



UDC 544.654.2

STUDY OF THE MECHANISMS OF THE INITIAL STAGES OF MnO₂ FORMATION IN SULPHATE AND ACETATE ELECTROLYTES USING THE RRDE METHOD IN COMPARISON WITH THE RESULTS OF QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

Veronika V. Poltavets*, Olga V. Netronina, Olga E. Abraimova, Tetiana O. Herhel, Ganna S. Maslak

Dnipro State Medical University, 9 Vernadsky str., Dnipro, 49044, Ukraine

Received 7 April 2025; accepted 27 May 2025; available online 15 July 2025

Abstract

The formation of selective electrodes with high sensitivity for electrochemical biosensors is one of the most important tasks in the development of such devices. Therefore, understanding the mechanisms of electrochemical formation of MnO₂ as an electrode material is an important factor in the strategy of coating synthesis for the determination of hydrogen peroxide in microquantities. In this article, for the first time, such a mechanism is analysed by comparing RRDE (rotating disk electrode with a ring) measurements with the results of quantum chemical calculations. The investigation was carried out in sulphate solutions with pH 1, pH 2 and pH 3.5. In sulfate electrolytes with pH 1 and pH 2, the mechanism of direct electron transfer has been fixed at the potentials for the initiation of the oxidation reaction of Mn²⁺ particles. The proposed mechanism of oxidation of divalent manganese by active oxygen-containing particles was not recorded. But we do not exclude their influence at more positive potentials. We note the important influence of hydrolysis on the process, which is seen in the difference in RRDE dependences at different pH of solutions. We assume that with an increase in pH to 3.5, Mn³⁺ hydrolyzed complexes attach to the surface and further transformations are associated with oxidation in a dense surface coating. The process occurring in the acetate electrolyte was also investigated. The RRDE method confirmed the assumption of the possibility of disproportionation of Mn³⁺ particles to Mn²⁺ and Mn⁴⁺ in the composition of acetate complexes. SEM photographs of MnO₂ coatings obtained in the studied electrolytes illustrate that the nature of the electrolyte and the pH of the solution affect the structure and morphology of the resulting precipitate.

Keywords: Mangan dioxide; RRDE; quantum chemical calculations.

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ПОЧАТКОВИХ СТАДІЙ ФОРМУВАННЯ MnO₂ У СУЛЬФАТНИХ ТА АЦЕТАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ МЕТОДОМ RRDE В ПОРІВНЯННІ З РЕЗУЛЬТАТАМИ КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ

Вероніка В. Полтавець, Ольга В. Нетроніна, Ольга Є. Абраїмова, Тетяна О. Гергель,

Ганна С. Маслак

Дніпровський державний медичний університет, вул. Вернадського, 9, Дніпро, 49044, Україна

Анотація

Формування селективних електродів з високою чутливістю є одним з найважливіших завдань у розробці для електрохімічних біосенсорів. Розуміння механізмів електрохімічного формування MnO₂ як каталітичного матеріалу є важливим фактором стратегії синтезу електроду для визначення гідроген пероксиду в мікрокількостях. У даній статті такий механізм вперше аналізується методом зіставлення RRDE (дисковий електрод з кільцем, що обертається) вимірювань з результатами квантово-хімічних розрахунків. Дослідження проводили в сульфатних розчинах з рН 1, рН 2 та рН 3.5. У сульфатних електролітах з рН 1 та рН 2 за потенціалів початку реакції окиснення Mn²⁺-іонів зафіксований механізм прямого переходу електрону. Запропонований інший механізм окиснення Mn²⁺ активними оксигеновмісними частинками не зафіксовано, але не виключений їх вплив за більш позитивних потенціалів. Відзначений важливий вплив гідролізу на процес, що бачимо в відмінностях RRDE-залежностей з різними значеннями рН розчинів. Припущено, що зі збільшенням рН до 3.5 гідролізовані комплекси Mn³⁺ прикріплюються до поверхні й подальші перетворення пов'язані з окисненням в щільному поверхневому шарі. Також був досліджений процес, що протікає в ацетатному електроліті. RRDE-метод підтвердив висунуте припущення щодо можливості диспропорціонування Mn³⁺-іонів до Mn²⁺ і Mn⁴⁺ у складі ацетатних комплексів. Фотографії SEM покриттів MnO₂, отриманих у досліджуваних електролітах, ілюструють вплив природи електроліту та рН розчину на структуру та морфологію отриманого осаду.

Ключові слова: діоксид мангану, квантово-хімічні розрахунки, RRDE.

*Corresponding author: e-mail: verapolt9@gmail.com

© 2025 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v33i2.329025

Вступ

В останнє десятиліття в науковому світі особливо активно розвивається напрямок розробки електрохімічних біосенсорів [1–5]. На відміну від сенсорів, які працюють на підставі інших методів аналізу [6; 7], такі пристрої мініатюрні, прості у виготовленні, високочутливі та селективні. Такі характеристики відповідають усім вимогам створення мобільних діагностичних пристроїв, які є проривом у розвитку напряму персоналізованої діагностики в медицині.

Найважливішим елементом електрохімічних біосенсорів є електрод, що забезпечує селективний та високочутливий аналітичний сигнал. В області наших інтересів – аналіз ферментативних реакцій, що супроводжуються виділенням H_2O_2 , який і є аналітом. Тому ми розробляємо електроди, чутливі саме до гідроген пероксиду. У літературі в більшості матеріалів досліджень розробки біосенсорів з чутливістю щодо H_2O_2 використовується як катализатор берлінська лазур [8–10]. Однак ми звернулися до MnO_2 , який є катализатором розкладання H_2O_2 , але використовується в сенсорах досить рідко [11; 12]. З погляду селективності цей матеріал показав визначні результати. Наші зусилля спрямовані на підвищення чутливості електроду для аналізу розчинів з концентрацією аналіту близько $10 \mu M$. Така чутливість матеріалу досягається цілеспрямованим підбором умов електролізу, і це має на увазі розуміння механізму електрохімічного формування осаду.

Питання механізму електроосадження MnO_2 з кислих водних розчинів досить складні, оскільки пов'язані з вивченням механізму ЕСЕ. Процес супроводжується утворенням короткоживучих інтермедіатів, що різняться залежно від рН і природи електроліту та які складно зафіксувати. В роботах з вивчення механізму початкових стадій електроосадження MnO_2 [13; 14] здебільшого комбінують кінетичні методи та результати фізичного аналізу продукту. За такого підходу про інтермедіати можна міркувати досить інтуїтивно.

Метод дискового електроду з кільцем, що обертається, (надалі в тексті RRDE) корисний тим, що вловлює саме інтермедіати, проте складний в інтерпретації. Щодо MnO_2 цей метод використовується здебільшого для аналізу реакцій відновлення кисню (ORR) [15; 16]. Але є кілька робіт, де RRDE використовується саме для дослідження

механізму формування діоксиду мангану із сульфатних електролітів [17; 18]. Інші розчини, зокрема оцтовокислий, взагалі не досліджувалися.

У цій роботі ми вперше поєднуємо метод RRDE з результатами квантово-хімічних розрахунків, а саме вводимо в аналіз розраховані потенціали формування інтермедіатів. Таким чином ми досліджуємо механізм електроосадження MnO_2 з урахуванням впливу природи електроліту (сульфатний та ацетатний), відмінності рН розчинів і потенціалів формування.

Методика експерименту

Усі матеріали та реагенти були придбані комерційно та використані в вигляді, в якому вони були отримані. Мангану (II) сульфат, натрію сульфат, манган (II) ацетат, натрію ацетат, сульфатна кислота, оцтова кислота були поставлені компанією Sigma Aldrich. Для приготування розчинів використовували деіонізовану воду ($18.2 \text{ МОМ}\cdot\text{см}$) з системи Sartorius Arium Comfort I.

Робоча поверхня RRDE-електрода є платиновим диском діаметром 4 мм, зовнішній і внутрішній діаметри кільця складають 7 мм і 5 мм відповідно, розділені зазором 1 мм. Платинову поверхню RRDE-електроду готували в такий спосіб: полірування розчином шламового глинозему, промивання деіонізованою водою і окиснення в розчині «піранья» (суміш концентрованих сульфатної кислоти та гідроген пероксиду) протягом 5 хв. Операцію повторювали перед кожним виміром.

У дослідженні використовували наступні робочі розчини: сульфатний електроліт складу $0.005 \text{ M MnSO}_4 + 0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (рН доводили додаванням сульфатної кислоти), ацетатний електроліт складу 0.005 M MnAc в суміші $\text{NaAc}+\text{HAc}$ (рН 4.6).

Усі електрохімічні виміри проводили в триелектродній комірці з використанням RRDE-3A пристрою зі швидкістю обертання 2000 rpm та потенціостату PalmSens 4. RRDE-вимірювання записували як пару залежностей: на дисковому електроді – потенціодинамічна i, E -залежність зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с , а на кільці одночасно фіксувалася хроноамперо-грама (CA) за заданого потенціалу. Усі потенціали виміряні щодо хлоридносрібного електроду порівняння $\text{Ag/AgCl}/3 \text{ M KCl}$.

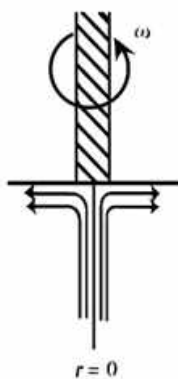
Мікроструктура та морфологія зразків MnO_2 були досліджені за допомогою

скануючого електронного мікроскопа (SEM) FEI Nova NanoSEM 450. Зразки для SEM готували в робочих електролітах методом циклічної вольтамперометрії із обмеженням потенціалів та із подальшим сушінням за 60 °C протягом 10 годин. Детальна методика отримання осадів прописана у роботі [19].

Результати дослідження та їх обговорення

Значущими та важливими методами вивчення кінетики та механізму реакцій є методи вимушеної контрольованої конвекції. До таких методів відноситься метод дискового

електроду, що обертається (RDE), розроблений Левичем в 1952 р. [20], а пізніше був розроблений метод RRDE, в якому дисковий електрод оточений кільцевим електродом [21]. На рис. 1 представлений рух рідини в найближчому оточенні робочої поверхні електроду під час обертання. На дисковому електроді фіксується струм під час лінійної розгортки потенціалу, одночасно до кільцевого електроду прикладається сталий потенціал та записується хроноамперограма. Дані, що передаються на комп'ютер, синхронізовані за потенціалами на дисковому електроді.



Квантово-хімічні розрахунки потенціалів формування інтермедіатів взяті із робіт [22; 23]. Ми виділили розрахунки для аквакомплексів, сульфоаквакомплексів та ацетатних аквакомплексів мангану (II та III). Всі дані зібрані в таблицях 1, 2 і 3. Як показують дані таблиці 1, вбудовування сульфатного іону в комплекс значно знижує

потенціал окиснення Mn^{2+} до Mn^{3+} . Гідроліз також впливає на потенціал – зсуває в бік зменшення значень. Також у роботі був запропонований паралельний процес хімічного окиснення двовалентного іону мангану радикалами кисню $\bullet O^-$ (схеми реакцій (1)–(4)), які було б важливо зафіксувати.

Table 1

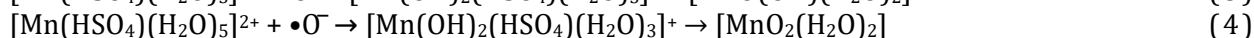
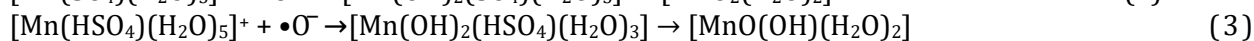
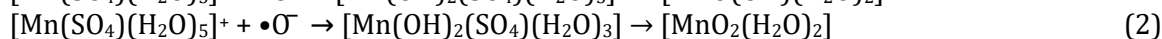
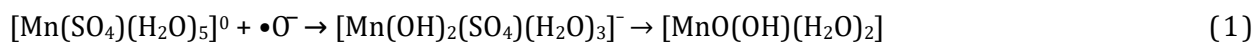
Values of standard redox potentials of one-electron oxidation of manganese(II) as aqua and sulphoaque complexes

Таблиця 1

Значення стандартних окисно-відновних потенціалів одноелектронного окиснення різних форм аквакомплексів та сульфоаквакомплексів мангану (II)

Напівреакції	Стандартний електродний потенціал, E^0 vs Ag/AgCl/3M KCl
$[Mn(H_2O)_6]^{2+} = [Mn(H_2O)_6]^{3+} + e$	1.36
$[Mn(SO_4)(H_2O)_5]^0 = [Mn(SO_4)(H_2O)_5]^+ + e$	1.17
$[Mn(HSO_4)(H_2O)_5]^+ = [Mn(HSO_4)(H_2O)_5]^{2+} + e$	0.93

Реакції хімічного окиснення сульфоаквакомплексів мангану аніон-радикалами кисню:



Що стосується подальшого окиснення тривалентного іону мангану, то розраховані дані надані в Таблиці 2. Прямий перехід електрону можливий за високих потенціалів порядку 2.7 В ÷ 2.88 В. Однак ми враховуємо

високу схильність Mn^{3+} до гідролізу [24], тому були розраховані потенціали окиснення Mn^{3+} у складі гідролізованих комплексів. Як бачимо, окиснення гідролізованих структур відбувається за низьких потенціалів. Особливо

виділяються комплекси складу швидко окиснення на поверхні електрода $[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ і $[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, які одразу після утворення. окиснюються вже за $E = 0.33$ В, що означає

Table 2

Values of standard redox potentials of one-electron oxidation of manganese(III) as aqua and sulpho-aque complexes

Таблиця 2

Значення стандартних окисно-відновних потенціалів одноелектронного окиснення різних форм аквакомплексів та сульфоаквакомплексів мангану (III)

Напівреакції	Стандартний електродний потенціал, E^0 vs Ag/AgCl/3M KCl
$[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} = [\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + e$	2.70
$[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ = [\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + e$	1.95
$[\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0 = [\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+(\text{H}_2\text{O}) + e$	0.91
$[\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^0(\text{H}_2\text{O}) = [\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+(\text{H}_2\text{O}) + e$	1.13
$[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0(\text{H}_2\text{O})_2 = [\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+(\text{H}_2\text{O})_2 + e$ тетраедрична форма	0.33
$[\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0(\text{H}_2\text{O})_2 = [\text{MnO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^{k+}(\text{H}_2\text{O})_2 + e$ квадратна форма	1.49
$[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+ = [\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + e$	2.04
$[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} = [\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + e$	2.88
$[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^0 \text{H}_2\text{O} + e$	0.33
$[\text{Mn}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^0 = [\text{Mn}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + e$	1.90

Що стосується процесів в ацетатних електролітах, то дані надані в таблиці 3. Як показано, введення в аквакомплекс ацетат-аніону знизило потенціал прямого окиснення Mn^{2+} до 0.46 В. Окиснення Mn^{3+} можливе або у

складі гідролізованої структури, або був запропонований механізм диспропорціонування частинок Mn^{3+} до Mn^{2+} та Mn^{4+} (реакції (5)–(7)).

Table 3

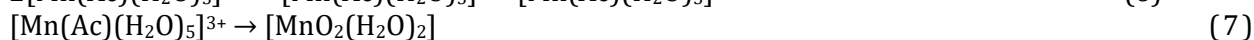
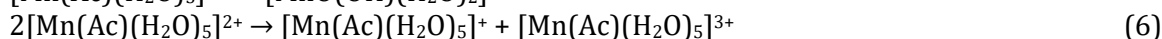
Values of standard redox potentials of one-electron oxidation of manganese as aceto-aque complexes

Таблиця 3

Значення стандартних окисно-відновних потенціалів одноелектронного окиснення різних форм ацетоаквакомплексів мангану

Напівреакції	Стандартний електродний потенціал, E^0 vs Ag/AgCl/3M KCl
$[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^+ = [\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + e$	0,46
$[\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} = [\text{Mn}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + e$	2,77

До вторинних процесів в оцтовокислом розчині відноситься гідроліз комплексів Mn^{3+} та реакції їх диспропорціонування:



На рисунках 2–4 представлені результати вимірювань за допомогою RRDE-обладнання в сульфатних електролітах з рН 1; рН 2; рН 3.5. На дисковому електроді записувалася класична потенціодинамічна i, E -залежність, а до кільцевого електрода прикладався фіксований потенціал та записувалася хроноамперограма (СА). Під час експерименту швидкість обертання електрода становила 2000 rpm.

На рис. 2а представлені RRDE-вимірювання в сульфатному електроліті з рН 1. Представлені 6 пар залежностей. На кільцевому електроді прикладений потенціал змінювали від 0.6 В до 1.4 В. i, E - залежності на дисковому електроді збігаються між собою.

Варто відзначити невелику хвилю в інтервалі потенціалу 0.9–1.2 В. В ході подальшого збільшення потенціалу спостерігається різкий стрибок струму, який ми пов'яжемо з початком виділення O_2 на електроді (за рН 1 розрахований потенціал виділення O_2 дорівнює 0.97 В vs Ag/AgCl/3 М КCl.) та паралельним процесом прямого окиснення Mn^{2+} у складі сульфоаквакомплексів $[\text{Mn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^0$ або $[\text{Mn}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ (за розрахунками $E^0 = 1.17$ В та $E^0 = 0.93$ В (таб.1) відповідно). За рН 1 розчину процеси гідролізу ускладнені, тому потенціали окиснення двовалентного мангану в складі гідролізованих частинок не розглядаємо. Хроноамперограми на кільці 1R, 2R та 3R

записані за умови накладання потенціалів 0.6 В; 0.8 В; 1.0 В відповідно. Згадані вище залежності не фіксують реакції до досягнення потенціалу 1.2 В, але потім з'являються ознаки, характерні для процесу відновлення активних частинок. Реакції на кільці показують, що до досягнення потенціалу 1.2 В окиснені іони мангану не спостерігаються, тому вважаємо, що окиснення Mn^{2+} не реалізується ні прямим переходом електрону, ні за допомогою активних окиснювальних частинок. Якщо зіставити процеси реверсного руху на циклічній вольтамперограмі (рис. 2b) за потенціалів від 0.6 В до 1.0 В, можна припустити, що окиснений манган, утворений

за потенціалів вищих за 1.2 В, зафіксований на кільці в процесі відновлення. Складно стверджувати, чи є то манган в ступенях окиснення +3 або +4, бо за результатами XPS-аналізу плівок в роботі [19] в кінцевому осаді присутні обидві форми. За потенціалів на диску 1.3 В і 1.4 В (залежності 5R і 6R на рис. 2a) зафіксовані хроноамперограми, пов'язані з окисненням Mn^{2+} -іонів. За цими даними прямого підтвердження окиснення Mn^{2+} активними радикалами кисню не знайдено, оскільки процес може йти паралельно до прямого окиснення сульфоаквакомплексів $[Mn(SO_4)(H_2O)_5]^0$ за потенціалів, близьких до розрахованого значення 1.17 В (таб.1).

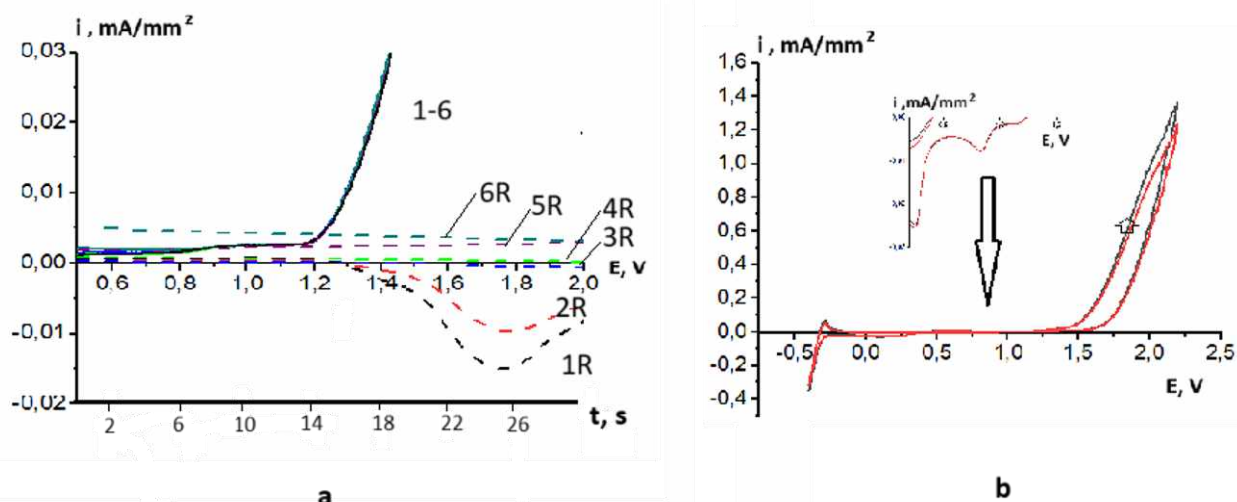


Fig. 2. a – RRDE measurements in a sulphate electrolyte with pH 1 as a pair i , E -dependence on the disk – the corresponding CA on the ring (applied potential): 1 – 1R ($E = 0.6$ V), 2 – 2R ($E = 0.8$ V), 3 – 3R ($E = 1.0$ V), 4 – 4R ($E = 1.2$ V), 5 – 5R ($E = 1.3$ V), 6 – 6R ($E = 1.4$ V); b – CV dependence on the disk electrode without rotation
Рис. 2. а – RRDE-вимірювання в сульфатному електроліті з рН 1 як пари i , E -залежність на диску – відповідна СА на кільці. Прикладений до кільця потенціал: 1 – 1R ($E = 0.6$ В), 2 – 2R ($E = 0.8$ В), 3 – 3R ($E = 1.0$ В), 4 – 4R ($E = 1.2$ В), 5 – 5R ($E = 1.3$ В), 6 – 6R ($E = 1.4$ В); б – CV-залежність на дисковому електроді без обертання

На рис. 3а представлені результати RRDE-вимірювань в сульфатному електроліті з рН 2. За такого значення рН зростає ймовірність гідролізу аквакомплексів дво- та тривалентного мангану. Представлені 4 пари залежностей. На кільцевому електроді потенціали змінювали від 0.6 В до 1.3 В. Окиснення Mn^{2+} комплексів на диску починається за потенціалів, негативніших відносно розрахованого для комплексу $[Mn(SO_4)(H_2O)_5]^0$ (дорівнює 1.17 В (таб. 1)). Але тут дійсно можна було б врахувати вплив частинок активного кисню (за рН 2 розрахований потенціал виділення O_2 дорівнює 0.91 В vs Ag/AgCl/3 М KCl). За поляризації кільця 0.6 В (крива 1R на рис. 3а) реакція не спостерігається. Це означає, що частинки окисненого мангану не фіксуються, хоча мали б відновлюватися згідно з процесами за

потенціалу 0.6 В під час реверсного руху на CV (рис. 3б). Це можна пояснити тим, що гідролізований Mn^{3+} дуже швидко окиснюється (розрахований потенціал 0.33 В (таб. 2)) і прикріплюється до поверхні дискового електрода. За потенціалу кільця 0.8 В (крива 2R на рис. 3а) спостерігається процес окиснення Mn^{2+} -комплексів. За такої поляризації електроду потенціал прямого переходу електрона не був досягнений, так само й потенціал виділення O_2 , тому можна припустити гідроліз двовалентного мангану, потенціал окиснення якого не був розрахований (з урахуванням тенденції до його зменшення під час гідролізу). За потенціалів кільця 1.0 В і 1.3 В (криві 3R і 4R відповідно, рис 3а) вища швидкість реакції відповідає реакції на дисковому електроді.

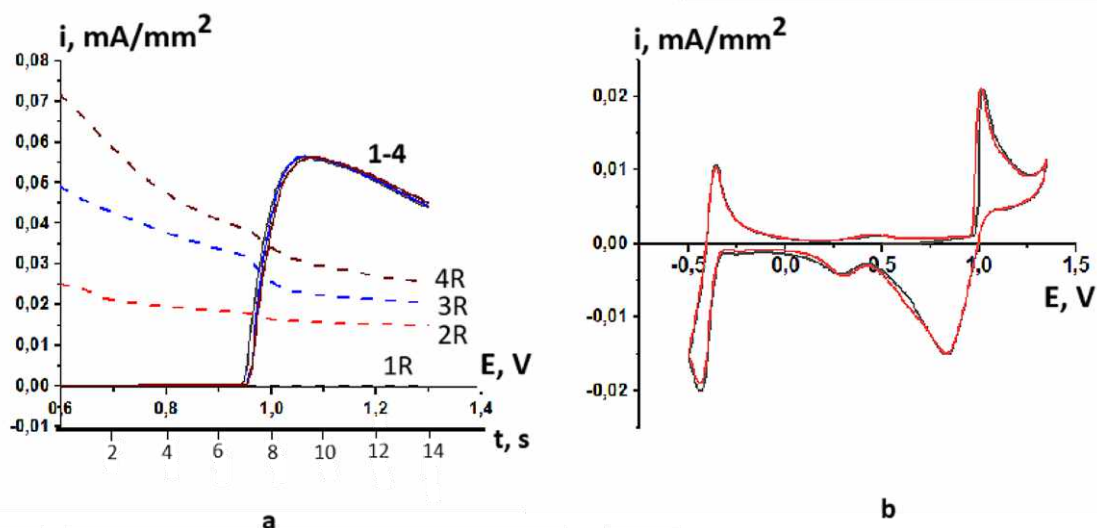


Fig. 3. a – RRDE measurements in a sulphate electrolyte with pH 2 as a pair i, E -dependence on the disk – the corresponding CA on the ring (applied potential): 1 – 1R ($E = 0.6$ V), 2 – 2R ($E = 0.8$ V), 3 – 3R ($E = 1.0$ V), 4 – 4R ($E = 1.3$ V); b – CV dependence on the disk electrode without rotation

Рис. 3. а – RRDE-вимірювання в сульфатному електроліті з pH 2 як пари i, E -залежність на диску – відповідна СА на кільці. Прикладений до кільця потенціал: 1 – 1R ($E = 0.6$ В), 2 – 2R ($E = 0.8$ В), 3 – 3R ($E = 1.0$ В), 4 – 4R ($E = 1.3$ В); б – CV залежність на дисковому електроді без обертання

На рис. 4а представлені результати RRDE-вимірювань у сульфатному електроліті з pH 3.5. За такого значення pH дво- та тривалентний манган однозначно піддається гідролізу, що ми повинні враховувати у своїх міркуваннях. Представлені 4 пари залежностей i, E -залежності, зареєстровані на дисковому електроді, аналогічні до отриманих в електроліті з pH 2. Потенціал початку реакції близький до 0.9 В, що може відповідати окисненню гідролізованих частинок мангану або вкладу активних частинок кисню (за pH 3.5 розрахований потенціал виділення O_2 дорівнює 0.82 В vs Ag/AgCl/3 М KCl). На

кільцевому електроді потенціали змінювали від 0.6 В до 1.1 В. Отримані хроноамперограми за прикладених потенціалів 0.6 В і 0.8 В (криві 1R і 2R на рис. 4а) показують відсутність реакції, що ми пов'язуємо з тим, що Mn^{3+} -іони в гідролізованому стані прикріплюються до поверхні і потім окиснюються там. За потенціалів кільця 0.9 В і 1.1 В (криві 3R і 4R на рис. 4а) спостерігається реакція з низькою швидкістю, яку ми пов'язуємо з окисненням іонів двовалентного мангану. Швидкість реакції обмежена малими кількостями активних частинок.

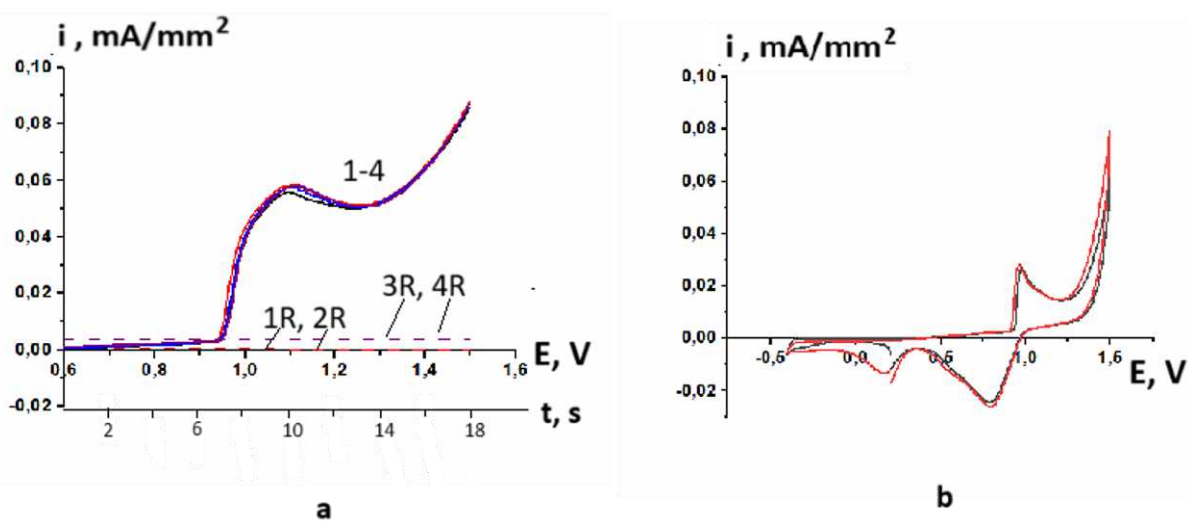


Fig. 4. a – RRDE measurements in a sulphate electrolyte with pH 3,5 as a pair i, E -dependence on the disk – the corresponding CA on the ring (applied potential): 1 – 1R (at $E = 0.6$ V), 2 – 2R (at $E = 0.8$ V), 3 – 3R (at $E = 0.9$ V), 4 – 4R (at $E = 1.1$ V); b – CV dependence on the disk electrode without rotation

Рис. 4. а – RRDE-вимірювання в сульфатному електроліті з pH 3.5 як пари i, E -залежність на диску – відповідна СА на кільці. Прикладений до кільця потенціал: 1 – 1R ($E = 0.6$ В), 2 – 2R ($E = 0.8$ В), 3 – 3R ($E = 0.9$ В), 4 – 4R ($E = 1.1$ В); б – CV залежність на дисковому електроді без обертання

На рис. 5 представлені дослідження на RRDE в оцтовокислому електроліті з pH 4.6. У цьому електроліті за даними квантово-хімічних розрахунків найважливішим фактором є Ас-аніон, наявність якого в комплексах значно знижує потенціал переходу першого електрона до 0.46 В (таб. 3). Цей ефект спостерігаємо на i, E -залежностях на дисковому електроді. Подальше окиснення тривалентного мангану можливе в вигляді гідролізованих форм, але розглядається і можливість диспропорціонування Mn^{3+} до Mn^{2+} та Mn^{4+} . На кільце подавали потенціали 0.4 В; 0.6 В; 0.7 В і 0.8 В (криві 1R, 2R, 3R і 4R на рис. 5 відповідно). За потенціалу 0.4 В на кільці

реакції не спостерігається. За потенціалу 0.6 В ми спостерігаємо реакцію з невеликою швидкістю, подібну до тих, що спостерігаються в сульфатному електроліті. За потенціалів 0.7 В і 0.8 В на кільці відбувається реакція з більшою швидкістю, ніж на диску. Також спостерігається пік, що відповідає формуванню Mn^{3+} на дисковому електроді. Це може означати збільшення Mn^{2+} -іонів у цей момент. Це відповідає припущенню щодо диспропорціонування Mn^{3+} . i, E -Залежність на дисковому електроді також змінюється, що можна пов'язати з відведенням Mn^{2+} іонів, які утворюються в процесі диспропорціонування.

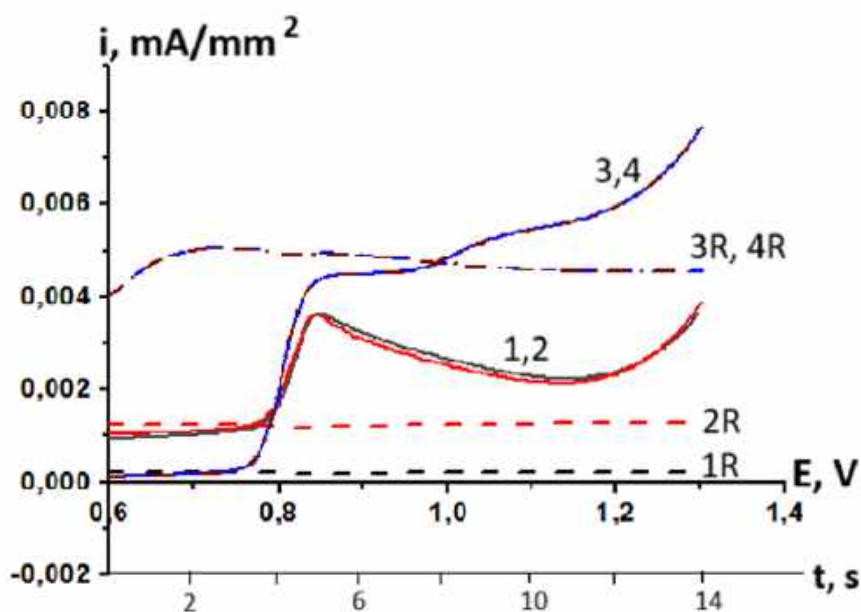


Fig.5. RRDE measurements in an acetate electrolyte with pH 4.6 as a pair i, E -dependence on the disk - the corresponding CA on the ring (applied potential): 1 - 1R (at $E = 0.4$ V), 2 - 2R (at $E = 0.4$ V), 3 - 3R (at $E = 0.7$ V), 4 - 4R (at $E = 0.8$ V)

Рис. 5. RRDE-вимірювання в ацетатному електроліті з pH 4.6 як пари i, E -залежність на диску - відповідна СА на кільці. Прикладений до кільця потенціал: 1 - 1R ($E = 0.4$ В), 2 - 2R ($E = 0.4$ В), 3 - 3R ($E = 0.7$ В), 4 - 4R ($E = 0.8$ В)

Морфологія осадів MnO_2 була вивчена методом електронної скануючої мікроскопії. На рис. 6 наведені мікрофотографії покриттів, отриманих методом CV з сульфатних електролітів, і методом СА за потенціалу 0.85 В з оцтового електроліту. Морфологія поверхні в цих випадках дуже сильно відрізняється. Рисунок 6а показує осад, отриманий з сульфатного електроліту з pH 1: спостерігається сітчаста структура, досить щільно упакована, кристали мають чіткі края,

осад покриває всю поверхню. На рис. 6б представлені покриття, отримані з сульфатного електроліту з pH 2. Матеріал покриває поверхню острівцями, що схожі на губку, края мають деяку розмитість. На рис. 6с - фото осаду, отриманого з сульфатного електроліту з pH 3.5, і морфологія подібна до морфології осаду на рис. 6б. Розмиті краї можна пов'язати з наявністю великої кількості гідролізованих форм.

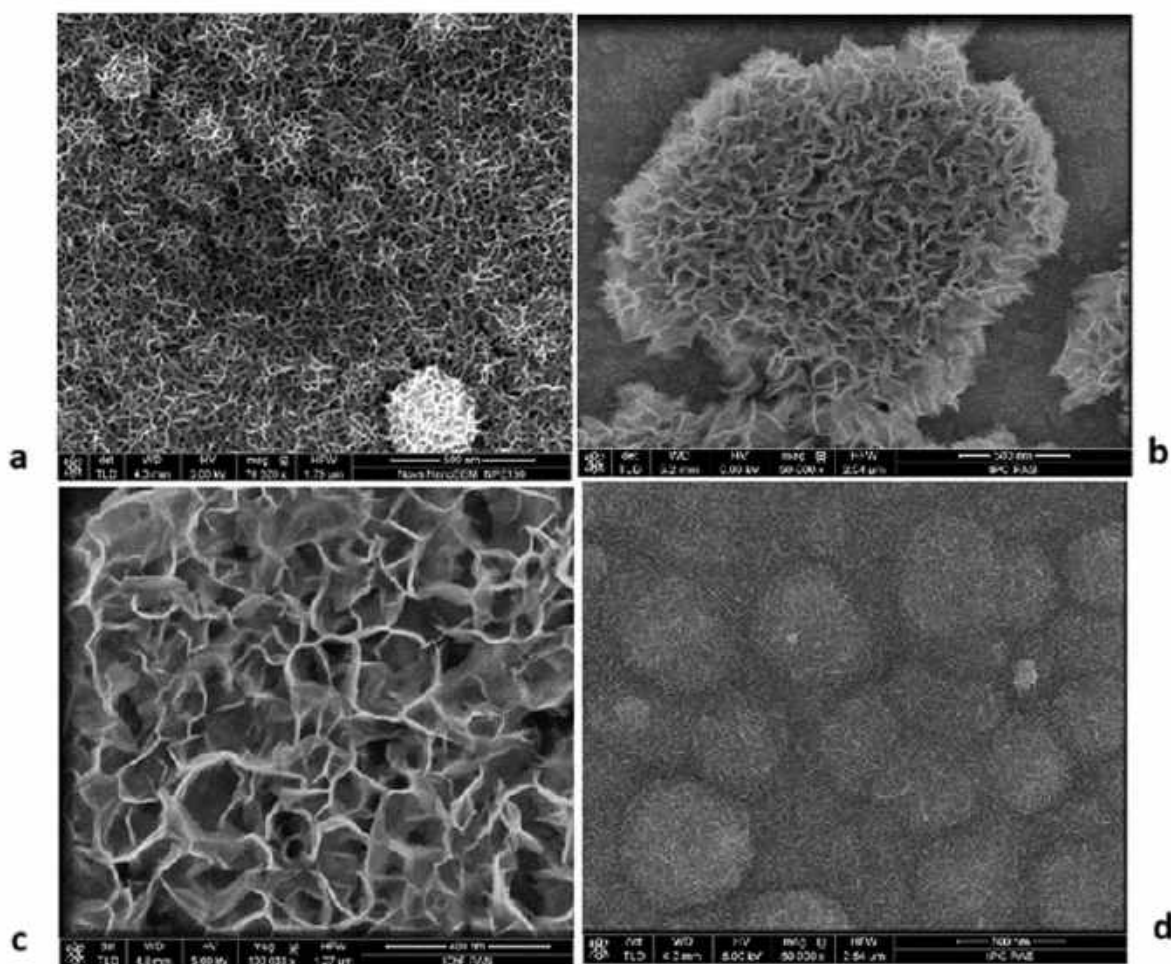


Fig 6. SEM images of MnO_2 films deposited under conditions: (a) CV method from sulphate electrolyte with pH 1; (b) CV method from sulphate electrolyte with pH 2; (c) CV method from sulphate electrolyte with pH 3.5; (d) CA method with applied potential 0,85 V from acetate electrolyte

Рис. 6. SEM-зображення плівок MnO_2 , осаджених: (а) методом циклічної вольтамперометрії з сульфатного електроліту з рН 1; (б) методом циклічної вольтамперометрії з сульфатного електроліту з рН 2; (с) методом циклічної вольтамперометрії з сульфатного електроліту з рН 3.5; (д) методом хроноамперометрії з прикладеним потенціалом 0.85 В з ацетатного електроліту

На рис. 6d представлена мікрофотографія осаду, одержаного осадженням з оцтовокислого електроліту. Кристали дрібні, щільно укладені; маса осаду послідовно укладається в характерну структуру з яскраво вираженими сферичними нерівностями. Можемо зробити висновок, що природа електроліту та рН розчину впливають на структуру та морфологію отриманого осаду. В свою чергу, це сильно впливає на його властивості, тому умови формування MnO_2 визначатимуть каталітичну активність електроду в практичному застосуванні [19].

Висновки

Спільне застосування методів RRDE та квантово-хімічних розрахунків для опису механізму початкових стадій електрохімічного формування MnO_2 з кислих електролітів дало обґрунтоване уточнення як

реакцій, що протікають на електроді, так і послідовності процесів. У сульфатних електролітах з рН 1 та рН 2 за потенціалів початку реакції окиснення Mn^{2+} -іонів зафіксований механізм прямого переходу електрону. Запропонований механізм окиснення двовалентного мангану активними оксигеновмісними частинками не зафіксовано, але не виключений їх вплив за більш позитивних потенціалах. Відзначаємо важливий вплив гідролізу на процес, який можна спостерігати за допомогою відмінностей RRDE-залежностей з різними рН розчинів. Припускаємо, що зі збільшенням рН до 3.5 гідролізовані комплекси Mn^{3+} прикріплюються до поверхні й подальші перетворення пов'язані з окисненням в щільному поверхневому шарі. Також був досліджений процес, який протікає в ацетатному електроліті. RRDE-метод

підтвердив висунуте припущення щодо можливості диспропорціонування Mn^{3+} -іонів до Mn^{2+} і Mn^{4+} у складі ацетатних комплексів. SEM фотографії покриттів MnO_2 , отриманих у

досліджуваних електролітах, ілюструють вплив природи електроліту та pH розчину на структуру та морфологію отриманого осаду.

References

- [1] Sadeghi, M. H., Radmehr, S., Mohagheghzadeh, N., Fathi, J., Malekzadegan, Y., Moghadam, H. Z. (2025). Innovative electrochemical biosensors for tuberculosis detection. *Clin. Chim. Acta.*, 574, 120327. <https://doi.org/10.1016/j.cca.2025.120327>.
- [2] Leote, R. J. B., Barsan, M. M., Sanz, C. G., Diculescu V. C. (2025). Electrochemical bienzymatic biosensor for pyruvate kinase activity evaluation and inhibitor screening. *Talanta*, 291, 127886. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2025.127886>.
- [3] Li, W., Gao, Y., Han, C., Luo, X., Zhao, J., Luo, H., Yang, J., Zhang, L. (2025). Electrochemical biosensor for point-of-care testing aqueous molecular hydrogen. *Electrochim. Acta*, 517, 145756. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.145756>.
- [4] Fontana-Escartín, A., Bertran, O., Alemán, C. (2024). Materials engineering in electrochemical biosensors: A review of cost-effective approaches to efficient biodetection. *Mater. Today Commun.*, 41, 111030. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.111030>.
- [5] Zhu, H., Xu, G. (2025). Electrochemical biosensors for dopamine. *Clin. Chim. Acta.*, 163, 108913. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2025.108913>.
- [6] Seipetdenova, S., Oladejo, T. O., Bekmurzayeva, A., Tan, K. L. C., Yang, M., Blanc, W., Tosi, D. (2025). Label-free multiplexed detection of diabetic retinopathy biomarkers using fiber optic biosensors: Towards lab-in-the-tear. *Opt. Lasers Eng.*, 189, 108943. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2025.108943>.
- [7] Wang, X., Zhang, Y., Di, H., Qi, C., Xu, H., Lu, X., Shi, G., Cheng, S., Zhang, W. (2025). Detection of *Salmonella* in food by SG4MB/SRCA based colorimetric biosensor. *J. Food Compos. Anal.*, 144, 107677. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2025.107677>.
- [8] Hirst, N. A., Hazelwood, L. D., Jayne, D. G., Millner, P. A. (2013) An amperometric lactate biosensor using H_2O_2 reduction via a Prussian Blue impregnated poly(ethyleneimine) surface on screen printed carbon electrodes to detect anastomotic leak and sepsis. *Sensors & Actuators, B: Chemical*, 186, 674–680. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.090>.
- [9] Shi, Z., Wu, T., Feng, W., Hu, B., Yan, X., Zheng, X. (2024). Enhanced luminol chemiluminescence with oxidase-like properties of prussian blue/MXene nanocomposite without H_2O_2 for the sensitive detection of uric acid. *Microchem J.*, 206, 111455. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.111455>.
- [10] Rojas, D., Pelle, F. D., Del Carlo, M., d'Angelo, M., Dominguez-Benot, R., Cimini, A., Escarpa, A., Compagnone, D. (2018). Electrodeposited Prussian Blue on carbon black modified disposable electrodes for direct enzyme-free H_2O_2 sensing in a Parkinson's disease *in vitro* model. *Sensors & Actuators, B: Chemical*, 275, 402-408. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.08.040>.
- [11] Mahajana, A. P., Gaidhanea, H. M., Kondawarb, S. B. (2021). Comparative Study of Chronoamperometry of PANI/ZnO/Urease and PANI/MnO₂/Urease Biosensors. *IJARST*, 12, 278-283. DOI:10.48175/IJARST-2389.
- [12] Xu, J.-J., Luo, X.-L., Du, Y., Chen, H.-Y. (2004). Application of MnO_2 nanoparticles as an eliminator of ascorbate interference to amperometric glucose biosensors. *Electrochem. commun.*, 6(11), 1169–1173. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.09.015>.
- [13] Nijjer, S., Thonstad, J., Haarberg, G.M. (2000). Oxidation of manganese(II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid. *Electrochim. Acta*, 46(2–3), 395-399. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00597-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00597-1).
- [14] Dupont, M. F., Donne, S. W. (2014). Nucleation and Growth of Electrodeposited Manganese Dioxide for Electrochemical Capacitors. *Electrochim. Acta*, 120, 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.014>.
- [15] Begum, H., Ahmed, M. S., Jeon, S. (2019). δ - MnO_2 nanoflowers on sulfonated graphene sheets for stable oxygen reduction and hydrogen evolution reaction. *Electrochim. Acta*, 296, 235-242. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.073>.
- [16] Fajardo, S., Ocón, P., Arranz, A., Rodríguez, J. L., Pastor, E. (2024). MnO_2 -modified ZIF-67 supported on doped reduced graphene oxide as highly active catalyst for the oxygen reduction reaction. *J. Catal.*, 432, 115448. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115448>.
- [17] Clarke, C. J., Browning, G. J., Donne, S. W. (2006). An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide. *Electrochim. Acta*, 51(26), 5773–5784. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.013>.
- [18] Tsagareli, G., Makhatadze, S., Soselia, M., Maisuradze, N. (2022). Study of the initial stage of manganese dioxide electrodeposition on a rotating ring-disk electrode. *J Indian Chem Soc.*, 99(6), 100499. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100499>.
- [19] Poltavets, V., Krawczyk, M., Maslak, G., Abrahimova, O., Jönsson-Niedziółka, M. (2023). Formation of MnO_2 -coated ITO electrodes with high catalytic activity for enzymatic glucose detection. *Dalton Trans.*, 52, P. 13769–13780. <https://doi.org/10.1039/D3DT02199H>.
- [20] Levich, V. G. (1962)/ *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall.
- [21] Frumkin, A., Nekrasov, L., Levich, B., Ivanov, Ju. (1959). Die anwendung der rotierenden scheibenelektrode mit einem ringe zur untersuchung von zwischenprodukten elektrochemischer reaktionen. *J. Electroanal. Chem.*, 1(1), 84–90. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(59\)80012-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(59)80012-7).
- [22] Poltavets, V. V., Vargalyuk, V. F., Seredyuk, V. O., Shevchenko, L. V. (2018). [Mechanism of electrooxidation of Mn^{2+} ions]. *J Chem Technol.*, 26(2), 1–11. (in Ukrainian)
- [23] Poltavets, V. V. (2019). [Electrochemical formation and properties of electrode materials based on MnO_2]. (Candidate of Chemical Sciences dissertation), Dnipropetrovsk National University, Dnipropetrovsk, Ukraine (in Ukrainian).
- [24] Davies, D. (1969). Some aspects of the chemistry of manganese(III) in aqueous solution. *Coord. Chem. Rev.*, 4(2), 199–224. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80086-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80086-7).