

## «Спрямоване індукування дефектів структури діоксиду мангану для створення високоактивних каталітичних матеріалів»

### *Основні наукові результати*

Заміна коштовних платинових металів на оксидні каталізатори може бути перспективним вирішенням екологічної проблеми конверсії монооксиду вуглецю у діоксид вуглецю у двигунах внутрішнього згорання. Однією з відомих систем які можуть застосовуватися для цієї мети є діоксид мангану. Відомі технології промислового виробництва електрохімічного діоксиду мангану (ЕДМ) передбачають використання електролітів на основі сульфату мангану та сірчаної кислоти. Між тим відомо, що фторвмісні електроліти здатні суттєво прискорювати процес утворення на аноді діоксиду мангану та спрямовано впливати на склад, структуру та фізико-хімічні властивості і цієї сполуки. Новизною роботи було використання фторвмісного електроліту для створення високоактивних оксидних матеріалів на базі  $MnO_2$ .

Діоксид мангану був обраний об'єктом ще й тому, що майже всі його структурні форми (крім  $\beta$ -модифікації) є нестехіометричними. Ця сполука має формулу  $MnO_x$ , де  $1,7 < x < 2$ . Взагалі відомо п'ять кристалічних модифікацій діоксиду мангану. Одержані зразки діоксиду мангану аналізували за допомогою фізико-хімічних методів: хімічного, рентгенофазового, термогравіметричного, електронної дифракції і мікроскопії, ІЧ-спектроскопії. Результати ІЧ-спектроскопії підтвердили наявність води та гідроксидних груп. Рентгенофазовим аналізом показана присутність  $\alpha$ -модифікації поряд з  $\gamma$ -модифікацією, притаманної електролітичному діоксиду мангану, що обумовлена високою концентрацією низьковалентних іонів мангану –  $Mn^{3+}$  та наявністю катіонних вакансій. Модифікація  $\alpha$ - $MnO_2$  сприяє утворенню додаткових дефектів структури. Всім дослідженим зразкам притаманна висока дисперсність. Мірою відхилення складу діоксиду мангану від стехіометричного є величина "X" у формулі  $MnO_x$ . В сполуці діоксиду мангану присутні різновалентні іони мангану в однакових кристалографічних позиціях; такі іони фіксуються гідроксидними групами. Між тим показано рентгенофазовим аналізом, що іони нижчої валентності не утворюють окремих фаз. З цього випливає висновок, що сполуки, які утворюються при окисненні  $Mn(II)$  на аноді у фторвмісних електролітах, є нестехіометричними з розпорядкованою структурою.

Виявлено, що критеріями дефектності поверхні можуть бути дані кислотності поверхні, термогравіметрії та іонної провідності, які у комплексі з результатами хімічного аналізу зразків, рентгенівських та ЕПР досліджень дозволяють охарактеризувати дефектну структуру зразків. На підставі проведених досліджень зроблено висновок, що принциповою відмінною активних зразків є наявність катіонних вакансій, стабілізованих рухливими протонами, у приповерхневому шарі матеріалу. Досліджено каталітична активність в реакціях окислення пероксиду водню, оксиду карбону (II), а також електрокаталітичного процесу відновлення кисню на поверхні діоксиду мангану. Останній процес досліджувався в електрохімічній комірці розкладом поляризаційної кривої на складові у вигляді гаусіан, в тому числі на пік електровідновлення кисню, а також в макеті хімічного джерела струму діоксид мангану, повітря - цинк.

За результатами проведеного дослідження запропоновано критерії оцінки каталітичної активності оксидного матеріалу, знайдено оптимальні умови синтезу таких матеріалів на прикладі системи діоксиду мангану, досліджено їх вплив на дефектність як основного важеля впливу на каталітичну активність матеріалу.

Створено катодний матеріал хімічного джерела струм діоксид мангану, повітря-цинк з високими питомим характеристиками на рівні світових стандартів. Оцінка питомих характеристик ХДС зі зразком №1 в якості активного шару, що напесовувався на гідрофобний шар, на опір 7 кОм показує, що, наприклад, питома енергія такого зразка складає близько 650-670 Вт·ч/дм<sup>3</sup>, що порівняно з питомою характеристикою аналогічного ХДС фірми "Varta".

Знайдено склад діоксиду мангану, що має температуру повної конверсії  $CO-CO_2$  близько 100°C і за умови подальших досліджень може розглядатися як альтернатива коштовним благородним металам у каталітичних конвертерах  $CO-CO_2$ .

### *Практична цінність*

Окислення монооксиду вуглецю - один із найважливіших процесів екологічного каталізу, який широко використовують в процесах очистки шкідливих газів промисловості, автотранспорту. Електрокаталітичне відновлення кисню повітря - один із процесів, що закладений в основу роботи хімічного джерела струму діоксид мангану, повітря - цинк. Ця система є практично вигідною з декількох точок зору. По-перше, як деполяризатор використовується кисень повітря, який дифундує в батарейку з отвору, що є в елементі, крізь гідрофобний шар, до поверхні активного шару. По-друге, ця система застосовується з деякими модифікаціями не тільки в первинних джерелах струму, а й во вторинних джерелах струму – акумуляторах. В обох випадках використання діоксиду мангану є економічно доцільним і привабливим. За інших рівних умов його застосування має ряд переваг порівняно з іншими оксидами – перш за все невелику вартість і наявність родовищ в Україні. Природний діоксид мангану має невелику каталітичну активність, у зв'язку з чим застосовують, як правило, електролітичний діоксид мангану  $\gamma$ -модифікації (ЕДМ), його виробництво в Україні досі не налагоджено. Проте у країні існує багате Нікопольське родовище піролюзиту, є підприємства, що випускають сполуки мангану, котрі можуть бути використані для одержання ЕДМ.

Окислення монооксиду вуглецю супроводжується значним зменшенням енергії Гіббса ( $\Delta G^0_{298} = -242 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), але утворення  $\text{CO}_2$  без каталізатору при температурах нижче 923 К не відбувається. Як каталізатори окислення СО використовують метали, так і оксиди  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ . Використання деяких оксидів дозволяє знизити температуру процесу до 393-423 К.

Численні зусилля дослідників спрямовані на пошук і створення порівняно недорогого позитивного кисневого електрода, що забезпечував би високу швидкість електрохімічного процесу відновлення кисню без участі коштовних благородних металів і їхніх сполук як каталізаторів. Зазвичай використовують срібло, платинові метали, або вуглецеві матеріали. Перші – дорогі, другі – менш ефективні, тому що їх каталітична активність невелика. Для таких джерел струму використовують також сполуки оксидного характеру, в основному шпінелі, що містять оксиди кобальту, алюмінію, мангану.

Основна перевага мініатюрних цинк-повітряних елементів - це подвоєний ресурс у порівнянні зі срібними і ртутними елементами тих же розмірів, тому заміна останніх цинк-повітряними представляється перспективною в таких галузях застосування як фото- і телепередавальні пристрої, слухові апарати, калькулятори, годинник, іграшки і т.д. Оцінка питомих характеристик ХДС зі зразком №1 в якості активного шару на стандартний опір порядку 7 кОм показує, що питома енергія такого елемента складає близько  $650\text{-}670 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{дм}^3$ , що порівняно з питомою характеристикою аналогічного ХДС фірми "Varta".

Серед оксидних сполук, що широко використовуються як катодний матеріал для хімічних джерел струму (ХДС), каталізатори багатьох реакцій синтезу органічних сполук найбільш поширений діоксид мангану. В порівнянні з іншими оксидами він має невисоку вартість, є стабільним в органічних та неорганічних електролітах та розчинах. ХДС на основі цієї сполуки мають високі питомі електричні характеристики. Електрохімічна та хімічна активності сполуки, як правило, визначаються її структурними параметрами. В основу роботи покладена ідея, що активність оксидної сполуки зростає, якщо вона має відхилення складу від стехіометричного. На деяких об'єктах, наприклад, оксидах кобальту, показано, що його активність підвищується тим більше, чим більше ступінь відхилення складу сполуки від стехіометрії.

Раніше нами було встановлено, що при електролізі фторвмісних електролітів можливе порівняно легке керування структурою та складом катодного чи анодного продукту. Необхідно було визначити критерії оцінки ступеню відхилення складу сполуки від стехіометричного. Для цього був залучений ряд фізико-хімічних методів аналізу: хімічний, термографічний, електронної дифракції, рентгенофазовий, ІЧ-спектроскопія. За результатами цих досліджень були знайдені хімічний та фазовий склад сполук, та охарактеризоване відхилення складу сполуки від стехіометричного. Це дало змогу зробити практичні висновки щодо можливого впливу умов синтезу на дефектну структуру і, таким чином, на каталітичну і електрокаталітичну активність зразків.

За результатами роботи подано 2 патенти, один з яких стосується способу виготовлення

каталізатору діоксиду мангану з температурою повної конверсії CO 100°C, інший – спосіб приготування хімічного джерела струму короткочасної дії. Можливим практичним результатом роботи могло б бути використання даних що до створення макету хімічного джерела струму діоксид мангану, повітря - цинк. Були отримані результати на рівні світових стандартів. Їх можна застосувати для створення відповідної технології катодного матеріалу цього джерела струму, бо на сьогодні на Україні ХДС такої системи не виробляється. Між тим на Україні є підприємства і відповідний виробничий потенціал.

#### **Перелік основних наукових публікацій, доповідей на конференціях, семінарах**

1. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Иванов С.В., Сокольский Г.В. Сравнительные характеристики химического источника тока системы  $MnO_2-Zn$  на основе различных образцов оксида марганца. Журн. Прикл. Химии. - т.75, №6. - С.953-955.
2. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Сокольский Г.В., Макеева И.С. Состав, свойства и электрохимическое поведение диоксида марганца, полученного из фторсодержащего электролита. Электрохимия, 2002.-т.38, №9. - С 24-28.
3. M. Kakazey, N. Ivanova, Y. Boldurev, S. Ivanov, G. Sokolsky, G. Gonzalez. Electron Paramagnetic Resonance in  $MnO_2$  Powders and Comparative Estimation of Electric Characteristics of Power Sources Based on them in the  $MnO_2-Zn$  System. Journal of Power Sources 5068 (2002) 1–6.
4. Н.Д. Иванова, С.В.Иванов, Е.И. Болдырев, Г.В. Сокольский, И.С. Макеева. Высокоэффективные оксидномарганцевые катализаторы реакции окисления CO в  $CO_2$ . Журн. Прикл. Химии 75 (2002) 1452-1455.
5. Electrochemical synthesis of nanostructured manganese dioxide. G.V. Sokolsky, S.V. Ivanov, N.D. Ivanova, Ye.I. Boldyrev. Will be presented at the Dechema e.V. Chem. Nanotechnology talks IV, 01-02 October 2003.
6. МПК<sup>7</sup> В 01J 23/16; 23/24. Спосіб синтезу оксидноманганового каталізатора реакції конверсії оксиду вуглецю (II) до діоксиду вуглецю (IV).
7. Н01 М 4/00, 4/06, 4/08, 4/52 спосіб виготовлення катоду хімічного джерела струму короткочасної дії.