdot \lg \left( \frac{[MnO_2]}{[MnOOH]} \right), \text{ В}$$



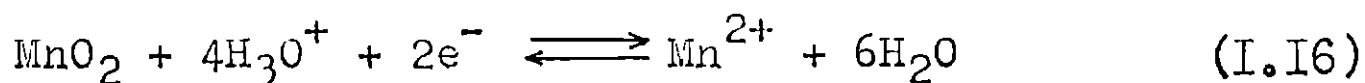
1 - экспериментальная зависимость  $E_{\ominus}-x$ , 2 - вычисленная зависимость  $E'-x$  с учетом всего количества катодной массы.

Дальнейшее развитие исследований диоксидномарганцевого электрода показало влияние рН и концентрации двух ионов в растворе на окислительно-восстановительное равновесие I.I3 в щелочной среде [53,59-61-63]. В работах [59,63] исследовалось влияние рН и состава водных растворов на электродный потенциал E разных сортов диоксида марганца. Была получена линейная зависимость E от рН, что подтверждает правильность уравнений I.I2 и I.I3.

Было предложено при переходе от щелочных растворов к кислотам [53,62-67] в интервале  $4 \leq \text{pH} \leq 8$  (рН перехода зависит от способа получения  $\text{MnO}_2$ ) дополнить реакцию I.I2 последовательной реакцией:



Суммарное уравнение реакций I.I2 и I.I5 имеет следующий вид:



В сильно кислой среде зависимость потенциала диоксида марганца E от состава твердой фазы выражается только через активность четырехвалентного марганца  $\text{Mn}^{+4}$ . Влияние концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в растворе на потенциал E описывается уравнением Нернста:

$$E = E_0 + P1 \times \lg \left( \frac{[\text{MnO}_2]^{+4}}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) - P2 \times \text{pH} \quad , \quad (\text{I.I7})$$

где P1 = 29.5 мВ, P2 = 108 мВ.

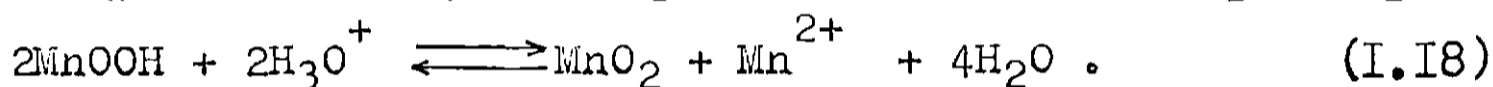
В исследованиях по восстановлению  $\text{MnO}_2$  можно выделить две концепции.

Луковцев [61], Козава [59], Восбург [67] и др. являются сторонниками стадийного механизма электрохимического восстановления  $\text{MnO}_2$ . Первая стадия, согласно уравнению I.I2, переда-

ча электрона, при которой происходит образование манганита  $MnOON$ . Следующая стадия - образования  $Mn^{2+}$  с переходом его в раствор различными путями, которые показаны в дальнейшем изложении материала.

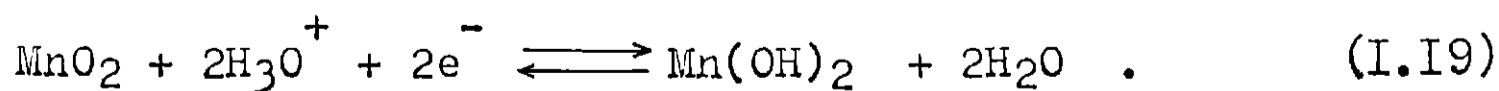
Исследования с платиновым вращающимся дисковым электродом в сернокислых растворах при  $25^{\circ}C$  и  $pH > 2$  [60] установили электрохимический механизм восстановления  $\gamma-MnO_2$  до  $MnOON$ , описываемый уравнением I.12, а при  $pH < 1.2$  совместно с реакциями I.12 и I.15, протекающими последовательно, наблюдается прямое растворение  $MnO_2$  с переходом ионов  $Mn^{2+}$  в раствор (уравнение I.16).

Имеется и другой путь образования конечного продукта  $Mn^{2+}$ . По мнению Луковцева [61], диспропорционирование возможно в твердой фазе с последующим переходом ионов  $Mn^{2+}$  в раствор:

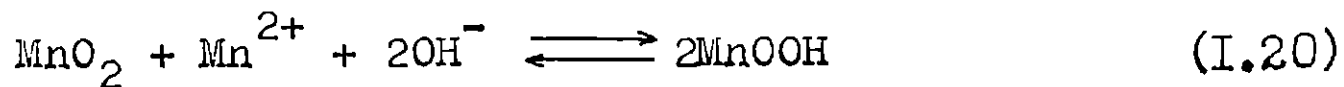


Двустадийность процесса восстановления показана в работах [66,67] на  $\gamma-MnO_2$ , где в кислых средах на второй стадии восстановления  $MnO_2$  наблюдается диспропорционирование  $MnOON$  по уравнению I.18.

Исследования Дрочмана [68-72] показывает возможность существования второй точки зрения на восстановление  $MnO_2$ , осажденного на платине в растворах  $NH_4Cl + NH_4OH$ , как на одностадийный процесс. По мнению Дрочмана [68-72], в электролитах, обеспечивающих растворение  $Mn^{2+}$ , восстановление проходит по уравнению I.17. В растворах, не растворяющих  $Mn(OH)_2$ , восстановление проходит по уравнению



Образование манганита рассматривается как реакция, противоположная диспропорционированию I.18 по уравнению



в нейтральных и щелочных растворах. Конечными продуктами, полученными разными путями при восстановлении  $\text{MnO}_2$ , при различных рН раствора являются или манганит  $\text{MnOOH}$ , или  $\text{Mn}^{2+}$  в растворе, что соответствует окислительно-восстановительным уравнениям I.13 и I.16. Существует некоторый интервал рН (в пределах  $2 \leq \text{pH} \leq 8$ ), в котором одновременно протекают процессы восстановления  $\text{MnO}_2$  и образование манганита и перехода в раствор ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Точные границы этого интервала рН зависят от метода получения  $\text{MnO}_2$  и от плотности тока поляризации. С увеличением рН раствора постепенно уменьшается вклад параллельного процесса I.16, идущего с образованием  $\text{Mn}^{2+}$ , и увеличение вклада процесса I.12, идущего с образованием  $\text{MnOOH}$ .

Последний раздел показывает, что потенциал  $E_{\text{MnO}_2}$  электрода может служить мерой относительного состояния марганца в твердой фазе  $\text{MnO}_2$ , и это обосновывает необходимость контроля величины  $E_{\text{MnO}_2}$  электрода.

В работе [73] впервые вводится представление об электрохимически неактивном манганите  $\text{MnOOH}$ , количество которого вычитывается при расчетах по уравнению Нернста I.14. Автором показана возможность получения более лучшего согласия эксперимента с теоретической зависимостью  $R \lg \left( \frac{[\text{MnO}_2]^{+4}}{[\text{MnOOH}]^{+3}} \right)$  при учете количества неактивного  $\text{MnOOH}$  в катодном материале.

Продолжая мысль об электрохимически неактивной части катодного материала диоксида марганца в виде  $u\text{MnOOH}$  (обозначение доли неактивного соединения  $\text{MnOOH}$  символом  $u$  употребля-

ется в [73]), можно предположить электрохимически неактивной и некоторую часть  $MnO_2$ . Остальную часть катодного материала диоксида марганца  $[MnO_2^{+4}] + [MnOOH^{+3}]$  в таком случае можно считать электрохимически активной частью (ЭАЧ) всего катодного материала.

На основе последних литературных данных оказывается целесообразно более подробно изучить предположение об ЭАЧ  $MnO_2$  как одного из важнейших параметров, понимание которого может способствовать созданию единой теории по окислительно-восстановительным и ионообменным свойствам на границе раздела оксида марганца (IV, III) с раствором ионов.

#### 1.5. Выводы по литературному обзору

Аналитический обзор адсорбционных свойств  $MnO_2$  выявляет несколько постоянных и общих закономерностей для различных видов  $MnO_2$  материалов.

1. Адсорбция ионов металлов валентностью I и II наблюдается в нейтральной и щелочной среде и увеличивается с ростом pH раствора.

2. Адсорбция анионов  $SO_4^{2-}$  на  $\gamma$ - $MnO_2$  происходит в кислой среде pH 5 и увеличивается с уменьшением pH раствора.

3. Адсорбция ионов на  $MnO_2$  подчиняется закону действующих масс и в основном имеет ионообменный характер.

4. Адсорбция катионов происходит в твердой фазе  $MnO_2$  на ионообменноспособных группах -O-H.

5. Имеется некоторая зависимость адсорбции от потенциала E на границе раздела  $MnO_2$  -водный раствор.

Результатом обобщения литературных данных является вывод

о том, что существуют три наиболее важных момента, исследование которых является необходимым для создания единой модели с учетом как адсорбции ионов, так и состояния твердой фазы и водного раствора. Для этого необходимо:

1) определить окислительно-восстановительное равновесие в твердой фазе  $MnO_2$  ;

2) выявить качественные и количественные характеристики ионного обмена и равновесия между компонентами раствора и структурными единицами твердой фазы  $MnO_2$  ;

3) построить математическую модель, включающую экспериментальные данные:

- потенциал  $E$  на границе раздела  $MnO_2$  -водный раствор,
- величину адсорбции ионов на  $MnO_2$  электроде,
- содержание компонентов в растворе;

4) проверить, является ли электрохимически активной вся масса оксида марганца (II,III) на границе раздела с водным раствором ионов или только некоторая ее часть;

5) определить, в каких условиях адсорбционную емкость диоксида марганца можно считать постоянной или в каких процессах выявляется ее непостоянство.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Получение $\gamma$ - $MnO_2$

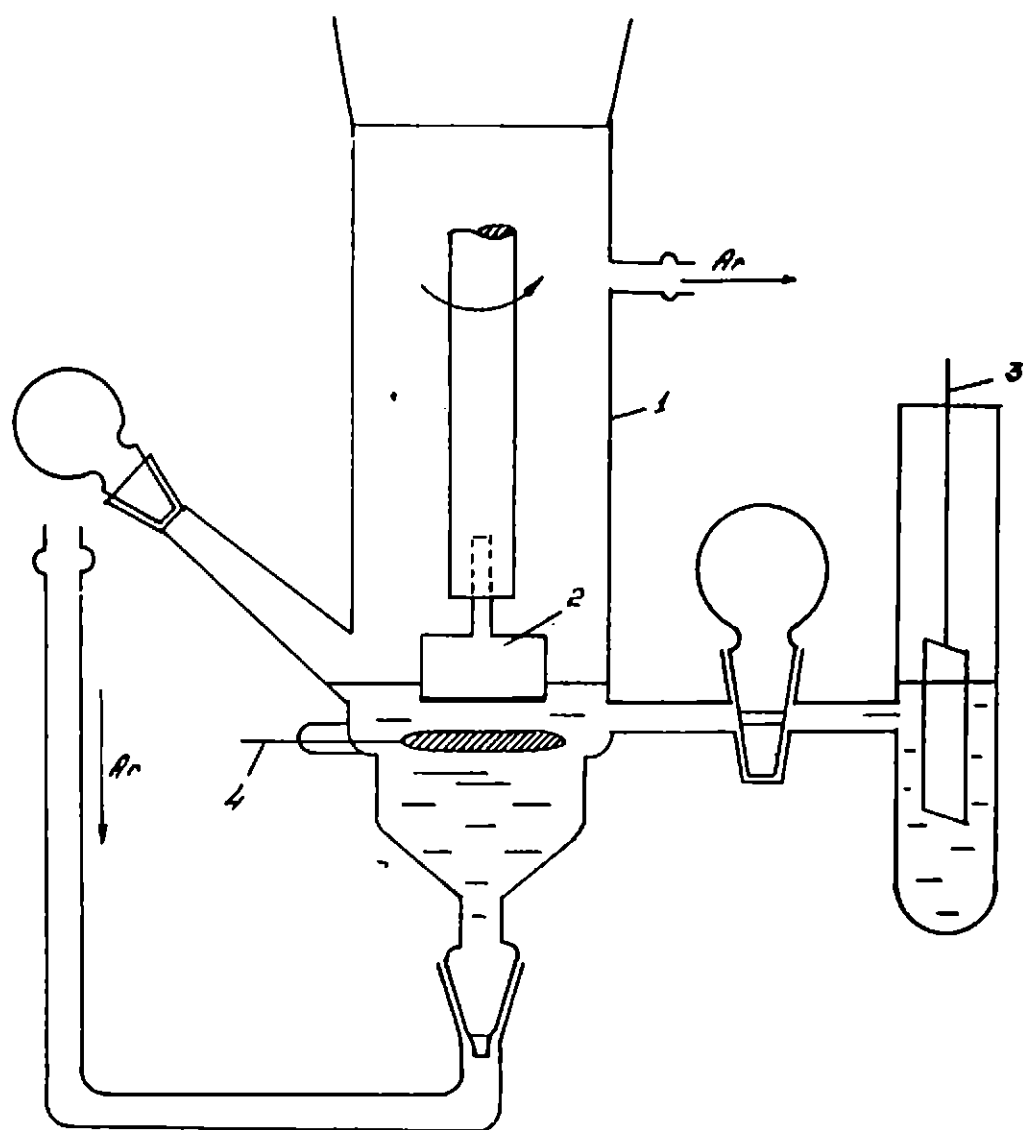
#### 2.1.1. Конструкции ячеек и $\gamma$ - $MnO_2$ электрода

В связи с широким спектром модифицируемых физикохимических параметров диоксида марганца условия получения  $\gamma$ - $MnO_2$  в виде тонкого слоя на гладкой платине были стандартизированы.

Для проведения разнообразных операций (очистки поверхности платины, контроля за шероховатостью платины, электроосаждения  $\gamma$ - $MnO_2$ , очистки и стабилизации оксидного слоя) была изготовлена специальная ячейка из стекла марки "пирекс" (рис. 2.1). В ячейку впаян второй платиновый диск (4), который выполняет роль вспомогательного электрода. Поверхность рабочего электрода (2) параллельна и симметрично центрирована относительно вспомогательного электрода. Стандартный конусный шлиф диаметром 29 мм обеспечивает герметизацию ячейки. Потенциал рабочего электрода (2) измерялся относительно хлор-серебряного электрода сравнения ЭВЛ-1М (3). Метод вращающегося дискового электрода обеспечивает равномерный массоперенос к рабочей поверхности электрода. Скорость вращения рабочего электрода 880 оборот/мин.

На рис. 2.2 изображена конструкция рабочего электрода. Основа электрода (1) изготовлялась из титана марки ВТ 10-1--8-45-450-2. На поверхности диска напрессована платиновая пластинка (с содержанием платины 99,9 %). Подготовленный титано-платиновый электрод впрессован в тефлоновый цилиндр (3). Крепление рабочего электрода на установке вращающегося диска

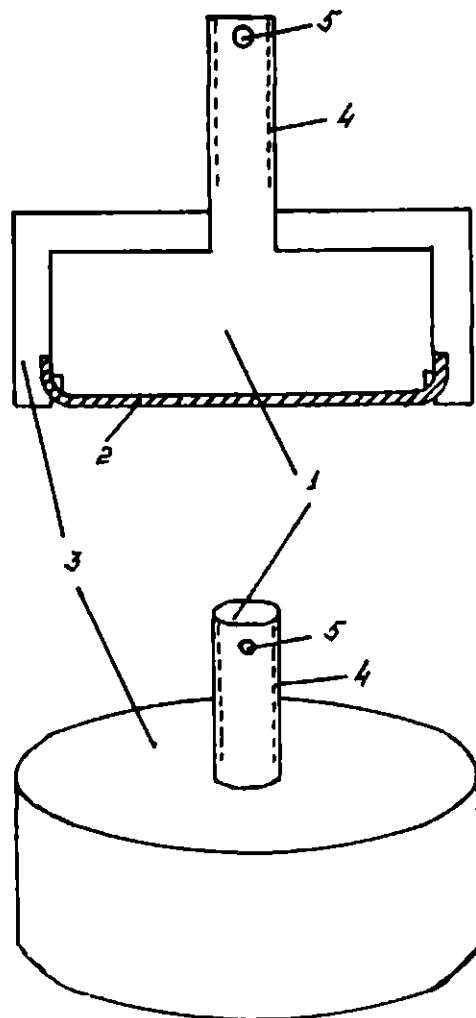
Рис. 2.1. Ячейка для получения и обработки  $\gamma$ - $MnO_2$  .



1 - корпус ячейки, изготовленный из стекла марки "пирекс",  
2 - рабочий электрод (см. также рис.2.2), 3 - электрод срав-  
нения ЭВЛ-1М, 4 - вспомогательный электрод в виде платино-  
вого диска.

осуществлялось с помощью резьбы диаметром 4 мм (4). Отверстие  
с диаметром 2 мм (5), просверленное в титановой ножке элек-  
трода (4), служило для подвешивания электрода на платиновом  
крючке.

Рис. 2.2. Электрод, служащий для электроосаждения диоксида марганца  $\gamma\text{-MnO}_2$  и для измерения адсорбции на оксиде марганца (IV, III) из водных растворов



1 - титановая основа электрода, 2 - напесованная платиновая пластинка, 3 - тефлоновый цилиндр, 4 - титановая ножка диаметром 4 мм с резьбой, 5 - отверстие для подвешивания электрода.

### 2.1.2. Химические реактивы и вещества

В эксперименте применялись следующие химические реактивы: хлорная кислота  $\text{HClO}_4$  марки "х.ч.", серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  марки "о.с.ч" 18-3, гидроксид натрия "о.с.ч" 18-3, сульфат марганца марки "ч.д.а", ортофосфорная кислота марки "о.с.ч"

I3-3, сульфат железа (III) марки "ч.д.а.". Посуда обрабатывалась дезактивирующим средством "Защита" и смесью 30%  $H_2O_2$  с 18 М  $H_2SO_4$  в объемных соотношениях 1:1.

Для разбавления применялась особо чистая вода с электропроводностью не более  $0.20E-6 \Omega^{-1}cm^{-1}$ . При выходе из дистиллятора вода имела электропроводность  $0.15E-6 \Omega^{-1}cm^{-1}$ , что соответствует требованию, по которому суммарная концентрация примесных ионов в воде не должна превышать  $2.0E-7$  моль/литр. Атомно-абсорбционный и эмиссионный анализ используемой воды по ряду примесных элементов показал, что концентрация Mn, Fe, Zn, Cu и Li составляет не более  $1.0E-8$  моль/литр, а K и Na - не более  $1.0E-6$  моль/литр. При хранении дистиллированной воды в течение 200 часов наблюдалось увеличение в ней содержания ионов K и Na.

Создание дистилляционной установки являлось одним из наиболее важных этапов данной работы. Высокий уровень очистки воды позволял работать с растворами концентрацией  $1.0E-4$  моль/литр и даже  $1.0E-5$  моль/литр. Промывка электрода  $\gamma$ - $MnO_2$  в столь чистой воде, а также КП и АП позволили дополнительно очистить его от примесей.

### 2.1.3. Получение и контроль чистоты $\gamma$ -модификации диоксида марганца

Объект исследования, диоксид марганца, осаждался на поверхности платины (рис. 2.2) из раствора 0.1 М  $MnSO_4$  + 0.017 М  $H_2SO_4$  при  $pH = 2.0 \pm 0.2$  в специально оборудованной ячейке снабженной вращающимся дисковым электродом (880 об/мин), (рис. 2.1). Раствор заливался в ячейку в объеме 30 мл.

Согласно техническим характеристикам, наивысшую концентра-

цию примесей в раствор осаждения вносил реактив  $MnSO_4$  марки "ч.д.а" (см. табл. 2.1). Из 30 мл исходного раствора  $0.1 M MnSO_4 + 0.017 M H_2SO_4$  на платиновой поверхности рабочего электрода, через которую проходит ток плотностью  $0.5 mA/cm^2$ , за время 10 минут по кулонометрическим расчетам осаждалось  $4.97E-6$  молей диоксида марганца ( $MnO_2$ ), образуя слой толщиной 0.6 мкм.

Полученный слой диоксида марганца промывался водой особой чистоты с электропроводностью  $0.2E-6 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Далее  $\gamma-MnO_2$  электрод обрабатывался сначала КП-ей с плотностью тока  $-3 \mu A/cm^2$  в течение 10 минут в воде особой чистоты, а затем подвергался воздействию анодного тока в  $10 \mu A/cm^2$  в течение 120 минут. После такой обработки электропроводность воды (объем 30 мл) возрастала на два порядка. Подобные операции приводят к очистке  $\gamma-MnO_2$  от примесей посторонних элементов и к механической стабилизации пленки  $\gamma-MnO_2$  на платиновой основе.

После этих операции электрод диоксида марганца помещался в герметический стакан с насыщенными парами воды.

Исследования [70,71] способности диоксида марганца концентрировать двух- и более валентные ионы элементов  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Ag$ ,  $Sn$ ,  $Cr$ ,  $Ti$ ,  $V$ ,  $Mo$ ,  $Pu$  показали, что в солевых водных растворах, содержащих не более  $1.0E-6$  моль/литр ионов упомянутых элементов, коэффициент концентрирования был не менее  $1.0E+3$ . Расчеты возможного количества примесей в  $\gamma-MnO_2$  по данным таблицы 2.1 (1<sup>й</sup> и 2<sup>й</sup> столбцы) показывают, что при условии максимального извлечения примесей из раствора в процессе осаждения  $\gamma-MnO_2$  наиболее ощутимыми в электроде могут оказаться элементы  $Na$  и  $Ca$  (см. 3-й столбец табл. 2.1).

Таблица 2.1

Содержание примесей элементов Cl, Na, Ca, Zn, Fe, Pb, Mn и оксида  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> в исследуемых средах по техническим характеристикам реагента MnSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O марки "ч.д.а"

Э л е м е н т	1.	2.	3.
	$C_E \cdot I \cdot OE+3$ , моль (E)/моль MnSO <sub>4</sub>	$C_{об} \cdot I \cdot OE+5$ , моль (E)/30 мл раствора	$C_{ох} \cdot I \cdot OE+2$ , моль (E)/моль $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> при макс. извлечении
Cl	0.068	0.021	0,42
Na	10.0	3.7	74.0
K	-	-	-
Ca	6.0	2.4	38.0
Zn	0.18	0.05	1.0
Fe	0.022	0.0066	0.13
Pb	0.0023	0.00072	0.015
Mn	1000.	300.	100.
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	-	0.497	100.

Содержание элементов:

1. В молях (элемента) на один моль соли MnSO<sub>4</sub>,  $C_E$ .
2. В молях (элемента) на 30 мл 0.1 М раствора соли MnSO<sub>4</sub>,  $C_{об}$ .
3. В молях (элемента) на один моль оксида  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>,  $C_{ох}$ .

Экспериментальные данные по количеству примесей элементов K, Na и Ca, полученные на пламенно-эмиссионном фотометре ФЛАРНО 4 фирмы CARL ZEISS JENA (ГДР) в данной работе, представлены в табл. 2.2. Из результатов измерений следует, что

в электроосажденном диоксиде марганца нет ощутимой разницы в содержании элемента Са по сравнению с исходным реагентом  $MnSO_4$ .

Таблица 2.2

Содержание примесей элементов Na, K и Са в электроосажденном  $\gamma$ - $MnO_2$

Элемент	I	2	3
	$C_E \times 10^3$ , моль (E)/моль $MnSO_4$	$C_{OX} \times 10^3$ , моль (E)/моль $MnO_2$ после промывки в $H_2O$	$C_0 \times 10^3$ , моль (E)/моль после очистки КП-ей и АП-ей
Na	0.02	1.5	1.0
K	0.04	4.0	0.04
Ca	20.0	25.0	20.0

Содержание элементов:

1. В молях (элемента) на один моль соли  $MnSO_4$ ,  $C_E$ .
2. В молях (элемента) на один моль  $\gamma$ - $MnO_2$  после промывки оксида водой,  $C_{OX}$ .
3. В молях (элемента) на один моль  $\gamma$ - $MnO_2$  после КП и АП на границе раздела  $\gamma$ - $MnO_2$  -водный раствор.

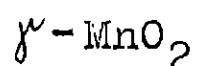
Содержание элементов Na и K в  $\gamma$ - $MnO_2$  после электроосаждения существенно увеличилось. После применения очистки КП-ей и АП-ей наблюдалось значительное уменьшение содержания элемента K в диоксиде марганца и менее заметное уменьшение содержания элементов Na и Са.

Визуальные наблюдения показали, что при длительном использовании  $\gamma$ - $MnO_2$  электрода на платиновой основе происходит механическое отслаивание  $\gamma$ - $MnO_2$  от поверхности платины. Одна-

ко после применения предложенного способа обработки оксид марганца (IV, III) имеет повышенную механическую прочность, что особенно важно для случая, когда электрод опущен на дно ячейки, так как в этой ситуации осажденный слой  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  должен выдержать собственный вес электрода.

## 2.2. Измерение адсорбции ионов

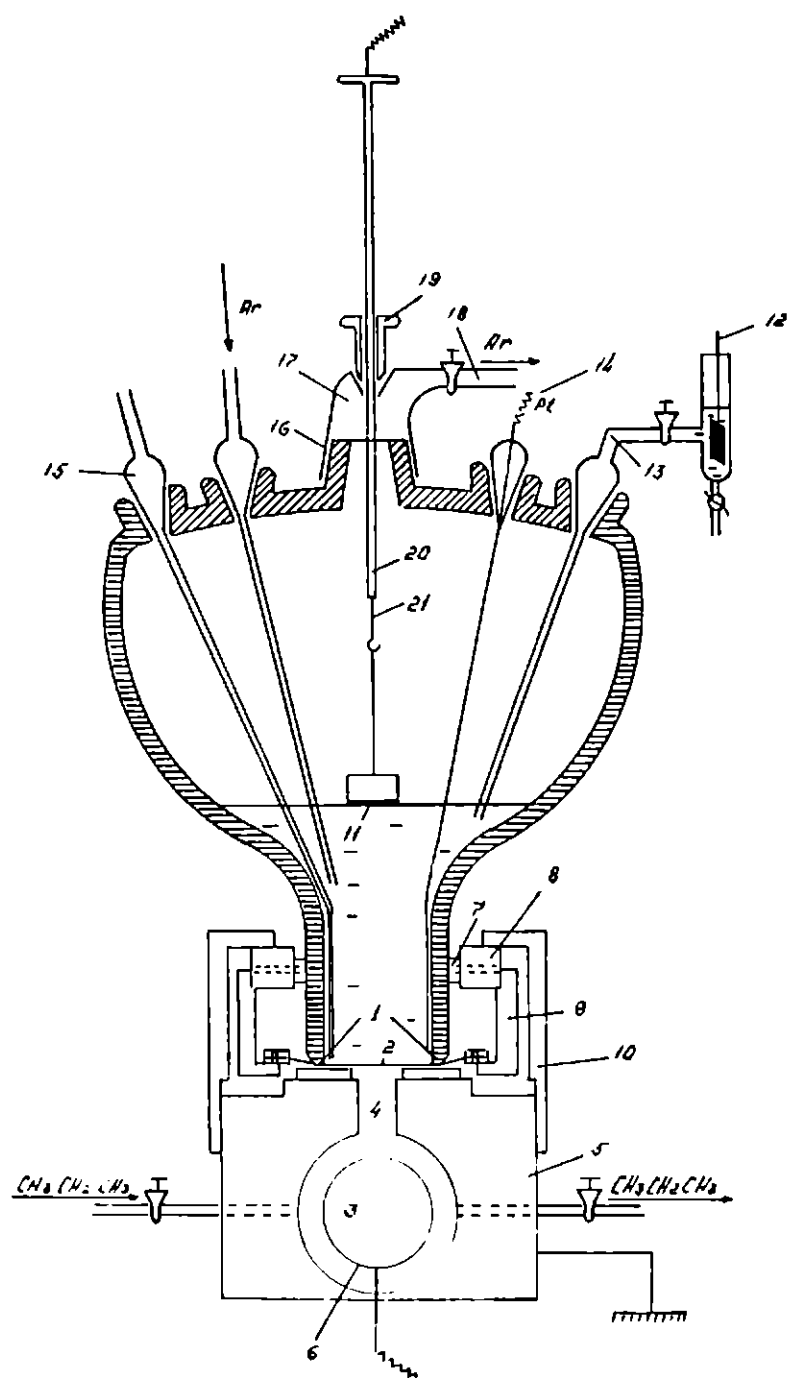
### 2.2.1. Схема устройства для измерения адсорбции на



Работа по измерению адсорбции проводилась в несколько стадий. Методика основана на применении метода радиоактивных индикаторов, разработанного в Институте электрохимии АН СССР В. Е. Казариновым [4]. Применение радиоактивных изотопов позволяет определить концентрацию исследуемого соединения или иона по интенсивности измеряемого ионизирующего излучения (в том числе и на поверхности твердого тела). Поверхность электрода прижимается к лавсановой пленке, бета-частицы проходят через лавсановую пленку и регистрируются газопоточным детектором.

Исследования проводились в специально оборудованной ячейке, изготовленной из стекла "пирекс", с торцовым отверстием (рис. 2.3). Нижний конец торца (рис. 2.3, I) был тщательно отшлифован на станках, предназначенных для шлифования оптических линз. Толщина стенок ячейки - от 3 мм до 3.5 мм, что достаточно для крепления на отшлифованном конце торца устройства натяжки лавсановой мембраны (2). Предварительные опыты проводились с несколькими лавсановыми мембранами - толщиной 3, 6, 10 и 15 мкм. Для работы с растворами 1.0E-2 моль КОН и 0.1 моль

Рис. 2.3. Стеклоячейка для определения адсорбции на поверхности твердого электрода



1 – отшлифованный конец торцевого отверстия, 2 – лавсановая пленка, 3 – газонаполненная камера детектора ионизирующего излучения, 4 – окошко детектора ионизирующего излучения, 5 – корпус детектора ионизирующего излучения, 6 – петля катода детектора под напряжением 3.7 кВ, 7 – кольцо из органического стекла, 8 – металлическое кольцо для сцепления стеклянной ячейки с натяжным механизмом для крепления к основанию детектора, 9 – кольцо для натяжения пленки, 10 – кольцо для крепления ячейки к основанию детектора, 11 – рабочий электрод, 12 – электрод сравнения ЭВЛ-ИМ, 13 – электролитический ключ цепи измерения электродного потенциала, 14 – электрод вспомогательный платиновый, 15 – капилляр для удаления использованной жидкости, 16 – конусный шлиф насадки диам. 29 мм, 17 – насадка для крепления и передвижения рабочего электрода, 18 – отвод с краном, 19 – механизм микрошприца, 20 – поршень шприца, 21 – платиновый крючок.

$H_2SO_4$  оптимальной оказалась пленка толщиной 6 мкм.

В работе контролировалось поглощение ионизирующего излучения мембраной. Было показано, что оно, как правило, составляло не более 5 % от полного излучения. Более толстые мембраны, естественно, и более прочны, но они слишком сильно поглощают ионизирующее излучение. Мембраны толщиной 3 мкм оказались недостаточно прочными. После пяти дней контакта с водными растворами иногда в них образовывались сквозные отверстия и через эти отверстия, а затем через окошко детектора (4) раствор попадал в камеру детектора ионизирующего излучения (3). Внутри корпуса детектора ионизирующего излучения из нержавеющей стали укреплена молибденовая проволока в форме петли (6; толщина проволоки 30 мкм). Кольцо из органического стекла (7) обеспечивало крепление (за счет трения) на корпусе стеклянной ячейки механизма для натяжки лавсановой мембраны (8; 9) и крепление рабочей ячейки к основанию детектора ионизирующего излучения (10 к 5). Камера детектора наполнялась пропаном особой чистоты (с содержанием примесей менее 2 %).  $\beta$ -частицы энергией от 0.01 МэВ до 2 МэВ, проходя через камеру, ионизировали газ, и образующиеся импульсы регистрировались пересчетным устройством.

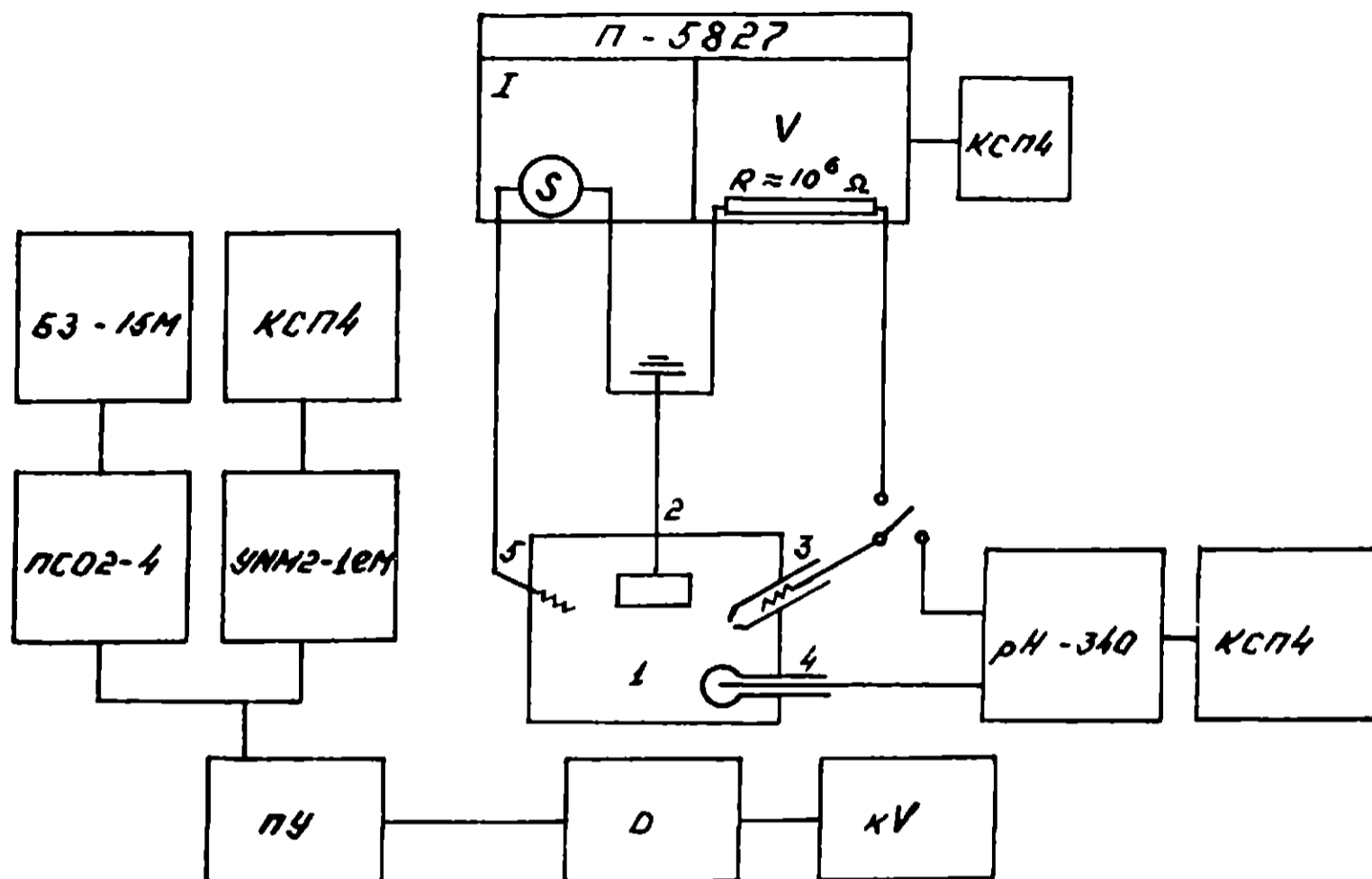
Одновременно с измерением адсорбции на диоксиде марганца из водного раствора контролировался потенциал на границе раздела оксид-электролит. Для определения электродного потенциала использовался электрод сравнения марки ЭВЛ-1М (12). Замыкание цепи между исследуемым электродом (11) и электродом сравнения ЭВЛ-1М осуществлялось через электролитический мостик (13), снабженный краном, изготовленным из стекла "пирекс". Кран не позволяет смешиваться раствору в ячейке со стандартным раствором

в электроде сравнения ЭВЛ-1М, КП и АП оксидного электрода осуществляли с помощью вспомогательного платинового электрода (14), который помещался непосредственно в исследуемый раствор. Для удаления из ячейки использованной жидкости служил вводимый через шлиф 7 мм капилляр (15). Ячейка снабжена также капилляром (Ar) для введения в систему инертного газа - аргона. Два других шлифа служили для ввода электрода сравнения (13) и вспомогательного электрода (14).

Измерения концентрации исследуемых ионов на поверхности электрода проводилось в положении, когда рабочий электрод опущен на дно ячейки (2). При поднятом электроде (рис. 2.3) проводили КП и АП оксида и измеряли потенциал на границе раздела оксид-электролит. Рабочий электрод вводился в ячейку через конусный стандартный шлиф диаметром 29 мм (16). Насадка (17) на шлиф обеспечивала герметизацию исследуемой системы. К насадке присоединена газоотводная стеклянная трубка с краном (18) и микрошприц (19) для перемещения рабочего электрода в вертикальном направлении. Поршень шприца (20) изготовленный из стекла, обеспечивал герметизацию. В нижний конец поршня впаяна платиновая проволока (21), через которую осуществляется электрический контакт с рабочим электродом.

На рисунке 2.4 представлена блок-схема измерительной системы. Газопроточный детектор ионизирующего излучения регистрирует число  $\beta$ -частиц, проникающих в камеру детектора через лавсановую мембрану из ячейки I. Возникающие в детекторе импульсы тока усиливаются в предварительном усилителе

Рис. 2.4. Блок-схема комплекса для измерения величины адсорбции, потенциала, тока поляризации и рН раствора



1 – ячейка для адсорбционных измерений, 2 – электрод диоксида марганца, 3 – электрод сравнения ЭВЛ-1М, 4 – стеклянный электрод ЭСЛ-41Г-04 для измерения рН раствора, 5 – платиновый вспомогательный электрод, кV – источник питания газопотоочного детектора 3.7 кВ, ПУ – импульсный предусилитель, ПСО2-4 – одноканальный счетный прибор, БЗ-15М – цифropечатающее устройство, УИМ2-1еМ – измеритель скорости счета с автоматическим переключением поддиапазонов, КСП4 – самописец потенциометрический, П-5827 – потенциостат с блоками, V – высокоомный вольтметр, I – источник тока, рН-340 – рН-метр для измерения рН раствора.

импульсов ПУ и преобразуются в импульсы прямоугольной формы, которые подаются на вход одноканального счетного прибора ПСО2-4 и измерителя скорости счета УИМ2-Гем. Далее цифropечатающее устройство БЗ-15М и самописец КСП-4 регистрируют интенсивность ионизирующего излучения  $I'$ , пропорциональную концентрации излучателей в системе. Разница между  $I'$  и фоновым сигналом  $I'_{\text{ф}}$  аппаратуры (в отсутствии излучателя в системе) дает величину интенсивности излучения  $I$ , пропорциональную количеству радиоактивного индикатора в системе.

В систему был включен потенциостат П-5827 (рис. 2.4) для измерения потенциала  $E$  на границе раздела оксид-электролит (блок V потенциостата), которое проводилось параллельно измерению величины адсорбции исследуемых ионов. С помощью блока I потенциостата осуществлялась КП и АП диоксида марганца. Полученные значения регистрировались потенциометрическим самописцем КСП-4. Конструкция ячейки позволяла контролировать рН раствора с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-41Г-04 (рис. 2.4, 4) и рН-метра рН-340 при отсоединенном рабочем электроде. Показания рН-метра рН-340 регистрировались потенциометром КСП-4.

### 2.2.2. Измерение величины адсорбции

Определение концентрации адсорбированного вещества проводилось методом радиоактивных индикаторов [4]. С химической точки зрения поведение радиоактивного изотопа изоморфно химическим свойствам остальных изотопов исследуемого элемента.

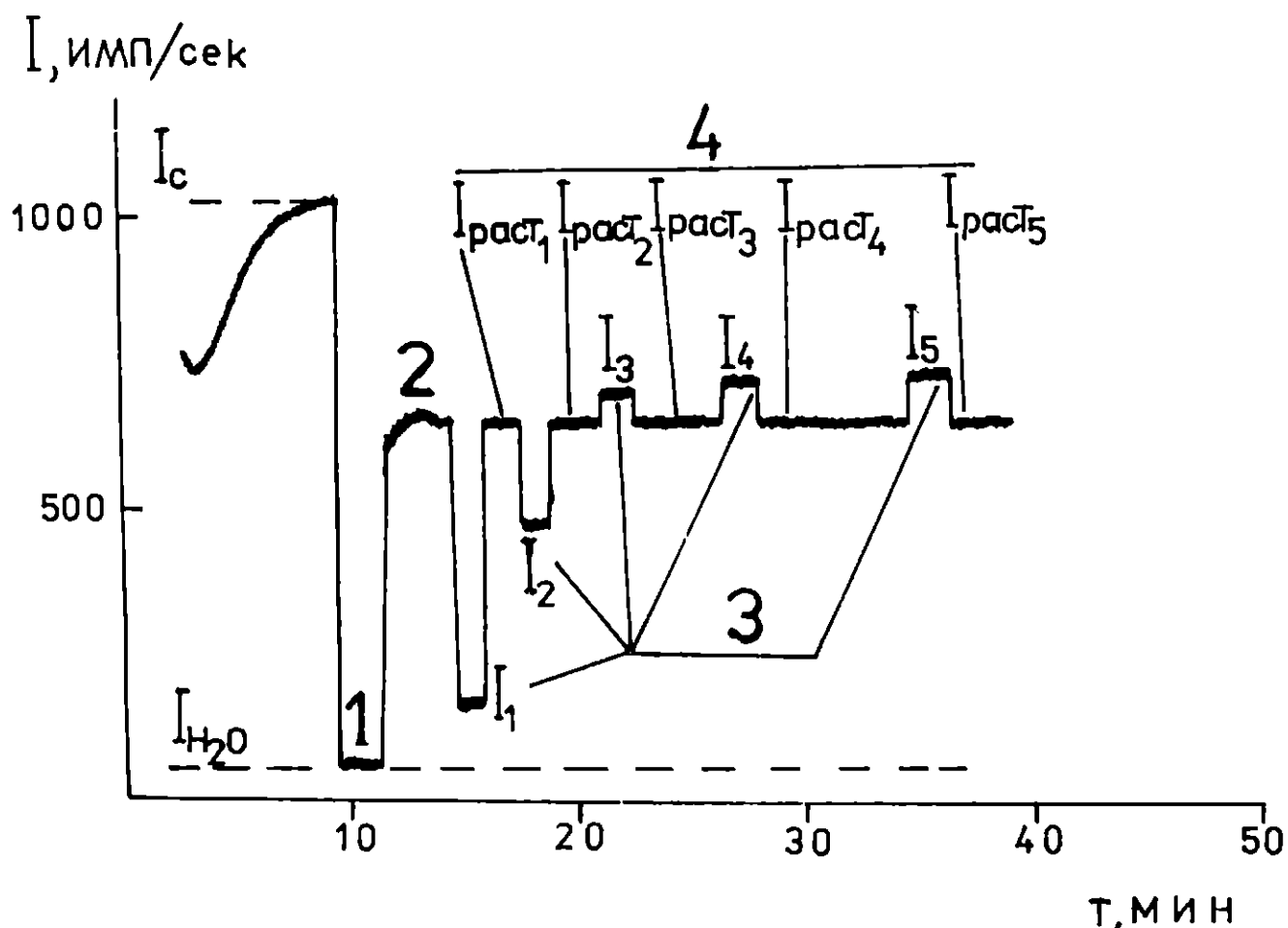
Согласно методике Казаринова В.Е. величина адсорбции из-

меряется в положении, когда электрод опущен на мембрану 2 . Величина интенсивности излучения  $I$  является суммой  $I = I_a + I_p + I_m$ , где  $I_a$  - величина, пропорциональная концентрации исследуемых частиц на поверхности диоксида марганца,  $I_p$  - излучение от пленки раствора, находящейся в пространстве между лавсановой мембраной и диоксидом марганца.  $I_m$  - концентрация исследуемых частиц, адсорбированных лавсановой мембраной. В случае, когда  $I_a = 0$ , значение  $I = I_{\phi} = I_m + I_p$ , а когда  $I_m = I_p = 0$ , то  $I = I_a$ . В обоих случаях можно получить информацию, прямо или косвенно, о фоновой величине  $I_{\phi}$  полезного сигнала  $I$ . Если во время эксперимента  $I_{\phi}$  не меняется, то однократным измерением  $I$  в условиях  $I_a = 0$  или  $I_m + I_p = 0$  можно определить величину  $I_{\phi} = I_m + I_p$ . Далее используя это значение, можно вычислить сигнал адсорбированных на оксиде частиц  $I_a = I - I_{\phi}$ .

Если известна удельная радиоактивность  $A_B$  данного препарата и эффективность регистрации установки  $\mathcal{E}$  при данной геометрии, то по интенсивности излучения  $I_a$  можно определить количество вещества  $M$  в исследуемой среде. Зависимость интенсивности ионизирующего излучения от времени, получаемая на самописце КСП-4, представлена на рисунке 2.5. Время интегрирования импульсов 10 секунд. В эксперименте по измерению адсорбции, потенциала  $E$  и pH водного раствора можно выделить три этапа.

Предварительный этап связан с тестированием, стабилизацией и калибровкой радиоизмерительной аппаратуры. Это период установления стационарного режима работы аппаратуры, когда значение  $I_c$  становится постоянным (рис. 2.5). Сигнал поступает от закрытого источника излучения, меченного изотопом  $^{14}C$ . После

Рис. 2.5. Зависимость от времени передаваемого УИМ2-Гем сигнала ионизирующего  $\beta$ -излучения до достижения равновесия адсорбции, регистрируемого на КСП-4



$I$  – участок, соответствующий наполнению ячейки дистиллированной водой, 2 – соответствует добавлению радиоактивного раствора (препарата), 3 – опускание рабочего электрода и прижатие его к лавсановой мембране  $I_1, I_2, \dots, I_5$ . 4 – при поднятом рабочем электроде в растворе измеряются  $I_{раст1}, I_{раст2}, \dots, I_{раст5}$  величины, пропорциональные радиоактивности раствора.

достижения постоянного сигнала  $I_c$  флуктуации во времени не превышали 5 % за 60 секунд. В ячейку заливалось необходимое количество очищенной дистиллированной воды и далее измерялось значение  $I_{H_2O}$  фонового излучения в целях контроля над возмож-

ными загрязнениями и неисправностями в системе. Полученное значение фона принималось в качестве нулевого уровня сигнала в дальнейших измерениях.

В ячейку добавлялось необходимое количество радиоактивных изотопов, реактивов и измерялась радиоактивность раствора (рабочий электрод поднят в положении II, рис. 2.1). Это и был конец предварительного этапа измерений. Первый этап основных действий начинался с момента опускания рабочего электрода на лавсановую мембрану. В этом состоянии процессы ионного обмена между рабочим электродом диоксида марганца и объемом раствора прекращаются из-за ограниченного объема жидкости (величина объема равняется  $S \cdot d$ , где  $S = 3.14 \text{ см}^2$  - поверхность электрода, а  $d = 30 \text{ мкм}$  - толщина слоя раствора между электродом и лавсановой мембраной  $[3I]$ ). Измерялся сигнал  $I_I$ , являющийся суммой двух величин:  $I_a$ , пропорциональной величине адсорбции на диоксиде марганца, и  $I_{\phi} = I_p + I_m$ . Если  $I_a = 0$ , то  $I_I - I_{H_2O} = I_{\phi} = I_p + I_m$ , то есть, мы имеем величину фонового сигнала  $I_{\phi}$ .

При каждом положении электрода проводилась пятикратная регистрация излучения и по результатам измерений вычислялась среднее значение величины  $\bar{I}$  и ее доверительный интервал  $\Delta I$ . Проведение этих 5 измерений требовало 60-70 секунд. Полученное значение  $I_{\text{раст}}$ , когда  $\gamma - \text{MnO}_2$  - электрод находился в поднятом состоянии, в последствии служило отсчетной величиной, по которой контролировалось состояние исследуемого раствора и правильность функционирования радиоизмерительной аппаратуры. В положении, когда рабочий электрод поднят, одновременно с величиной  $I_{\text{раст}}$  измерялся потенциал  $E$  границы раздела оксид-электролит. Периодическое опускание электрода повторялось до момента дости-

жения постоянной величины адсорбции.

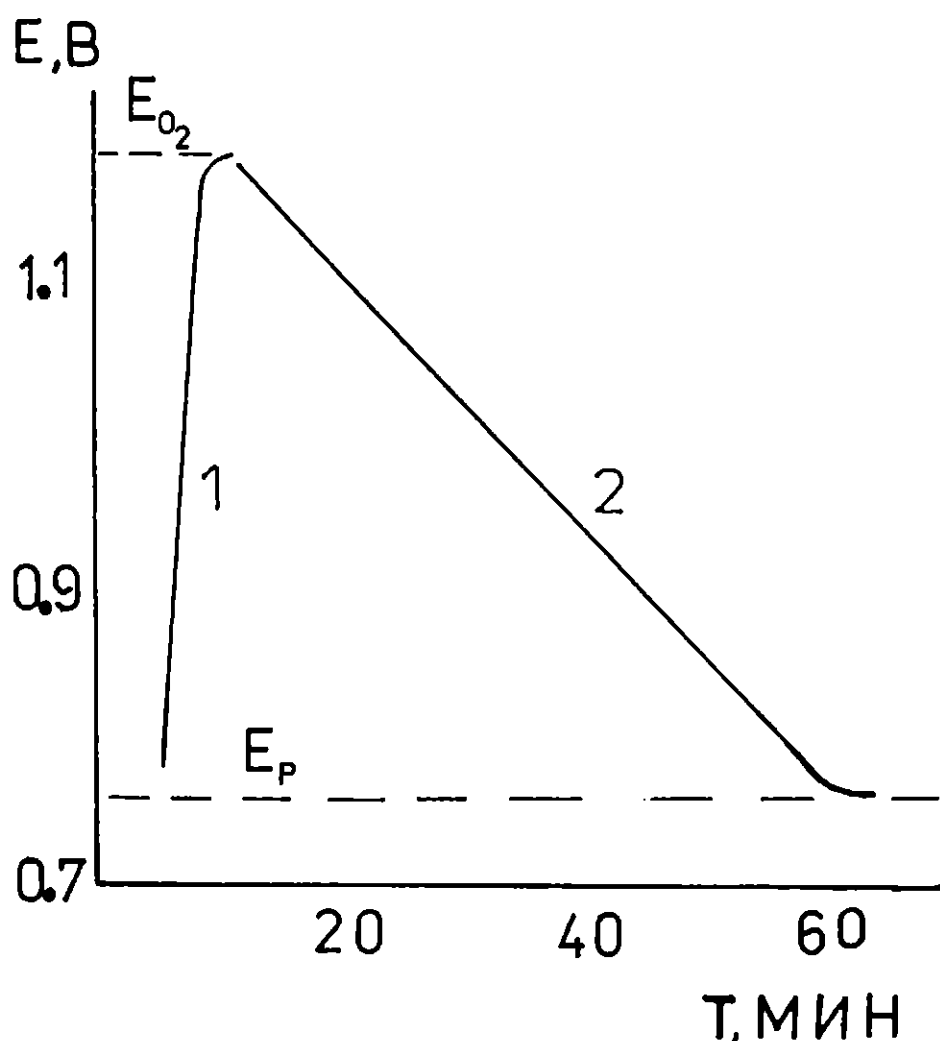
На втором этапе основных действий рабочий электрод вынимался из ячейки и помещался в герметический стакан, содержащий насыщенные пары воды. Вместо электрода диоксида марганца в ячейку помещался стеклянный электрод ЭСЛ-4ПГ-04 и измерялось рН раствора. Постоянство значений рН в случае щелочных и нейтральных сред ( $7 \leq \text{pH} \leq 10$ ) достигалось за 30-40 минут, а в более кислых растворах за 5 - 10 минут.

На третьем этапе измерений исследуемый электрод диоксида марганца находился в поднятом состоянии. Диоксид марганца восстанавливался гальваностатической поляризацией катодным током плотностью  $-3 \text{ мкА/см}^2$  и окислялся анодным током плотностью  $16 \text{ мкА/см}^2$ . Гальваностатическая поляризация диоксида марганца контролировалась измерением потенциала  $E$ . По изменению потенциала  $E$  во время поляризации судили о мере окисления или восстановления оксида (рис. 2.6). Гальваностатическую поляризацию проводили с целью изменения соотношения в твердой фазе диоксида марганца концентрации структурных единиц марганца со степенью окисления IУ и III. Для каждого равновесного значения потенциала  $E$  из интервала  $E_{O_2}$  до  $E_p$  проводились измерения равновесных величин  $I$  и рН (рис. 2.6).

На заключительном этапе измерений проводилась промывка ячейки дистиллированной водой, регистрация счета фона  $I_{H_2O}$  измерительной системы, заполненной водой, исследование десорбции ионов в чистой воде и измерение стандартного закрытого источника  $\beta$ -излучения, меченого изотопом  $^{14}C$ . Если результаты измерений перечисленных величин убеждали в исправности и правильности работы аппаратуры, приступали к математической об-

работке экспериментальных данных.

Рис. 2.6. Изменение потенциала  $E$  на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$  - электролит при гальваностатической поляризации



1 - изменение  $E$  в процессе АП, 2 - во время КП, где

$E_{O_2}$  - потенциал выделения кислорода на диоксиде марганца,  
 $E_p$  - потенциал начала растворения диоксида марганца.

### 2.2.3. Первичная статистическая обработка результатов измерений

Расчет среднего значения и оценка доверительного интервала каждого отдельного измерения интенсивности ионизирующего излучения проводилась по формулам:

$$\bar{I} = \sum_1^n (I_i) / n \quad (2.1)$$

$$\Delta I = t_{\alpha, n} \cdot \sqrt{\sum (\bar{I} - I_i)^2 / (n \cdot (n-1))} \quad , \quad (2.2)$$

где  $P_{\alpha} = 0,95$  - степень достоверности,  $n$  - число измерений,  $t_{\alpha, n}$  - коэффициент Стьюдента для степени достоверности  $P_{\alpha}$  и числа измерений  $n \geq 2$ . Статистические значения  $\bar{I} \pm \Delta I$  далее использовались для расчетов физико-химических величин.

Все результаты, полученные путем измерения  $\beta$ -радиоактивного излучения, необходимо привести в единицах, характерных для химического выражения адсорбции, т.е. в молей на  $1 \text{ см}^2$  поверхности исследуемого электрода  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Для этой цели необходимо провести серию расчетов, учитывающих различные технические, химические и радиохимические факторы, имевшие место в процессе работы.

Если при опущенном на дно ячейки (рис. 2.3) рабочем электроде адсорбция не наблюдалась как на лавсановой мембране, так и на самом электроде, то значение  $I_{\phi} = I_p + I_m = I_p + "0"$  оказывалось пропорционально активности раствора  $I_{\text{раст}}$ . Значение  $I_{\text{раст}_i}$  измерялось, когда рабочий электрод поднят со дна ячейки. Значение  $I_{\phi_{\text{и}}}$  измерялось, когда рабочий электрод опущен на дно ячейки в условиях нулевой адсорбции на диоксиде марганца -  $I_a = 0$ . Далее вычиталось из измеренных значений  $I_{\phi_{\text{и}}}$  и  $I_{\text{раст}_i}$  фоновое излучение в воде  $I_{\text{H}_2\text{O}}$  без присутствия радиоактивных растворов

$$I_{\phi} = I_{\phi_{\text{и}}} - I_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.3)$$

$$I_{\text{раст}} = I_{\text{раст}_i} - I_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.4)$$

Коэффициент пропорциональности  $K_{\phi}$  вычислялся делением

$$K_{\phi} = I_{\phi} / I_{\text{раст}} \quad (2.5)$$

Значение  $I_{\text{H}_2\text{O}}$  соответствует фоновой интенсивности излучения при наличии в системе только чистой воды. Эта величина отнималась от измеренных значений  $I_{\text{раст}i}$  и  $I_{\phi i}$ . Для нахождения величины  $K_{\phi}$  необходимо было добиться состояния, когда  $I_a = 0$ . Например, в случае катионов  $\text{Na}^+$  изотопа  $^{22}\text{Na}$  в результате катодной поляризации  $\gamma - \text{MnO}_2$  электрода при  $\text{pH} < 4$  происходит полная десорбция ионов, следовательно  $I_a = 0$ .

Введение коэффициента пропорциональности  $K$  позволяет исключить влияния на результаты измерений эффективности регистрации ионизирующего  $\beta$ -излучения:

$$K = (I_{\text{со}} * I_{\text{расто}}) / (I_{\text{с}} * I_{\text{раст}}) \quad (2.6)$$

Здесь  $I_{\text{со}}$  - исходная интенсивность закрытого источника ионизирующего излучения к моменту времени относительно которого ведутся расчеты,  $I_{\text{с}}$  - текущая интенсивность закрытого источника ионизирующего  $\beta$ -излучения,  $I_{\text{расто}}$  - активность радиоактивного раствора в начале эксперимента,  $I_{\text{раст}}$  - текущая интенсивность излучения  $\beta$ -частиц из раствора.

Согласно методике Казаринова [3I], поверхностную концентрацию адсорбированных ионов определяет величина сигнала  $I_a$ . В эксперименте (см. рис. 2.5) получались значения  $I_i$ ,  $I_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $I_{\text{раст}i}$ , где  $i = 1, 2, 3 \dots$ . Подставляя эти значения в уравнения:

$$I = I_i - I_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.7)$$

$$I_{\phi} = K_{\phi} * I_{\text{раст}} \quad (2.8)$$

$$I_{a i} = I - I_{\phi} \quad (2.9)$$

$$I_a = K \cdot I_{a_i} \quad (2.10)$$

получаем значение  $I_a$  по адсорбции на оксиде, нормированное на эффективность измерительной аппаратуры.

Уравнение

$$I_{a_0} = I_a \cdot \text{EXP} \left( (t - t_0) \cdot \ln(2) / t_{1/2} \right) \quad (2.11)$$

позволяло учесть распад радиоактивного изотопа и получить соответствующее значение  $I_{a_0}$ , к определенному моменту времени  $t_0$ , где  $t_0$  - момент времени, относительно которого ведутся расчеты,  $t$  - время текущего измерения.

Пересчет на химическую концентрацию адсорбированного вещества осуществлялся по формулам:

$$I_A = I_{Ai} - I_{H_2O} \quad (2.12)$$

$$K_A = (I_{BA} \cdot A_C) / (I_A \cdot I_{BC}) \quad (2.13)$$

$$M = K_A \cdot I_{a_0} \quad (2.14)$$

( $I_{Ai}$  - интенсивность сигнала адсорбированного иона при  $I_{\phi} = 0$ ,  $I_{H_2O}$  - значение фонового сигнала воды,  $I_{BA}$  - измерение адсорбированного иона на сцинтилляционном счетчике фирмы Бэкман,  $I_{BC}$  - величина сигнала известного количества  $A_C$  радиоактивного препарата, измеренная на этом же приборе). Адсорбированное вещество предварительно растворялось вместе с диоксидом марганца в 0.1 М шавелевой кислоте.

Величины  $\Gamma$  исследуемого иона в измерениях методом радиоактивных индикаторов рассчитывались с учетом происходящих в исследовательском комплексе изменений. Измерение величины  $I_C$  стандартного закрытого источника ионизирующего излучения с меткой  $I^{4}C$ , являющейся основной нормирующей величиной, позволяло учитывать возможные изменения в аппаратуре регистрирующей

шей ионизирующее излучение. Нормировка проводилась на значение  $I_{C0}$ , полученное в ячейке (рис. 2.1) одновременно с определением величины  $K_A$  (2.24) на сцинтилляционном счетчике путем измерения:  $I_{BC}$  - известного количества радиоактивного препарата  $A_C$  с известной удельной активностью  $U$  и  $I_{BA}$  - неизвестного количества адсорбированного исследуемого иона того же радиоактивного препарата, растворенного в водном растворе  $H_2C_2O_4$  (0.1 моль/литр) вместе с адсорбентом  $\gamma$ - $MnO_2$ . Перед растворением диоксида марганца измерялась величина  $I_{Ai}$ , адсорбированного на  $MnO_2$  радиоактивного вещества (рис. 2.1).

Обработка результатов измерения проводилась по уравнениям 2.1-2.25 на микро-ЭВМ БЗ-34.

#### 2.2.4. Алгоритм расчета величины адсорбции ионов с учетом изменений в растворах

В начале и конце эксперимента по адсорбции ионов на  $\gamma$ - $MnO_2$  величины измерялись в следующем порядке:  $I_C$ ,  $I_{H_2O}$ ,  $I_p$  - в начале эксперимента, и в конце эксперимента в порядке  $I_p$ ,  $I_{H_2O}$ ,  $I_C$ . Здесь  $I_C$  - интенсивность счета закрытого источника ионизирующего излучения с меткой  $^{14}C$ ,  $I_{H_2O}$  - интенсивность счета установки с чистой дистиллированной водой,  $I_p$  - упрощенное обозначение величины  $I_{раст\ i}$  - интенсивности счета исследуемого радиоактивного раствора. В дальнейшем в формулах будет использоваться именно это простое обозначение.

Предполагается, что величина

$$K_p = I_{H_2O} / (I_p - I_{H_2O}) \quad (2.15)$$

не зависит от эффективности регистрации -частиц измеритель-

ной аппаратурой. Как видно, значение  $I_{H_2O}$  является фоновым уровнем сигнала в эксперименте (рис. 2.5,  $I_{H_2O}$ ). Для любого момента времени справедливо соотношение:

$$K_p = I'_{H_2O} / (I'_p - I'_{H_2O}) = I_{H_2O} / (I_p - I_{H_2O}) \quad , \quad (2.16)$$

откуда

$$I'_{H_2O} = I'_p * K_p / (1 + K_p) \quad (2.17)$$

для любого измеренного значения  $I'_p$ . После изменения концентрации радиоактивного индикатора в растворе значение  $I_p = I'_p - I_{H_2O}$  меняется, но  $I_{H_2O}$  не меняется. Величина  $I_p$  пропорциональна концентрации радиоактивного изотопа в растворе. Такая ситуация возникала при добавлении некоторого объема  $\Delta V$  неактивного раствора к исследуемому раствору ( $V_0$ ). Изменение концентрации радиоактивного излучателя обратно пропорционально объему исследуемого раствора:

$$K_v = V_0 / (V_0 + \Delta V) = (I'_p - I_{H_2O}) / (I_p - I_{H_2O}) \quad , \quad (2.18)$$

откуда следует, что

$$K'_p = K_p / K_v \quad . \quad (2.19)$$

Параллельное измерение  $I'$  и  $I'_p$  позволяло рассчитать величину фонового уровня сигналов

$$I'_{H_2O} = I'_p * K_p / K_v / (1 + K_p / K_v) \quad . \quad (2.20)$$

Таким образом, вычисленное значение  $I'_{H_2O}$  зависит от эффективности счета детектором ионизирующего излучения и не зависит от концентрации радиоактивного изотопа в исследуемом растворе.

Зная  $K_{\Phi}$  см. (2.5) и величину  $(I'_p - I'_{H_2O})$  можно получить значение  $I'_a$ :

$$I'_a = I' - I'_{H_2O} - (I'_p - I'_{H_2O}) * K_{\Phi} \quad . \quad (2.21)$$

Величину  $I'_a$  необходимо нормировать следующим образом:

$$I_a = I_{C_0} \times I'_a / I'_C \quad (2.22)$$

Текущее значение  $I'_C$  получалось из формулы:

$$I'_C = (I_p - I_{H_2O}) \times I_C / K / (I'_p - I'_{H_2O}) \quad (2.23)$$

Наконец, вычисляли значение  $I_a$ :

$$I_a = I_a^0 \times \text{EXP} \left( (t - t_0) \times \ln(2) / t_{1/2} \right), \quad (2.24)$$

где  $t_0$  - время измерения  $M$ ,  $t$  - соответствует моменту измерения  $I_p$ ,  $I_{H_2O}$ ,  $I_C$ , а  $t_{1/2}$  - период полураспада радиоактивного изотопа.

В исследуемый раствор добавлялось некоторое количество нерадиоактивного исследуемого вещества и тогда изменение концентрации растворов  $C_0$  на  $\Delta C$  вызывает изменение удельной активности  $U$  и увеличивает величину  $M$  на

$$M' = M \cdot (C_0 + \Delta C) / C_0, \quad (2.25)$$

где  $C_0$  - исходная концентрация исследуемого раствора с радиоактивным индикатором. На основе предложенного аналитического алгоритма создана программа для микрокалькулятора БЗ-34, которая позволяла находить значение адсорбции исследуемого иона на границе раздела оксид марганца (IV, III)-раствор в молях на  $3.14 \text{ см}^2$ .

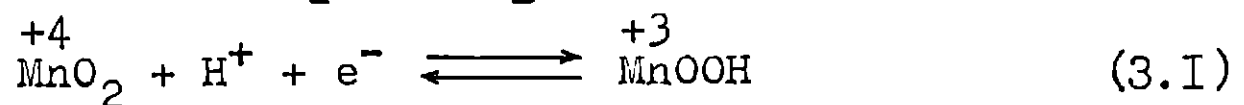
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3. РАВНОВЕСНАЯ АДСОРБЦИЯ ИОНОВ НА ДИОКСИДНОМАРГАНЦЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

#### 3.1. Электрохимически активный диоксидномарганцевый электрод

Теоретическое изложение в научной литературе физико-химических свойств диоксида марганца достаточно обширно, но из-за многообразия свойств объекта исследования отсутствует единая модель по адсорбционным свойствам и их взаимосвязи с окислительно-восстановительными свойствами марганца (IV) и марганца (III) в твердой фазе оксида марганца (IV, III).

Существует лишь приближенная модель окислительно-восстановительного равновесия [59 - 62]



на границе раздела твердой фазы оксида марганца (IV, III) с "чистой" жидкой фазой, содержащей ионы водорода  $\text{H}^+$ . Здесь восстановление  $\text{MnO}_2$  сопровождается адсорбцией на оксид протона  $\text{H}^+$  с образованием манганита  $\text{MnOOH}$ . Очевидно, Корнфэйл, Козава, Повер и Луковцев [59-62] считают, что окислительно-восстановительное равновесие одновременно является равновесием адсорбции протона  $\text{H}^+$  из раствора на твердой фазе. Другими словами, диоксид марганца является электрохимически активным и адсорбционно активным. Отсутствие одного из этих факторов в модели 3.1 не позволяет решить эту термодинамическую задачу равновесия. Следовательно, диоксид марганца становится элект-

трохимически неактивным.

В основе структурных единиц твердой фазы  $MnO_2$  и  $MnOOH$  поставлен атом марганца (IV) и марганца (III) соответственно. Сумма концентрации этих структурных единиц

$$c_{Mn} = \left[ \begin{matrix} +4 \\ MnO_2 \end{matrix} \right] + \left[ \begin{matrix} +3 \\ MnOOH \end{matrix} \right] \quad (3.2)$$

соответствует концентрации марганца в электрохимически активном диоксиде марганца.

Электродный потенциал диоксидно марганцевого электрода по равновесию 3.1 описывается уравнением Нернста

$$E = E_0 + P \cdot \lg \left( \left[ \begin{matrix} +4 \\ MnO_2 \end{matrix} \right] / \left[ \begin{matrix} +3 \\ MnOOH \end{matrix} \right] \right) - P \cdot pH, \quad (3.3)$$

где  $P = 2.3RT/F = 0.05916$  В,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $F$  - число Фарадея,  $T$  - абсолютная температура по шкале Кельвина. В растворе с постоянной концентрацией ионов  $H^+$  ( $pH = const$ ) потенциал диоксидно марганцевого электрода зависит лишь от концентрации структурных единиц  $\left[ \begin{matrix} +4 \\ MnO_2 \end{matrix} \right]$  и  $\left[ \begin{matrix} +3 \\ MnOOH \end{matrix} \right]$  в твердой фазе оксида марганца (IV, III).

Обычно в растворе ионов адсорбция их на твердом электроде отображается с четко разграниченной поверхностью раздела фаз, на которой выделяются центры адсорбции ионов. Для диоксида марганца, имеющего высоко развитую поверхность, граница раздела фаз не совпадает с геометрической, видимой поверхностью электрода ( $3.14 \text{ см}^2$ ).

Целесообразно выразить концентрацию структурных единиц и марганца на единицу видимой геометрической поверхности электрода, из-за простоты измерения этой величины.

Авторы [59-62] модели 3.1, 3.3 считают, что вся твердая фаза оксида марганца (IV, III) является электрохимически ак-

тивной, принимая участие в гетерогенном равновесии 3.1; это иллюстрируется (рис. 3.1) качественным согласием экспериментально измеренной величины потенциала  $E'_3$  с рассчитанной величиной

$$E'_r = P \cdot \lg \left( \frac{[+4 \text{ MnO}_2]}{[+3 \text{ MnOOH}]} \right) = P \cdot \lg \left( \frac{1 - r}{r} \right), \quad (3.4)$$

где  $r$  - мольная доля манганита в электрохимически активном диоксиде марганца. Мольная доля манганита

$$r = \frac{[+3 \text{ MnOOH}]}{[+4 \text{ MnO}_2] + [+3 \text{ MnOOH}]} \quad (3.5)$$

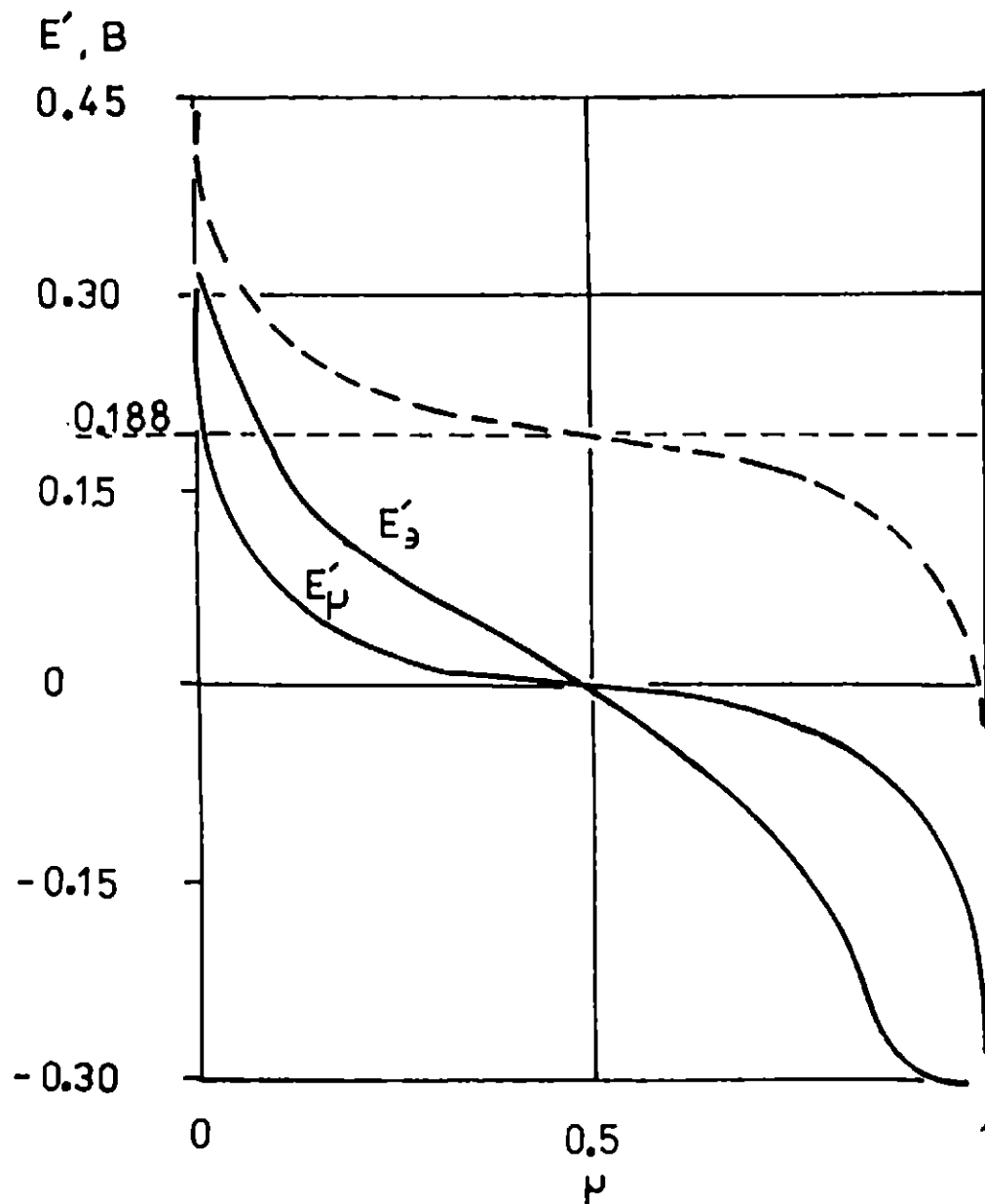
в электрохимически активном диоксиде марганца равняется нулю. Электрохимическим восстановлением оксида марганца (IV, III) катодным током она увеличивается и может достигнуть единицу, если весь оксид восстановлен в манганит. Начальное условие ( $r = 0$ ) катодного разряда диоксида марганца позволяет исследователям кулонометрическим методом рассчитать значение мольной доли  $[+3 \text{ MnOOH}]$  в оксиде марганца (IV, III):

$$r = \frac{Q}{F \cdot n} \quad (3.6)$$

где  $Q$  - количество электричества, потраченное на восстановление марганца (IV) до марганца (III),  $F$  - число Фарадея,  $n$  - количество молей  $\text{MnO}_2$  в начале разряда. На этом основании Козава и Повер [59,60] предлагают потенциал  $E_r$  на границе раздела диоксидно марганцевого электрода описать в зависимости от мольной доли марганца (III)  $r$  в твердой фазе оксида

$$E_r = E_0 + P \cdot \lg \left( \frac{1 - r}{r} \right) - P \cdot \text{pH}, \quad (3.7)$$

Рис. 3.1. Изменение потенциала  $E'$  на границе раздела воды с электродом диоксида марганца в условиях катодного разряда  $MnO_2$



$E'_{\theta}$  - экспериментальная зависимость [59,60],  $E'_{r}$  - вычисленная зависимость, (---) предполагаемое место вычисленной зависимости.

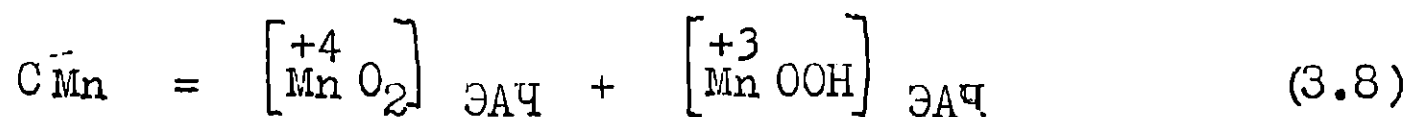
предполагая этим электрохимически активной всю катодную массу электрода. Неопределенной величиной в уравнении 3.7 остается  $E_0$ , но по своему физическому смыслу она постоянная величина. Если pH в водном растворе тоже постоянен, то постоянной величиной является  $E_0 - P \cdot pH = const$ . Изменение потен-

циала  $E_r$  диоксидно марганцевого электрода зависит только от изменения мольной доли манганита  $r$  в оксиде марганца (IV, III). Зависимости вычисленного потенциала  $E'_r$  и измеренного потенциала  $E'_0$  диоксидно марганцевого электрода от  $r$  авторами [59,60] произвольно и без доказательств совмещены в точке  $r = 0.5$ . В этой точке значение правого выражения в уравнении 3.4 равняется нулю, что отражено на рисунке 3.1. Так решена проблема неопределенности значения величины  $E_0$ .

Далее на основе модели окислительно-восстановительного равновесия 3.1 и зависимости потенциала  $E'_0$  диоксидно марганцевого электрода от мольной доли манганита  $r$  в оксиде марганца (IV, III) проведен численный анализ. Ведется проверка правильности представления об электрохимической активности всего количества оксида марганца (IV,III) с одной стороны, и правила совмещения значений  $E'_r = E'_0$  в точке значения  $r = 0.5$ .

### 3.2. Электрохимически активная часть (ЭАЧ) твердой фазы оксида марганца (IV, III)

Необходимо ввести понятие о концентрации марганца



в электрохимически активной части (ЭАЧ) оксида марганца (IV, III). Предполагая некоторую часть диоксида марганца электрохимически неактивным в виде суммы  $\left[ \begin{array}{c} +4 \\ \text{MnO}_2 \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} +3 \\ \text{MnOOH} \end{array} \right]$ , нужно выразить концентрацию марганца  $C_{\text{Mn}}$  в мольных долях относительно всего количества оксида марганца (IV,III):

$$c_{Mn} = \left( \left[ \begin{matrix} +4 \\ MnO_2 \end{matrix} \right]_{ЭАЧ} + \left[ \begin{matrix} +3 \\ MnOOH \end{matrix} \right]_{ЭАЧ} \right) / \left( \left[ \begin{matrix} +4 \\ MnO_2 \end{matrix} \right]_{ЭАЧ} + \left[ \begin{matrix} +3 \\ MnOOH \end{matrix} \right]_{ЭАЧ} + \left[ \begin{matrix} +4 \\ MnO_2 \end{matrix} \right] + \left[ \begin{matrix} +3 \\ MnOOH \end{matrix} \right] \right) \quad (3.9)$$

Если в результате расчетов окажется, что  $c_{Mn} = 1$ , то авторы [59,60] окажутся правы в своих суждениях о электрохимической активности всей твердой фазы диоксидно марганцевого электрода. Если это не так, то физически эта величина может находиться в пределах

$$0 < c_{Mn} \leq 1 \quad (3.10)$$

Потенциал диоксидно марганцевого электрода по модели

3.1

$$E = E_0 + P \cdot \lg \left( \frac{\left[ \begin{matrix} +4 \\ MnO_2 \end{matrix} \right]_{ЭАЧ}}{\left[ \begin{matrix} +3 \\ MnOOH \end{matrix} \right]_{ЭАЧ}} \right) - P \cdot pH \quad (3.11)$$

зависит от концентрации электрохимически активных структурных единиц  $\left[ \begin{matrix} +4 \\ MnO_2 \end{matrix} \right]_{ЭАЧ}$ ,  $\left[ \begin{matrix} +3 \\ MnOOH \end{matrix} \right]_{ЭАЧ}$  и pH раствора. Поскольку в эксперименте величина pH раствора постоянна, то можно ввести новую постоянную величину

$$E_{H0} = E_0 - P \cdot pH = \text{const} \quad (3.12)$$

Уравнение Нернста 3.11 принимает вид:

$$E = E_{H0} + P \cdot \lg \left( \frac{\left[ \begin{matrix} +4 \\ MnO_2 \end{matrix} \right]_{ЭАЧ}}{\left[ \begin{matrix} +3 \\ MnOOH \end{matrix} \right]_{ЭАЧ}} \right) \quad (3.13)$$

Концепция об электрохимической активности всего оксида марганца (IV, III) позволяет выразить концентрации структурных единиц в оксиде через мольные доли манганита

$$\left[ \begin{matrix} +3 \\ MnOOH \end{matrix} \right]_{ЭАЧ} = r \quad \text{и} \quad (3.14)$$

$$\left[ \text{MnO}_2^{+4} \right]_{\text{ЭАЧ}} = 1 - r \quad (3.15)$$

Уравнение Нернста 3.13 принимает вид

$$E = E_{\text{НО}} + P \cdot \lg \left( \frac{1 - r}{r} \right) \quad (3.16)$$

Введем подобно авторам [59,60] новую переменную

$$E' = E - E_{\text{НО}} \quad (3.17)$$

которая равна экспериментально измеренной величине  $E'_z = E'_r$ .

Это является критерием согласия модели 3.1 с экспериментом.

Следовательно, уравнение 3.13 преобразуется к форме

$$E'_z = P \cdot \lg \left( \frac{1 - r}{r} \right) \quad (3.18)$$

Отсюда можно выразить концентрацию структурных единиц марганца (IV)

$$\left[ \text{MnO}_2^{+4} \right]_{\text{ЭАЧ}} = r \cdot 10^{(E'_z/P)} \quad (3.19)$$

Суммируя концентрации структурных единиц по равенствам 3.14 и 3.19, получаем концентрацию марганца в электрохимически активном оксиде марганца (IV,III)

$$c_{\text{Mn}} = r \cdot (1 + 10^{(E'_z/P)}) \quad (3.20)$$

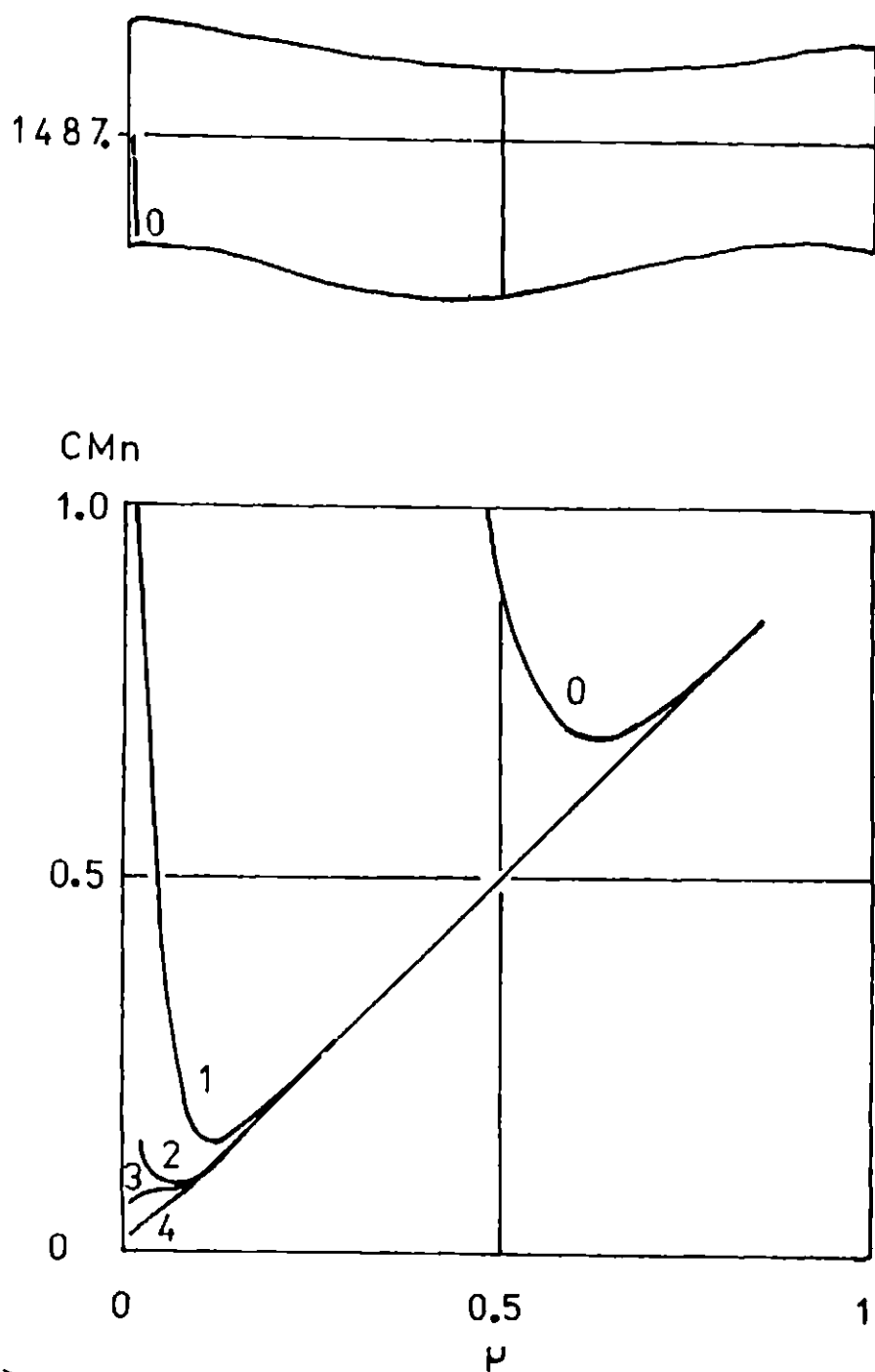
Далее можно приступить к численной проверке концепции об электрохимической активности всего оксида марганца (IV,III)

$$c_{\text{Mn}} = 1.$$

На рисунке 3.2. зависимость  $c_{\text{Mn}}$  от  $r$  (номер 0) наглядно демонстрирует превышение физически дозволенного значения

$c_{\text{Mn}} > 1$ . В пределах  $r < 0,5$  величина  $c_{\text{Mn}}$  превышает в мольных долях используемое количество диоксида марганца даже более чем в  $10^3$  раз (при  $r = 0,01$ ) и только в конце восстановления диоксида марганца  $r > 0,5$  зна-

Рис. 3.2. Изменение ЭАЧ электрода оксида марганца (IУ, III) в условиях катодного разряда в мольных долях концентрации марганца  $С_{Mn}$  в зависимости от мольной доли марганца (III)  $r$  относительно общего количества исходного катодного материала  $MnO_2$



Значения  $E_{HO} = E_0 - P \cdot pH$ :

0 -  $E_{HO} = 0.0$  В; 1 -  $E_{HO} = 0.188$  В; 2 -  $E_{HO} = 0.24$  В;

3 -  $E_{HO} = 0.26$  В; 4 -  $E_{HO} = 0.30$  В; для вычисления  $С_{Mn}$

из уравнения (3.17) по величине  $E'_r = E'_\theta - E_{HO}$ .

чение  $\sigma_{Mn}$  становится меньше единицы.

Используя равенство 3.17 в выражении 3.20, получаем

$$\sigma_{Mn} = r \cdot \left( 1 + 10^{(E'_\theta + E_{HO}) / P} \right) \quad (3.21)$$

Итеративно подбирая значения  $E_{HO}$  от 0 В до 0.3 В, удается получить значения  $\sigma_{Mn} \leq 1$ . Сумма концентрации электрохимически активных структурных единиц в основном меньше общего количества оксида марганца (IV, III) и только в одной точке зависимости  $\sigma_{Mn}$  от  $r$  равняется  $\sigma_{Mn} = 1$  при значении  $E_{HO} = 0.188$  В.

Полученные зависимости  $\sigma_{Mn}$  от  $r$  на рисунке 3.2 наглядно демонстрируют несколько новых положений твердофазной окислительно-восстановительной системы оксида марганца (IV, III), на которые раньше не обращали внимания.

Электрохимически активной является некоторая часть диоксида марганца  $\sigma_{Mn} < 1$ , и она является потенциал-определяющей на границе раздела оксида с раствором. Остальная часть диоксида марганца  $1 - \sigma_{Mn}$  является электрохимически неактивной.

Электрохимическая поляризация изменяет величину ЭАЧ  $MnO_2$  электрода, и она увеличивается при катодном разряде диоксидно марганцевого электрода.

В данной работе все зависимости от мольной доли марганца (III)  $r_0$  или марганца (IV)

$$X_4 = 1 - r_0 \quad (3.22)$$

представляются в единицах мольной доли на количество марганца  $\sigma_{Mn}$  в ЭАЧ диоксидно марганцевого электрода

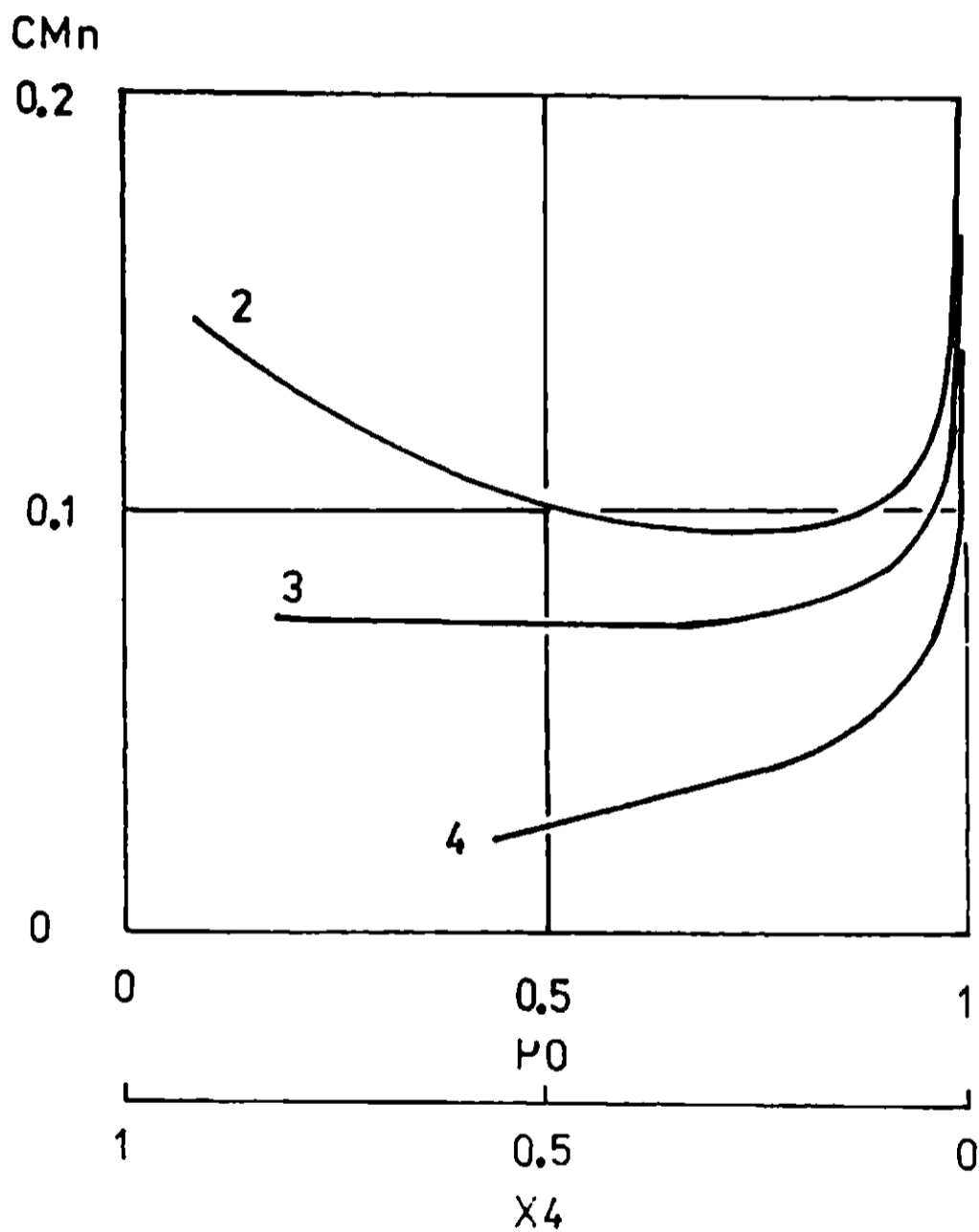
$$X_4 = \frac{\left[ \begin{array}{c} +4 \\ MnO_2 \end{array} \right]_{ЭАЧ}}{\sigma_{Mn}} \quad (3.23)$$

С целью сравнения зависимостей  $\sigma_{Mn}$  от  $X_4$ , полученных путем адсорбции ионов из водного раствора на  $MnO_2$  электроде, на рисунке 3.3 представлены зависимости  $\sigma_{Mn}$  от мольной доли марганца(III)  $r_0$  в ЭАЧ оксида марганца(IV,III). Хотя наблюдаются отличия в зависимостях  $\sigma_{Mn} - r$  (рис. 3.2) и  $\sigma_{Mn} - r_0$  (рис. 3.3), имеются и общие, характерные именно для  $MnO_2$  признаки. При выборе соответствующей системы отсчета потенциала  $E_{HO} = E_0 - P \cdot pH$ : 2.  $E_{HO} = 0.24$  В; 3.  $E_{HO} = 0.26$  В; 4.  $E_{HO} = 0.30$  В, наблюдается увеличение  $\sigma_{Mn}$  при  $r_0 > 0.9$ . Уменьшение  $\sigma_{Mn}$  (кривая 2 рис. 3.3 и кривые 1; 2 рис. 3.2) при  $0 < r_0 < 0.5$  в процессе катодного разряда для систем отсчета потенциала 0.188 В и 0.24 В остается дискутируемым, поскольку выбор  $E_{HO}$  строго неопределен и однозначно можно только доказать неравенство  $E_{HO} \geq 0.188$  В, при котором величина  $\sigma_{Mn} \leq I$ . Следовательно, относительно системы отсчета по результатам Козавы и Повера [59,60] (рис. 3.1) величина  $E_{HO} = (E_0 - P \cdot pH) \geq 0.188$  В. Но надо помнить, что данная модель, основанная на зависимостях  $E'_3 - r$  и  $E'_3 - r_0$ , справедлива в чистой воде. Поскольку диоксид марганца имеет адсорбционные центры как кислотные, так и основные, необходимо учитывать возможный ионный обмен между этими группами и ионами в растворе.

### 3.3. Общий план обработки экспериментальных данных по равновесной адсорбции

В литературе отсутствует математическая модель, учитывающая как взаимосвязь равновесной адсорбции ионов с ионами в растворе, так и влияние окислительно-восстановительного равнове-

Рис. 3.3. Изменение концентрации марганца  $C_{Mn}$  в ЭАЧ диоксидно марганцевого электрода КП-ей на границе раздела оксид-вода в единицах измерения мольной доли марганца  $C_{Mn}$  относительно всего количества исходного катодного материала  $MnO_2$  и мольной доли марганца (III)  $r_0$  или марганца (IV)  $X_4$  относительно количества марганца  $C_{Mn}$  в ЭАЧ оксида марганца (IV, III)



Значения  $E_{HO}$ :

2 -  $E_{HO} = 0.24$  В; 3 -  $E_{HO} = 0.26$  В; 4 -  $E_{HO} = 0.30$  В;

для вычисления  $C_{Mn}$  и  $r_0$  из уравнений 3.17, 3.13 по величине

$$E'_ч = E'_э - E_{HO} .$$

сия в твердой фазе  $\gamma$ - $MnO_2$  на адсорбцию ионов. Экспериментальные результаты позволяют предложить общую математическую модель и связать адсорбцию ионов, потенциал  $E$  на границе раздела  $\gamma$ - $MnO_2$  с водным раствором, концентрацию компонентов в растворе и в твердой фазе диоксидномарганцевого электрода. Для этого предпринимаются следующие шаги:

1. Выдвигается химическая модель окислительно-восстановительного равновесия на границе раздела  $\gamma$ - $MnO_2$  -водный раствор, с которой тесно связано определение вида структурных единиц в твердой фазе и выбор возможного равновесия ионного обмена.

2. Из окислительно-восстановительного уравнения следует уравнение Нернста и определяются для ионного гетерогенного равновесия: константы ионного обмена  $K$ , стандартный потенциал  $E_0$  и среднее значение  $CMn_{cp}$  ЭАЧ диоксида марганца, которая характеризует величину адсорбционного слоя и активную окислительно-восстановительную часть оксида марганца (IV, III).

3. Затем отбрасывается приближение о постоянстве величины  $CMn$ , из чего следует, что согласно пункту 2, определяемая величина  $CMn_{cp}$  является величиной, усредненной по всем экспериментальным данным. Используя полученные значения  $E_0$  и  $K$ , по экспериментальным данным вычисляется зависимость  $CMn$  от  $X_4$ .

### 3.4. Адсорбция анионов серной кислоты

#### 3.4.1. Зависимость адсорбции от pH раствора и от потенциала $MnO_2$ электрода

Химические равновесия рассматриваются в двух фазах системы. С одной стороны, определяется вид структурных единиц в твердой фазе с адсорбированными ионами из раствора. С другой стороны, из набора физически существующих ионов в растворе  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $NaSO_4^-$  выбираются в разных комбинациях адсорбирующиеся ионы. Материальный баланс дополнительно уравнивается в водном растворе существующими частицами  $H_2O$ .

Обычно адсорбция вещества на твердом электроде представляется на единицу поверхности границы раздела твердой фазы с раствором. В данной работе рассматривалось количество адсорбированных ионов на видимую геометрическую поверхность ( $3.14 \text{ см}^2$ ) твердого  $\gamma\text{-}MnO_2$  электрода в приповерхностном слое.

Величина адсорбции  $\Gamma_{SO_4}$  анионов серной кислоты ( $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) в единицах измерения молей серы на  $1 \text{ см}^2$  видимой геометрической поверхности характеризует, одновременно, глубину слоя оксида марганца (IV), в котором осуществляется адсорбция и степень замещения в структурных единицах марганца гидроксильных  $-OH$  групп. Важно выяснить, на каких структурных единицах — марганца (III) или марганца (IV) — происходит адсорбционный ионный обмен. Впервые осуществлено измерение величины адсорбции  $\Gamma_{SO_4}$  анионов серной кислоты одновременно как зависимость от потенциала  $E$  на границе раздела диоксидно мар-

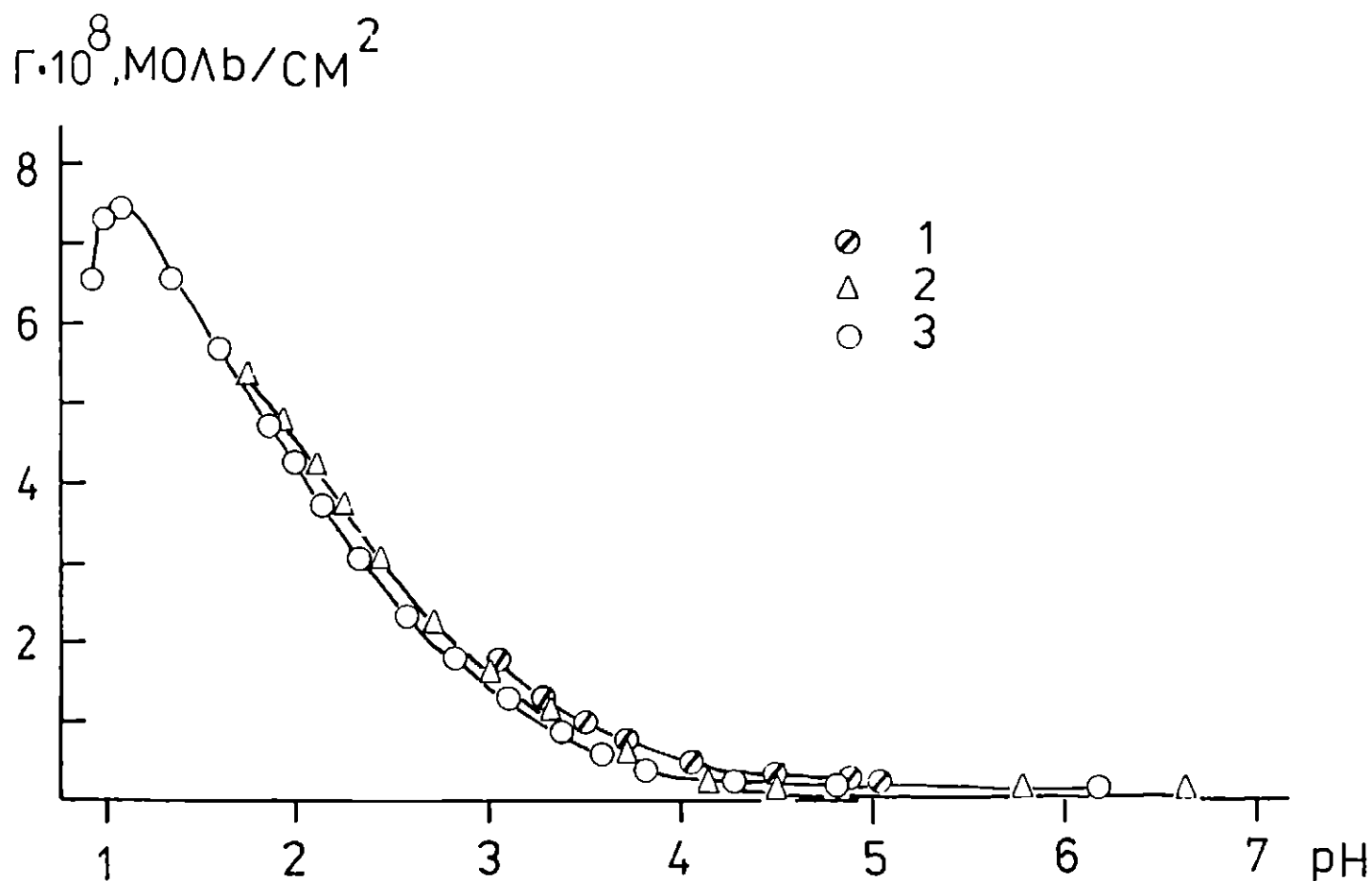
ганцевого-электрода с водным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} + \text{HClO}_4$  и от pH раствора. Материальный баланс в водном растворе из исходных веществ, т.е., серной кислоты, гидроокиси натрия и хлорной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} + \text{HClO}_4$  определяет pH раствора.

Для оценки влияния посторонних анионов  $\text{ClO}_4^-$  проводились измерения адсорбции анионов серной кислоты  $\Gamma \text{SO}_4$  в зависимости от pH раствора в присутствии анионов хлорной кислоты. Использовались растворы с концентрацией сульфат-ионов и анионов серной кислоты  $\text{CSO}_4 \sim 6.75\text{E-}4$  моль/литр. Заданные величины определены в начале эксперимента. Изменение pH раствора осуществлялось добавлением небольшого объема концентрированных растворов KOH или  $\text{HClO}_4$ . Определено также количество ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  в исходных растворах. Добавление KOH и  $\text{HClO}_4$  в целях изменения pH раствора влияло на исходные концентрации  $\text{CSO}_4$  несущественно, не более чем на 5% изменив их исходные значения.

Результаты измерения величины адсорбции анионов серной кислоты  $\Gamma \text{SO}_4$  на  $\gamma\text{-MnO}_2$  в зависимости от pH раствора (см. рис. 3.4) не показывают существенного влияния присутствия хлорной кислоты на величину  $\Gamma \text{SO}_4$ . Этим обосновано применение хлорной кислоты как адсорбционно индифферентного электролита в экспериментах для поддержания необходимого pH раствора.

Стандартным приемом представления адсорбции в электрохимии металлов является зависимость ее от потенциала электрода. Из литературы [31] известна зависимость адсорбции анионов серной кислоты на  $\text{MnO}_2$  от pH раствора. В пределах  $2 \leq \text{pH} \leq 6$  наблюдалась десорбция анионов серной кислоты при увеличении pH. При значении  $\text{pH} > 6$  анионы серной кислоты не адсорбирована-

Рис. 3.4. Зависимость адсорбции анионов серной кислоты от pH раствора  $H_2SO_4 + KOH + HClO_4$



Количество ионов  $H^+$ ,  $K^+$  и  $ClO_4^-$  в исходных растворах:

1 - без присутствия посторонних ионов (pH ~ 3),

2 -  $K^+$  и  $ClO_4^-$  в концентрации ~  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/литр (pH ~ 8),

3 -  $ClO_4^-$  в концентрации ~  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/литр (pH ~ 1).

лись на  $\gamma$ - $MnO_2$  электроде.

Для более наглядного представления зависимости  $\Gamma_{SO_4}$  от pH и E в трехмерном пространстве координат эмпирическим путем найдено регрессионное уравнение, описывающее плоскость в пространстве координат  $\Gamma_{SO_4}$ , E и pH:

$$\lg \left( \frac{1}{\Gamma_{SO_4} \cdot 10^8} \right) = A_0 + A_1 \cdot pH + A_2 \cdot pH \cdot \lg (E). \quad (3.24)$$

Методом наименьших квадратов оценены значения коэффициентов:

$$A_0 = -4.37 \pm 0.70; \quad A_1 = +1.73 \pm 0.35; \quad A_2 = +7.36 \pm 1.44$$

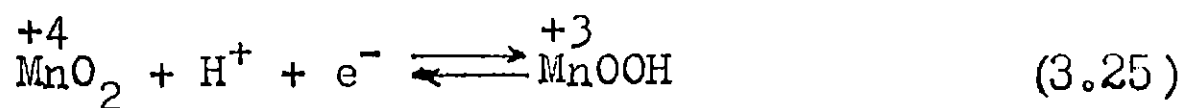
для регрессионного уравнения. Критерий Фишера  $F = 13.94$  подтверждает адекватность регрессионной модели 3.24 экспериментальным данным  $\Gamma \text{SO}_4$ ,  $E$ ,  $\text{pH}$  с вероятностью  $P = 0.998$ . Это означает, что экспериментальные точки измерения  $(\Gamma \text{SO}_4, E, \text{pH})$  находятся в плоскости изображения на координатах в трехмерном пространстве  $\Gamma \text{SO}_4$ ,  $E$ ,  $\text{pH}$  рисунка 3.5. Представленная поверхность помогает выделить три основные закономерности по адсорбции анионов серной кислоты на  $\gamma\text{-MnO}_2$  электроде.

1.  $\Gamma \text{SO}_4$  зависит как от  $\text{pH}$  раствора, так и от величины  $E$ .

2. Можно установить, что при постоянных значениях  $\text{pH}$  величина  $\Gamma \text{SO}_4$  уменьшается с увеличением  $E$  до полной десорбции анионов серной кислоты.

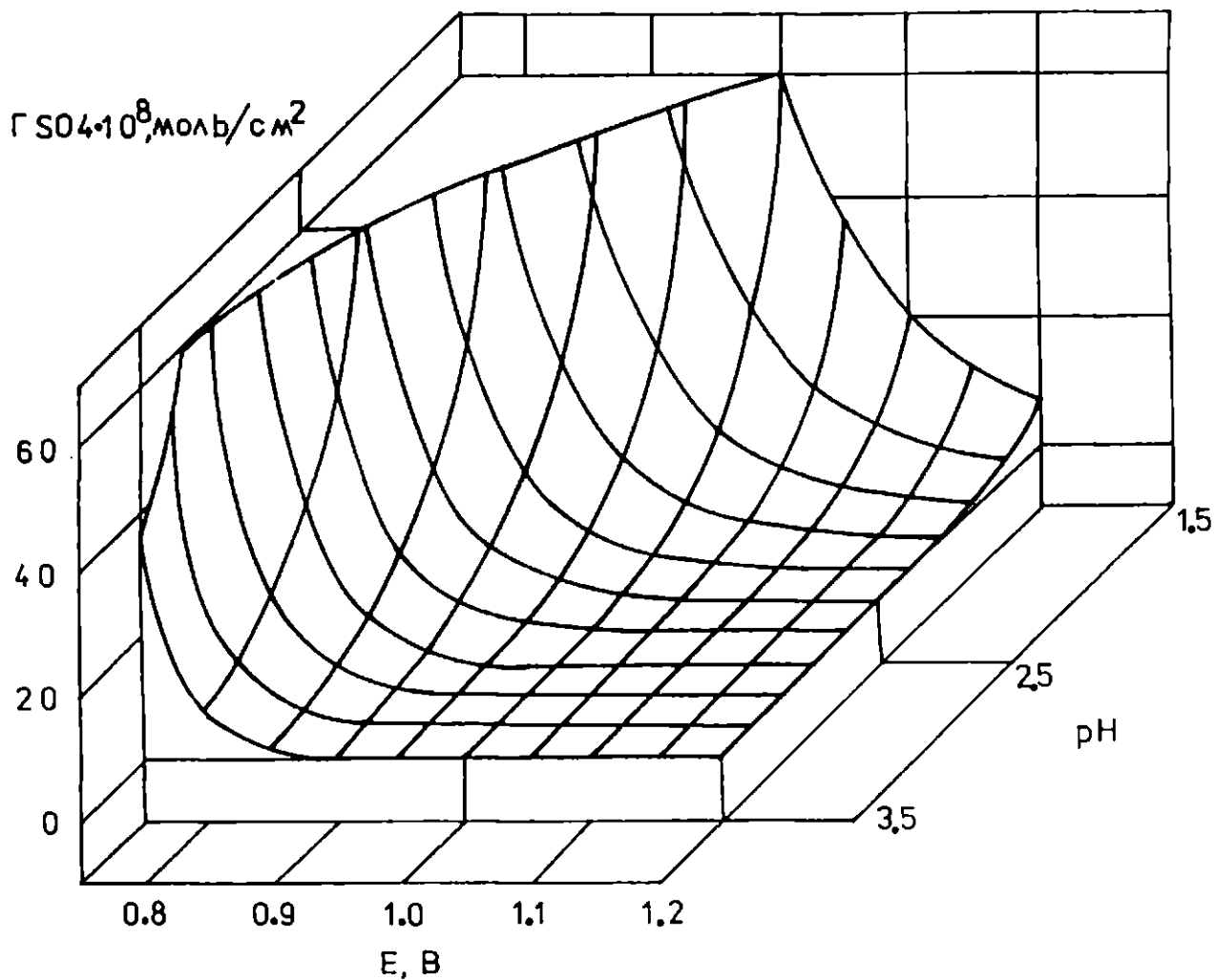
3. Если фиксировать значение  $E$ , то наблюдается увеличение адсорбции анионов серной кислоты  $\Gamma \text{SO}_4$  при уменьшении  $\text{pH}$ , т.е., при подкислении раствора. Адсорбция анионов серной кислоты при  $\text{pH} > 4.5$  не наблюдается.

Из литературных данных о ХИТ Лекланше и катодного материала  $\text{MnO}_2$  [59,60] видно, что диоксид марганца имеет окислительно-восстановительное равновесие в твердой фазе с соединениями типа манганит  $\text{MnOOH}^{+3}$  и равновесие зависит от  $\text{pH}$  раствора



В разделе 3.2 предлагается выделить из общего количества диоксидно марганцевого электрода ее ЭАЧ, которая определяет потенциал  $E$  (см. уравнение 3.3) на границе раздела оксид марганца (IV,III)-водный раствор

Рис. 3.5. Зависимость адсорбции анионов серной кислоты в зависимости от pH водного раствора  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$  и потенциала  $E$  на границе раздела оксида марганца (IV,III) с водным раствором



$$E = E_0 + P \cdot \lg \left( \frac{[\text{MnO}_2^{+4}]}{[\text{MnOOH}^{+3}]} \right) - P \cdot \text{pH}, \quad (3.26)$$

где  $E_0$  – стандартный потенциал окислительно-восстановительного равновесия 3.25.

Адсорбцию анионов серной кислоты равновесие 3.25 не удовлетворяет. Ответ на вопрос о том, на какой структурной единице адсорбируются анионы серной кислоты, дает анализ зависимостей адсорбции анионов серной кислоты по рисунку 3.5. Увеличение равновесного потенциала  $E$  на границе раздела  $\text{MnO}_2$  –

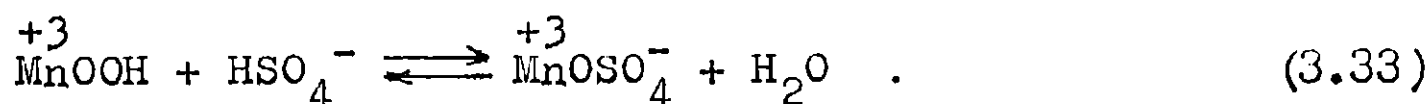
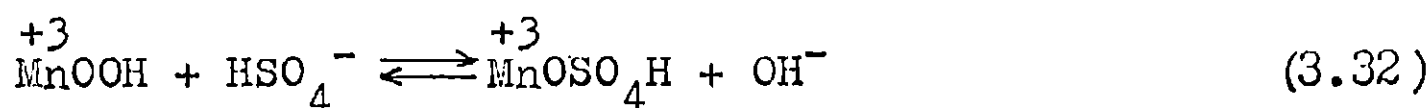
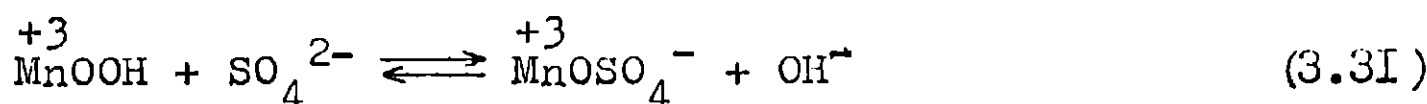
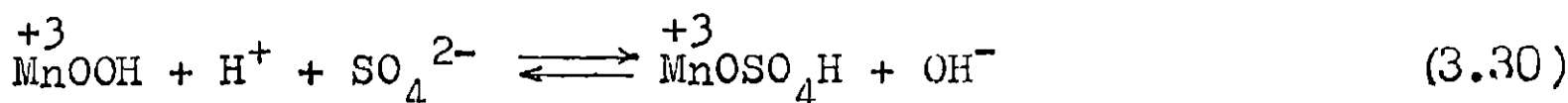
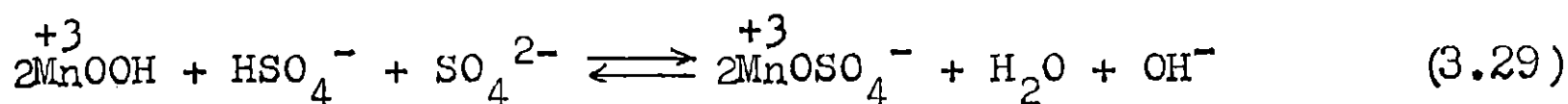
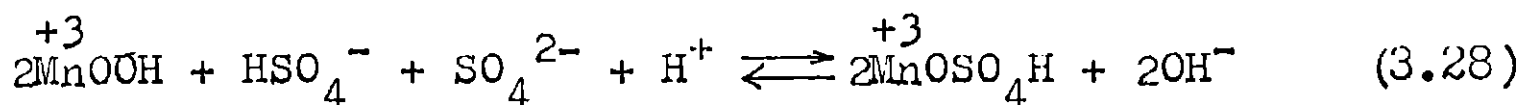
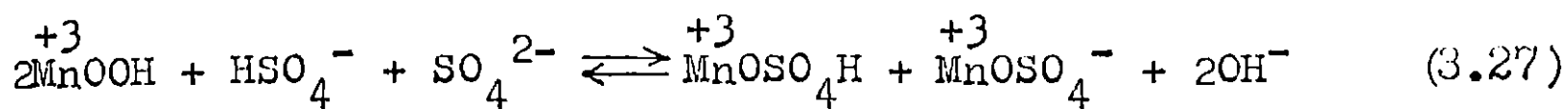
раствор при постоянном рН связано с увеличением концентрации структурных единиц марганца (IV)  $[\text{MnO}_2^{+4}]$  в твердой фазе оксида и уменьшение концентрации структурных единиц марганца (III)  $[\text{MnOOH}^{+3}]$  и, наоборот, уменьшение  $E$  вызвано уменьшением отношения  $[\text{MnO}_2^{+4}] / [\text{MnOOH}^{+3}]$ , то есть увеличением вклада структурных единиц марганца (III)  $[\text{MnOOH}^{+3}]$ . Сопоставив это с закономерностью изменения  $\Gamma \text{SO}_4$  от  $E$  по рисунку 3.5, четко констатируется уменьшение  $\Gamma \text{SO}_4$  до полной десорбции анионов серной кислоты при увеличении отношения  $[\text{MnO}_2^{+4}] / [\text{MnOOH}^{+3}]$ . Следовательно, анионы серной кислоты не адсорбируются на структурных единицах марганца (IV) и адсорбируются исключительно только на структурных единицах марганца (III).

Особенности строения оксидных адсорбентов - это наличие ионообменно способных групп -ОН. В литературном обзоре данной работы есть ссылки на источники [5-II, 26, 28-30], в которых показано существование -ОН группы в  $\text{MnO}_2$ . Поскольку авторы в литературе о ХИТ и катодном материале  $\text{MnO}_2$  предлагают конкретную структурную единицу марганца (III)  $\text{MnO}^{+3}\text{-OH}$ , которая содержит группу -ОН, то остается лишь промоделировать все возможные варианты ионного обмена на этой структурной единице с анионами серной кислоты на базе данных  $\Gamma \text{SO}_4$ ,  $E$ , рН.

### 3.4.2. Математическая модель и определение констант окислительно-восстановительного равновесия при адсорбции анионов серной кислоты

Адсорбция анионов серной кислоты происходит на структурных единицах марганца (III) в твердой фазе оксида марганца (IV,

III). Можно написать семь вариантов ионообменных равновесий по адсорбции анионов серной кислоты на структурных единицах марганца (III):



Выбор модели ионообменного равновесия из набора вероятных уравнений от 3.27 до 3.33 ведется на базе экспериментальных результатов измерения величин: адсорбции  $\Gamma\text{SO}_4$ , потенциала  $E$ , pH раствора, концентрации сульфата  $C\text{SO}_4$ , перхлората  $C\text{ClO}_4$  и натрия  $C\text{Na}$  в растворе. Для численной проверки необходимо иметь математическую модель адсорбции. На примере равновесия 3.27 в дальнейшем будет показано составление такой математической модели, поскольку она выдвигается впервые. Для остальных уравнений будут представлены лишь конечные результаты исследований численного эксперимента на ЭВМ.

Химическое равновесие 3.27 численно описывается концентрационной константой равновесия:

$$K_C = \frac{\Gamma_{OH}^2}{\Gamma_{SO_4H} \cdot \Gamma_{SO_4^-}} \cdot \frac{[HSO_4^-] \cdot [SO_4^{2-}]}{[OH^-]^2}, \quad (3.34)$$

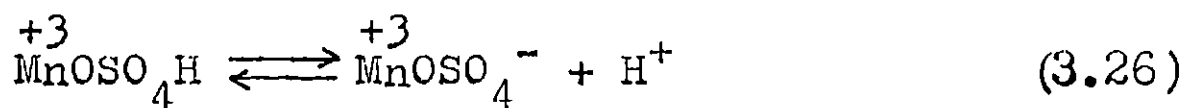
где  $\Gamma_{OH} = [MnOOH]^{+3}$  - поверхностная концентрация ионнообменно способных -OH групп. Концентрация адсорбированных анионов серной кислоты на структурных единицах марганца (III) существует в двух формах:  $\Gamma_{SO_4^-} = [MnOSO_4^-]^{+3}$  и  $\Gamma_{SO_4H} = [MnOSO_4H]^{+3}$ , в анионной и в недиссоциированной форме. В предыдущей главе 3.4.1 сказано, что абсорбция ионов и концентрация вещества в ЭАЧ оксида представляются в молях на единицу поверхности  $1 \text{ см}^2$ . Естественно, что при вычислении константы  $K_C$  по 3.34 результат не зависит от того, в каких концентрационных единицах определены  $\Gamma_{OH}$ ,  $\Gamma_{SO_4H}$  и  $\Gamma_{SO_4^-}$ , они сокращаются при делении. Важно, чтобы все эти величины имели одинаковые единицы измерения. Результат деления будет таким же, как при использовании концентрационных единиц измерения в мольных долях в твердой фазе оксида. Концентрация ионов в растворе выражена в единицах молей ионов на литр раствора, кстати, которые также сокращаются при делении в формуле 3.34. Только в уравнениях равновесия 3.28 и 3.30 единицы измерения концентрации ионов в растворе при делении не сокращаются и по этой причине константы равновесия будут отличаться от тех, где используются концентрации в мольных долях. В остальных уравнениях как и в 3.27 такое расхождение при выборе единиц измерения не ожидается. Как известно, термодинамические выражения (химического потенциала, электрохимического потенциала, констант равновесий) многокомпонентных химических систем описываются в единицах измерения мольной доли компонентов в рассматриваемой фазе или сис-

темы на границе раздела фаз, к которой они относятся. Поскольку ионообменные равновесия относятся к двум различным фазам одновременно, то важно при оценке и сравнении термодинамических констант знать, будут ли они зависеть от выбора единиц измерений или нет.

Результаты измерения адсорбции анионов серной кислоты на диоксиде марганца дают лишь общую сумму адсорбированных сульфат ионов

$$\Gamma \text{SO}_4 = \Gamma \text{SO}_4\text{H} + \Gamma \text{SO}_4^- \quad (3.35)$$

В уравнении ионного обмена 3.27 необходимо учитывать равновесие диссоциации



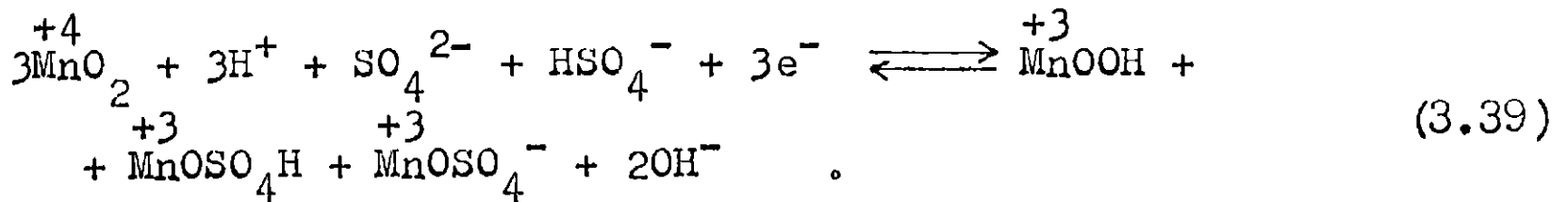
откуда константа диссоциации

$$K_{MC} = \frac{\Gamma \text{SO}_4^- \cdot [\text{H}^+]}{\Gamma \text{SO}_4\text{H}} \quad (3.27)$$

позволяет выразить константу равновесия 3.34 через измеряемую величину  $\Gamma \text{SO}_4$

$$K_C = \frac{\Gamma \text{OH}^2}{\Gamma \text{SO}_4^2} \cdot \frac{K_{MC} \cdot (1 + [\text{H}^+] / K_{MC}) \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]^2} \quad (3.38)$$

Адсорбция ионов серной кислоты изучалась в условиях, когда  $\Gamma \text{Na}_3 = 0$  и  $4.5 \gg \text{pH} \gg 1.5$ . Этим исключалась возможность взаимной конкуренции на амфотерную ионообменную  $-\text{OH}$  группу структурной единицы марганца (III) между катионами  $\text{Na}^+$  и анионами серной кислоты. Для учета ионного обмена с анионами серной кислоты окислительно-восстановительное уравнение 3.25 необходимо дополнить



Концентрацию ионов водорода и гидроксил-ионов определяет значение pH

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} , \tag{3.40}$$

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{в}} / [\text{H}^+] , \tag{3.41}$$

где  $K_{\text{в}} = 10^{-14}$  моль<sup>2</sup>/литр<sup>2</sup> константа равновесия, ионное произведение воды.

Соответствующее уравнение Нернста для равновесного потенциала на границе раздела твердой фазы  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  -раствор принимает вид:

$$E = E_0 + \frac{P}{3} \cdot \lg \left( \frac{[\overset{+4}{\text{MnO}}_2]^3 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{HSO}_4^-]}{[\overset{+3}{\text{MnOOH}}] \cdot [\overset{+3}{\text{MnOSO}}_4\text{H}] \cdot [\overset{+3}{\text{MnOSO}}_4^-] \cdot [\text{OH}^-]^2} \right) - P \cdot \text{pH}$$

(3.42)

Конечно, окислительно-восстановительное уравнение для каждого отдельного адсорбционного равновесия от 3.28 до 3.33 на границе раздела оксида марганца (IV, III) будет отличаться от 3.39 соответственно участвующими компонентами в равновесиях. Отсюда следует, что постоянные константы в математических выражениях  $E_0$  и особенно константы равновесия адсорбционного ионного обмена КС могут сильно отличаться по величинам.

Концентрация марганца  $c_{\text{Mn}}$  в ЭАЧ  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  электрода состоит из суммы концентраций конкретных структурных единиц марганца (IV) и марганца (III) соответственно уравнению 3.39

$$c_{\text{Mn}} = \left[ \overset{+4}{\text{MnO}}_2 \right] + \left[ \overset{+3}{\text{MnOOH}} \right] + \left[ \overset{+3}{\text{MnOSO}}_4\text{H} \right] + \left[ \overset{+3}{\text{MnOSO}}_4^- \right]$$

(3.43)

Поверхностную концентрацию структурных единиц марганца (III)

можно заменить на соответствующие величины адсорбции

$$C_{Mn} = \left[ \overset{+4}{MnO_2} \right] + \Gamma_{OH} + \Gamma_{SO_4H} + \Gamma_{SO_4^-} \quad (3.44)$$

Сумма  $\Gamma_{SO_4H} + \Gamma_{SO_4^-} = \Gamma_{SO_4}$  согласно 3.35, откуда имеем

$$C_{Mn} = \left[ \overset{+4}{MnO_2} \right] + \Gamma_{OH} + \Gamma_{SO_4} \quad (3.45)$$

Аналогично можно переписать уравнение Нернста 3.42, заменив структурные единицы марганца (III) на величины адсорбции

$$E = E_0 + \frac{P}{3} \cdot \lg \left( \frac{\left[ \overset{+4}{MnO_2} \right]^3 \cdot K_{MC} \cdot (1 + [H^+] / K_{MC})^2 \cdot [SO_4^{2-}] \cdot [HSO_4^-]}{\Gamma_{OH} \cdot \Gamma_{SO_4}^2 \cdot [H^+] \cdot [OH^-]^2} \right) - P \cdot pH \quad (3.46)$$

В экспериментах измеряются значения  $E$ ,  $\Gamma_{SO_4}$ ,  $pH$ ,  $C_{SO_4}$ ,  $C_{Na}$  и  $C_{ClO_4}$ . Необходимо выразить уравнение 3.46 через эти величины, оставив лишь фундаментальные термодинамические постоянные и константы.

Произведение концентрации ионов  $[SO_4^{2-}] \cdot [HSO_4^-]$  можно выразить через серию констант равновесий, известных в литературе.

Константы диссоциации серной кислоты в воде:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HSO_4^-]}{[H_2SO_4]} = 1.0E+3 \text{ моль/литр [77]} \quad (3.47)$$

$$\text{и } K_2 = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1.0E-2 \text{ моль/литр [78]} \quad (3.48)$$

С целью упрощения вида уравнения 3.46 и унифицирования управлением расчетами по всем выдвинутым гипотезам моделей адсорбции для вычисления вводятся ряд вспомогательных переменных:

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{\text{CI}}{\text{SO4I}} \quad (3.49)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{\text{CI}}{\text{SO42}} \quad (3.50)$$

где  $\text{SO4I} = 1 + [\text{H}^+]/\text{KI} + \text{K2}/[\text{H}^+]$ , (3.51)

$$\text{SO42} = 1 + [\text{H}^+]/\text{K2} + [\text{H}^+]^2/\text{KI}/\text{K2}, \quad (3.52)$$

$$\text{CI} = \text{CSO4} - [\text{NaSO}_4^-] \quad (3.53)$$

Последние выражения 3.49-3.53 получены, основываясь на законе сохранения массы сульфатов в растворе

$$\text{CI} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (3.54)$$

и константы диссоциации KI и K2 по уравнениям 3.47, 3.48.

Величина  $[\text{NaSO}_4^-]$  определяется из закона сохранения массы натрия в растворе

$$\text{CNa} = [\text{Na}^+] + [\text{NaSO}_4^-] \quad (3.55)$$

и константы комплексобразования

$$K = \frac{[\text{Na}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{NaSO}_4^-]} = 1.0 \cdot 10^{-0.70} \text{ моль/литр } \quad \begin{matrix} [78] \\ (3.56) \end{matrix}$$

в виде уравнения

$$[\text{NaSO}_4^-] = \frac{\text{CNa} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{(K + [\text{SO}_4^{2-}])} \quad (3.57)$$

Заменяв полученным выражением концентрацию  $[\text{NaSO}_4^-]$  в уравнении 3.49 из формулы 3.46, получаем квадратичное уравнение для концентрации ионов  $[\text{SO}_4^{2-}]$  :

$$\text{AA} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2 + \text{BB} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + \text{CC} = 0 \quad (3.58)$$

$$\text{где } AA = SO_4^2, \quad (3.59)$$

$$BB = SO_4^2 / (K - CSO_4 + CNa) \quad (3.60)$$

$$CC = -CSO_4 / K \quad (3.61)$$

Решением этого уравнения

$$[SO_4^{2-}] = \frac{-BB + \sqrt{BB^2 - 4 \cdot AA \cdot CC}}{2 \cdot AA} \quad (3.62)$$

однозначно определяется значение концентрации  $[SO_4^{2-}]$  и, следовательно, по формулам 3.49 и 3.50 получаем значение  $CI$  и  $[HSO_4^-]$ .

Используя результаты вычислений от 3.40 до 3.62 перепишем константу равновесия адсорбции 3.48 в следующей форме

$$KC = \frac{\Gamma_{OH}^2 \cdot KM^2 \cdot CI^2}{\Gamma_{SO_4^2} \cdot [H^+] \cdot [OH^-]^2 \cdot SO_4I \cdot SO_4^2} \quad (3.63)$$

где  $KM = \sqrt{KMC} \cdot (1 + [H^+] / KMC)$ .

Уравнение Нернста в этом случае принимает вид

$$E = E_0 + \frac{P}{3} \cdot \lg \left( \frac{[MnO_2]^{+4} \cdot KM^2 \cdot CI^2}{\Gamma_{OH} \cdot \Gamma_{SO_4^2} \cdot [H^+] \cdot [OH^-]^2 \cdot SO_4I \cdot SO_4^2} \right) - P \cdot pH \quad (3.65)$$

Концентрацию  $\Gamma_{OH}$  можно выразить из уравнения 3.63

$$\Gamma_{OH} = \Gamma_{SO_4} \cdot \sqrt{KC} \cdot \frac{[OH^-]}{CI} \cdot \sqrt{\frac{[H^+] \cdot SO_4I \cdot SO_4^2}{KM^2}} \quad (3.66)$$

Заменив выражением 3.66 величину  $\Gamma_{OH}$  в уравнении поверхностной концентрации марганца  $CMn$  3.45 в ЭАЧ оксида марганца (IV, III)

$$CMn = [MnO_2]^{+4} + \Gamma_{SO_4} \cdot \left( 1 + \sqrt{KC} \cdot \frac{[OH^-]}{CI} \cdot \sqrt{\frac{[H^+] \cdot SO_4I \cdot SO_4^2}{KM^2}} \right) \quad (3.67)$$

получаем возможность однозначно определить поверхностную концентрацию структурных единиц марганца (IV)

$$\left[ \text{MnO}_2^{+4} \right] = c_{\text{Mn}} - \Gamma \text{SO}_4 \cdot \text{BCH} \quad , \quad (3.68)$$

где  $\text{BCH} = 1 + \frac{\sqrt{K_C} \cdot \text{SO}_4}{K_M \cdot \text{Cl}}$  (3.69)

и  $\text{SO}_4 = [\text{OH}^-] \cdot \sqrt{[\text{H}^+] \cdot \text{SO}_4\text{I} \cdot \text{SO}_4\text{2}} \quad .$  (3.70)

Остается написать конечное уравнение Нернста

$$E = E_0 + P \cdot \lg \left( \frac{c_{\text{Mn}}}{\Gamma \text{SO}_4} - \text{BCH} \right) - \frac{P}{3} \cdot \lg ( K_C ) +$$

$$+ P \cdot \lg \left( \frac{\text{Cl} \cdot K_M}{\text{SO}_4} \right) - P \cdot \text{pH} \quad , \quad (3.71)$$

откуда видно, что постоянные величины  $E_0$ ,  $K_C$ ,  $K_{MC}$  однозначно определены измерением величин  $E$ ,  $\Gamma \text{SO}_4$ ,  $\text{pH}$ ,  $c_{\text{SO}_4}$ ,  $c_{\text{Na}}$ . Неопределенной остается величина  $c_{\text{Mn}}$ , которую измерять прямо невозможно. Для оценки постоянных  $E_0$ ,  $K_C$ ,  $K_{MC}$  в первом приближении предполагается величину  $c_{\text{Mn}_{\text{cp}}} = \text{const}$  считать постоянной, что равнозначно нахождению средней величины от  $c_{\text{Mn}}$ . Математический аппарат пакета программ REGEST [79] на ЭВМ ЕС методом оптимизации Деминга ведет поиск констант в неограниченных пределах значений от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Вводятся ограничения поиска этих величин, при которых сохраняется физический смысл модели:

$$0.5 \leq E_0 \leq 1.8 \quad , \text{ вольт;}$$

$$\Gamma \text{SO}_4 \cdot \text{BCH} < c_{\text{Mn}_{\text{cp}}} \leq c_{\text{Mn}_{\text{max}}} \quad , \text{ моль/см}^2;$$

$$0 < K_C \quad .$$

$$C_{Mn_{max}} = 1.58E-6, \text{ моль/см}^2. \quad (3.72)$$

Величина максимальной поверхностной концентрации марганца  $C_{Mn_{max}}$  получается по кулонометрическим расчетам количества электричества в процессе электроосаждения  $\gamma - MnO_2$  на Pt электроде из сульфатного раствора  $Mn^{2+}$ . Такой расчет общепринят в электрохимии и подробно изложен в разделе 2.1.3.

Путем оптимизации из экспериментальных данных найдены значения постоянных для всех предложенных адсорбционно ионообменных моделей от 3.27 до 3.33. Результаты анализа представлены в таблице 3.1.

Статистический метод оценки постоянных [79] позволяет при степени достоверности  $P \alpha = 0.95$  вычислить среднее квадратическое отклонение от средней величины и этим оценить интервал достоверности констант. В моделях адсорбции анионов серной кислоты от 3.30 до 3.33 наблюдается интервал достоверности для стандартного потенциала  $\Delta E_0$  не менее значения  $\pm 0.07$  вольт. По сравнению с этим результатом в расчетах по моделям 3.27, 3.28 и 3.29 константа стандартного потенциала  $E_0$  оказывается более определенной ( $\Delta E_0 = 0.02; 0.025$  и  $0.022$  соответственно), что свидетельствует о лучшем согласии этих моделей с экспериментальными данными  $E, \Gamma SO_4, CSO_4, CNa$ .

В моделях адсорбционного ионного обмена 3.27, 3.28 и 3.29 наблюдается примерное равенство отклонений  $\Delta E_0$  от константы стандартного потенциала  $E_0$   $0.020$  В,  $0.025$  В и  $0.022$  В соответственно. Подобные несущественные отличия в результатах оценки по этим моделям указывают на возможность существования структурных единиц марганца (III) с адсорбированными анионами серной кислоты как в недиссоциированной форме  $MnOSO_4H^{+3}$ , так

Таблица 3.1

Результаты оценок констант  $E_0$  окислительно-восстановительных равновесий и адсорбционных равновесий КС, КМС по ионообменным моделям 3.27-3.33 между анионами серной кислоты в растворе и структурными единицами марганца (III) в твердой фазе оксида марганца (IV, III)

$E_0$ $\pm \Delta E_0$ В	КС + $\Delta$ КС - $\Delta$ КС	$C_{Mn_{cp}} \cdot 10^8$ $\pm \Delta C_{Mn_{cp}} \cdot 10^8$ моль/см <sup>2</sup>	КМС + $\Delta$ КМС - $\Delta$ КМС, моль/литр	№ уравне- ния ионно- го обмена
1.294 $\pm 0.020$	3.42E+18 +0.46E+18 -0.43E+18	19.2 $\pm$ 0.5	1.0 +4.0 -0.5	3.27
1.355 $\pm 0.025$	3.24E+12 +0.76E+12 -0.68E+12	18.9 $\pm$ 0.4	-	3.28
1.305 $\pm 0.022$	7.02E+02 +0.60E+02 -0.57E+02	19.1 $\pm$ 0.5	-	3.29
1.100 $\pm 0.36$	3.80E+10 +0.40E+10 -0.38E+10	20.8 $\pm$ 0.4	-	3.30
1.070 $\pm 0.074$	4.00E+16 +0.41E+16 -0.39E+16	20.6 $\pm$ 0.4	-	3.31
1.050 $\pm 0.24$	4.00E+14 +0.24E+14 -0.24E+14	21.3 $\pm$ 0.4	-	3.32
1.030 $\pm 0.070$	1.37E-11 +0.15E-11 -0.14E-11	20.9 $\pm$ 0.4	-	3.33

и в диссоциированной форме  $\text{MnOSO}_4^{+3-}$ . Концентрации обеих форм связаны константой диссоциации  $K_{МС} = 1.0$  моль/литр по равновесию 3.36. Ввиду того, что между постоянными  $K_C$  и  $K_{МС}$  в уравнениях 3.63 имеется прямая линейная связь, то определение  $K_{МС}$  возможно лишь приблизительно в довольно широких пределах от 5.0 моль/литр до 0.5 моль на литр раствора.

Адсорбция анионов серной кислоты наблюдается в пределах  $1.5 \leq \text{pH} \leq 4.5$  или  $10^{-1.5} \gg [\text{H}^+] \gg 10^{-4.5}$ . Значение константы диссоциации  $K_{МС} = 1.0$ , в указанных пределах достоверности означает, что основная часть адсорбированных сульфат ионов находится в диссоциированной форме структурной единицы марганца (III)  $\text{MnOSO}_4^{+3-}$ . Это подтверждает и в два раза меньшая относительная величина интервала достоверности для константы ионообменного равновесия  $\Delta K_C$ .

По результатам численного эксперимента установлено наилучшее соответствие экспериментальных данных  $E$ ,  $\Gamma\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}$ ,  $\text{CSO}_4$ ,  $\text{CNa}$  уравнению ионного обмена 3.27 и следовательно окислительно-восстановительному равновесию 3.39.

### 3.4.3. Концентрация марганца $\text{CMn}$ в ЭАЧ диоксидно марганцевого электрода в условиях адсорбции анионов серной кислоты

В главе 3.2 по экспериментальным результатам Козавы и Повера [59,60] показано, что ЭАЧ диоксидно марганцевого электрода составляет некоторую часть оксидного материала и она динамически меняется во время разряда  $\text{MnO}_2$ . Это демонстрирует прямую связь катодной поляризации границы раздела оксид марганца (IV, III) с ее термодинамической моделью, с помощью кото-

рой возможно контролировать не только сам конечный продукт разряда, но и процесс по своему характерному пути развития. Пример в разделе 3.2 показал, что поверхностная концентрация марганца  $C_{Mn}$  в ЭАЧ диоксида марганца не является постоянной, независимой от поляризации  $MnO_2$  электрода. Следствием поляризации диоксидно марганцевого электрода является изменение мольной доли марганца (IV) в ЭАЧ оксида

$$X_4 = \left[ \begin{matrix} +4 \\ MnO_2 \end{matrix} \right] / C_{Mn} \quad (3.73)$$

или подобно авторам [59,60] мольной доли марганца (III)

$$x_0 = 1 - X_4 \quad (3.74)$$

Различия в зависимостях окислительно-восстановительного потенциала  $E$  от  $X_4$  по модели 3.4 и по реальному оксиду устраняются именно при такой постановке вопроса о разряде  $MnO_2$ . Величина  $C_{Mn}$  в ЭАЧ диоксидно марганцевого электрода зависит от мольной доли марганца (IV)  $X_4$ .

Анализ поведения оксида марганца (IV, III) данным путем возможно и при адсорбции анионов серной кислоты. Оценив константы  $E_0$ ,  $KC$ ,  $KMC$  и отбросив приближение о постоянстве  $C_{Mn}$  ( $C_{Mn_{ср}}$ , разд. 3.4.2, стр. 80) по уравнению 3.71, можно вычислить концентрацию марганца в ЭАЧ оксида

$$C_{Mn} = \Gamma SO_4 \cdot (EX + VCH) \quad (3.75)$$

где

$$EX = 10^{\frac{E-E_0 + \frac{P}{3} \cdot \lg(\sqrt{KC}) + P \cdot pH - P \cdot \lg\left(\frac{CI \cdot KM}{SO_4}\right)}{P}} \quad (3.76)$$

и  $VCH$  определен по формуле 3.69. Концентрация структурных единиц марганца (IV) определена по формуле 3.68. Разделив это выражение величины  $\left[ \begin{matrix} +4 \\ MnO_2 \end{matrix} \right]$  на вычисленную величину  $C_{Mn}$ , полу-

чаем мольную долю структурных единиц марганца (IУ)

$$X_4 = \frac{I}{I + \frac{BCN}{EX}} \quad (3.77)$$

Из уравнений 3.75 и 3.77 следует, что мольная доля структурных единиц марганца (IУ)  $X_4$  зависит от переменных  $E$ ,  $pH$ ,  $CSO_4$ ,  $CNa$ , но не зависит от величины адсорбции анионов серной кислоты  $\Gamma SO_4$ . Концентрация марганца  $CMn$  в ЭАЧ оксида марганца (IУ, III) зависит от всех перечисленных переменных. Этот факт помогает объяснить экспериментальные результаты, связанные с необратимыми процессами образования включений анионов серной кислоты в твердую фазу  $MnO_2$ . Некоторая часть анионов при АП на границе раздела диоксида марганца-водный раствор образуют включения, которые не участвуют в окислительно-восстановительном и адсорбционном равновесии. Наглядно это демонстрирует эксперимент при электроосаждении  $\gamma$ - $MnO_2$  из раствора  $0.1 \text{ M } MnSO_4 + 0.017 \text{ M } H_2SO_4$  ( $pH \approx 2$ ) с анионами серной кислоты (мечеными изотопом  $^{35}S$ ). Электрод диоксида марганца имеет неотмываемую в воде радиоактивность.

Предполагается, что АП (окисление) диоксида марганца в растворах, содержащих анионы серной кислоты, способствует включению в твердой фазе  $\gamma$ - $MnO_2$  этих ионов.

Регистрируемый сигнал радиоактивного изотопа после АП нужно рассматривать как сумму  $\Gamma SO_4$  адсорбированного сульфат иона и  $\Gamma SO_4$  <sub>вкл</sub>, включенного в электрохимически неактивной части  $\gamma$ - $MnO_2$ . Возможно чисто механическое включение сульфат ионов в  $\gamma$ - $MnO_2$  или удержание их структурными единицами

марганца (III), которые по каким-то причинам стали окислительно-восстановительно неактивными и не принимают участия в равновесиях 3.27 и 3.39. Включенная часть сульфат-ионов приводит к аномально высоким величинам  $С_{Mn}$  при  $X_4 \rightarrow 1$ , как это следует из уравнения

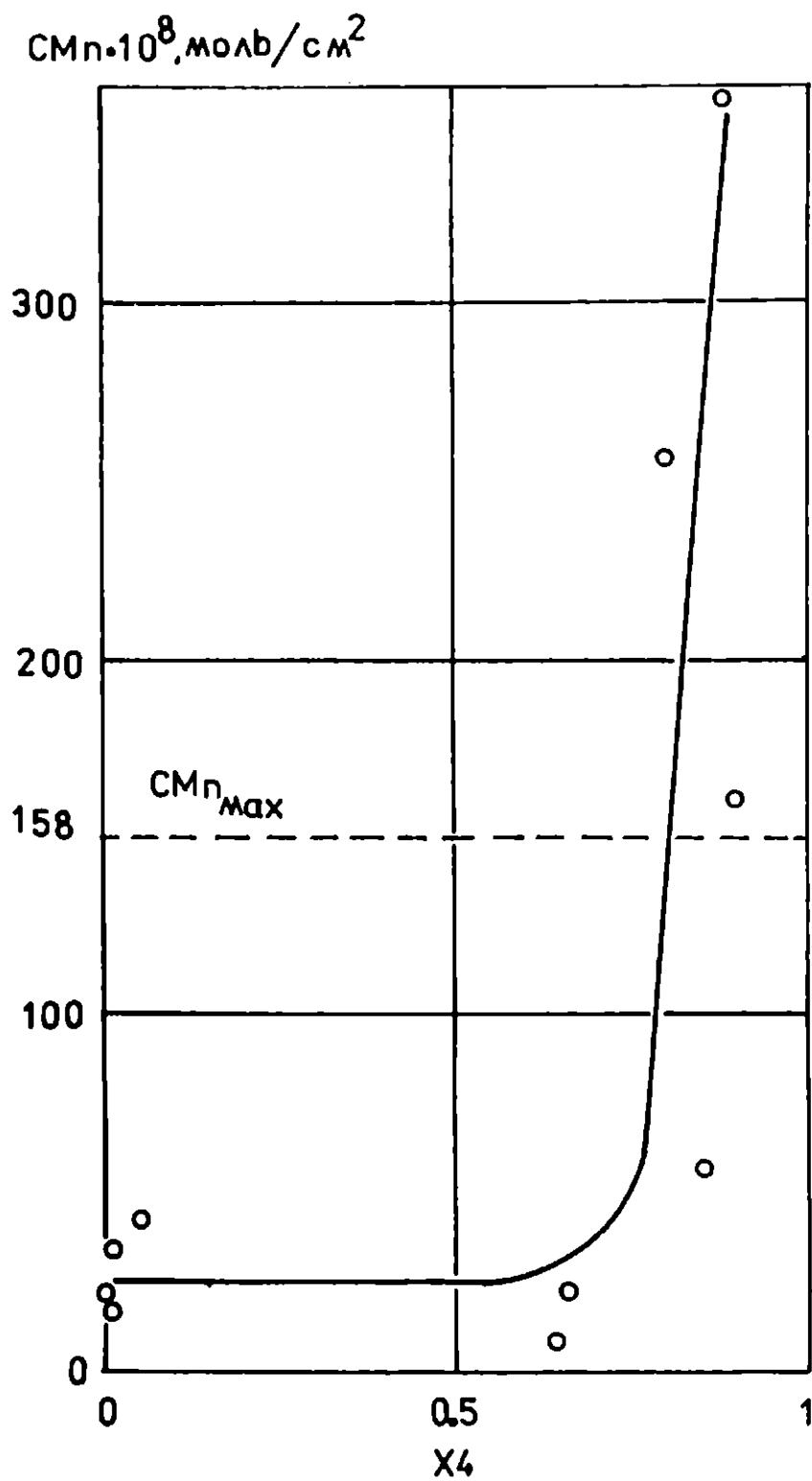
$$С_{Mn} = (\Gamma SO_4 + \Gamma SO_4_{вкл}) \cdot (E_X + B_{CH}), \quad (3.78)$$

и изображено на рис. 3.6. Резкое увеличение  $С_{Mn}$  при  $X_4 \rightarrow 1$  усиливается и тем, что при АII ( $E$  уменьшается, рис. 3.5) величина адсорбции анионов серной кислоты  $\Gamma SO_4$  стремится к нулю.

Включения сульфат-ионов в  $\gamma\text{-MnO}_2$  после АII является самым значительным источником ошибок отклонений экспериментальных значений адсорбции от истинных значений  $\Gamma SO_4$ , так как измерить отдельно  $\Gamma SO_4$  и  $\Gamma SO_4_{вкл}$  невозможно. В опытах получается только некоторая сумма этих величин. Фактор АII оказывает значительное влияние на определение величины  $С_{Mn}$  и постоянных окислительно-восстановительного равновесия. Из-за этого необходимо рассматривать отдельно опыты по адсорбции анионов серной кислоты в условиях КII и АII на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$  -раствор.

В условиях АII на границе раздела оксида марганца (IV, III) с водным раствором  $H_2SO_4 + NaOH$  при  $X_4 \geq 0.8$  на рисунке 3.6 выделяются данные, для которых  $С_{Mn} > С_{Mn_{max}}$ . Максимальное количество марганца  $С_{Mn_{max}} = 1.58E-6$  моль/ $см^2$  (см. разд. 4.4.2, стр. 81, равенство 3.72) является предельной величиной, выше которой  $С_{Mn}$  теряет физический смысл при условии, что исследуется равновесная адсорбция согласно уравнениям равновесий 3.27 и 3.39. Неравенство  $С_{Mn} > С_{Mn_{max}}$  служит доказательством образования электрохимически неактивной

Рис. 3.6. Зависимость концентрации марганца  $C_{Mn}$  в предполагаемой ЭАЧ оксида марганца (IV, III) от мольвой доли марганца (IV)  $X_4$  в действительной ЭАЧ оксида, вычисленная по результатам измерения адсорбции анионов серной кислоты в условиях АІІ на границе раздела диоксидно марганцевого электрода с водным раствором



части  $\text{MnO}_2$  электрода в условиях АІ с включением адсорбированных анионов серной кислоты  $\Gamma\text{SO}_4$  вкл по уравнению 3.78.

На рисунке 3.7 представлены значения концентрации марганца  $\text{CMn}$  в ЭАЧ  $\text{MnO}_2$ -электрода в зависимости от мольной доли марганца (ІУ)  $X_4$  в условиях КІІ границы раздела с водным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ .  $\text{CMn}$  увеличивается с уменьшением  $X_4$ . По результатам критического анализа модели Козавы и Повера в разделе 3.2 электрохимически активная часть (ЭАЧ) диоксидно-марганцевого электрода увеличивается с ростом мольной доли марганца (ІІІ)  $x_0 = 1 - X_4$  в этой же ЭАЧ. Мерой величины ЭАЧ в  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  электроде служит концентрация марганца  $\text{CMn}$  в этой части оксида. Следовательно, КІІ увеличивает емкость сорбента  $\text{MnO}_2$ .

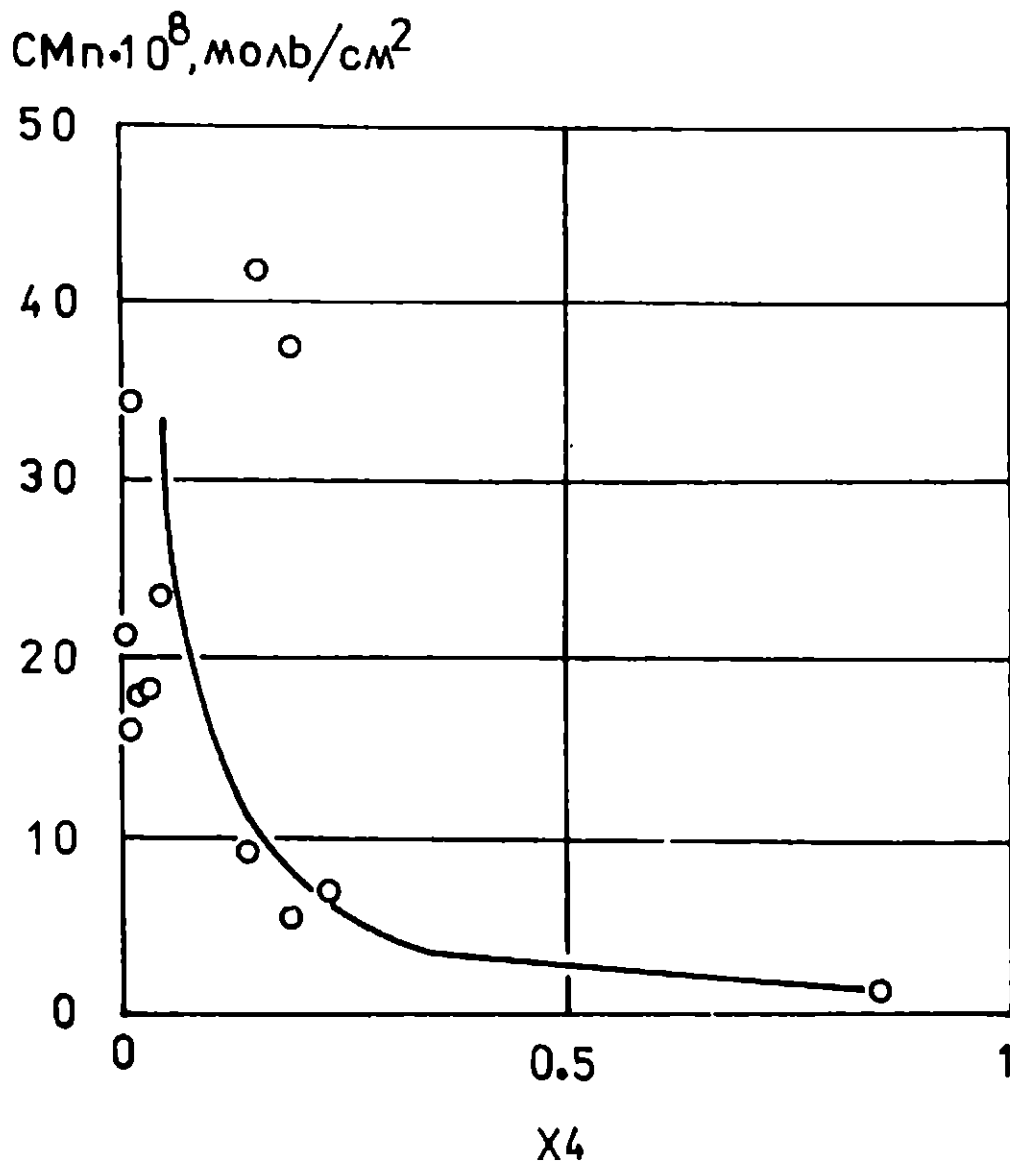
### 3.5. Адсорбция ионов $\text{Na}^+$

#### 3.5.І. Адсорбция катионов $\text{Na}^+$ на структурных единицах марганца (ІУ)

Известна зависимость адсорбции катионов кобальта [3І] от потенциала  $E$  на границе раздела  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  с водными растворами  $\text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3$  при значениях  $\text{pH}$  раствора в начале экспериментов:  $\text{pH} \sim 1.5$  и  $\text{pH} = 5.85$  соответственно. Адсорбируемость катионов кобальта растет как при увеличении потенциала  $E$ , так и при увеличении  $\text{pH}$  раствора.

Величина адсорбции катионов  $\text{Na}^+$  (рис. 3.8)  $\Gamma\text{Na}$  аналогично катионам  $\text{Co}$  растет как при увеличении  $E$ , так и при увеличении  $\text{pH}$  водного раствора  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Однако снижение адсорбции  $\Gamma\text{Na}$  катионов натрия с уменьшением потенциала

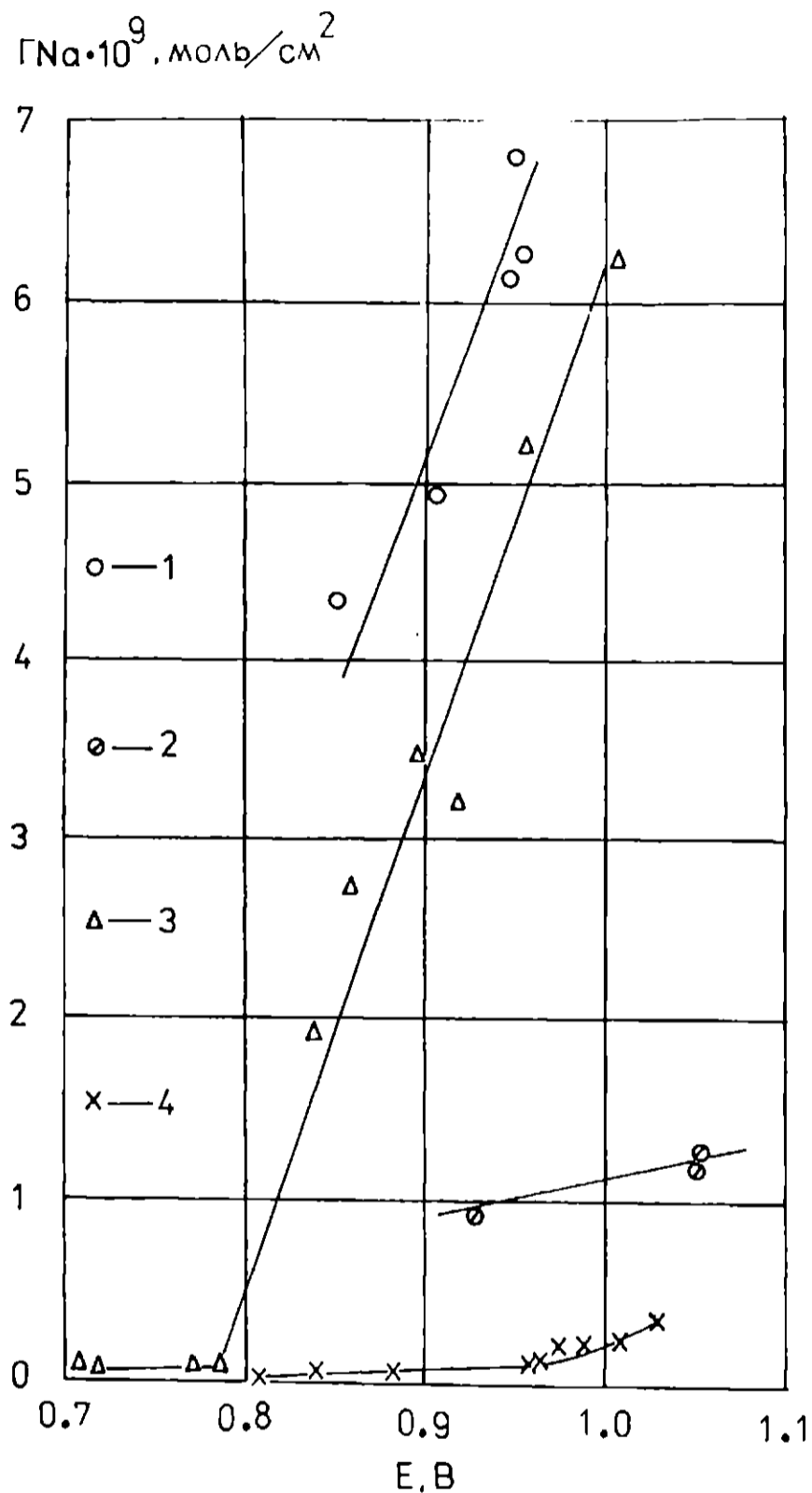
Рис. 3.7. Зависимость концентрации марганца  $CMn$  в ЭАЧ оксида марганца (IV,III) от мольной доли марганца (IV)  $X_4$  в ЭАЧ оксида, вычисленная по результатам измерения адсорбции анионов серной кислоты в условиях КII на границе раздела диоксидно марганцевого электрода с водным раствором  $NaOH + H_2SO_4$



на границе раздела оксида марганца (IV,III) с водным раствором  $NaOH + H_2SO_4$  идет до полной десорбции катионов  $Na^+$ .

Аналогично адсорбции анионов серной кислоты на  $\gamma - MnO_2$  электроде по данным рисунка 3.8 также можно выделить три закономерности по адсорбции катионов натрия  $\Gamma Na$  в кислых водных растворах  $NaOH + H_2SO_4$  ( $2 \leq pH \leq 5$ ):

Рис. 3.8. Зависимость адсорбции катионов натрия в области  $3 \leq \text{pH} \leq 5$  от потенциала  $E$  на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$  электрод-водный раствор  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$



В измерениях адсорбции с концентрацией натрия в растворе  $c_{\text{Na}} \sim 8 \cdot 10^{-4}$  моль/литр экспериментальные точки сгруппированы по интервалам:

1 -  $\text{pH} = 4.0 \div 4.3$  и 2 -  $\text{pH} = 3.0 \div 3.5$ ,

а с концентрацией натрия в растворе  $c_{\text{Na}} \sim 8 \cdot 10^{-5}$  моль/литр по интервалам:

3 -  $\text{pH} = 4.0 \div 4.85$  и 4 -  $\text{pH} = 3.0 \div 3.65$

1.  $\Gamma_{\text{Na}}$  зависит как от pH раствора, так и от величины  $E$ .

2. При постоянных значениях pH величина  $\Gamma_{\text{Na}}$  уменьшается с уменьшением  $E$  до полной десорбции катионов натрия  $\text{Na}^+$ .

3. При фиксированных  $E$  величина адсорбции  $\Gamma_{\text{Na}}$  увеличивается как при увеличении pH раствора, так и при увеличении концентрации натрия  $C_{\text{Na}}$  в растворе.

Из литературы [58-61] и представлении об ЭАЧ диоксидно марганцевого электрода (см. разд. 3.2, уравнение 3.11) потенциал  $E$  границе раздела оксид марганца (IV, III)-вода находится в линейной зависимости от логарифма отношений структурных единиц марганца (IV) и марганца (III) в ЭАЧ твердой фазы

$$E = E_0 + R \cdot \lg \left( \frac{[\text{MnO}_2^{+4}]}{[\text{MnOOH}^{+3}]} \right) - R \cdot \text{pH} \quad (3.79)$$

Адсорбцию катионов  $\text{Na}^+$  в кислых средах структурная единица  $\text{MnO}_2$  в уравнении 3.79 не может удовлетворить, так как увеличение равновесного потенциала  $E$  на границе раздела  $\text{MnO}_2$  - раствор при постоянном pH связано с увеличением концентрации структурных единиц марганца (IV)  $[\text{MnO}_2^{+4}]$  в твердой фазе оксида и уменьшением концентрации структурных единиц марганца (III)  $[\text{MnOOH}^{+3}]$ . Величина адсорбции  $\Gamma_{\text{Na}}$  здесь увеличивается. С другой стороны, уменьшение  $E$  вызвано уменьшением отношения  $[\text{MnO}_2^{+4}] / [\text{MnOOH}^{+3}]$ , т.е. увеличением вклада структурных единиц марганца (III)  $[\text{MnOOH}^{+3}]$ . По рисунку 3.8 четко определяется закономерность, что уменьшение отношения  $[\text{MnO}_2^{+4}] / [\text{MnOOH}^{+3}]$  ведет к уменьшению  $\Gamma_{\text{Na}}$  до полной десорбции катионов  $\text{Na}^+$ . Следовательно, катионы натрия в области  $2 \leq \text{pH} \leq 5$  не адсорбируются на структурных единицах марганца (III) и адсорбируются исключительно на структурных единицах марганца (IV).

Особенности строения оксидных адсорбентов - это наличие ионообменно способных групп -ОН. В литературном обзоре данной работы есть ссылки на источники [5-11, 26-30], в которых авторы сходятся во мнении, что существуют -ОН группы в  $MnO_2$ . Однако авторами [58-61] в уравнении 3.79 не предусматривается структурная единица марганца (IV)  $[MnO_2]^{+4}$ , которая содержит -ОН группы.

Этот факт заставляет переоценить строение структурных единиц по правилам составления химического и окислительно-восстановительного равновесия, исходя из фундаментальных представлений в химии о целостности и неделимости строения молекул и соединений, отвечающих конкретному веществу и применить его в наиболее простой форме к диоксиду марганца.

В литературе имеются данные [54-57] по исследованию структуры и строению модификации  $MnO_2$ , где показано сложное пространственное строение оксида. В одном случае его трактуют как полимер с разветвленными связями, в другом как кристаллическое структурное соединение. Однако некоторые авторы [58-73] в окислительно-восстановительных равновесиях используют усредненные и упрощенные формулы структурных единиц марганца (IV)  $MnO_2^{+4}$  и марганца (III)  $MnOOH^{+3}$ , которые не отображают конкретное строение оксида марганца (IV, III), как это показано в работах [54-57], но своей простотой все-таки отвечают двум основным требованиям: целочисленности в формулах количества атомов марганца Mn и целочисленности количества участвующих в окислительно-восстановительном равновесии электронов.

Такие требования вытекают из основных принципов теории хи-

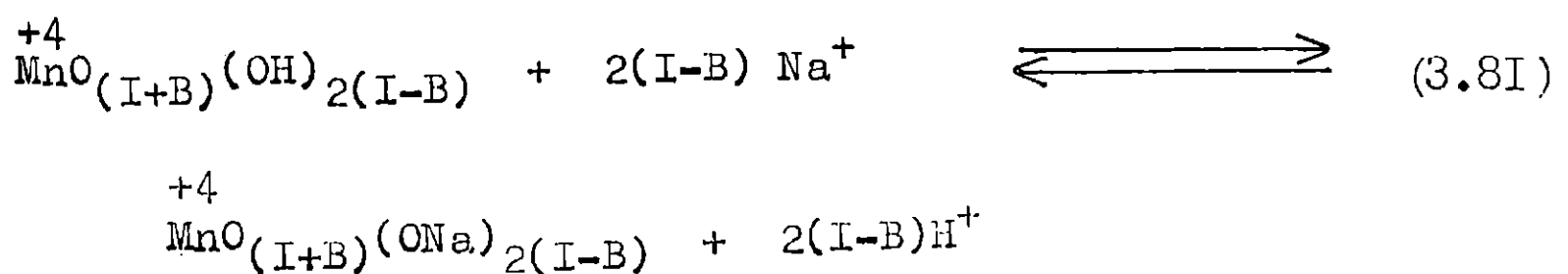
мической термодинамики, в которой системы исследуются по их начальному и конечному состоянию, т.е. из состояния марганца (IV), потратив на один атом марганца  $Mn^{+4}$  один электрон, восстановлением получается конечное состояние марганца (III)  $Mn^{+3}$ .

Можно это проследить и в обратном направлении. Следуя этому примеру, можно создать новую формулу структурной единицы марганца (IV), отвечающей адсорбции катионов  $Na^+$ . Предлагается выразить структурные единицы марганца (IV) с содержанием  $-OH$  группы в форме

$$MnO_{(1+B)}^{+4}(OH)_{2 \cdot (1+B)}, \quad (3.80)$$

которая отвечает требованиям термодинамики окислительно-восстановительного равновесия. Константа  $B$  находится в пределах  $I > B \geq 0$  и ее величина уточняется по ходу представленной работы. Граничные значения  $B$  соответствуют формулам структурных единиц марганца (IV)  $MnO_2$  при  $B = I$  и  $MnO(OH)_2$  при  $B = 0$ . Конкретная промежуточная форма формулы 3.80 и значение  $B$  получаются численным моделированием по результатам измерения адсорбции  $\Gamma_{Na}$ ,  $E$  и  $pH$  в области  $2 \leq pH \leq 5$ .

С точностью до константы  $B$  можно представить ионообменное равновесие исключительной адсорбции катионов  $Na^+$  на структурные единицы марганца (IV)



в области  $2 \leq pH \leq 5$ .

### 3.5.2. Адсорбция катионов $\text{Na}^+$ на структурные единицы марганца (IV) и марганца (III)

Экспериментальные результаты адсорбции катионов  $\text{Na}^+$  из щелочных и нейтральных водных растворов  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  не группируются в пространстве координат величин  $\Gamma_{\text{Na}}$ ,  $E$  и  $\text{pH}$  по фиксированным значениям  $\text{pH}$ , что имело место также и при изучении адсорбции анионов серной кислоты. Для более наглядного представления зависимости  $\Gamma_{\text{Na}}$  от  $\text{pH}$  и  $E$  в трехмерном пространстве координат эмпирическим путем найдено регрессионное уравнение описывающее плоскость в пространстве координат  $\Gamma_{\text{Na}}$ ,  $E$  и  $\text{pH}$ :

$$E = A_0 + A_1 \cdot \Gamma_{\text{Na}} \cdot 10^8 \cdot \text{EXP}\left(\frac{1}{10^{(7+\text{pH})}}\right). \quad (3.82)$$

Методом наименьших квадратов оценены величины коэффициентов:

$$A_0 = +0.85 \pm 0.05 \text{ В},$$

$$A_1 = -0.030 \pm 0.009 \text{ В} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}.$$

Критерий Фишера  $F = 12.1$  подтверждает адекватность регрессионной модели 3.82 экспериментальным данным  $\Gamma_{\text{Na}}$ ,  $E$ ,  $\text{pH}$  с вероятностью  $P = 0.991$ . Следовательно, экспериментальные точки измерения  $(\Gamma_{\text{Na}}, E, \text{pH})$  находятся в плоскости, которая изображена в трехмерном пространстве координат на рисунке 3.9.

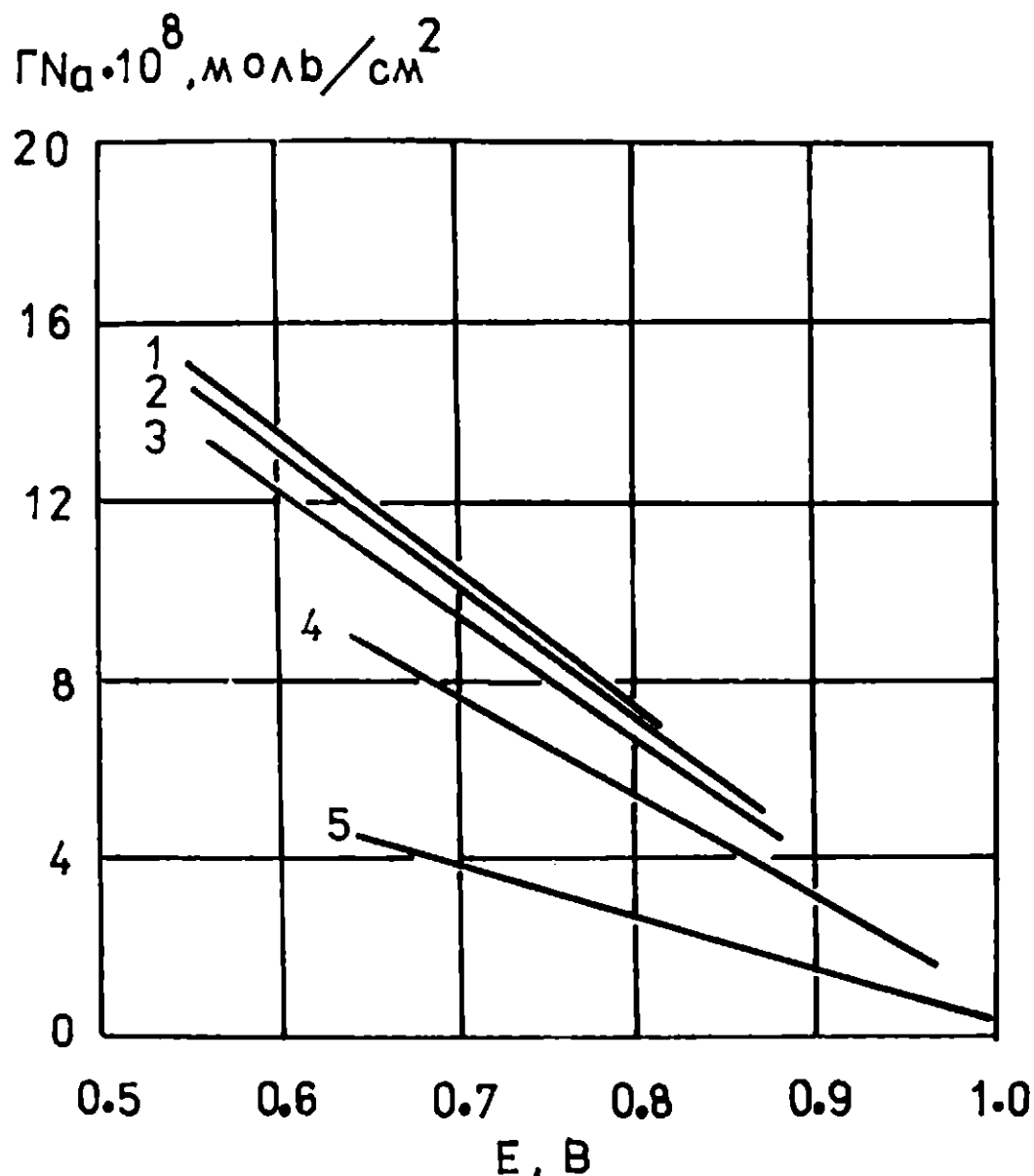
Зависимость адсорбции ионов  $\text{Na}^+$  в области  $5 < \text{pH} \leq 10$  имеет более неоднозначный характер, чем в кислой среде. Здесь необходимо учесть, как показано в предыдущем разделе, что в кислой среде ( $2 \leq \text{pH} \leq 5$ ) величина адсорбции катионов  $\text{Na}^+$  увеличивается при подщелачивании раствора, т.е. с увеличением  $\text{pH}$ . Ожидается, что и в более щелочных средах ( $\text{pH} > 5$ ) равновесие 3.81 будет сдвинуто в сторону адсорбции натрия на струк-

Рис. 3.9. Зависимости адсорбции катионов натрия  $\Gamma_{\text{Na}}$  от pH водного раствора  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  и потенциала  $E$  на границе раздела оксида марганца (IV, III) с водным раствором



турных единицах марганца (IV). Продолжая последовательно увеличивать pH раствора, десорбция ионов  $\text{Na}^+$  с точки зрения свойств химических равновесий невозможна. При фиксированных значениях pH раствора (рис. 3.10) величина по адсорбции  $\Gamma_{\text{Na}}$  снижается с увеличением потенциала  $E$  на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$  электрода с раствором. Согласно химическому равновесию 3.8I присутствие не нулевого количества структурных единиц марганца (IV) в ЭАЧ оксида марганца (IV, III) поддерживает адсорбцию

Рис. 3.10. Сечения плоскости  $\Gamma_{Na} = \Phi(E, pH)$  по рисунку 3.9 при фиксированных значениях pH



1 - pH = 9,5; 2 - pH = 8,5; 3 - pH = 8,0; 4 - pH = 7,5;  
5 - pH = 7,0

катионов натрия и величина  $\Gamma_{Na}$  не достигает нулевых значений.

Увеличение  $E$  по модели Козавы [59,60]

$$E = E_0 + P \cdot \lg \left( \frac{[MnO_2]^{+4}}{[MnOOH]^{+3}} \right) - P \cdot pH \quad (3.83)$$

связано с увеличением концентрации структурных единиц марганца (IV) в твердой фазе оксида марганца (IV, III), вследствие окис-

ления структурных единиц марганца (III) АП-ей. Естественно, что количество последних в таком случае убывает. Отсюда рост величины  $\Gamma_{\text{Na}}$  с уменьшением  $E$  на рисунке 3.10 при фиксированных значениях рН можно объяснить существованием кислотных структурных единиц марганца (III) в ЭАЧ оксида марганца (IV, III).

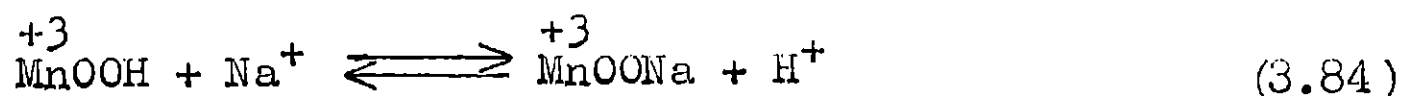
На рисунке 3.10 представлены сечения плоскости регрессионного уравнения 3.82 по рисунку 3.9 в координатах  $\Gamma_{\text{Na}}$ ,  $E$ , рН при фиксированных значениях рН водного раствора  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Рост величины адсорбции катионов  $\Gamma_{\text{Na}}$  при увеличении рН раствора выявляется по постоянным значениям  $E$  на границе раздела оксида марганца (IV, III)-водный раствор. Это свидетельствует о кислотном характере взаимодействия структурных единиц марганца (III) с ионами натрия. Изменение рН от 8.5 до 9.5 не вносит существенного вклада в увеличении адсорбции  $\Gamma_{\text{Na}}$ , что свидетельствует о насыщении адсорбционных центров катионами натрия.

Можно выдвинуть гипотезу об амфотерных свойствах структурной единицы марганца (III)  $\text{MnOOH}^{+3}$ , основные свойства -ОН группы которой иллюстрирует адсорбция анионов серной кислоты по химическому равновесию 3.27 (см. разд. 3.4.1). Адсорбция анионов серной кислоты наблюдается в кислых растворах ( $\text{pH} \leq 4.5$ ), следовательно, катионы натрия в области  $5 < \text{pH} \leq 10$  не имеют конкурентов на амфотерную -ОН группу со стороны анионов серной кислоты. В таком случае увеличение  $\Gamma_{\text{Na}}$  с уменьшением потенциала  $E$  на границе раздела оксида марганца (IV, III) с раствором  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  можно объяснить увеличением концентрации адсорбционных центров в твердой фазе диоксидно марганцевого электрода. С другой стороны, если считать, что сумма структурных единиц марганца (IV) и марганца (III) при постоянной величине ЭАЧ

диоксида марганца не меняется. Меняется лишь их соотношение, которое ответственно за изменение  $E$  (как, например, в уравнении 3.83). Не исключено, что некоторое влияние на это может дополнительно оказать возможная неэквивалентность  $-OH$  групп в структурных единицах марганца (IV) типа  $MnO^{+4}_{(I+B)}(OH)_{2(I-B)}$  и марганца (III) типа  $MnOOH^{+3}$ .

Анализ модели окислительно-восстановительного равновесия на границе раздела диоксида марганца с водой в разделе 3.2 показал увеличение ЭАЧ оксида марганца при уменьшении  $E$ , что достигается электрохимической катодной поляризацией диоксидно-марганцевого электрода. Конечную оценку этого положения исследуемой системы может дать численный анализ по математическим моделям адсорбции как анионов серной кислоты, так и катионов  $Na^+$  по всему спектру значений  $2 \leq pH \leq 10$ .

Используя гипотезу об амфотерности структурных единиц марганца (III) и конкретную формулу этой структурной единицы  $MnOOH^{+3}$ , широко используемой в литературе, можно написать уравнение адсорбционного ионообменного равновесия для катионов натрия в воде



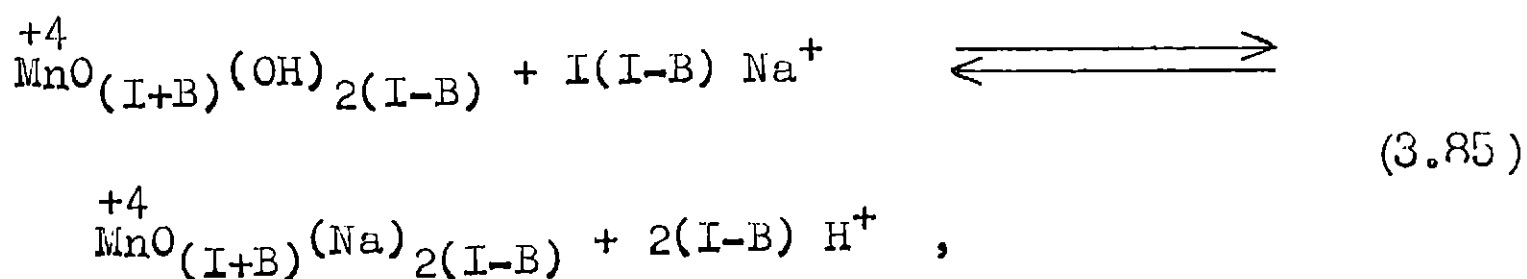
где  $MnOOH^{+3}$  выполняет роль кислоты. Соответствие экспериментальных данных по адсорбции представлениям о кислотном и щелочном характере взаимодействия структурных единиц марганца (III) в твердой фазе оксида марганца (IV, III) с катионами и анионами в водном растворе может показать лишь численный эксперимент, используя математическую модель адсорбции и окисли-

тельно--восстановительного равновесия.

### 3.6. Математическая модель и определение констант

#### 3.6.1. Окислительно--восстановительное равновесие при адсорбции катионов натрия и анионов серной кислоты

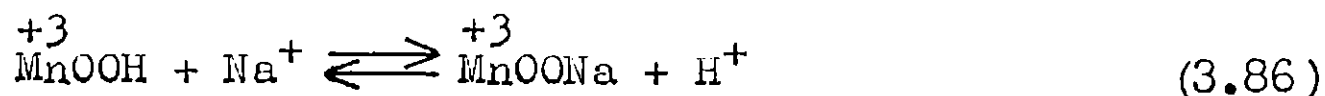
Последовательный анализ адсорбции катионов  $\text{Na}^+$  на оксиде марганца (IV, III) в области  $2 \leq \text{pH} \leq 5$  водного раствора  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  в зависимости от  $E$  границы раздела диоксидно марганцевого электрода с водным раствором доказал исключительную адсорбцию  $\text{Na}^+$  на структурные единицы марганца (IV). На основе химической и электрохимической термодинамики оксидов марганца (IV, III) (см. разд. 3.5.1) сформулирована вероятная формула структурной единицы марганца (IV), отвечающая требованиям химической термодинамики окислительно--восстановительного равновесия, которая отображается усредненно на один атом марганца. Эту формулу можно применить в описании адсорбционно ионообменного равновесия между ионами  $\text{Na}^+$  в растворе и структурными единицами марганца (IV) в твердой фазе



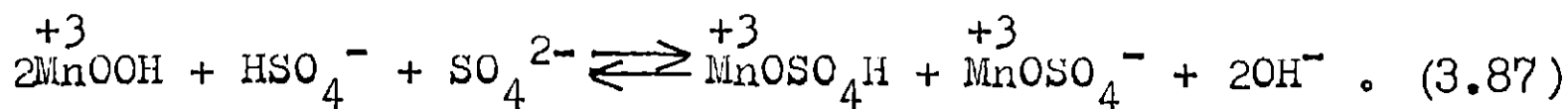
где  $B$  может принимать значения от 0 до 0.99999.

В свою очередь, используя представления амфотерности структурной единицы марганца (III)  $\overset{+3}{\text{MnOOH}}$  по результатам анализа в разделе 3.4 и 3.5.2, можно описать адсорбцию катионов

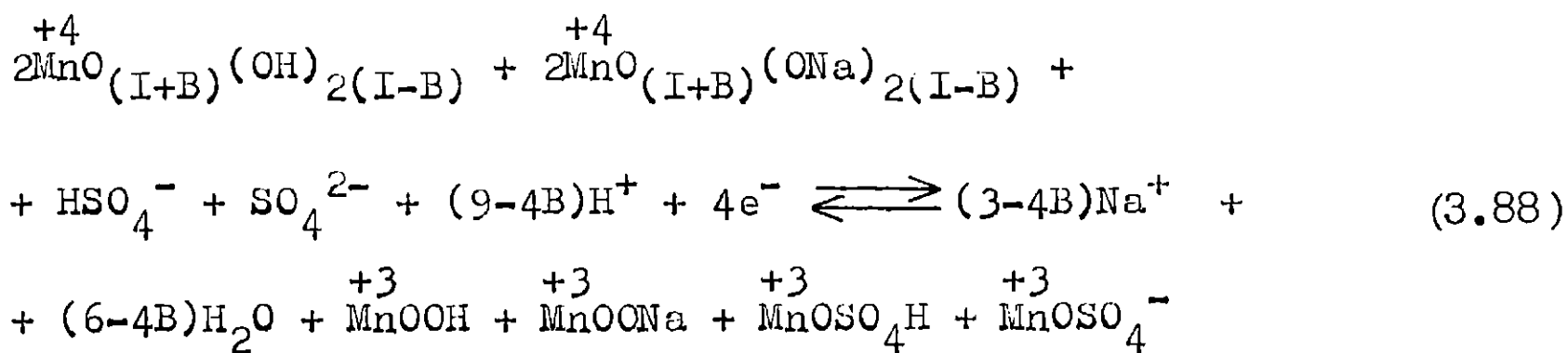
натрия на них по равновесию:



и для анионов серной кислоты по равновесию:

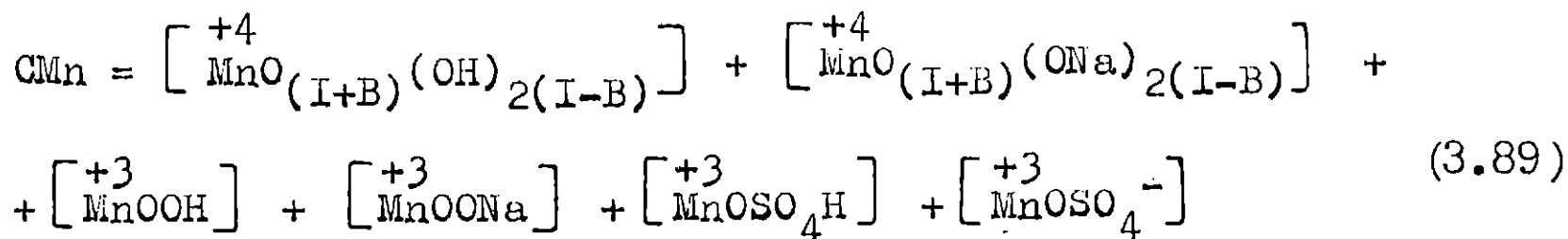


Согласно уравнениям 3.85-3.87, которые учитывают все начальные и конечные состояния системы по ионообменному равновесию, можно представить общее окислительно-восстановительное равновесие



на границе раздела между твердой фазой оксида марганца (IV, III) и водным раствором NaOH + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Окислительно-восстановительное равновесие 3.88 помимо ионообменных состояний системы учитывает начальные и конечные состояния марганца в окисленном состоянии Mn (IV) и в восстановленном состоянии Mn(III). Путем уравнивания коэффициентов равновесие принимает вид 3.88.

Концентрация марганца cMn в ЭАЧ оксида марганца (IV, III) в условиях адсорбции серной кислоты и катионов натрия составляется из суммы концентрации структурных единиц марганца (IV) и марганца (III):



Концентрацию структурных единиц марганца (IV) и марганца (III) можно выразить через адсорбционные величины

$$\left[ \text{MnO}_{(I+B)}^{+4}(\text{OH})_{2(I-B)} \right] = \frac{\Gamma_{H4}}{2(I-B)} \quad (3.90)$$

где  $\Gamma_{H4}$  концентрация ионов  $H^+$  адсорбированных на структурных единицах марганца (IV). На одну структурную единицу марганца (IV)  $\left[ \text{MnO}_{(I+B)}^{+4}(\text{OH})_{2(I-B)} \right]$  приходится  $2 \cdot (I-B)$  ионообменно способных  $-\text{OH}$  групп. Деля концентрацию этих  $-\text{OH}$  групп  $\Gamma_{H4}$  на их число  $2 \cdot (I-B)$  в структурной единице, получаем концентрацию структурной единицы марганца (IV)  $\left[ \text{MnO}_{(I+B)}^{+4}(\text{OH})_{2(I-B)} \right]$

Аналогично равенству 3.90 получается концентрация структурных единиц марганца (IV) с адсорбированным ионом натрия

$$\left[ \text{MnO}_{(I+B)}^{+4}(\text{ONa})_{2(I-B)} \right] = \frac{\Gamma_{Na4}}{2(I-B)} \quad (3.91)$$

где  $\Gamma_{Na4}$  - концентрация адсорбированного иона  $Na^+$  на структурные единицы марганца (IV).

$$\left[ \text{MnOOH}^{+3} \right] = \Gamma_{OH} \quad , \quad (3.92)$$

$$\left[ \text{MnOONa}^{+3} \right] = \Gamma_{Na3} \quad (3.93)$$

$$\left[ \text{MnOSO}_4\text{H}^{+3} \right] + \left[ \text{MnOSO}_4^{-3} \right] = \Gamma_{SO4} \quad (3.94)$$

где  $\Gamma_{OH}$  - концентрация  $-\text{OH}$  групп на структурных единицах марганца (III),  $\Gamma_{Na3}$  концентрация адсорбированных ионов натрия на структурных единицах марганца (III),  $\Gamma_{SO4}$  концентрация адсорбированных сульфат ионов на структурных единицах марганца (III).

Учитывая вышесказанное, концентрацию марганца  $C_{Mn}$  в ЭАЧ

оксида марганца (IY, III) можно выразить через адсорбционные величины, используя равенства 3.90, 3.92 для групп -ОН и 3.91, 3.93, 3.94 для адсорбированных ионов. Получаем

$$C_{Mn} = \frac{\Gamma_{H4}}{2(I-B)} + \frac{\Gamma_{Na4}}{2(I-B)} + \Gamma_{OH} + \Gamma_{Na3} + \Gamma_{SO4} \quad (3.95)$$

Для численного анализа необходимо выразить химические равновесия через концентрационные константы. Адсорбция катионов натрия на структурных единицах марганца (IY) по равновесию 3.85 выразится через константу

$$K_{H4} = \frac{\Gamma_{H4}}{\Gamma_{Na4}} \cdot \left( \frac{[Na^+]}{[H^+]} \right)^{2(I-B)} \quad (3.96)$$

где  $\Gamma_{H4} = 2 \cdot (I-B) \cdot [MnO_{(I+B)}^{+4}(OH)_{2(I-B)}]$  - концентрация кислотных адсорбционных центров -ОН, способных вступать в ионный обмен с  $Na^+$ . Отношение концентраций структурных единиц марганца (IY)

$$\frac{[MnO_{(I+B)}^{+4}(OH)_{2(I-B)}]}{[MnO_{(I+B)}^{+4}(Na)_{2(I-B)}]} = \frac{\Gamma_{H4}}{\Gamma_{Na4}} \quad (3.97)$$

получается делением равенств 3.90, 3.91 и константа  $2 \cdot (I-B)$  сокращается. Аналогично по равновесию ионного обмена 3.86 получается константа равновесия адсорбции катионов натрия на структурных единицах марганца (III)

$$K_{H3} = \frac{\Gamma_{OH}}{\Gamma_{Na3}} \cdot \frac{[Na^+]}{[H^+]}, \quad (3.98)$$

где  $\Gamma_{OH} = [MnOOH^{+3}]$  концентрация амфотерных структурных единиц марганца (III), содержащих ионообменно способные группы -ОН.

Уравнения константы ионного обмена КС с анионами серной кислоты и структурными единицами марганца (III) в твердой фазе подробно рассмотрены в разделе 3.4.2. Структурные единицы марганца (III)  $[\text{MnOSO}_4\text{H}]^{+3}$  недиссоциированной формы и  $[\text{MnOSO}_4]^{-}$  диссоциированной формы по уравнениям 3.37 и 3.38 позволяют выразить КС через измеряемую величину  $\Gamma\text{SO}_4$  и константу диссоциации КМС.

Используя опыт выражения величины  $\text{CMn}$  и констант  $\text{KH}_4$ ,  $\text{KH}_3$ , и КС через адсорбционные величины  $\Gamma\text{H}_4$ ,  $\Gamma\text{Na}_4$ ,  $\Gamma\text{H}_3$ ,  $\Gamma\text{Na}$ ,  $\Gamma\text{SO}_4$  по равновесиям 3.90, 3.94, 3.34, 3.37, 3.38, можно написать через эти величины уравнение Нернста для окислительно-восстановительного равновесия 3.88

$$E = E_0 + \frac{P}{4} \cdot \lg \left( \frac{\Gamma\text{H}_4^2 \cdot \Gamma\text{Na}_4^2}{(2(1-B))^4 \cdot \Gamma\text{SO}_4\text{H} \cdot \Gamma\text{SO}_4^- \cdot \Gamma\text{Na}_3 \cdot \Gamma\text{OH}} \right) \cdot \frac{[\text{HSO}_4^-] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Na}^+]^{(3-4B)} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{4(1-B)} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} - P \cdot \frac{(9-4B)}{4} \cdot \text{pH} \quad (3.99)$$

Далее необходимо преобразовать уравнение 3.99 к двум отличающимся видам по схеме на рисунке 3.II. Первое уравнение Нернста по равновесию 3.88 приводится к виду зависимости  $E$  от переменных  $\Gamma\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}$ ,  $\text{CSO}_4$ ,  $\text{CNa}$ . Второе уравнение приводится к виду зависимости  $E$  от переменных  $\Gamma\text{Na}$ ,  $\text{pH}$ ,  $\text{CSO}_4$ ,  $\text{CNa}$ , где  $\text{CSO}_4$  концентрация сульфат ионов и  $\text{CNa}$  ионов натрия в водном растворе. Оценка констант  $E_0$ , КС, КМС,  $\text{KH}_4$ ,  $B$ ,  $\text{KH}_3$  осуществляется, исходя из экспериментальных результатов измерения. Экспериментальные результаты измерения величин  $\Gamma$  и  $E$ ,  $\text{pH}$ ,  $\text{CSO}_4$ ,

$C_{Na}$  разделены на три группы. Предварительный эмпирический анализ выявил три набора экспериментальных данных по адсорбции  $\Gamma$ ,  $E$ ,  $pH$ ,  $CSO_4$ ,  $C_{Na}$ , где существует некоторая селективность структурных единиц марганца (IУ) и (III) в оксиде относительно адсорбции анионов серной кислоты и катионов натрия из водных растворов  $NaOH + H_2SO_4$ . Эти результаты анализа в трех предыдущих разделах 3.4.1, 3.5.1 и 3.5.2 соответствуют:

области  $1.5 \leq pH \leq 4.5$  раствора для адсорбции анионов серной кислоты  $\Gamma SO_4$  на структурных единицах марганца (III),  
области  $2 \leq pH \leq 5$  раствора для адсорбции катионов натрия  $\Gamma Na$  на структурные единицы марганца (IУ) и  
области  $5 < pH \leq 10$  раствора для одновременной адсорбции катионов натрия  $\Gamma Na$  на структурные единицы марганца (IУ) и (III).

Постоянные  $\Gamma_0$ ,  $C_{Mn_{cp}}$  по своему физическому смыслу являются общими для всех выявленных наборов данных, а остальные определяются по трем областям  $pH$  водных растворов:

КС, КМС в области  $1.5 \leq pH \leq 4.5$ ,

КН4, Р в области  $2 \leq pH \leq 5$ ,

КН3 в области  $5 < pH \leq 10$ , где каждому набору постоянных соответствует конкретное активное адсорбционно-ионообменное равновесие на границе раздела оксида марганца (IУ, III) с водным раствором ионов. Активность равновесий проявляется в наблюдаемых зависимостях адсорбции  $\Gamma$  от концентрации компонентов как в растворе ( $CSO_4$ ,  $C_{Na}$ ,  $pH$ ), так и в твердой фазе оксида марганца (IУ, III) по величине потенциала  $E$ .

Первый набор данных в области  $1.5 \leq pH \leq 4.5$  раствора представляется величинами  $\Gamma SO_4$ ,  $E$ ,  $pH$ ,  $CSO_4$  и  $C_{Na}$  и опре-

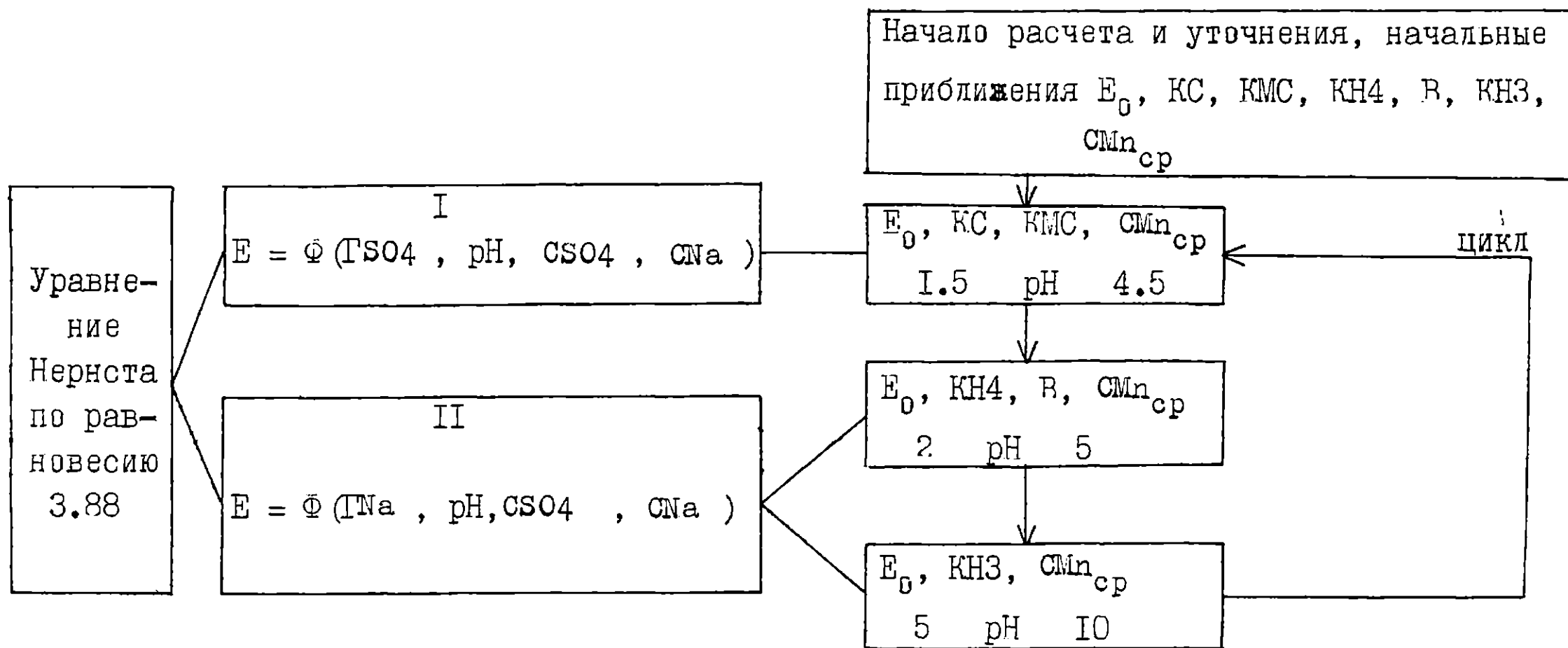


Рис. 3.II. Схема преобразования окислительно-восстановительного равновесия 3.88 к функциональной зависимости  $E$  от переменных  $\Gamma\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}$ ,  $\text{CSO}_4$ ,  $\text{CNa}$  в условиях адсорбции анионов серной кислоты и  $\Gamma\text{Na}$ ,  $\text{pH}$ ,  $\text{CSO}_4$ ,  $\text{CNa}$  в условиях адсорбции катионов  $\text{Na}^+$  с блок-схемой циклических расчетов для статистической оценки постоянных по уравнениям I и II

деляемыми константами равновесий КС, КМС. Остальные два набора данных в областях кислотности растворов  $2 \leq \text{pH} \leq 5$  и  $5 < \text{pH} \leq 10$  представляются величинами  $\Gamma_{\text{Na}}$ ,  $E$ ,  $\text{pH}$ ,  $c\text{SO}_4$ ,  $c\text{Na}$ , где поочередно определяются постоянные  $K_{\text{H}_4}$ ,  $B$  и  $K_{\text{H}_3}$  соответственно. Константы  $E_0$  и  $c\text{Mn}_{\text{ср}}$ , как уже отмечалось, являются общими для всех наборов результатов измерений.

Приводя уравнение Нернста 3.99 к первому виду по схеме на рисунке 3.II, величины  $\Gamma_{\text{H}_4}$  и  $\Gamma_{\text{Na}_3}$  выражаются из равенств 3.96 и 3.98:

$$\Gamma_{\text{H}_4} = K_{\text{H}_4} \cdot \Gamma_{\text{Na}_4} \cdot \left( \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Na}^+]} \right)^{2(I-B)} \quad (3.100)$$

и

$$\Gamma_{\text{Na}_3} = \frac{\Gamma_{\text{OH}}}{K_{\text{H}_3}} \cdot \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{H}^+]} \quad (3.101)$$

В разделе 3.4.2 показано, что из константы диссоциации КМС 3.37 и суммы 3.94

$$\Gamma_{\text{SO}_4\text{H}} \cdot \Gamma_{\text{SO}_4^-} = \frac{\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{H}^+]}{K_{\text{MS}} \cdot (1 + [\text{H}^+]/K_{\text{MS}})} \quad (3.102)$$

концентрацию недиссоциированной формы структурных единиц марганца (III)  $\Gamma_{\text{SO}_4\text{H}}$  и диссоциированную форму  $\Gamma_{\text{SO}_4^-}$  можно заменить на измеряемую величину  $\Gamma_{\text{SO}_4}$ , являющуюся суммой первых двух.

Ход вычислений концентрации анионов  $[\text{HSO}_4^-]$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]$  в водном растворе  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  по величинам переменных  $\text{pH}$ ,  $c\text{SO}_4$  и  $c\text{Na}$  подробно изложен в разделе 3.4.2.

Концентрация ионов  $[\text{Na}^+]$  получается в том же разделе 3.4.2. из уравнения 3.55

$$[\text{Na}^+] = c\text{Na} - [\text{NaSO}_4^-] \quad (3.103)$$

и всеми операциями нахождения концентрации комплекса сульфата  $[\text{NaSO}_4^-]$  в водном растворе осуществляется по уравнениям 3.56-3.62. Следовательно, концентрация  $[\text{Na}^+]$  тоже зависит только от величин  $\text{pH}$ ,  $\text{CSO}_4$  и  $\text{CNa}$ .

Если заменить значения  $\Gamma\text{OH}$  в равенствах 3.99 и 3.101 на ее выражение 3.66 (см. раздел 3.4.2), то в конечном счете уравнение Нернста принимает следующий вид

$$E = E_0 + P \cdot \lg \left( \frac{\Gamma\text{Na}_4}{2(I-B) \cdot \Gamma\text{SO}_4} \right) + P \cdot \lg (\text{KM}) + \frac{P}{4} \cdot \lg \left( \frac{\text{KN}_4^2 \cdot \text{KN}_3}{\text{KC}} \right) +$$

$$+ P \cdot \lg \left( \frac{\text{CI}}{\sqrt{[\text{OH}^-] \cdot \text{SO}_4\text{I} \cdot \text{SO}_4\text{II} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}} \right) + P \cdot (I-B) \cdot$$

$$\cdot \lg \left( \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Na}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \right) - P \cdot \text{pH} \cdot (2-B) \quad (3.104)$$

Заместив переменные  $\Gamma\text{H}_4$ ,  $\Gamma\text{Na}_3$  и  $\Gamma\text{OH}$  в равенстве 3.95, концентрация марганца в ЭАЧ  $\gamma\text{-MnO}_2$  электрода

$$\text{CMn} = \frac{\Gamma\text{Na}_4 \cdot \text{B}_4\text{H}}{2(I-B)} + \Gamma\text{SO}_4 \cdot \text{CH} \quad (3.105)$$

зависит от адсорбции катионов натрия на структурных единицах марганца (IV)  $\Gamma\text{Na}_4$  и адсорбции анионов серной кислоты на структурных единицах марганца (III), что и обнаружено в области  $1.5 \leq \text{pH} \leq 4.5$  (см. разд. 3.4.1, 3.4.2, 3.5.1).

Переменные  $\text{CH}$

$$\text{CH} = 1 + \sqrt{\frac{\text{KC}}{\text{KM}}} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{\text{CI}} \cdot \text{SO}_4 \cdot \left( 1 + \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{H}^+] \cdot \text{KN}_3} \right) \quad (3.106)$$

$$\text{и} \quad \text{B}_4\text{H} = 1 + \text{KN}_4 \cdot \left( \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Na}^+]} \right)^{2(I-B)} \quad (3.107)$$

зависят от величин  $pH$ ,  $C_{SO4}$  и  $C_{Na}$ , по которым вычисляются переменные  $[H^+]$ ,  $CI$ ,  $SO4$ ,  $SO4I$ ,  $SO42$  и  $[Na^+]$ , используя законы сохранения массы по  $C_{SO4}$ ,  $C_{Na}$  и константы диссоциации анионов серной кислоты  $KI$ ,  $K2$ , комплексообразования  $K$  для  $[NaSO_4^-]$  (см. разд. 3.4.2, стр. 76-79).

Заместив величину  $\Gamma_{Na4}$  по равенству 3.105

$$\Gamma_{Na4} = \frac{(C_{Mn} - \Gamma_{SO4} \cdot CH)}{B4H} \cdot 2 \cdot (I-B) \quad (3.108)$$

в уравнении Нернста 3.104, оно преобразуется в необходимую форму

$$E = E_0 + P \cdot \lg \left( \frac{\left( \frac{C_{Mn}}{\Gamma_{SO4}} - CH \right)}{B4H} \right) + P \cdot \lg (KM) +$$

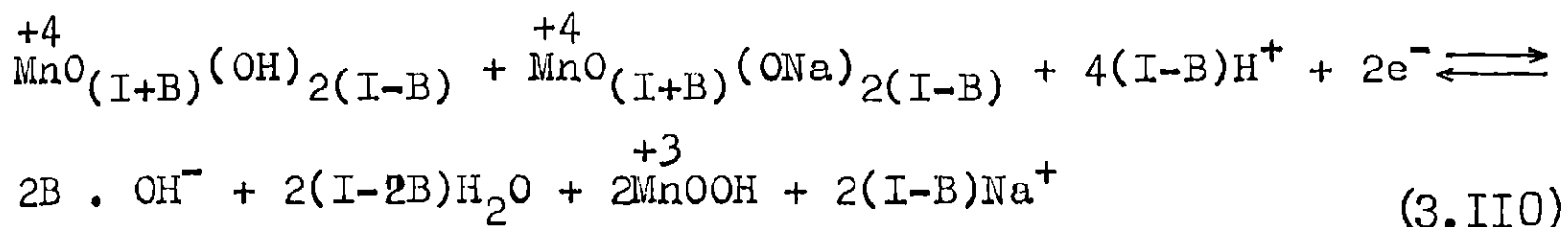
$$+ \frac{P}{4} \cdot \lg \left( \frac{KH4^2 \cdot KH3}{KC} \right) + P \cdot \lg \left( \frac{CI}{\sqrt{[H_2O]} \cdot [OH^-] \cdot SO4I \cdot SO42} \right) +$$

$$+ P \cdot (I-B) \cdot \lg \left( \frac{[H^+]}{[Na^+] \cdot [H_2O]} \right) + P \cdot (2-B) \cdot pH \quad (3.109)$$

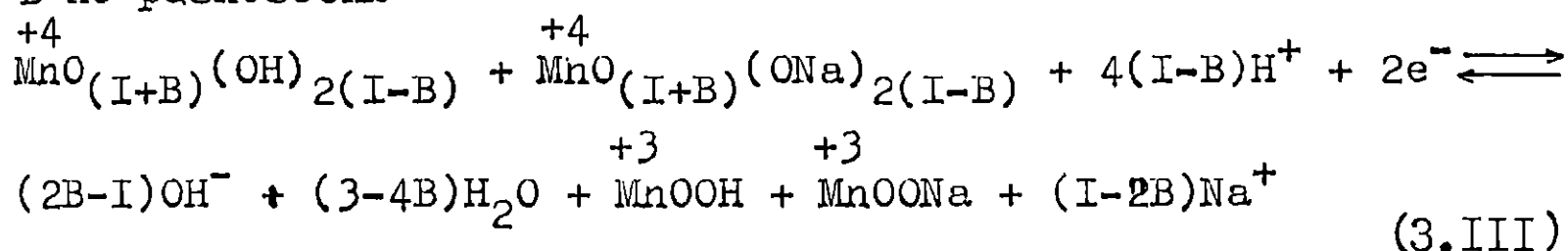
где  $E$  зависит от экспериментальных результатов измерения  $\Gamma_{SO4}$ ,  $pH$ ,  $C_{SO4}$ ,  $C_{Na}$ . Путем статистической оценки по программе REGEST [79] находятся постоянные  $E_0$ ,  $KC$ ,  $KMC$  и  $C_{Mn_{cp}}$ .

Как уже отмечалось раньше, для оценки постоянных в уравнении Нернста единственная возможность - это предположить переменную  $C_{Mn}$  постоянной, что равнозначно нахождению ее средней величины  $C_{Mn_{cp}}$  по экспериментальным результатам, поскольку

ку величину  $\sigma_{Mn}$  измерить невозможно. Начальные значения величин  $E_0$ ,  $KC$ ,  $KMC$ ,  $\sigma_{Mn_{cp}}$  получены в разделе 3.4.2. Для проведения первого шага (см. рис. 3.II) уточнения констант  $E_0$ ,  $KC$ ,  $KMC$ ,  $\sigma_{Mn_{cp}}$  по уравнению 3.I07, необходимо знать значения констант  $KH4$ ,  $B$  и  $KH3$ . Предварительная оценка этих постоянных проведена по упрощенным окислительно-восстановительным равновесиям. В начале по равновесию



для оценки  $KH4$  и  $B$  в области  $2 \leq pH \leq 5$ . При известных  $KH4$  и  $B$  по равновесию



для оценки  $KH3$  в области  $5 < pH \leq 10$ . В кислых средах  $2 \leq pH \leq 5$  обнаружена исключительная адсорбция ионов  $Na^+$  на структурных единицах марганца (IV), в области  $5 < pH \leq 10$  одновременная адсорбция ионов  $Na^+$  на структурных единицах марганца (IV) и марганца (III), что и позволяет последовательно и независимо получить начальные значения констант  $KH4$ ,  $B$  в области  $2 \leq pH \leq 5$  и  $KH3$  в области  $5 < pH \leq 10$  по приближенным равновесиям 3.II0 и 3.III.

Для продолжения цикла окончательного уточнения констант по схеме на рисунке 3.II, где оцениваются постоянные  $KH4$ ,  $B$  и  $KH3$ , уравнение Нернста 3.99, по обобщенному окислительно-

восстановительному равновесию 3.88, приводится к виду зависимости  $E$  от переменных  $\Gamma_{Na}$ ,  $pH$ ,  $C_{SO4}$ ,  $C_{Na}$ . Из равенства 3.63 (см. раздел 3.4.2) можно выразить адсорбцию анионов серной кислоты

$$\Gamma_{SO4} = \Gamma_{OH} \cdot \frac{KM}{\sqrt{KC^I}} \cdot \frac{CI}{SO4} \quad (3.112)$$

Поверхностную концентрацию  $-OH$  групп на структурных единицах марганца (III)  $Mn^{+3}OOH$  можно выразить из равенства 3.98

$$\Gamma_{OH} = \Gamma_{Na} \cdot KN3 \cdot \frac{[H^+]}{[Na^+]} \quad (3.113)$$

Используя равенство 3.100 для  $\Gamma_{H4}$  и вышепредложенные равенства 3.112, 3.113 для  $\Gamma_{SO4}$  и  $\Gamma_{OH}$ , концентрация марганца  $C_{Mn}$  по равенству 3.95 в ЭАЧ оксида марганца (IV, III) имеет следующий вид

$$C_{Mn} = \frac{\Gamma_{Na4} \cdot B4H}{2 \cdot (I-B)} + \Gamma_{Na3} \cdot HC \quad (3.114)$$

Переменные

$$HC = 1 + KN3 \cdot \frac{[H^+]}{[Na^+]} \cdot \left( 1 + \frac{KM}{\sqrt{KC^I}} \cdot \frac{CI}{SO4} \right) \quad (3.115)$$

и  $B4H$  зависят от  $pH$ ,  $C_{SO4}$  и  $C_{Na}$ , по которым вычисляются переменные  $[H^+]$ ,  $[Na^+]$ ,  $CI$ ,  $C_{SO4}$ ,  $SO4I$ ,  $SO42$ , используя законы сохранения массы по  $C_{SO4}$ ,  $C_{Na}$  и константы: диссоциации анионов серной кислоты  $K1$ ,  $K2$ ; комплексообразования  $K$  для определения  $[NaSO_4^-]$  (см. разд. 3.4.2, стр. 76-79).

Из выражения  $C_{Mn}$  следует, что оно является суммой концентрации структурных единиц марганца (IV)

$$C_{Mn(IV)} = \Gamma_{Na4} \cdot B4H / 2 \quad (I-B) \quad (3.116)$$

и марганца (III)

$$C_{Mn(III)} = \Gamma_{Na3} \cdot HC \quad (3.117)$$

В опытах по адсорбции катионов натрия на диоксиде марганца измеряется суммарная поверхностная концентрация адсорбированного  $Na^+$

$$\Gamma_{Na} = \Gamma_{Na4} + \Gamma_{Na3} \quad (3.118)$$

По равенствам 3.118 и 3.114 можно выразить концентрацию адсорбированного натрия на структурных единицах марганца (IV)

$$\Gamma_{Na4} = \frac{C_{Mn} - \Gamma_{Na} \cdot HC}{\frac{B4H}{2(1-B)} - HC} \quad (3.119)$$

Используя выше сделанные преобразования по равенствам 3.111-3.114, уравнение Нернста 3.99 приводится к виду

$$E = E_0 + P \cdot \lg \left( \frac{\Gamma_{Na4}}{2(1-B) \cdot \Gamma_{Na3}} \right) + \frac{P}{4} \cdot \lg \left( \frac{KH_4^2 \cdot KC}{KH_3^3} \right) + \frac{P}{2} \cdot \lg \left( \frac{[OH^-]}{[Na^+]^2 \cdot [H_2O]^3} \right) - P \cdot B \cdot \lg \left( \frac{[H^+]}{[Na^+]^2 \cdot [H_2O]} \right) - \frac{P \cdot 5(-2B)}{3} \cdot pH \quad (3.120)$$

Учитывая по 3.118, что

$$\Gamma_{Na3} = \Gamma_{Na} - \Gamma_{Na4} \quad (3.121)$$

и значение  $\Gamma_{Na4}$  по 3.119, получаем конечное уравнение Нернста

$$E = E_0 - p \cdot \lg \left( \frac{2 \cdot (1-B) \cdot \left( \Gamma_{Na} \cdot \frac{B4H}{2 \cdot (1-B)} - C_{Mn} \right)}{C_{Mn} - \Gamma_{Na} \cdot HC} \right) + \frac{P}{4} \cdot$$

$$\begin{aligned} & \cdot \lg \left( \frac{KН4^2 \cdot КС}{КНЗ^3} \right) + \frac{P}{2} \cdot \lg \left( \frac{[OH^-]}{[Na^+]^2 \cdot [H_2O]^3} \right) - \\ & - P \cdot B \cdot \lg \left( \frac{[H^+]}{[Na^+]^2 \cdot [H_2O]} \right) - \frac{P \cdot (5 - 2 \cdot B)}{2} \cdot pH, \quad (3.122) \end{aligned}$$

где потенциал  $E$  зависит от переменных  $\Gamma_{Na}$ ,  $pH$ ,  $c_{SO4}$  и  $c_{Na}$ , как и требовалось получить по схеме на рисунке 3.11. Измерить переменную  $c_{Mn}$  невозможно, по этой причине для оценки констант эта величина приравнивается к постоянной и оценивается как средняя величина. Оцениваются постоянные:  $E_0$  - стандартный потенциал уравнения Нернста, константы ионного равновесия  $КС$ ,  $КМС$ ,  $КН4$ ,  $B$  и  $КНЗ$ .

В эмпирической части (см. разделы 3.4.1, 3.5.1, 3.5.2) анализа зависимостей адсорбции ионов от потенциала  $E$  на границе раздела оксида марганца (IV, III) с водным раствором  $NaOH + H_2SO_4$  установлены области  $pH$ , в которых наблюдается некоторая селективность структурных единиц марганца (IV) и марганца (III) к адсорбции анионов и катионов. Уточнение постоянных ионообменных равновесий  $КС$ ,  $КМС$ ,  $КН4$ ,  $B$ ,  $КНЗ$  ведется по установленным областям  $pH$ , в которых экспериментально ощутима адсорбция и ее зависимость от переменных  $E$ ,  $pH$ ,  $c_{SO4}$ ,  $c_{Na}$ .

Таким образом, можно начинать циклическое уточнение постоянных по трем взаимно независимым экспериментальным наборам результатов измерений по одной модели окислительно-восстановительного равновесия 3.88. Отсюда ожидается примерное равенство постоянных  $E_0$  и  $c_{Mn_{ср}}$ , которые не меняются и имеют общую физическую основу по равенствам 3.99 и 3.95 соответствен-

но. Путем циклической оптимизации получены и представлены в таблице 3.2 оценки констант окислительно-восстановительного и ионообменного равновесий по предложенной схеме на рисунке 3.II. Статистический метод численного оценивания постоянных

Таблица 3.2

Величины констант окислительно-восстановительного и ионообменных равновесий адсорбции ионов

Область pH	Величина констант ионообменных равно- весий		$E_0$ $\pm \Delta E_0$ , вольт	$CMn_{cp} \cdot 10^8$ $\pm \Delta CMn_{cp} \cdot 10^8$ моль/см <sup>2</sup>
	тип	величина		
1.5 ≤ pH ≤ 4.5		3.42E+18	1.294 ±0.020	19.2±0.05
	КС	+0.46E+18 -0.43E+18		
	КМС	1.0 +4.0 -0.5		
2 ≤ pH ≤ 5	КН4	12.4±0.8	1.297 ±0.018	6.87±1.5
	В	0.45±0.02		
5 < pH ≤ 10	КН3	6.7E+5 ±0.4E+5	1.60 ±0.10	7.8±0.5

позволяет получить для них интервал доверительности при степени доверительности  $P_{\alpha} = 0,95$ . Оценка интервалов доверительности констант получены по кси квадрат ( $\chi^2$ ) критерию от-

ношения дисперсий, который содержится в пакете программ REGEST, [79] использованием численного метода минимизации Деминга [80].

Стандартные потенциалы  $E_0$  равновесия 3.88, полученные в кислой среде при адсорбции анионов серной кислоты на структурных единицах марганца (III) и катионов натрия на структурных единицах марганца (IV), совпадают по величинам  $1.294 \pm 0.020$  В и  $1.297 \pm 0.018$  В соответственно, что и следовало ожидать. Значительно отличается от этих значений величина стандартного потенциала  $E_0 = 1.6 \pm 0.1$  вольт в области  $5 < \text{pH} \leq 10$  одновременной адсорбции катионов натрия на структурных единицах марганца (IV) и марганца (III). Заметно больше (на порядок) и интервал доверительности этой константы. Возможно, что в модели 3.88 окислительно-восстановительного равновесия существуют еще какие-то факторы, влияющие на процесс адсорбции в нейтральной и щелочной среде водного раствора. В области  $1.5 \leq \text{pH} \leq 5$  ионы натрия не адсорбируются на структурных единицах марганца (III). В кислой среде наблюдается согласие между двумя независимыми экспериментами по адсорбции  $\Gamma_{\text{SO}_4}$  и  $\Gamma_{\text{Na}}$ . На них не влияет третий эксперимент по адсорбции  $\Gamma_{\text{Na}}$  в щелочной и нейтральной среде. Воздействие неизвестного фактора ограничивается двумя положениями: это адсорбция катионов натрия на структурных единицах марганца (III) и pH водного раствора нейтральный или щелочной.

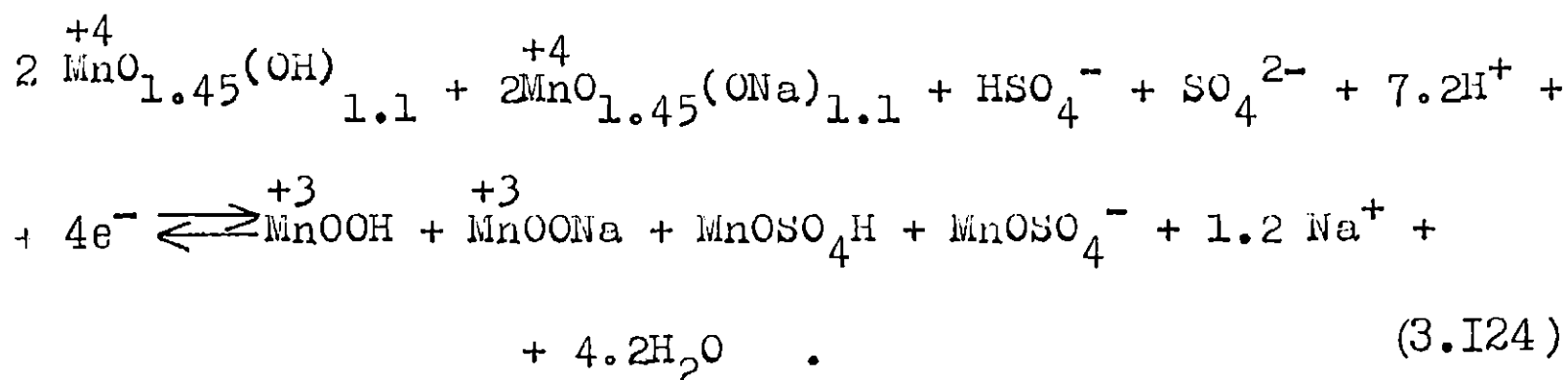
В численном эксперименте по адсорбции анионов серной кислоты средняя величина  $\text{CMn}_{\text{ср}}$  значительно отличается. Это объясняется удалением из набор экспериментальных данных, которые получены после АП на диоксидно марганцевом электроде. Как ус-

тановлено в разделе 3.4.3, в условиях АП диоксидно марганцевого электрода образуются включения сульфат ионов в электрохимически неактивную часть оксида марганца (IV, III). Невозможность экспериментально отделить это количество от адсорбированных анионов серной кислоты в ЭАЧ оксида вынуждает отказаться от использования данных, полученных в условиях АП границы раздела  $\gamma$ - $MnO_2$  электрод-раствор. Таким образом, основная часть экспериментальных результатов  $HSO_4$  в ЭАЧ оксида марганца (IV, III) попадает в область с низкой мольной долей марганца (IV)  $X_4$  относительно мольной доли марганца (III) (см. рис. 3.7 в разделе 3.4.3), где  $X_4 < 0.25$ . Как обнаружено при критическом анализе модели Козавы в разделе 3.2 и по результатам численного анализа в разделе 3.4.3, при  $X_4 < 0.25$  наблюдается резкое увеличение концентрации марганца  $C_{Mn}$  в ЭАЧ оксида марганца (IV, III). Становится очевидным, что среднее значение  $C_{Mn}$  будет иметь большее значение  $C_{Mn_{cp}} = 19.2E-8$  моль/ $cm^2$ , чем при использовании результатов во всей области  $1 > X_4 > 0$ . Примерное равенство этой величины имеет место в условиях адсорбции катионов натрия  $C_{Mn_{cp}} = 6.9E-8 \pm 1.5E-8$  моль/ $cm^2$  (в области  $2 \leq pH \leq 5$ ),  $C_{Mn_{cp}} = 7.8E-8 \pm 0.5E-8$  моль/ $cm^2$  (в области  $5 < pH \leq 10$ ).

Применив приближение о постоянстве величины  $C_{Mn}$ , впервые оценены константы гетерогенных адсорбционно-ионообменных равновесий  $K_C$ ,  $K_{MC}$ ,  $K_{H4}$ ,  $K_{H3}$  и установлена конкретная структурная единица марганца (IV) в твердой фазе с величиной  $B = 0.45 + 0.02$



способная вступать в ионный обмен с катионами в водном растворе. Следовательно, в ЭАЧ  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  электрода на один атом марганца (IV) приходится приблизительно одна ионообменно способная группа  $-\text{OH}$ . На основе формулы 3.123 можно утверждать, что окислительно-восстановительное равновесие в твердой фазе оксида марганца (IV,III) на границе раздела с водным раствором  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  можно описать уравнением равновесия



### 3.6.2. Концентрация марганца $\text{CMn}$ в ЭАЧ $-\text{MnO}_2$ электрода в условиях адсорбции анионов серной кислоты и катионов $\text{Na}^+$

В работе уже неоднократно показано, что концентрация марганца  $\text{CMn}$  в ЭАЧ диоксидно марганцевого электрода является зависимой переменной от мольной доли марганца (IV):

$$X_4 = \frac{\text{CMn(IV)}}{\text{CMn}} \quad (3.125)$$

или марганца (III)  $x_0 = 1 - X_4$ . Для вычисления мольной доли марганца (IV)  $X_4$ , необходимо определить концентрацию марганца (IV) в ЭАЧ оксида. Согласно выражению 3.105 для величины  $\text{CMn}$  в условиях измерения адсорбции анионов серной кислоты, концентрация марганца (IV) в ЭАЧ оксида марганца (IV,III)

$$\text{CMn(IV)} = \text{CMn} - \Gamma\text{SO}_4 \cdot \text{CH} \quad (3.126)$$

зависит от величины  $\Gamma\text{SO}_4$  и переменной  $\text{CH}$ , которая является

функцией от величин  $pH$ ,  $C_{SO4}$  и  $C_{Na}$  (см. 3.106 в разделе 3.6.1).

В свою очередь концентрация марганца (IV) в ЭАЧ оксида марганца (IV,III) в условиях измерения адсорбции катионов натрия согласно равенству 3.116 и 3.119

$$C_{Mn(IV)} = \frac{B_{4H} \cdot (C_{Mn} - \Gamma_{Na} \cdot HC)}{\left( \frac{B_{4H}}{2(1-B)} - HC \right) \cdot 2 \cdot (1-B)} \quad (3.127)$$

зависит от величин  $\Gamma_{Na}$ ,  $B_{4H}$  и  $HC$ , два последних из которых являются функцией от переменных  $pH$ ,  $C_{SO4}$  и  $C_{Na}$  (см. 3.115 в разделе 3.6.1).

Остается определить величину  $C_{Mn}$ , которая решает вопрос о вычислении мольной доли марганца (IV)  $X_4$ . Для этих целей используются уравнение Нернста по окислительно-восстановительному равновесию 3.88 в условиях измерения адсорбции анионов серной кислоты 3.109

$$C_{Mn} = \Gamma_{SO4} \cdot (10^{EC} \cdot B_{4H} + CH) \quad (3.128)$$

где

$$EC = \frac{E}{P} - \frac{E_0}{P} + \frac{1}{4} \cdot \lg \left( \frac{KC}{KH_4^2 \cdot KH_3} \right) - \lg(KM) -$$

$$- \lg \left( \frac{CI}{\sqrt{[OH^-]} \cdot [H_2O] - SO_4I + SO_42} \right) - (1-B) \cdot \lg \left( \frac{[H^+]}{[Na^+]^2 \cdot [H_2O]} \right) +$$

$$+ (2-B) \cdot pH \quad (3.129)$$

В условиях измерения адсорбции катионов натрия из 3.122 получается

$$C_{Mn} = \frac{\Gamma_{Na} \cdot (B_{4H} \cdot 10^{EH} + HC)}{(10^{EH} \cdot 2 \cdot (1-B) + 1)}, \quad (3.130)$$

где вспомогательные переменные ЕС и

$$\begin{aligned}
 EH = & \frac{E}{F} - \frac{E_0}{F} - \frac{1}{4} \cdot \lg \left( \frac{KN_4^2 \cdot KC}{KN_3^3} \right) - \frac{1}{2} \cdot \lg \left( \frac{[OH^-]}{[Na^+]^2 \cdot [H_2O]^3} \right) + \\
 & + B \cdot \lg \left( \frac{[H^+]}{[Na^+]^2 \cdot [H_2O]} \right) + \frac{(5-2 \cdot B)}{2} \cdot pH \quad (3.131)
 \end{aligned}$$

вводятся из уравнений Нернста 3.109 и 3.122 для более удобного представления  $CMn$  и  $X_4$ .

Величины  $CMn$  зависят от переменных  $E$ ,  $pH$ ,  $CSO_4$ ,  $CNa$  и величины адсорбции соответствующих ионов  $\Gamma SO_4$  для 3.128 и  $\Gamma Na$  для 3.130. Постоянные величины  $E_0$ ,  $KC$ ,  $KMC$ ,  $KN_4$ ,  $B$  и  $KN_3$  окислительно-восстановительного равновесия и ионообменных равновесий известны по результатам численного эксперимента в разделе 3.6.1 и представлены в таблице 3.2.

Заместив выражениями 3.128 и 3.131 величину  $CMn$  в уравнениях мольной доли марганца (IV) в ЭАЧ оксида марганца (IV, III), можно вычислить  $X_4$  в условиях измерения адсорбции анионов серной кислоты

$$X_4 = 1 - \frac{1}{\frac{10^{ES} \cdot B_4H}{CH} + 1} \quad (3.132)$$

и в условиях адсорбции катионов натрия

$$X_4 = \frac{\left( 1 - \frac{(10^{EH} \cdot 2 \cdot (1-B) + 1)}{\left( \frac{10^{EH} \cdot B_4H}{HC} + 1 \right)} \right)}{1 - \frac{HC \cdot 2 \cdot (1-B)}{B_4H}} \quad (3.133)$$

В отличие от концентрации марганца  $C_{Mn}$  в ЭАЧ оксида марганца (IV, III) мольная доля для марганца (IV)  $X_4$  в ЭАЧ оксида не зависит от адсорбции и ее определяет переменные  $E$ ,  $pH$ ,  $CSO_4$  и  $CNa$ .

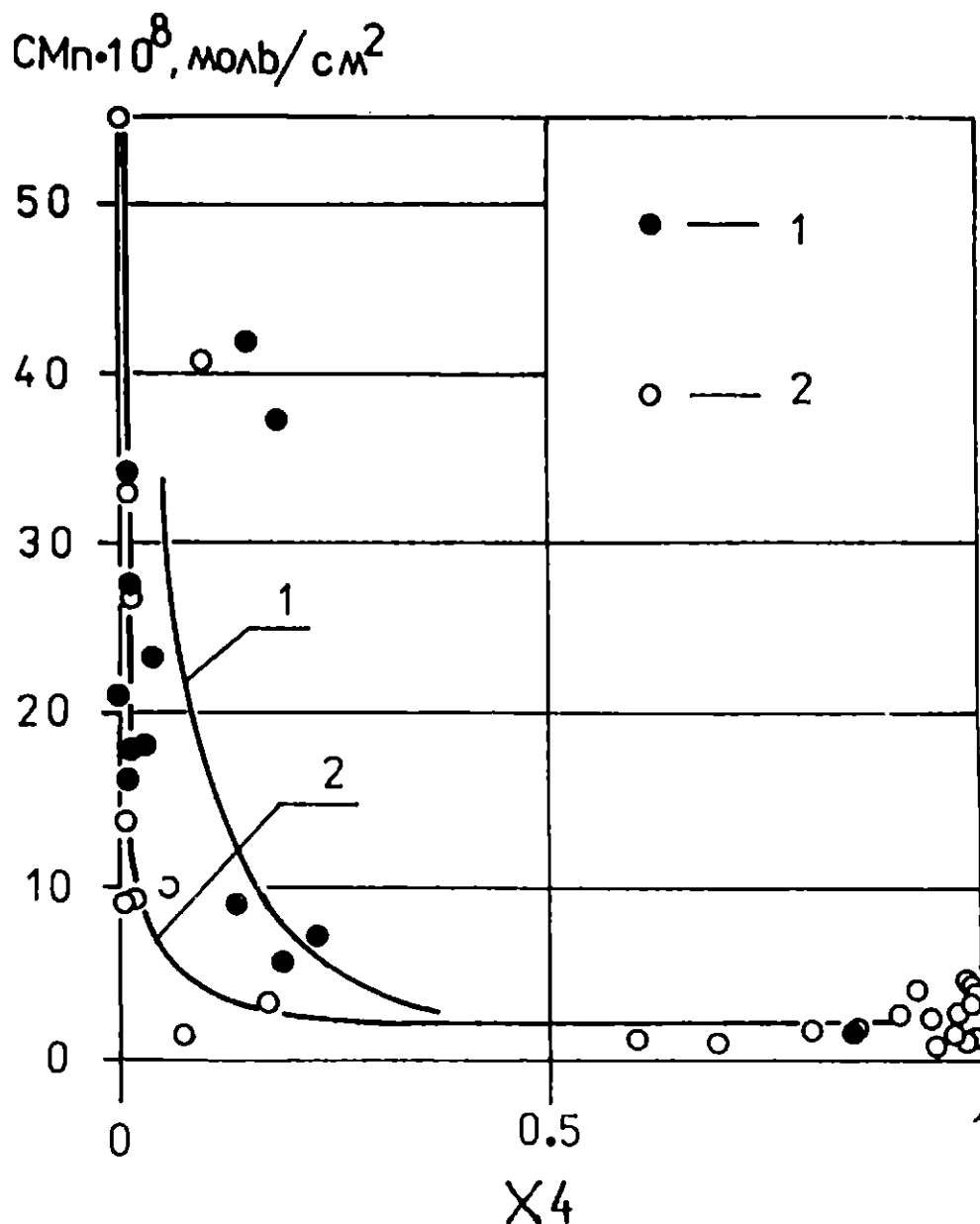
На рисунке 3.12 представлены результаты вычислений концентрации марганца  $C_{Mn}$  в ЭАЧ оксида марганца (IV, III) от мольной доли марганца (IV)  $X_4$  в ЭАЧ оксида. Точки под номером 1 соответствуют измерениям адсорбции анионов серной кислоты в области  $1.5 \leq pH \leq 4.5$ , а точки 2 измерениями адсорбции катионов натрия в области  $2 \leq pH \leq 5$ .

В зависимостях  $C_{Mn}$  от  $X_4$  наблюдается резкое увеличение концентрации марганца  $C_{Mn}$  в ЭАЧ оксида марганца (IV, III) при значениях  $X_4 < 0.25$ , что подтверждает результаты критического анализа модели Козавы по рисунку 3.3 в разделе 3.2. Наиболее приемлемым значением  $E_{HO} = E_0 - P \cdot pH$  по модели Козавы [59, 60], которая по зависимости  $C_{Mn} - X_4$  согласуется с результатами данной работы, оказывается величина  $E_{HO} = 0.26$  вольт относительно системы отсчета потенциала в работах [59, 60]. Этому значению на рисунке 3.3 в разделе 3.2 соответствует номер зависимости 3.

Концентрация марганца  $C_{Mn}$  в ЭАЧ оксида марганца (IV, III) увеличивается с уменьшением мольной доли марганца (IV) в ЭАЧ оксида, что является следствием КП на границе раздела диоксидно марганцевого электрода в водном растворе. Можно утверждать и обратное, что ЭАЧ оксида марганца (IV, III) уменьшается с увеличением мольной доли марганца (IV)  $X_4$  в ЭАЧ оксида, что является следствием АП диоксидно марганцевого электрода на границе раздела с водным раствором.

Среднюю величину  $C_{Mn} = 2.3E-8 \pm 2.E-8$  моль/ $cm^2$  в об-

Рис. 3.12. Зависимость концентрации марганца  $CMn$  в ЭАЧ оксида марганца (IV, III) от мольной доли марганца (IV)  $X_4$  в ЭАЧ оксида в условиях измерения адсорбции анионов серной кислоты (1) и адсорбции катионов натрия (2)



1 -  $1.5 \leq pH \leq 4.5$  ,      2 -  $2 \leq pH \leq 5.0$  .

ласти значений  $X_4 > 0.5$ , в которой наблюдается некоторая независимость  $CMn$  от  $X_4$ , можно использовать для оценки минимальной глубины электрохимически активного слоя в  $\gamma\text{-MnO}_2$  электроде. Максимальные значения  $CMn$  в ЭАЧ оксида марганца (IV, III) при  $X_4 \rightarrow 0$  в пределах от  $CMn = 55 \cdot 10^{-8}$  моль/см<sup>2</sup>

в условиях измерения адсорбции катионов натрия до  $C_{Mn_{max}} = 42 \cdot 10^{-8}$  моль/см<sup>2</sup> в условиях измерения адсорбции анионов серной кислоты дают возможность оценить глубину этого слоя в  $\gamma\text{-MnO}_2$  электроде в восстановленном состоянии.

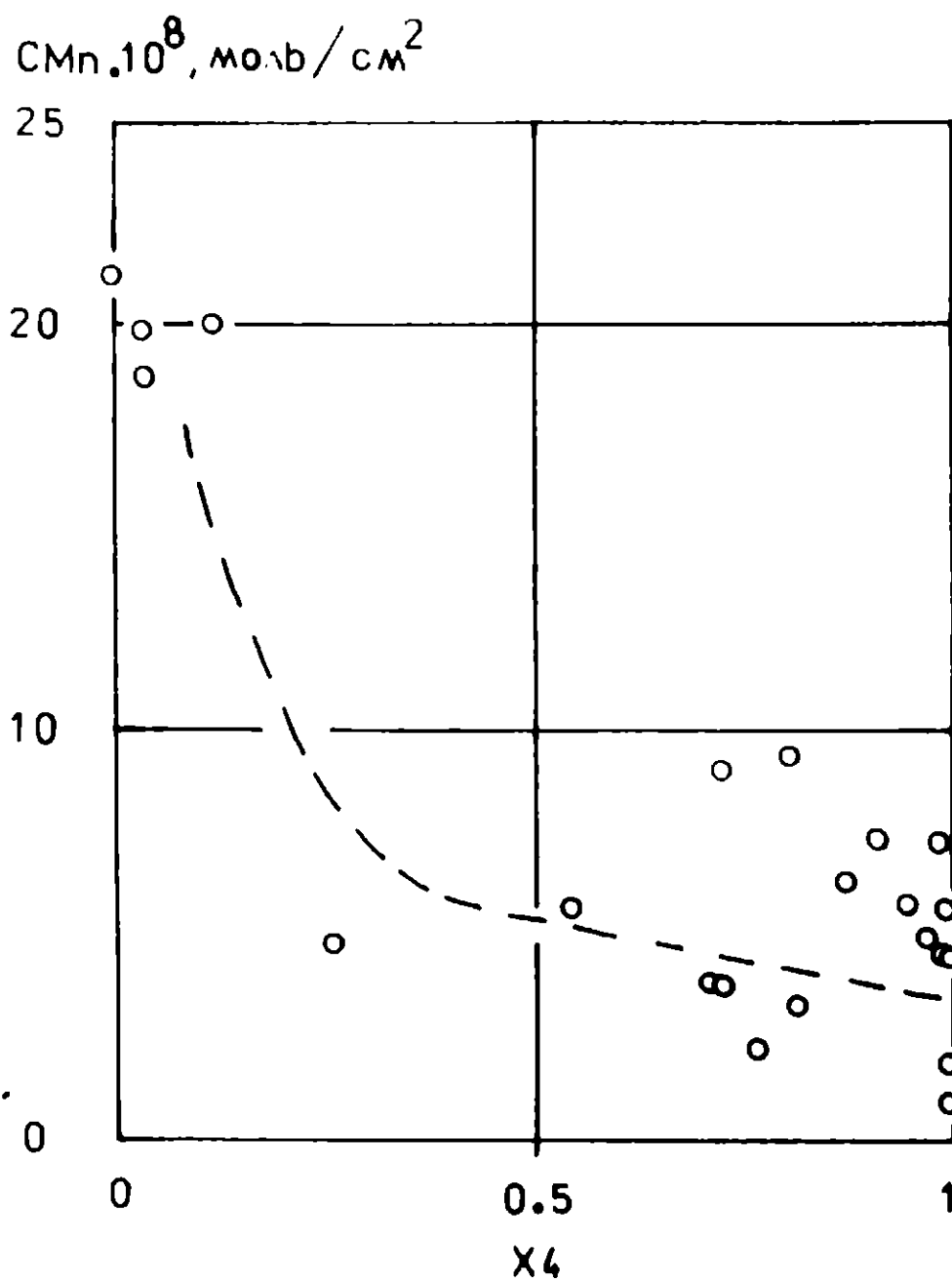
Как известно по методической части данной работы (см. разд. 2.1.3), количество электроосажденного  $\gamma\text{-MnO}_2$   $C_{Mn_{max}} = 1.56 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>2</sup> на платиновой поверхности соответствует толщине слоя  $D_{max} = 0.6$  мкм. Ведя расчеты пропорционально значениям  $C_{Mn}$  получаются оценки величины  $D = (0.6 / 1.56 \cdot 10^{-6}) \cdot C_{Mn}$ . В данной работе глубина активного слоя  $\gamma\text{-MnO}_2$  (ЭАЧ оксида) в окисленном состоянии  $X_4 \longrightarrow I$  составляет  $0.009 \pm 0.008$  мкм, а в восстановленном состоянии колеблется в пределах от 0.209 до 0.160 мкм.

Адсорбционный метод исследования  $MnO_2$  материалов может оказаться полезным для определения оптимальных размеров частиц, используемых в ХИТ. Процесс восстановления на примере этой работы на  $\gamma\text{-MnO}_2$  не проходит глубже слоя 0.2 мкм. Получаемая оценка максимальной глубины  $\gamma\text{-MnO}_2$ , имеющего электрохимическую активность, показывает достаточность выбора толщины исследуемой пленки 0.6 мкм, которая в три раза превосходит максимальную активную глубину слоя со стороны водного раствора  $\sim 0.2$  мкм.

Зависимость концентрации марганца  $C_{Mn}$  в ЭАЧ оксида марганца (IУ, III) от  $X_4$  на рисунке 3.13 в основном подтверждает сделанные выводы по поведению ЭАЧ оксида. Хотя по форме в зависимости  $C_{Mn}$  -  $X_4$  в области  $5 < pH \leq 10$  имеются отличия, изменение мольной доли марганца (IУ)  $X_4$  ведет к увеличению  $C_{Mn}$  при  $X_4 \longrightarrow 0$  или наоборот, к уменьшению  $C_{Mn}$  при  $X_4 \longrightarrow I$ .

Несовпадение константы стандартного потенциала  $E_0$  в урав-

Рис. 3.13. Зависимость концентрации марганца  $CMn$  в ЭАЧ оксида марганца (IV, III) от мольной доли марганца (IV)  $X_4$  в ЭАЧ оксида в условиях адсорбции катионов натрия в области  $5 < pH \leq 10$

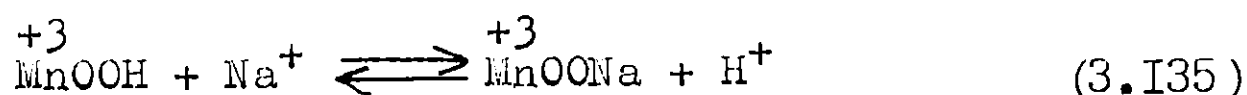
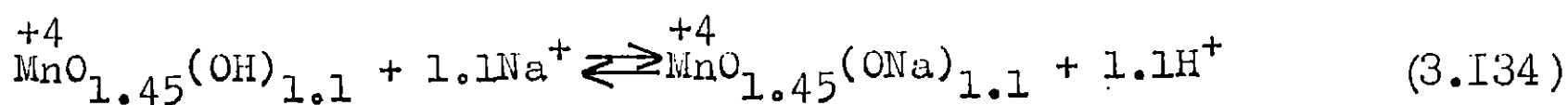


нению Нернста этого эксперимента с остальными взаимонезависимыми экспериментами указывает на влияние неизвестного фактора, который связан с адсорбцией катионов натрия на структурных единицах марганца (III) и его действие ограничено областью  $5 < pH \leq 10$  водного раствора.

### 3.7. Обобщенные результаты исследований по свойствам адсорбции ионов на оксиде марганца (IV, III)

I. Анионы адсорбируются исключительно на структурных единицах марганца (III). В диоксиде марганца существуют структурные единицы марганца (III) типа  $\text{Mn}^{+3}\text{OОН}$ , имеющие -ОН группу, способные вступать в ионный обмен с анионами из водного раствора. Структурные единицы марганца (III) в оксиде марганца (IV, III) имеют основные свойства и способны действовать подобно анионитам в твердых ионитах.

2. Оксид марганца (IV, III) содержит структурные единицы марганца (IV) типа  $\text{Mn}^{+4}_{1.45}(\text{ОН})_{1.1}$  и марганца (III) типа  $\text{Mn}^{+3}\text{OОН}$ , имеющие кислотные свойства, т.е. содержат -ОН группы, способные обменивать ион водорода  $\text{H}^+$  на катионы. Кислотные структурные единицы марганца (IV) выступают как более сильные кислоты по сравнению со структурными единицами марганца (III), что доказывается зависимостью адсорбции катионов натрия по равновесиям



С постепенным изменением pH раствора или концентрации ионов водорода в растворе (см. разд. 3.6.1 и 3.6.2) наблюдается рост величины адсорбции катионов натрия  $\Gamma_{\text{Na}}$  при увеличении pH, что и следует ожидать по свойствам ионообменных равновесий 3.134, 3.135. Однако адсорбция катионов натрия на структурные единицы марганца (III) по 3.135 наблюдается только при

$\text{pH} > 5$  или  $[\text{H}^+] < 10^{-5}$  моль/литр. В то же время адсорбция на структурных единицах марганца (IV) по 3.134 наблюдается еще при значении  $\text{pH} \geq 2$  или  $[\text{H}^+] \leq 10^{-2}$  моль/литр.

Поведение структурных единиц марганца (IV) относительно структурных единиц марганца (III) можно квалифицировать как взаимодействие катионов натрия с кислотой, способной отдавать протон  $\text{H}^+$  при ионном обмене на один и тот же катион  $\text{Na}^+$ . Вытеснение натрия ионами водорода из структурных единиц марганца (III) достигается при значительно меньшей концентрации ионов водорода в водном растворе  $[\text{H}^+] = 10^{-5}$  моль/литр, чем со структурных единиц марганца (IV)  $[\text{H}^+] = 10^{-2}$  моль/литр. Следовательно, структурные единицы марганца (IV) ведут себя как более сильная кислота относительно структурных единиц марганца (III).

3. Свойства одного и того же вещества – структурной единицы марганца (III) – одновременно взаимодействовать с ионами как кислота и как щелочь в химии квалифицируется как амфотерное свойство вещества.

Эти результаты данной работы подтверждают выводы авторов в работах [29,30] о различной кислотности связей O-H, расположенных в диоксиде марганца. Потенциометрическим титрованием [29] установлено существование по крайней мере трех различных функциональных групп -OH в оксиде марганца (IV, III). Результаты представленной работы описываются именно тремя видами адсорбционных ионообменных равновесий. В отличие от литературных ссылок [29,30] эти ионообменные равновесия описаны и представлены в контексте с окислительно-восстановительным равновесием 3.88 в разделе 3.6.1, что позволяет проследить

взаимосвязь адсорбции ионов с твердофазной окислительно-восстановительной системы оксида марганца (IV, III).

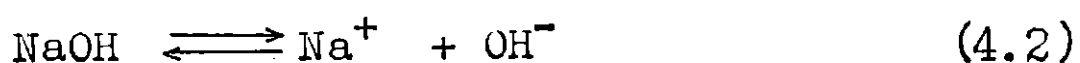
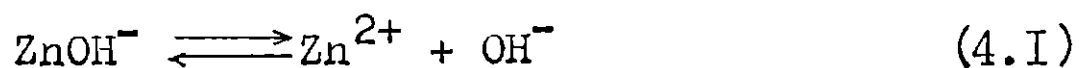
Найденное свойство оксида марганца (IV, III) увеличивать свою адсорбционную емкость при КИ на границе раздела электрода с водным раствором ионов можно использовать в целях увеличения адсорбционной емкости материалов из диоксидов марганца. Увеличение ЭАЧ оксида марганца (IV, III) в условиях электрохимической КИ на границе раздела оксида с водным раствором установлено впервые и позволяет решать вопросы как теоретические, так и практические при исследовании и использовании диоксидов марганца.

#### 4 СРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ Na (I), ЦИНКА(II), ЖЕЛЕЗА(III), АНИОНОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ФОСФАТ-ИОНОВ

##### 4.1. Адсорбция ионов цинка(II) на $\mu$ -MnO<sub>2</sub> электроде

Адсорбция ионов цинка(II) на  $\mu$ -MnO<sub>2</sub> представлена на рисунке 4.1. В зависимостях адсорбции ионов цинка(II) от pH водного раствора ZnSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и потенциала E на границе раздела раствора с твердой фазой оксида марганца(IV,III) до некоторой степени наблюдается повторение закономерностей адсорбции катионов Na<sup>+</sup>.

Из литературы следует, что ионные соединения катионов цинка(II) с кислородсодержащими анионами менее диссоциативны чем с катионами натрия. Например, по данным комплексообразования [78] с гидроксидионами OH<sup>-</sup> по равновесиям



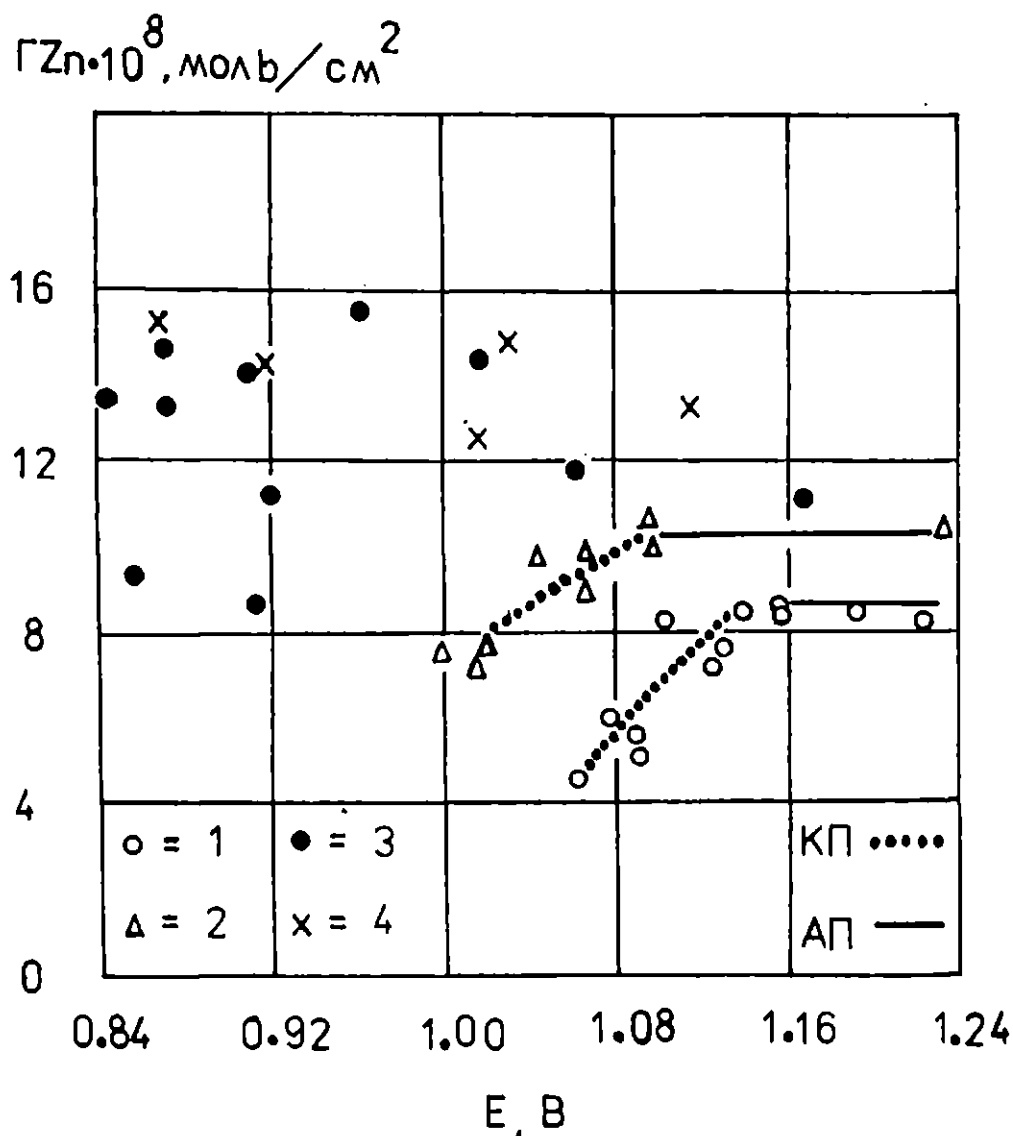
константа комплексообразования в воде для ионов цинка(II)

$$K_{\text{Zn}} = \frac{[\text{ZnOH}^+]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]} = 1.0 \times 10^5, \text{ литр/моль} \quad (4.3)$$

$$K_{\text{Na}} = \frac{[\text{NaOH}]}{[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = 1.0 \times 10^{-0.2}, \text{ литр/моль} \quad (4.4)$$

на пять порядков больше чем для катионов натрия, следовательно, ионные соединения цинка(II) с кислородсодержащими анионами в водной среде диссоциируют заметно слабее по сравнению с ионами натрия.

Рис. 4.1. Экспериментальные результаты измерения адсорбции катионов цинка (II) на  $\gamma$ - $MnO_2$  электроде в зависимости от потенциала  $E$  на границе раздела  $MnO_2$  - водный раствор  $ZnSO_4 + H_2SO_4$



КП - в условиях катодной поляризации, АП - в условиях анодной поляризации. Кислотность водных растворов  $ZnSO_4 + H_2SO_4$

1 -  $pH = 0.63 \div 0.78$ ;

2 -  $pH = 1.17 \div 1.56$ ;

3 -  $pH = 2.10 \div 3.00$ ;

4 -  $pH = 3.35 \div 3.80$ .

Естественно, что ожидаемый и реальный интервалы  $pH$  водного раствора существования адсорбированных соединений ионов цинка (II) на структурных единицах марганца (IV)  $pH \geq 0.5$  и марганца (III)  $pH > 2$  находится в более кислых средах. Вытеснять ионами водорода  $H^+$  катионы цинка (II) на кислород-содержащих

анионах – структурных единицах марганца – заметно труднее, чем катионов  $\text{Na}^+$ . Это объясняется более прочной химической связью цинка (II) с кислородом в соединении, чем катионов натрия.

Адсорбция катионов цинка (II) в области  $2 > \text{pH} \geq 0.5$  в основном на структурных единицах марганца (IV) (рис. 4.1) наблюдается в более кислых средах. Катионы натрия селективно адсорбируются на структурных единицах марганца (IV) в области  $5 \geq \text{pH} \geq 2$  (см. рис. 3.7). В этих областях pH уменьшение потенциала E путем КП на границе раздела оксида марганца (IV, III) с водным раствором приводит к десорбции катионов.

Обнаруживаются и существенные отличия в адсорбции катионов цинка (II). Во-первых, не достигается полная десорбция цинка (II) при КП диоксидно марганцевого электрода. Вероятно, это связано с некоторой частичной адсорбцией катионов цинка (II) на структурные единицы марганца (III). Очевидно, свойства

соединений цинка (II) со структурными единицами марганца не позволяет выделить в чистом виде область pH, где адсорбция наблюдается исключительно на структурные единицы марганца (IV).

Во-вторых, при увеличении потенциала E после AP границе раздела оксида марганца (IV, III)–водный раствор на рисунке 4.1 в области  $2 > \text{pH} \geq 0.5$  после некоторого роста адсорбции цинка (II) на оксиде наблюдается постоянный независимый от E участок величины  $\Gamma_{\text{Zn}}$ . Подобное свойство адсорбции цинка (II) можно объяснить, основываясь на свойствах ЭАЧ диоксида марганца, в которой путем электрохимической поляризации меняется соотношение концентрации структурных единиц марганца (IV) и марганца (III).

Очевидно, здесь имеем дело с так называемым свойством внедрения ионов в диоксид марганца со стороны водного раствора. Постоянство величины  $\Gamma_{Zn}$  при продолжающемся увеличении  $E$  показывает ограничение внедрения для ионов цинка (II) по сравнению с другими ионами, которые присутствуют в водном растворе  $ZnSO_4 + H_2SO_4$ , например,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HSO_4^-$  и  $SO_4^{2-}$ . Следовательно, процесс образования структурных единиц марганца (IV) вследствие окисления структурных единиц марганца (III) продолжается без дополнительного внедрения в ЭАЧ оксида катионов цинка (II). Очевидно, что протоны имеют более высокую способность внедряться в оксид марганца (IV, III) по сравнению не только с катионами цинка (II), но и с другими катионами. По этой причине потенциал  $E$  в окислительно-восстановительного равновесия в твердой фазе оксида в протонированных растворителях (в том числе и в воде) сильно зависит от pH раствора. Сильная зависимость химических свойств диоксида марганца от pH раствора без исключений отмечена у всех исследователей данного объекта (см. литературный обзор в разделе I).

В зависимостях адсорбции натрия  $\Gamma_{Na}$  на структурные единицы марганца (IV) (см. разд. 3.5.I рис. 3.7) от потенциала  $E$  не наблюдается постоянный независимый от  $E$  участок величины  $\Gamma_{Na}$ . Следовательно, проникновение в слой оксида марганца (IV, III) со стороны водного раствора у катионов натрия проходит легче, чем у катионов цинка (II).

Одновременная адсорбция катионов цинка (II) по рисунку 4.I на структурных единицах марганца (IV) и марганца (III) начинается в более кислых средах при  $pH > 2$ , чем у катионов натрия ( $pH > 5$ ). Не исключено, что катионы цинка (II) адсорбируются на структурные единицы марганца (III) и в еще более кислых сре-

дах, поскольку катодной поляризацией не удается полностью десорбировать эти ионы с поверхности диоксидномарганцевого электрода. Десорбция катионов натрия в этих условиях достигается полностью.

Несмотря на установленную более ограниченную способность катионов цинка (II) чем катионов натрия проникать в слой оксида марганца (IV, III), по рисунку 4.1 в области  $3.8 \geq \text{pH} > 2$  (зависимость 3 и 4) наблюдается некоторый рост величины  $\Gamma_{\text{Zn}}$  от уменьшения  $E$ , что подтверждает факт увеличения ЭАЧ оксида марганца (IV, III) в условиях КП. Максимальное значение адсорбции ионов цинка (II) на  $\gamma\text{-MnO}_2$  определено как  $\Gamma_{\text{Zn max}} = 14.5\text{E-}8 \pm 2.0\text{E-}8$  моль/см<sup>2</sup>.

#### 4.2. Предельная адсорбция на $\gamma\text{-MnO}_2$

Определена максимальная адсорбция трехвалентных ионов железа (III) и ионов фосфата  $\text{PO}_4$  (III) на  $\gamma\text{-MnO}_2$  из водных растворов (таблица 4.1). Абсолютные значения адсорбции для ионов железа (III) и фосфата  $\text{PO}_4$  (III) примерно одинаковы.

Существенным отличием адсорбции  $\Gamma_{\text{Fe}}$  и  $\Gamma_{\text{PO}_4}$  от адсорбции двухвалентных ионов цинка (II),  $\Gamma_{\text{SO}_4}$  и одновалентных катионов натрия  $\text{Na}^+$  является независимость равновесных величин  $\Gamma_{\text{Fe}}$  и  $\Gamma_{\text{PO}_4}$  от  $E$  на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$  -раствор и от pH раствора. Однако десорбция ионов железа (III) наблюдается лишь в очень кислых растворах ( $\text{pH} < 2$ ). Независимость  $\Gamma_{\text{Fe}}$  и  $\Gamma_{\text{PO}_4}$  от  $E$  указывает на образование малодиссоциативных соединений ионов железа (III), ионов фосфата со структурными единицами марганца (IV) и марганца (III).

Предельная величина  $\Gamma_{\text{Fe}}$  и  $\Gamma_{\text{PO}_4}$  значительно меньше величи-

Таблица 4.1

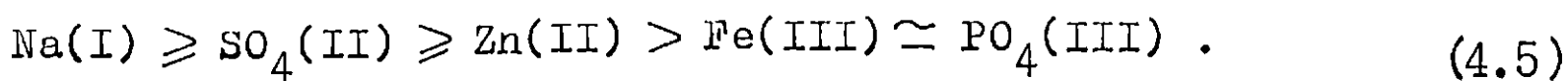
Пределные значения адсорбции ионов натрия (I), цинка (II), железа (III), анионов серной кислоты  $SO_4$  (II) и ионов фосфата  $PO_4$  (III) на  $\gamma$ - $MnO_2$  из водных растворов

Тип иона	C моль/литр	$\Gamma_{\max} \times 10^8$ моль/см <sup>2</sup>	pH
$PO_4$ (III)	$1.5E-4$	$3.30 \pm 0.15$	$1.5 \div 10.0$
	$1.5E-3$	$3.45 \pm 0.15$	
	$1.5E-2$	$4.0 \pm 0.5$	
Fe (III)	$1.15E-2$	$3.8 \pm 0.5$	$2.0 \div 5.0$
Zn (II)	$4.6E-4$	$14.5 \pm 2.0$	$2.0 \div 4.0$
$SO_4$ (II)	$8.E-3$	$42.0 \pm 5.0$	$1.5 \div 4.5$
Na (I)	$8.E-4$	$55.0 \pm 5.0$	$2.0 \div 5.0$

C - концентрация иона в водном растворе,  $\Gamma_{\max}$  - предельная поверхностная концентрация адсорбированного иона, pH - кислотность водных растворов.

ны адсорбции ионов цинка (II),  $\Gamma_{Na \max} = \Gamma_{SO_4 \max}$  (таблица 4.1). Отсюда можно сделать вывод, что способность к проникновению в твердую фазу  $\gamma$ - $MnO_2$  у частиц ионов железа (III) и фосфата  $PO_4$  (III) значительно ограничена и меньше, чем у ионов цинка (II), натрия  $Na^+$  и сульфат-ионов  $SO_4$  (II). Равенство  $\Gamma_{Fe \max} = \Gamma_{PO_4 \max}$  показывает, что для частиц трехвалентных ионов физически доступна примерно одинаковая область твердой фазы  $\gamma$ - $MnO_2$ .

На основе данных таблицы 4.1, а также учитывая способность иона задерживаться твердой фазой  $MnO_2$  в виде включений, что свидетельствует об ограниченной подвижности иона в твердой фазе  $MnO_2$ , построен ряд по проникающей способности частиц ионов в глубь твердой фазы  $\gamma$ - $MnO_2$



Одновременная адсорбция анионов серной кислоты с ионами железа (III) указывает на то, что ионы железа (III) существенно не блокируют проникновение ионов  $\text{SO}_4\text{(II)}$  к структурным единицам ЭАЧ  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Это объясняет факт изменения потенциала  $E$  на границе раздела оксида марганца (IV, III) несмотря на постоянство адсорбции некоторых ионов ( $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{PO}_4\text{(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ). Ведь любое термодинамическое уравнение окислительно-восстановительного равновесия на границе раздела оксида марганца (IV, III) с раствором содержит два неразрывных положения. Это электрохимическая активность и адсорбционная активность твердой фазы оксида марганца (IV, III). Часть оксида марганца (IV, III) поддерживает окислительно-восстановительный потенциал  $E$ . Величину потенциала  $E$  определяет соотношение количества структурных единиц марганца (IV) к марганцу (III) в ЭАЧ твердой фазы оксида. Изменение этого соотношения достигается электрохимической поляризацией на границе раздела оксида марганца (IV, III) с водным раствором ионов. Адсорбция ионов на твердой фазе оксида марганца (IV, III) составная часть окислительно-восстановительного процесса. Следовательно, изменение потенциала  $E$  электрохимической поляризацией даже при постоянстве адсорбции какого-то отдельного иона ( $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{PO}_4\text{(III)}$ ) указывает на адсорбцию других не контролируемых ионов, например, протона  $\text{H}^+$ , иначе как объяснить общепризнанное влияние pH раствора на потенциал  $E$ .

## 5 НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ АДсорбЦИИ ИОНОВ НА $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ЭЛЕКТРОДЕ

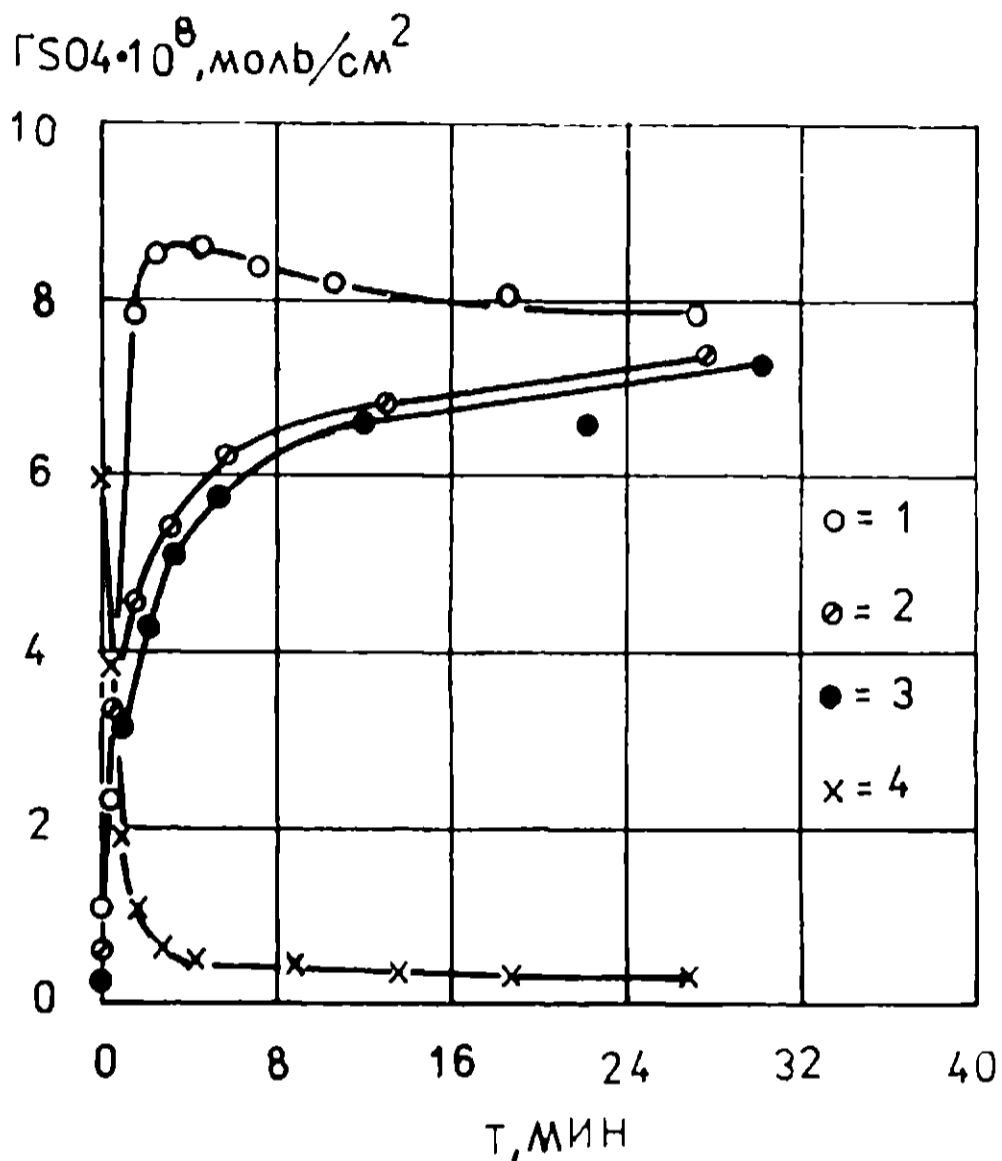
### 5.1. Кинетика адсорбции анионов серной кислоты

Для исследования возможности достижения равновесного состояния адсорбции на границе раздела  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>-водный раствор анализировались зависимости сорбции ионов от времени.

Начальные кинетические зависимости адсорбции снимались при погружении в исследуемый раствор свежесформированного  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> электрода, промытого очищенной водой. Второй вид кинетических кривых представлен в виде зависимости величины адсорбции от времени  $t$  после отключения поляризации на границе раздела  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>-водный раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaOH + HClO<sub>4</sub>.

На рисунке 5.1 изображена зависимость адсорбции и десорбции анионов серной кислоты от времени на  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> электроде. Динамика адсорбции для свежесажженного  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> материала (зависимость 1, рис. 5.1) имеет максимум величины  $\Gamma_{SO_4}$  от времени  $t$ . В то же время потенциал  $E$  на границе раздела оксид марганца (IV, III)-раствор со временем увеличивался, что связано в основном с изменением pH в пограничном слое  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>-вода-раствор. Повторное измерение зависимости  $\Gamma_{SO_4}$  от  $t$  на том же электроде MnO<sub>2</sub> не обнаруживало максимума (зависимость 2 и 3, рис. 5.1). Появление максимума можно объяснить тем, что после электроосаждения  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> в твердой фазе оставалось некоторое количество вещества MnSO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> из раствора электроосаждения, которое не отмывалось в дистиллированной воде (см. гл. 3.4.3). Образование включений в  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> электрод анионов серной кислоты показано в главе 3.4.3. После III на

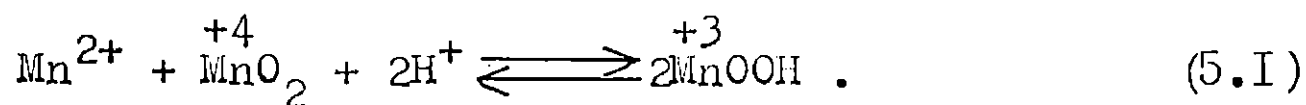
Рис. 5.1. Зависимость адсорбции (1, 2, 3) и десорбции (4) анионов серной кислоты от времени  $t$  на  $\mu\text{-MnO}_2$  электроде из водного раствора серной кислоты  $\text{CSO}_4 \approx 3.75 \cdot 10^{-3}$  моль/литр



Исследование кинетики: 1 – адсорбция на свежесформированном  $\mu\text{-MnO}_2$  электроде, 2 – адсорбция на  $\mu\text{-MnO}_2$  электроде после ионообменной десорбции в водном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , не содержащем меченых изотопом  $^{35}\text{S}$  сульфат-ионов, 3 – последовательные измерения кинетики адсорбции анионов серной кислоты после ионообменной десорбции в нерадиоактивном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4 – ионообменная десорбция анионов серной кислоты, меченых изотопом  $^{35}\text{S}$ , в нерадиоактивном водном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

границе раздела оксид марганца (IV, III)-водный раствор анионов часть ионов не имела доступа к раствору

Следовательно, эти частицы не отмывались в воде и в водных растворах, однако присутствие  $Mn^{2+}$  в диоксиде марганца влечет за собой увеличение содержания структурных единиц марганца (III) типа  $\overset{+3}{=Mn-OH}$  в слое оксида по описанному в литературе [57] уравнению диспропорционирования:



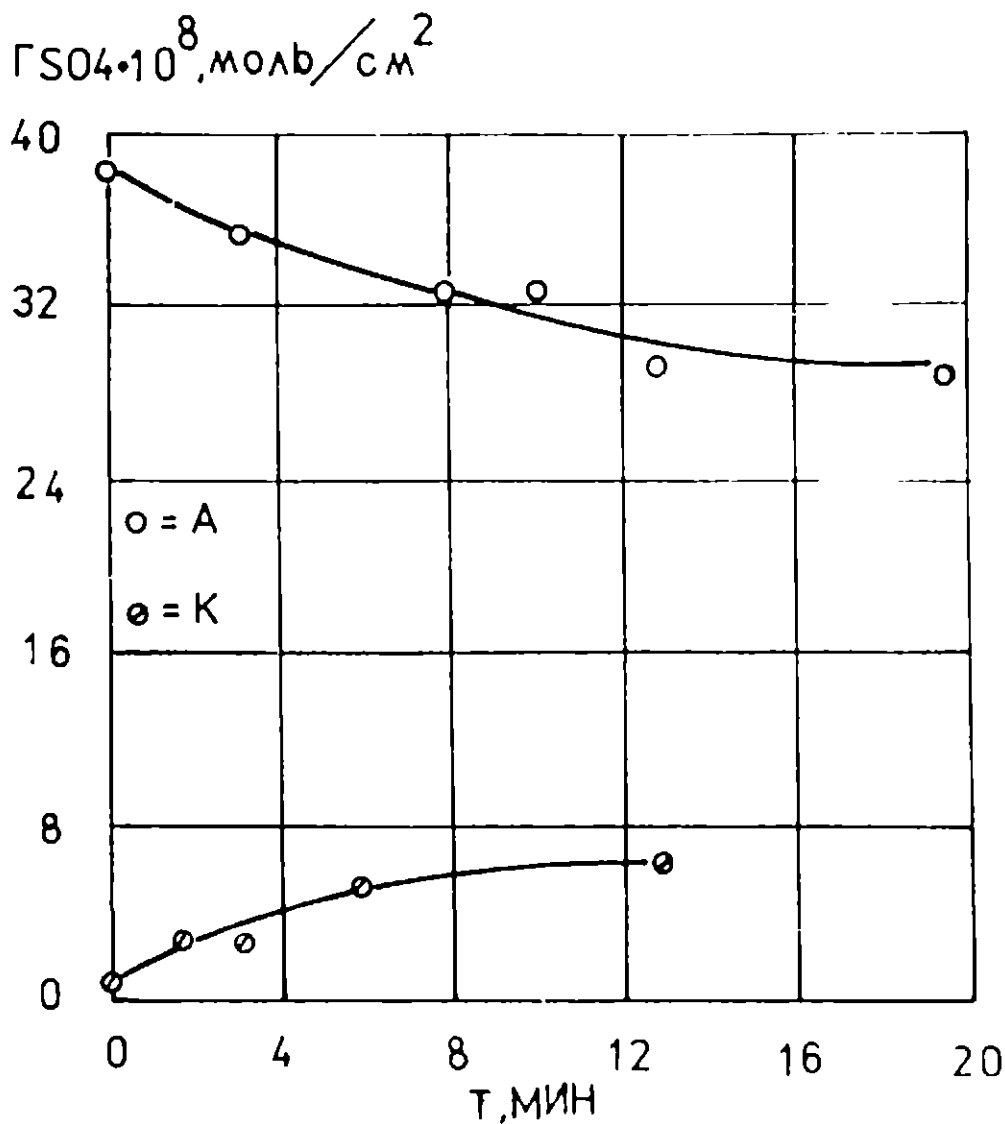
Адсорбция анионов серной кислоты исключительно на структурных единицах марганца (III) в  $MnO_2$  установлена в главе 3.4.1. Этим объясняется двукратное увеличение  $\Gamma SO_4$  при образовании ионообменноспособных структурных единиц  $\overset{+3}{MnOOH}$  по уравнению 5.1 в свежесформированном  $\gamma-MnO_2$  электроде. Из литературы [27] известно, что в кислой среде ( $pH < 2$ ) происходит десорбция ионов  $Mn^{2+}$ , и равновесие 5.1 сдвигается в сторону образования структурных единиц марганца (IV) типа  $\overset{+4}{=Mn-OH}$ . Смена водных растворов  $H_2SO_4$  и дистиллированной воды позволяет удалить частицы  $Mn^{2+}$ , при этом максимум на зависимостях  $\Gamma SO_4$  от  $t$  исчезает (зависимости 2 и 3, рис. 5.1).

Время достижения равновесия по ионообменной адсорбции (рис. 5.1, 3) и десорбции (рис. 5.1, 4) анионов серной кислоты совпадает и составляет 5 - 15 минут.

На рисунке 5.2 представлены кинетические зависимости  $\Gamma SO_4$  от  $t$  после отключения поляризации на границе раздела  $\gamma-MnO_2$  - водный раствор  $H_2SO_4 + NaOH + HClO_4$  до достижения равновесия, т.е. до достижения значения  $\Gamma SO_4$ , независимого от времени  $t$ .

После отключения КП наблюдается увеличение величины  $\Gamma_{SO_4}$  со временем (зависимость К, рис. 5.2) и наоборот - в течение некоторого времени после отключения АП величина  $\Gamma_{SO_4}$  уменьшается. Такой эффект напоминает электростатическое взаимодействие ионов раствора с заряженным металлическим электро-

Рис. 5.2. Зависимость адсорбции анионов серной кислоты после отключения АП (А) и после отключения КП (К) на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$  - водный раствор  $H_2SO_4 + NaOH + HClO_4$



Суммарная концентрация сульфат-ионов в растворе  $\Sigma SO_4 \approx 9 \cdot 10^{-3}$  моль/литр.

А - pH = 1.88;                      К - pH = 1.84 .

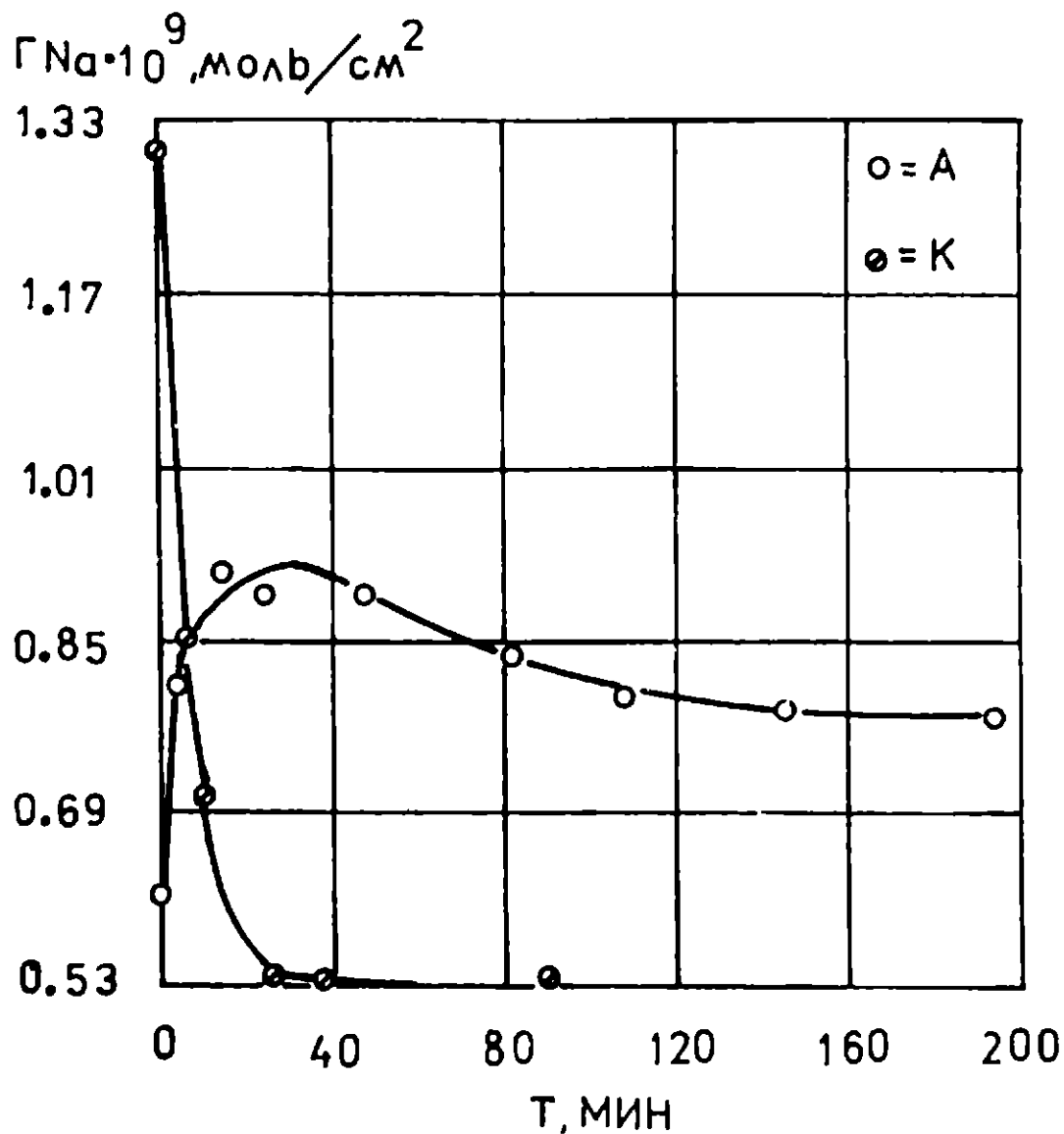
дом, но в данном случае имеем дело с полупроводником  $\gamma\text{-MnO}_2$ , имеющим строение ионного кристалла. Для выяснения механизма адсорбции в неравновесных условиях информация на данном этапе исследований недостаточна, хотя сами результаты вносят новизну в исследования адсорбции на  $\gamma\text{-MnO}_2$ , поскольку в литературе подобные данные не встречаются.

## 5.2. Неравновесная адсорбция катионов $\text{Na}^+$ на $\gamma\text{-MnO}_2$ электроде

Время достижения равновесия адсорбции катионов  $\text{Na}^+$  значительно больше и находится в пределах от 80 до 120 минут (рис. 5.3 и рис. 5.4), что, вероятно, связано с переносом ионов в твердой фазе ЭАЧ  $\gamma\text{-MnO}_2$ . В главе 4.2 показано, что катионы  $\text{Na}^+$  имеют повышенную способность внедряться в твердую фазу  $\gamma\text{-MnO}_2$  по сравнению с анионами серной кислоты, хотя механизм внедрения неизвестен. Относительная длительность достижения равновесия адсорбции катионов  $\text{Na}^+$  по сравнению с анионами серной кислоты в какой-то мере подтверждает эти выводы.

Неравновесная адсорбция катионов  $\text{Na}^+$  при АП ( $\text{pH} \approx 4$ ) значительно ниже равновесной адсорбции, а при КП значительно выше равновесной величины адсорбции  $\Gamma_{\text{Na}}$  (рис. 5.3, А и К). Возможных причин таких отклонений от равновесного состояния на границе раздела водный раствор  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  - электрод  $\gamma\text{-MnO}_2$  может быть несколько. Однако наиболее вероятно, что такое поведение системы вызвано протеканием электрохимических реакции на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$  - водный раствор, где восстановленная форма частиц (в частности  $\text{=Mn}^{+3}$ ) и окис-

Рис. 5.3. Зависимость адсорбции катионов  $\text{Na}^+$  после отключения АП (А) и после отключения КП (К) на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$ -водный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{NaOH}$

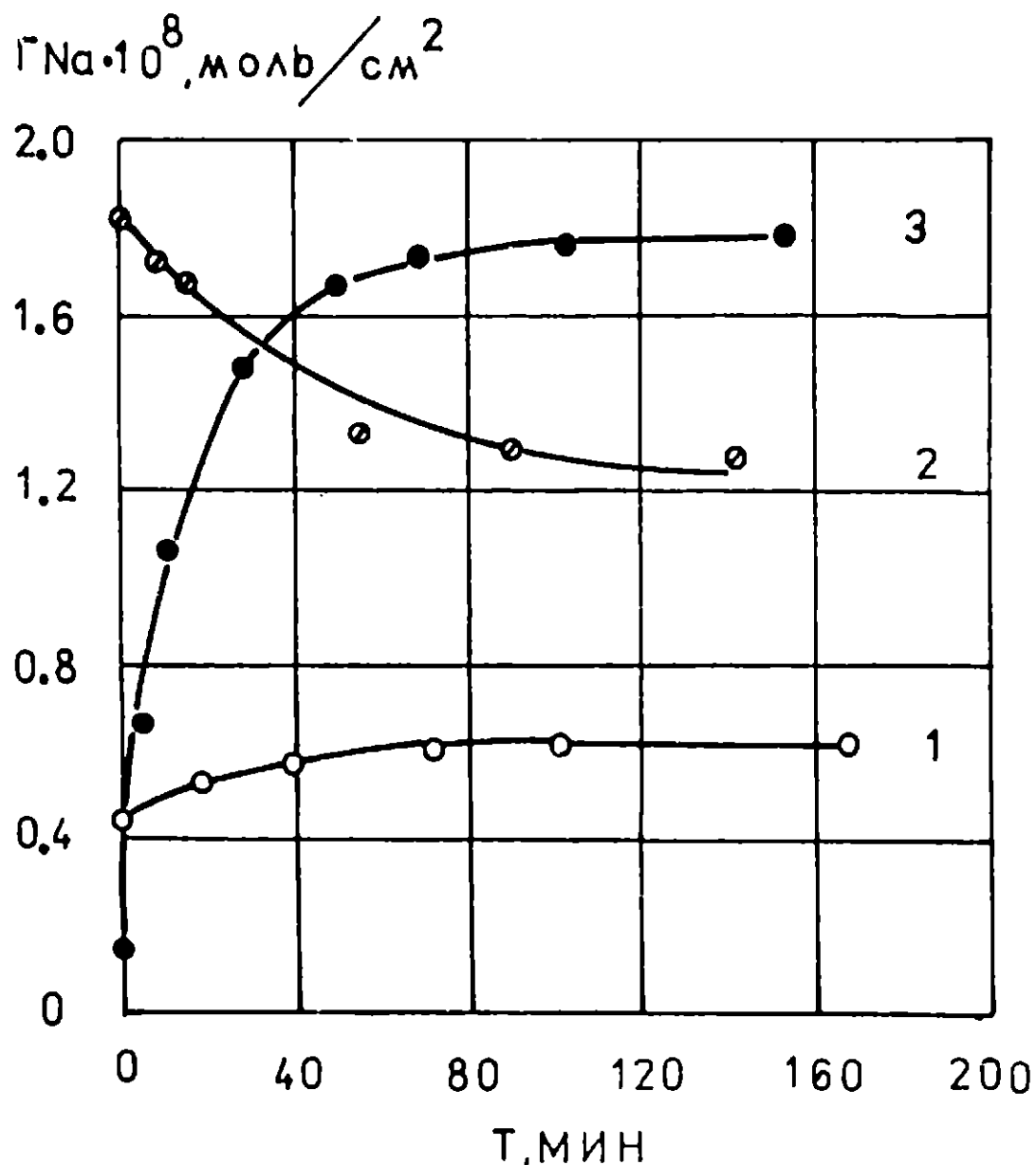


Концентрация натрия в растворе  $c_{\text{Na}} \approx 8.14 \cdot 10^{-4}$  моль/литр.

$\Gamma_{\text{Na}}$  - величина адсорбции натрия на  $\gamma\text{-MnO}_2$  электроде. В исследуемом растворе  $\text{pH} = 4.22$ .

Ионная форма ( $\overset{+4}{\text{Mn}}^{+4}$ ) взаимно превращаются в зависимости от вида АП или КП. Естественно, что в подобных химических превращениях происходит изменение ионного баланса, т.е.  $\text{pH}$  раствора в пограничном слое, и путем диффузии ионный баланс за некоторое время выравнивается в объеме раствора. Как показывают кинетические зависимости, это время задержки выравнивания разности ионного баланса находится в пределах от 5 до 120 минут, и, в

Рис. 5.4. Зависимость адсорбции катионов  $\text{Na}^+$  на границе раздела  $\mu\text{-MnO}_2$ -водный раствор  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  в щелочных средах



Концентрация натрия в растворе  $c_{\text{Na}} \approx 3.14 \cdot 10^{-4}$  моль/литр.

$\Gamma_{\text{Na}}$  - величина адсорбции натрия на  $\mu\text{-MnO}_2$  электроде. Экспериментальные результаты исследования в условиях измерения адсорбции: 1 - после отключения АП на границе раздела  $\text{MnO}_2$  - раствор и  $\text{pH} = 8.63$  в растворе, 2 - после отключения КП на границе раздела  $\text{MnO}_2$  -раствор и  $\text{pH} = 8.50$  в растворе, и 3 - на свежесформированном  $\mu\text{-MnO}_2$  электроде при  $\text{pH} = 8.60$  в растворе.

случае адсорбции ионов железа (III) и ортофосфорной кислоты, даже больше. Следовательно, из-за диффузионных ограничений после отключения АП наблюдается адсорбционный эффект, аналогичный эффекту подкисления раствора в равновесных условиях адсорбции, что показано в главе 3. В свою очередь КП вызывает изменения в адсорбции ионов на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$  - водный раствор, аналогичные увеличению рН раствора в условиях равновесной адсорбции (гл. 3).

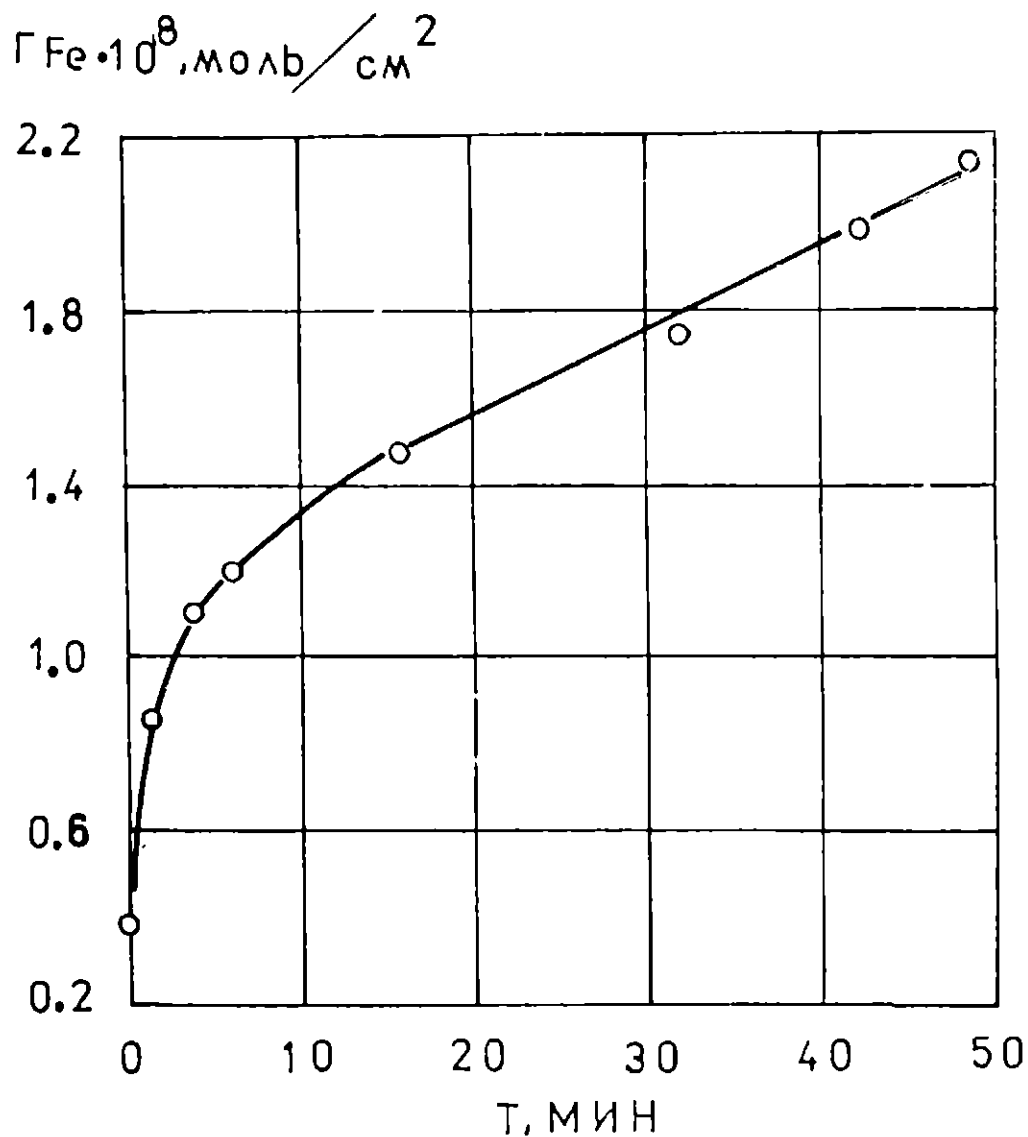
После отключения поляризации разность рН между пограничным слоем и раствором, очевидно, постепенно выравнивается и величина адсорбции принимает постоянное значение.

Проверить достоверность изменения ионного баланса в пограничном слое (в том числе рН) в неравновесных условиях при АП и КП на границе раздела оксида марганца (IV, III) - водный раствор невозможно. Однако эффект сдвига величины адсорбции в неравновесных условиях АП-ей и КП-ей однозначно связан (коррелирует) с влиянием рН водного раствора на адсорбцию их в равновесных условиях, т.е. подкислением раствора и подщелачиванием раствора соответственно. Предлагается назвать данное явление эффектом неравновесной адсорбции в условиях электрохимической поляризации на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$  - водный раствор по аналогии с подщелачиванием или подкислением раствора в равновесном состоянии.

### 5.3. Кинетика адсорбции ионов железа (III) на $\gamma\text{-MnO}_2$ электроде

Зависимость величины  $\Gamma_{\text{Fe}}$  от  $t$  (рис. 5.5) указывает на существование двух кинетических процессов. Первый процесс бо-

Рис. 5.5. Зависимость адсорбции ионов железа (III) на  $\gamma\text{-MnO}_2$  электроде от времени в интервале  $\text{pH} = 2 \div 3.73$



$\Gamma_{\text{Fe}}$  — величина адсорбции ионов железа на поверхности  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Концентрация железа (III) в растворе  $c_{\text{Fe}} \approx 1.15 \cdot 10^{-4}$  моль/литр.

более быстрый, что вероятнее всего связано с переносом адсорбата в слое раствора. В конечной части зависимости выявляется более медленный процесс, что очевидно связано с процессами диффузии в слое адсорбента  $\text{MnO}_2$ . Это отличает данную зависимость от кинетической зависимости адсорбции анионов серной кислоты от времени (рис. 5.1), где четко проявляется один процесс.

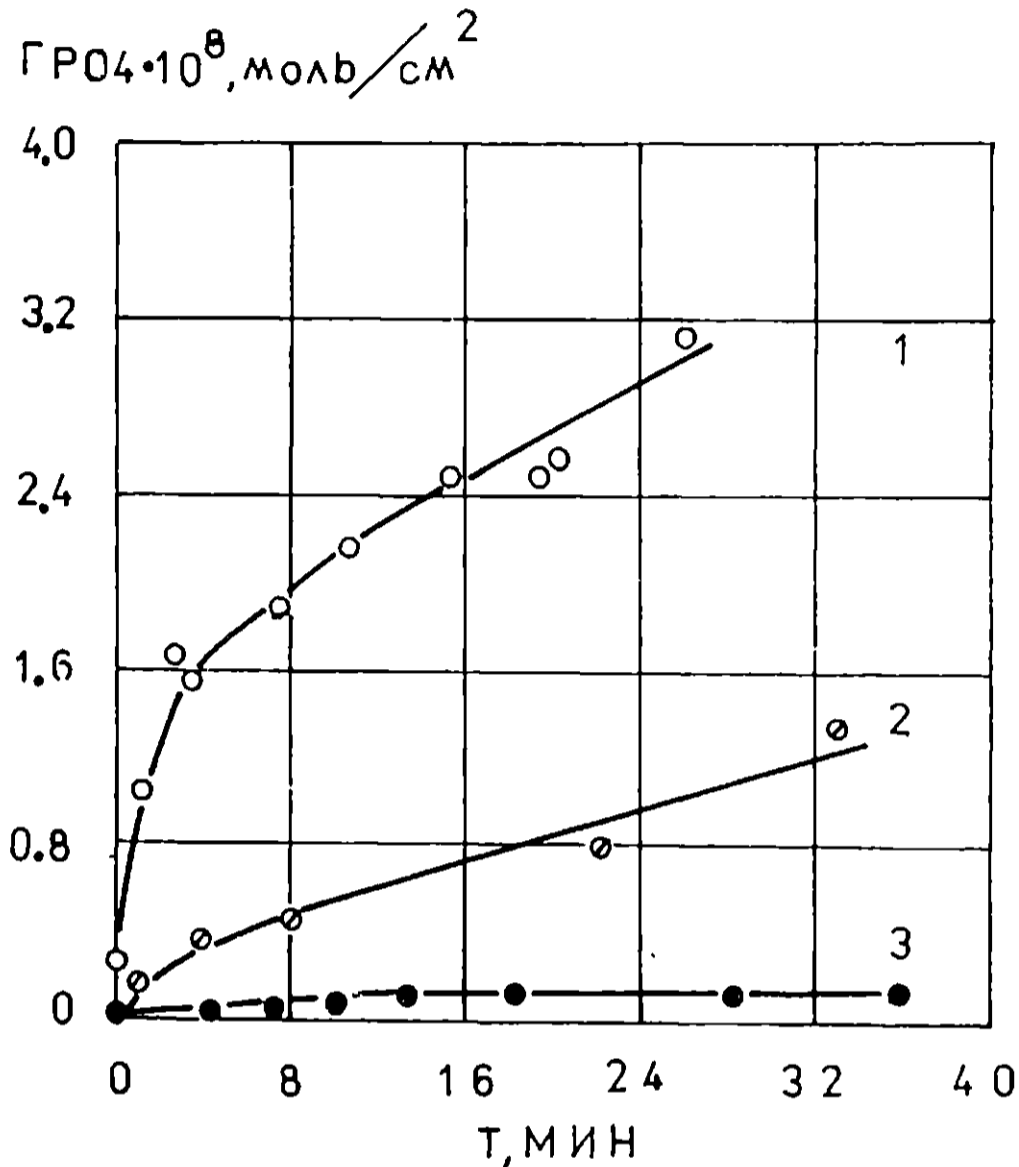
KII на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$  -водный раствор  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  в области  $2 \leq \text{pH} \leq 5$  значительно ускоряет достижение

максимального значения адсорбции  $\Gamma_{\text{Fe}_{\text{max}}}$  (табл. 4.1). Если  $\Gamma_{\text{Fe}_{\text{max}}}$  без поляризации достигается за время 5 часов, то с КП предельное значение адсорбции достигается за  $60 \div 90$  минут. Ускорению достижения  $\Gamma_{\text{Fe}_{\text{max}}}$  способствует также и попеременная КП и АП на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$ -водный раствор. Очевидно в процессе поляризации ускоряется диффузия ионов железа (III) в слое  $\text{MnO}_2$ . Наиболее вероятно, что стадия массопереноса в твердой фазе  $\gamma\text{-MnO}_2$  является лимитирующей стадией.

#### 5.4. Кинетика адсорбции ионов фосфата

Измерения скорости адсорбции на  $\gamma\text{-MnO}_2$  анионов ортофосфорной кислоты (рис. 5.6) показали, что она зависит от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в растворе, хотя предельное значение адсорбции  $\Gamma_{\text{PO}_4}_{\text{max}}$  (таблица 4.1) от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в растворе практически не зависит. Выполняется некоторая аналогия с кинетикой адсорбции ионов железа (III). При концентрации ортофосфорной кислоты в растворе  $1.5 \times 10^{-2}$  моль/литр наблюдаются две стадии адсорбции. Предполагается, что в начале адсорбции быстрой стадией является массоперенос в слое раствора, а медленная стадия - диффузия в твердой фазе на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$ -раствор. Понижение концентрации кислоты в растворе на порядок ( $1.5 \times 10^{-3}$  моль/литр) приводит к существенному торможению потока анионов ортофосфорной кислоты к границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$ -раствор. Уменьшение концентрации кислоты до  $1.5 \times 10^{-4}$  моль/литр приводит к сравнимым значениям скорости адсорбционных процессов массопереноса в растворе и в твердой фазе. Лимитирующей стадией адсорбции становится массоперенос анионов ортофосфор-

Рис. 5.6. Зависимость адсорбции анионов ортофосфорной кислоты от времени  $t$  на границе раздела  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  -водный раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$



$\Gamma_{\text{PO}_4}$  – величина адсорбции анионов ортофосфорной кислоты на  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  электроде. Содержание фосфорной кислоты в растворе: 1 –  $1.46 \cdot 10^{-2}$  моль/литр, 2 –  $1.46 \cdot 10^{-3}$  моль/литр, 3 –  $1.46 \cdot 10^{-4}$  моль/литр.

ной кислоты в слое раствора. Не исключено, что на скорость диффузии значительно влияет концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , которые изменяются за счет изменения концентрации ортофосфорной кислоты в растворе.

## 6 ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

### 6.1. Сорбент из диоксида марганца

Увеличение ЭАЧ диоксида марганца при КП на границе раздела электрода  $\gamma$ - $MnO_2$ -водный раствор доказано в разделе 3 данной работы. Окислительно-восстановительное равновесие (между структурными единицами марганца (IV) и марганца (III)) в твердой фазе оксида имеет прямую связь с обменом ионов из водного раствора. ЭАЧ является адсорбционно активной частью оксида марганца (IV, III). Следовательно, КП на границе раздела оксида марганца (IV, III), увеличивая ЭАЧ оксида, увеличивает его сорбционную емкость, что можно использовать для

ряда практических нужд, например, для очистки водных растворов от ионов, для концентрирования микроколичеств ионов из растворов в целях извлечения этих ионов.

На этом основании разработан способ (авторское свидетельство №1288162 "Способ очистки водных растворов от ионов") по использованию сорбционной емкости диоксида марганца. Увеличение этой емкости достигается катодной электрохимической поляризацией границы раздела между оксидом марганца (IV, III) и водным раствором ионов.

Сорбент - диоксид марганца, полученный электрохимическим осаждением из 0.1 М раствора  $MnSO_4$  и 0.017 М  $H_2SO_4$  при пропускании тока  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ , погружают в очищаемую воду с  $pH = 6$ -и объемом 30 мл. Электрод из диоксида марганца поляризуют током (катодным)  $20 \text{ mA/cm}^2$  и измеряют потенциал  $E$  катода. В момент, когда скорость изменения потенциала  $E$  от времени резко снижается (потенциал перестает зависеть от времени),

КП электрода диоксида марганца прекращают. С помощью аппарата ААС 3 измеряется изменение содержания ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  в воде (таблица 6.1).

Таблица 6.1

Содержание ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в воде исходной и после очистки

И о н	Содержание в исходной воде, моль/литр	Содержание в очищенной воде, моль/литр
$\text{Cu}^{2+}$	$4.0\text{E}-7$	$< 1.\text{E}-8$
$\text{Mg}^{2+}$	$4.7\text{E}-7$	$2.\text{E}-8$
$\text{Ca}^{2+}$	$2.63\text{E}-6$	$< 5.\text{E}-8$

Содержание ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  после КП диоксида марганца в 30 мл воды уменьшается, что и являлось целью данной работы.

### 6.2. Способ определения удельной поверхности диоксида марганца

Величина удельной поверхности оксида марганца (IV, III) зависит от способа его синтеза, и диоксид марганца имеет развитую поверхность. Удельная поверхность используемых в промышленности диоксидов марганца является важным параметром, определяющим его свойства. Отсюда появляется необходимость иметь способ для быстрого, удобного и точного определения этой величины. Таким методом является определение удельной поверхности диоксида марганца по предельной адсорбции ионов железа (III) из водного раствора (авторское свидетельство по заявке

№ 444Г787/31-25-093314, решение о выдаче от 05.10.89 МКИ<sup>4</sup> I5/00).

Обычно в практике используется трудоемкий метод БЭТ использующий адсорбцию паров углеводородов, бензола и т.д. из газовой фазы на твердом диоксиде марганца. Однако этот метод имеет некоторые недостатки. Известно, что диоксид марганца используется в основном в контакте с жидкостями: в ХИТ, применение диоксида марганца как малорастворимого анода или как сорбента (при очистке водных растворов и концентрирования микроколичеств элементов из растворов). Отсюда определение удельной поверхности оксида из газовой фазы не соответствует его использованию на практике.

Определение удельной поверхности оксида марганца (IV, III) в водном растворе по адсорбции ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , как показывает данная работа, неоднозначно из-за взаимного влияния и конкуренции их с ионами воды  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  (влияние pH), Сорбционная емкость оксида марганца (IV, III) по указанным ионам зависит от соотношения в окислительно-восстановительной системе марганца (IV) и марганца (III). В главе 3 показано, что катодное восстановление оксида приводит к увеличению ЭАЧ оксида, следовательно, сорбционной емкости диоксида марганца. Однако при адсорбции анионов ортофосфорной кислоты и ионов железа (III) обнаружена независимость предельной равновесной адсорбции этих ионов от pH раствора и электродного потенциала E на границе раздела оксида марганца (IV, III) с водным раствором. Независимость от pH, E и четко ограниченная способность проникать в твердую фазу диоксида марганца (гл. 4.2) разрешает использовать эти ионы для определения удельной поверхности оксида пу-

тем адсорбции из растворов. Наиболее подходящими являются ионы железа (III).

Аналитические методы определения количества адсорбированного железа имеют высокую чувствительность и селективность. Определение сорбированных анионов ортофосфорной кислоты достаточно чувствительно лишь с применением радиоактивных индикаторов. Поэтому практическую ценность представляет использование ионов железа (III).

Удельную поверхность оксида в  $\text{м}^2/\text{г}$  образца рассчитывают по формуле  $S = k \cdot m$ , где  $k = 1.99 \times 10^6 \text{ м}^2/\text{моль (Fe(III))}$  и  $m$  — количество адсорбированного железа (III) в единицах  $\text{моль (Fe(III))}/\text{г}$  оксида. Коэффициент  $k = 1.99 \times 10^6 \text{ м}^2/\text{моль}$  рассчитан делением удельной поверхности  $S$  на величину  $m$ . Удельная поверхность определялась БЭТ методом путем адсорбции бензола из газовой фазы на оксиде.

Определение количества адсорбированного железа (III) проводилось в стеклянной посуде из стекла "пирекс" с использованием следующей аппаратуры: рН-метр для измерения рН раствора, ААС 3 фирмы KARL ZEISS для определения количества элемента железа в образцах  $\text{MnO}_2$ .

1 г образца диоксида марганца в стеклянном сосуде смешивают с 100 мл раствора сульфата железа (III) с предварительно определенной концентрацией  $C_0 \text{ Fe(III)} = 0.001053 \text{ моль/литр}$ , рН = 5.00, выдерживают 15 минут, определяют концентрацию железа (III) в растворе, равную  $C_{\text{Fe(III)}} = 0.000766 \text{ моль/литр}$ . Концентрацию железа определяют пламенным спектрометром атомной абсорбции ААС 3. Количество адсорбированного железа составляет  $m = (C_0 \text{ Fe(III)} - C_{\text{Fe(III)}}) \cdot 0.1 = 2.87 \times 10^{-5} \text{ моль}$ . Удельная поверхность диоксида марганца определена по методу

БЭТ  $57.1 \text{ м}^2/\text{г}$  оксида, следовательно, коэффициент  $k = 1.99\text{E}+6 \text{ м}^2/\text{моль}$  ( $\text{Fe}(\text{III})$ ).

В главе 4.2 показано, что из раствора сульфата железа (III) на  $\gamma\text{-MnO}_2$  электроде на  $1 \text{ см}^2$  адсорбируются  $3.8\text{E}-8$  молей железа (III). В методической части данной работы (глава 2.1) на поверхности  $3.14 \text{ см}^2$  платинового электрода синтезировано  $4.97\text{E}-6$  молей диоксида  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Следовательно, на  $1 \text{ см}^2$  электрода приходится  $1.58\text{E}-6$  молей или  $1.375\text{E}-4 \text{ г}$   $\gamma\text{-MnO}_2$ . Отсюда получаем удельную поверхность исследуемого оксида марганца (IV, III)  $550 \text{ м}^2/\text{г}$   $\text{MnO}_2$ . Величина удельной поверхности  $550 \text{ м}^2/\text{г}$  на порядок превышает значение ее  $57.1 \text{ м}^2/\text{г}$   $\gamma\text{-MnO}_2$  промышленного производства. Здесь подтверждается целесообразность предпринятых мер в методической части данной работы по сохранению адсорбционных центров на поверхности оксида марганца (IV, III). Электрод  $\gamma\text{-MnO}_2$  хранился в стеклянном сосуде с насыщенными парами воды. Диоксид марганца в промышленном производстве подвергается высушиванию при повышенных температурах, что уменьшает удельную поверхность.

## ВЫВОДЫ

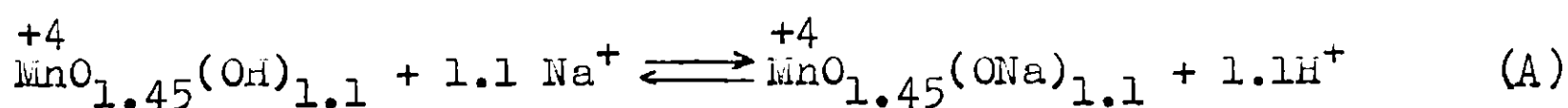
1. На границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$  -вода имеются два типа адсорбционных центров, основой которых являются марганец(IV) и марганец(III). Структурные единицы марганца(IV)  $\text{MnO}_{1.45}(\text{OH})_{1.1}$  имеют кислотные свойства. Структурные единицы марганца(III)  $\text{MnOOH}^{+3}$  амфотерны.

2. Адсорбция ионов на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$  -водный раствор происходит в электрохимически активной части (ЭАЧ) оксида марганца(IV,III) по механизму ионного обмена.

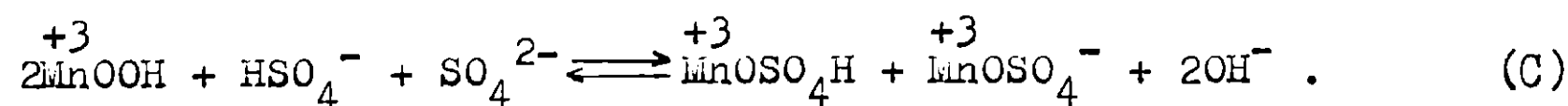
Для катионов натрия, анионов серной кислоты, ионов цинка(II) и железа(III) ионный обмен на диоксиде марганца в водном растворе имеет обратимый характер.

Равновесная адсорбция ионов подчиняется закону действующих масс в соответствии с уравнениями:

в случае натрия -

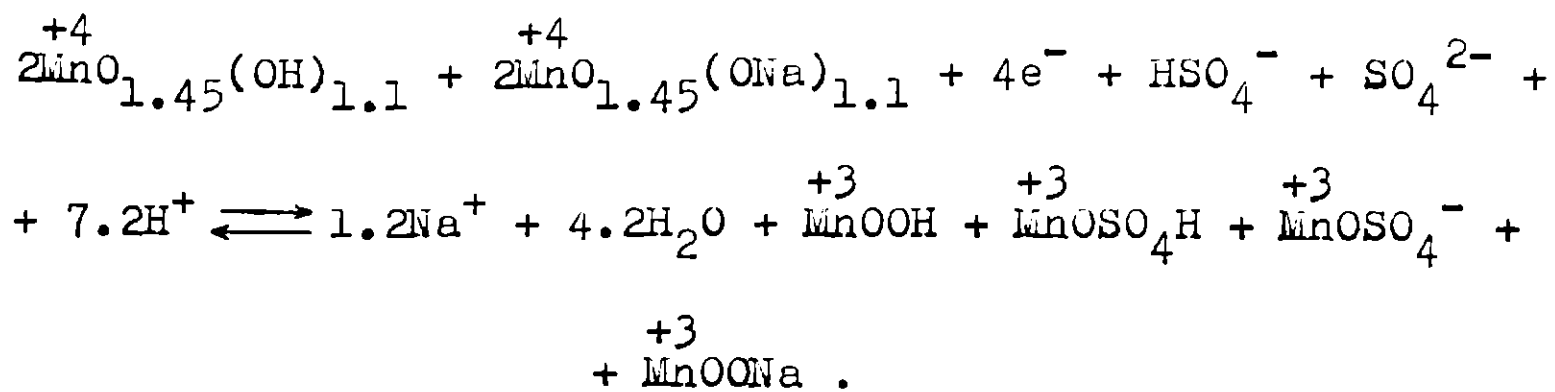


для ионов сульфата и бисульфата -



Константы ионообменных равновесий А, В и С имеют значения  $12.4 \pm 0.8$ ,  $6.7\text{E}+5 \pm 0.4\text{E}+5$  и  $3.4\text{E} \pm 0.5\text{E}+18$  соответственно.

3. Потенциал окислительно-восстановительного равновесия Е на границе раздела  $\gamma\text{-MnO}_2$  электрод-водный раствор серной кислоты и гидроокиси натрия адекватно определяется уравнением материального баланса:



Адсорбционные свойства  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  электрода зависят от равновесия между окисленной формой марганца (IV) и восстановленной формой марганца (III) в твердой фазе оксида марганца (IV, III).

4. Ионообменной активной является некоторая часть твердой фазы  $\text{MnO}_2$ , названная электрохимически активной частью (ЭАЧ), характеризующейся своим окислительно-восстановительным потенциалом E.

Анодная поляризация (АП) на границе раздела  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  - водный раствор уменьшает долю ЭАЧ диоксидномарганцевого электрода и приводит к включению адсорбированных ионов в электрохимически неактивную часть оксида. Доля ЭАЧ оксида возрастает в процессе катодной поляризации (КП) на границе раздела  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  - водный раствор.

5. Разработан способ приготовления сорбента диоксида марганца, сорбционная емкость которого увеличивается за счет катодной поляризации.

6. С увеличением валентности ионов от I до III уменьшается способность ионов десорбироваться с поверхности  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  электрода и способность внедряться в ЭАЧ оксида марганца (IV, III).

7. Разработан способ определения удельной поверхности S диоксида марганца путем измерения количества адсорбированного железа (III) m по формуле:  $S = k \cdot j \cdot m$ , где коэффициент

$k = 1.99E+6 \text{ м}^2/\text{моль железа}.$

8. С помощью адсорбции ионов обнаружен эффект подкисления вблизи поверхности  $\gamma\text{-MnO}_2$  электрода после АП и подщелачивания после КП. Скорость достижения равновесия адсорбции в пограничном слое оксида после отключения поляризации соизмерима со скоростью адсорбции ионов на  $\text{MnO}_2$  электроде без применения поляризации на границе раздела электрод-раствор.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фиошин М.Я., Павлов В.В. Электролиз в неорганической химии. - М.: Изд-во "Наука". 1976. - С.105.
2. Чирков Ю.Г. Занимательно об энергетике. - М.: Молодая гвардия, 1981. - С.107-109.
3. Алексеевский Е.В., Гольбрайх З.Е., Рачинский Ф.Ю., Соскинц А.С., Томилов В.И. Активная двуокись марганца // ОНТИ. - Л.: Химтеорет, 1937.
4. Казаринов В.Е. Новая радиохимическая методика исследования адсорбции из растворов // Электрохимия. - 1966. Т.2, вып. 10. С.1170-1175.
5. Егоров Ю.В., Крылов Е.И. Влияние массы коллектора (гидратированного окисла) на сорбцию микроколичеств некоторых радиоактивных изотопов. // Радиохимия. - 1963. Т.5, вып. 2. С.205-211.
6. Егоров Ю.В., Крылов Е.И. О некоторых особенностях сорбции стронция-90 активной двуокиси марганца // Радиохимия. - 1963. Т.5, вып. 2. С.211-215.
7. Егоров Ю.В., Крылов Е.И., Ткаченко Е.В. О сорбционной способности активной двуокиси марганца // Коллоидный журнал. - 1962. Т.24, вып. 2. С.159-161.
8. Егоров Ю.В., Крылов Е.И. О влиянии некоторых комплексообразующих соединений на распределение микроколичеств ионов стронция между осадками активной двуокиси марганца и раствором // Радиохимия. - 1962. Т.4, вып. 2. С.229-232.
9. Егоров Ю.В., Крылов Е.И., Ткаченко Е.В. К теории распределения микроколичеств радиоактивного стронция между гидратиро-

ванным окислом и раствором // Радиохимия. - 1961. Т.3, вып. 6. С.654-651.

10. Егоров Ю.В., Пушкарев В.В., Ткаченко Е.В. О закономерностях сорбции стронция с гидроксидом железа и активной двуокисью марганца в водных растворах // Ж. Неорганич. химии. - 1961. Т.6, вып. 2. С.505-507.
11. Егоров Ю.В., Пушкарев В.В., Ткаченко Е.В. Сорбция микроколичеств  $Sr^{90}$  с активной двуокисью марганца в присутствии макроколичеств бария и кальция // Радиохимия. - 1961. Т.3, вып.1. С.87-89.
12. Пушкарев В.В., Ткаченко Е.В., Егоров Ю.В., Любимов А.С. О сорбции некоторых радиоактивных изотопов активной двуокисью марганца из водных растворов // Радиохимия. - 1962. Т.4, вып. 1. С.49-54.
13. Hasany S.M., Chandhary M.H. Adsorption studies of strontium on manganese dioxide from aqueous solutions // J. Int. Appl. Radiat. and Isotop. - 1981. 32. N.12. P.899-907.
14. Hasany S.M., Qureshi M.A. Adsorption studies of cobalt(II) on manganese dioxide from aqueous solutions // Int. J. Appl. Radiat. and Isotop. - 1981. 32. N.10. P.747-752.
15. Gabano J.P., Etienne P., Laurent J. Etude des proprietes de surface du bioxyde de manganese // Electrochimica Acta. - 1965. V.10. P.947-963.
16. Мун А.И., Дарер А.С., Желудкова Г.В. О сорбции рубидия двуокисью марганца из водных растворов солей // Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим. - 1972. №4. С.82-84.
17. Желудкова Г.В. О сорбции лития двуокисью марганца из водных растворов солей // Вестник АН Каз. ССР. - 1973. №3. С.66-68.

18. Мун А.И., Сабаев А.С., Дарер Р.С. Сорбция ионов цезия двуокисью марганца из водных растворов // Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим. - 1974. №5. С.16-20.
19. Макатова И.Н., Мун А.И. Поглощение  $\text{Cu}^{2+}$  двуокисью марганца из водно-солевых растворов // Изв. АН Каз.ССР. Сер. хим. - 1978. №5. С.69-71.
20. Желудкова Г.В., Мун А.И., Дарер Р.С. Влияние катионов на сорбцию лития гидроокисями олова, алюминия и двуокисью марганца // Химия и технология удобрений алюмосиликатов и неорганических сорбентов. - Алма-ата, Каз.ССР: "Наука". - 1975. Т.40. С.86-88.
21. Мун А.И., Жаймина Р.Е., Дарер Р.С., Сабаев А.С., Исенжулова У.Т. Сорбция ионов лития и цезия двуокисью марганца из водно-органических сред // Химия и технология удобрений алюмосиликатов и неорганических сорбентов. - Алма-ата: "Наука". 1975. Т.40, С.82-85.
22. Basak B., Malati M.A., Gray M.J. A radiochemical study of the kinetics of exchange between manganese oxides and some cations in solution // J. Radioanal. Chem. - 1978. V. 42. N.1. P.35-45.
23. Bhayat I.I., Malati M.A. Kinetics of the exchange between  $\text{MnO}$  or  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and some divalent cations in aqueous solution // J. Radioanal. Chem. 1979. V.54. N.1. P.339-403.
24. Gray M.J., Malati M.A. Adsorption from aqueous solution by manganese dioxide. I. Adsorption of the alkaline-earth cations // J. Chem. Technol. and Biotechnol. - 1979. 29. N.3. P.127-134.
25. Gray M.J., Malati M.A. Adsorption from aqueous solution by manganese dioxide. II. Adsorption of some heavy metal cat-

- ions // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 1979. 29. N 3. P. 134-144.
26. Белов Б.А., Семушин А.М. О взаимодействии германия с активной двуокисью марганца // Деп. "Ж.прикл.химии".-Л: АН СССР, 1980. (ВИНИТИ, 2 июля 1980 г. №278I-80). 18 с.
27. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. - М:Атомиздат, 1975.
28. Murray J.W. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide // Journal of Colloid and Interface Science. - 1974. V.46. N.3. P.357-371.
29. Вольхин В.В., Леонтьева Г.В. Физикохимические исследования ионнообменных свойств двуокиси марганца // Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат. - 1969. Т.5. №7. С.1224-1229.
30. Morgan J.J., Stumm W. Colloid-chemical properties of manganese dioxide // Journal of Colloid Science. - 1964. 19. P. 347-359.
31. Балашова Н.А., Горохова Н.Т. Адсорбция на двуокиси свинца и двуокиси марганца // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах // Материалы Всес. симпоз. - Тарту, 1978. С. 29-33.
32. Vosburgh W.C. The manganese dioxide electrode // J. Electrochem. Soc. - 1959. V.106. N.9. P.839-845.
33. Preisler E. Semiconductor properties of manganese dioxide // J. Appl. Electrochem. - 1976. V.6. N 4. P.311-320.
34. Москалевич В.А., Калиновский Е.А. Структура и электропроводность двуокисномарганцевого покрытия  $Ti-MnO_2$  анода // Вопросы химии и химической технологии. Респ. межвед. научно-технический сб. - 1977. Вып. 47. С.54-57.

35. Качибая Э.И., Пашия В.Н. Определение термо-эдс для электролитической двуокиси марганца // I Груз. респ. конф. по электрохимии. Тезисы докл. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С.67.
36. Atlung S., Jacobsen T. On the AC-impedance of electroactive powders. - Manganese dioxide // Electrochim. Acta. - 1976. V. 21. N.6. P. 575-584.
37. Foster J.B., Lee J.A., Tye F.L. The effect of heat treatments on the semiconductor properties of a commercially electro-deposited manganese dioxide // J. Appl. Chem. and Biotechnol. - 1972. V.22. N.10. P. 1085-1093.
38. Klose P.H. Electrical properties of manganese dioxide and manganese sesquioxide // J. Electrochem. Soc. - 1970. V. 117. N.7. P.854-858.
39. Drotschmann C. Uber das Elektronen-Leitvermögen von Electrolytbraunstein und von  $\gamma$ - $Mn_2O_3$  // Batteries. - 1964. V.17. N.10. P.557-560.
40. Друль Р., Виллер Ж., Жиборт П. Физико-химические свойства соединений  $Sr_{1-x}Mn_xO_2$  // Химия твердого тела. - М:Наука, 1972. С.92-109.
41. Чеботин В.Н. Разупорядоченность ионных кристаллов // Физическая химия твердого тела. - М:Химия, 1982. С.120-135.
42. Kozawa A. Electrochemistry of manganese dioxide and properties of electrolytic manganese dioxide // Batteries. Manganese dioxide. - N.-Y.: Marcel Dekker INC, 1974. V.1. P.385-519.
43. Шембель Е.М., Калиновский Е.А., Москалевич В.Л. и др. Поляризация нерастворимого анода. 2. Титан-двуокисномарганцевый анод // Электрохимия. - 1972. Т.9, вып.9. С.1351-1353.
44. Voinov M. On the stoichiometry of lithium insertion in

- manganese dioxide // *Electrochimica Acta*. - 1981. V.26. N. 10. P. 1373-1376.
45. Восекалнс А.В., Слайдинь Г.Я. Импеданс двуокисномарганцевого электрода. Сернистый раствор. // *Электрохимия*. - 1978. Т.14, вып. 3. С.435-438.
46. Восекалнс А.В., Слайдинь Г.Я. Импеданс двуокисномарганцевого электрода. Щелочные растворы // *Электрохимия*. - 1978. Т.14, вып. 5. С.787-790.
47. Слайдинь Г.Я., Восекалнс А.В. Импеданс двуокисномарганцевого электрода в буферных растворах // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы 5 Всесоюзн. симпозиума. - Тарту: Тартуский ГУ, 1978. С.233-237.
48. Восекалнс А.В., Слайдинь Г.Я., Кузмане М.А. Электропроводность электролитически полученной  $\gamma$ - $MnO_2$  // *Изв. АН Латв.ССР. Сер. хим.* - 1978. №3. С.375-376.
49. Kanungo S.B., Sant B.R. Preparation properties of manganese dioxide for dry cells // *J. Svi. Ind. Res.* - 1972. V. 31. N.5. P.264-273.
50. Preisler E. Electrodeposited manganese dioxide with preferred crystal growth // *J. Appl. Electrochem.* - 1976. V.6. N.4. P.301-310.
51. Fleischmann M., Thirsk M.R., Tordevillas I.M. Kinetics of Electrodeposition of  $\gamma$ - $MnO_2$  // *Trans. Faraday Soc.* - 1962. V.58. N.9. P.1865-1877.
52. Бузова З.М., Соболев Р.П. Катодное восстановление двуокиси марганца в щелочных электролитах // *Электротехническая промышленность. Сер. Химические и физические источники тока*. - 1982. Вып.2. С.3-5.
53. Бузова З.М., Соболев Р.П. Состояние исследований двуокиси

- марганца, используемой в химических источниках тока // Электротехн. пром-ть. Сер. Химические и физические источники тока. - 1982. Вып. I. С. 6-8.
54. Maskell W.C., Shaw J.A., Tye F.L. On the manganese dioxide electrode. V. The evidence indicating the presence of two solid solutions in the  $MnO_2$ - $MnO_{1.5}$  with  $\gamma$ - $MnO_2$  as one and member // J. Appl. Electrochem. - 1982. 12. N. 1. P. 101-108.
55. Narita E., Okabe T. The formation and some properties of hydrous manganese(IV) oxide // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980, V. 53. P. 525-532.
56. Potter R.M., Rossman G.R. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration and structural relationships by infrared spectroscopy // Amer. Mineral. 1979. Vol. 64. P. 1199-1218.
57. Voinov M.  $MnO_2$ : structure and activity // Electrochimica Acta. 1982. Vol. 27. N. 7. P. 833-835.
58. Kornfeil F. On the Polarization of the Manganese Dioxide Electrode // Journal of the Electrochemical Soc. - 1962. V. 109. N. 5. P. 349-351.
59. Kozawa A., Powers R.A. Cathodic reduction of  $\beta$ - $MnO_2$  and  $\gamma$ - $MnO_2$  in  $NH_4Cl$  and  $KOH$  electrolytes // Electrochemical Technology. - 1967. V. 5. N. 11-12. P. 535-542.
60. Kozawa A., Powers R.A. Электрод из  $MnO_2$  в щелочном электролите;  $e^-$ ,  $p'$  механизм процесса разряда  $MnO_2$  до  $MnO_{1.5}$  // J. Electrochem. Soc. - 1966. III. № 9. P. 870-878.
61. Луковцев П.Д. К теории катодного восстановления двуокиси марганца // Электрохимия марганца. - Тбилиси: Мецниереба, 1967. Т. 3. С. 303-307.

62. Benson P., Pric W.B., Tye F.L. Potential - pH relationships of gamma manganese dioxide // Electrochem. Technol. - 1967. V.5. N.11. P.517-622.
63. Issa I.M., El-Ghandour M.F., El-Hadidy A.A. Effect of pH on composition & electrochemical behaviour of electrodeposited  $MnO_2$  electrodes // Indian J. of Chem. - 1978. V.16A. P.117-119.
64. Caudle J., Summer K.G., Tye F.L. Manganese dioxide electrode // J. of the Chemical Soc. Faraday Transactions 1A Journal of Physical Chemistry. - 1973. P. 876-893.
65. Менджеревский Э.А. К вопросу о механизме катодного восстановления  $MnO_2$  в нейтральных растворах // Электрохимия. 1969. Т.5, вып.7. С.875-877.
66. Дамье В.Н. О последовательности стадий при катодном восстановлении двуокиси марганца // Всесоюзн. конф. по электрохимии. - Тбилиси:1969. С.223-224.
67. Vosburgh W.C., Lou Pao-Soong. Experiments on the discharge mechanism of the manganese dioxide electrode // J. Electrochem. Soc. - 1961. V.108. N.6. P.485-490.
68. Drotschmann C. Over de afhaukelijheid van de  $MnO_2$  - potential van de pH avan de elektrolyt // Chem. weekbl. - 1961. V.57. N.40. P.521-524.
69. Drotschmann C. Ekperimentele gegevens over de elektrochemische reductie van  $MnO_2$  // Chem. weekbl. - 1961. V.28. P.382-385.
70. Drotschmann C. Uber das elektrochemische und chemische katodischer Reduktion // Batteries. - 1963. V.17. N 5. S. 497-503.
71. Drotschmann C. Bemerkungen zu einer neuerne Arbeit Uber

- die elektrochemische Braunsteinreduktion // Batteries. - 1966. V.20. N.7. S.951-953.
72. Drotschmann C. Pfüfzellen-Entladungen mit  $MnOOH$ ,  $Mn_3O_4$  und verschiedenen Braunsteinarten // Batteries. - 1963. V.17. N.7. S.521-523.
73. Tye F.L. Manganese dioxide electrode-x.A theoretical treatment based on the concept of two solid solutions in the range  $\gamma$ - $MnO_2$  to  $\delta$ - $MnOOH$  // Electrochim. Acta. 1985. V.30. N.1. P.17-23.
74. Wong K.M., Brown G.S., Noshkin V.E. A rapid procedure for plutonium separation in large volumes of fresh and saline water by manganese dioxide coprecipitation // J. Radioanal. Chem. 1978. V.42. P.7-15.
75. Шевелева И.В., Василевский В.А., Христофорова О.Л., Пресняков О.Е. Извлечение микроэлементов из морской воды сорбентами на основе гидроксидов // Неорганические ресурсы моря. Владивосток. 1978. С.34-37.
76. Kotrly S., Šucha L. Constants of protonation equilibria in analytical chemistry // Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry. - Prague: Publishers of Technical Literature. 1985. P.97-108.
77. Ньюмен Дж. Слабые электролиты // Электрохимические системы. - Москва: "Мир". 1977. С.117-127.
78. Kotrly S., Šucha L. Stability constants of complexes with inorganic ligands // Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry. - Prague: Publishers of Technical Literature. 1985. P.109-141.
79. Лукс И.Ю. Построение нелинейных многофакторных регрессионных моделей и статистическая оценка их адекватности // Вы-

- числительные методы решения научных и технических проблем лесного хозяйства. - Рига:Зинатне. 1983. С.33-43.
80. Бард Й. Нелинейное оценивание параметров. - М:"Мир". 1979. С.98-101.