ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 544.6 (045)

Г.В. Сокольський, к.х.н., доц.
Н.Д. Іванова, д.х.н., г.н.с.
С.В. Іванов, д.х.н., проф.
Е.І. Болдирєв, к.х.н.,с.н.с.
О.В. Кобилінська, інж.
М.В. Демченко, інж.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ДІОКСИДУ МАНГАНУ В ПРИСУТНОСТІ ІОНІВ Fe^{2+} ТА Co^{2+}

Зразки діоксиду мангану отримано методом анодного осадження із фторвмісних електролітів на основі сульфату мангану у присутності домішок іонів двовалентних заліза або кобальту. Отримані продукти характеризувалися методами ААС та ДТА. Проаналізовано вплив домішок іонів заліза і кобальту на хімічний склад отриманих зразків.

Manganese dioxide samples have been prepared by the anode deposition from fluoride containing electrolytes based on manganese sulphate at the presence of additives of iron(II), cobalt(II) ions. Obtained materials were characterised with AAS and DTA. The influence of doping by ions of iron(II) and cobalt(II) on the chemical composition of the samples obtained has been analysed.

діоксид мангану, допування іонами Fe^{2+}, Co^{2+}, електрохімічний синтез

Постановка проблеми

Діоксид мангану широко використовують у хімічних джерелах струму (ХДС), до яких належать первинні ХДС, наприклад, лужні MnO_2-Zn та акумулятори або вторинні джерела струму на основі літію (апротонні MnO_2-Li) [1]. Це зумовлено низькими ціною та токсичністю, високою напругою розряду електродного матеріалу на основі MnO_2. Відомі численні застосування цього оксиду в каталізі [2], електрокаталітичних процесах [3] як сорбенту.

Незважаючи на різні підходи до структурного порядку діоксиду мангану, слід відокремлювати такі його поліморфні видозміни:

α-, β-, γ-, ε-, δ-, λ-MnO_2.

Модифікації α-, β-, γ- належать до тунельних структур з каналами різного розміру, δ-MnO_2 – до шаруватої структури, яка є граничним випадком тунельної структури, λ-MnO_2 – до структури типу шпінеля [4].

Модифікацію ε-MnO_2 за деякими даними відносять до різновиду γ-моди-фікації завдяки подібності їх рентгенограм.

Відмінністю ε-MnO_2 є наявність гексагональної щільної упаковки кисню. У роботі [5] описано аморфний порядок для діоксиду мангану.

MnO_2 складається з кисневих октаедрів MnO_6. У природі є велика кількість близьких тунельних структур діоксиду марганцю, які відрізняються лише розмірами тунелів (рис. 1):

− піролюзит;
− рамсделіт;
− голандит;
− романкіт;
− тодоркіт.

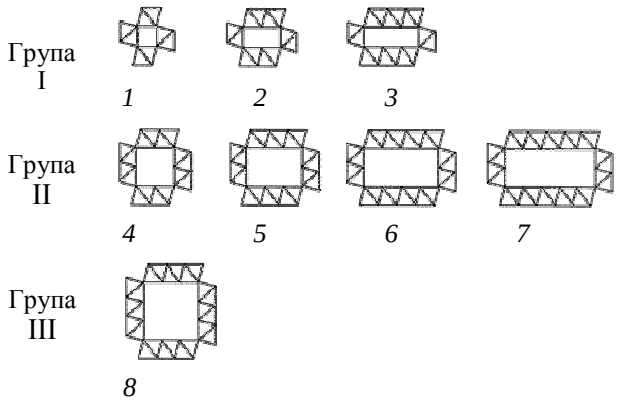

Рис. 1. Класифікація тунельних поліморфних модифікацій діоксиду мангану залежно від розмірів тунелів:
1 − піролюзит (1×1);
2 − рамсделіт (1×2);
3 – (1×3);
4 − голандіт (2×2);
5 − романкіт (2×3);
6 − RUB-7 (2×4);
7 − $Rb_{0,22}MnO_2$ (2×5);
8 – тодоркіт

© Г.В. Сокольський, Н.Д. Іванова, С.В. Іванов, Е.І. Болдирєв, О.В. Кобилінська, М.В. Демченко, 2009

Сім'я тунельних структур діоксиду мангану відрізняється кількістю кисневих октаедрів мангану, що утворюють стінки тунелів структури (1×1 − піролюзит, 1×2 − рамсделіт, 2×2 – криптомелан, 3×3 тодорокіт тощо).

Групи структур II і III (рис. 1) належать до відкритих структур, адже можуть містити у своєму складі воду і домішки іонів інших металів. Останні зазвичай не належать до діоксиду мангану як такого, оскільки порожнини структури можуть заповнюватися великими за розмірами катіонами лужних, лужноземельних та інших металів або молекулами води, тобто склад цих оксидів істотно відрізняється від стехіометричного.

Діоксид мангану − надзвичайно важлива сполука для дослідження впливу структури на каталітичну та електрохімічну активність матеріалу, оскільки лише його β-модифікація може вважатися такою, котра має стехіометричний склад і відповідає формулі MnO_2, тоді як склад інших модифікацій може бути поданий загальною формулою MnO_x, де $1{,}7 < x < 2$.

Серед відомих поліморфних видозмін у ХДС застосовують γ-модифікацію. Однією з причин електрохімічної активності γ-MnO_2 є здатність до утворення дефектних структур вростання з поліморфною модифікацією β-MnO_2, що вперше було показано P. de Wolff [4].

Фрагмент такої дефектної структури, побудованої нами за допомогою програми Powder Cell for Windows, зображено на рис. 2.

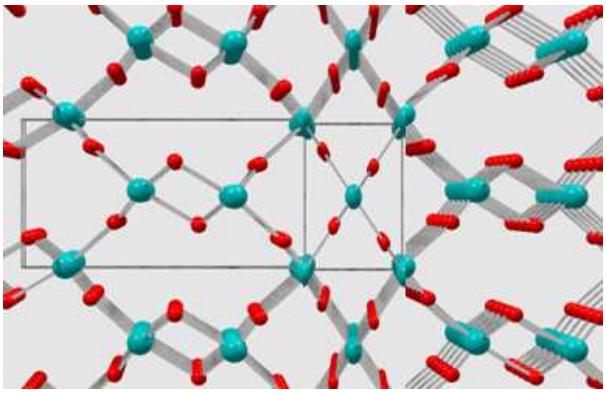

Рис. 2. Утворення дефектної структури вростання ланцюжків β-поліморфу піролюзиту у структурну матрицю γ-діоксиду мангану рамсделіту

Подібна структурна невпорядкованість сприяє транспорту заряду та масопереносу при електровідновленні діоксиду мангану в хімічних джерелах струму. Утворенню такої структурної невпорядкованості сприяє електрохімічний метод синтезу матеріалу.

Унаслідок великої концентрації дефектів за певних умов можливе утворення діоксиду мангану, що також характеризується підвищеною електрохімічною активністю.

Електрохімічну активність інших поліморфних модифікацій, зокрема в ХДС, було встановлено лише останнім часом. Визначальним фактором електрохімічної активності діоксиду мангану є проблема стабілізації певного фазового складу діоксиду мангану, а також дефектної структури матеріалу.

Метод уведення певних домішок у процесі отримання матеріалу (метод допування) дає можливість направлено змінювати його структурний порядок. Наприклад, для стабілізації поліморфної модифікації α-MnO_2 з великими 2×2 каналами в структуру у процесі синтезу вводять катіони K^+ або NH_4^+ [7; 8].

Для поліпшення електрохімічних властивостей ХДС на їх основі, ці катіони замінюють на Li^+ або H^+ [9; 10].

Допування діоксиду мангану, особливо протягом електрохімічного синтезу із фторвмісних електролітів, досліджено ще недостатньо, тому **метою** цієї роботи було дослідити вплив іонів-допантів Fe^{2+} і Co^{2+} на деякі характеристики досліджуваних оксидних матеріалів.

Експериментальна частина

Електроосадження допованого діоксиду мангану проводили із фторвмісних електролітів.

Вихідний електроліт містив 0,7М $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ і 0,2 М HF.

Для введення допантів іонів Fe^{2+} і Co^{2+} було обрано розчин сульфату заліза $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ з концентраціями 0,01−0,05 моль/л та кобальту $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ у кількості 0,01−0,1 моль/л.

Усі використані в дослідженнях реактиви мали кваліфікацію, вищу за «ч». Склад електролітів у досліджуваних зразках наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад отриманих зразків із фторвмісного електроліту, %

Елемент	Зразок					
	1	2	3	4	5	6
Допант-іон в електроліті	Fe^{2+}			Co^{2+}		
	0,01	0,025	0,05	0,001	0,01	0,1
Mn	41,50	40,55	44,55	54,1	42	34,6
Fe	0,26	2,65	1,43	–	–	–
Co	–	–	–	0,007	0,012	0,18

Синтез проводили за кімнатної температури. Густину струму змінювали в межах 1−10 А/дм^2. Для осадження порошку на основі діоксиду мангану використовували аноди з платини.

Досліди проводили з розділенням і без розділення катодного й анодного просторів.

Спочатку для кращої кристалізації осаду електроліт після електролізу витримували у нагрітому електроліті (60 °С) протягом години за методикою [11].

З огляду на існування у фторвмісному електроліті хімічної стадії розчинення осаду безпосередньо після синтезу проводили декантацію електроліту. Потім проводили фільтрацію осаду на фільтрі Шота та промивали його дистильованою водою до зникнення у промивній воді білого осаду якісної реакції на сульфат-іон з барієм. Осад просушували за температури 80−90 °С. Синтезовані таким чином зразки досліджували фізико-хімічними методами.

Хімічний аналіз допант-іонів і мангану у зразках проводили методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

Для цього підбирали на основі очікуваного вмісту елементу наважки з метою досягнення максимальної точності експерименту.

Наважки зразків розчиняли в суміші сульфатної кислоти і пероксиду водню і доводили дистильованою водою до концентрації 0,5−10 мг/л залежно від вимог до аналізу відповідного елемента.

Дослідження з рентгенівської дифракції всіх зразків виконували на приладах ДРОН-3, ДРОН-4 із комп'ютерним інтерфейсом на MoK_α-і на CuK_α-випромінюваннях.

Швидкість реєстрації становила 4 град/хв.

Отримані рентгенограми аналізували за допомогою комп'ютерної програми Powder Cell v. 2.3, яка дає змогу аналізувати рентгенограми багатофазних зразків.

Термогравіметричні вимірювання проводили на дериватографі системи Паулік-Ердей (Угорщина) з Al_2O_3-еталоном з нагріванням у повітряній атмосфері в інтервалі температур 20−600 °С зі швидкістю 5,10 °С/хв. Наважки досліджуваних зразків становили 250 мг, чутливість гальванометрів ДТГ − 1/10, а ДТА – 1/5.

Результати й обговорення

Електролітично отримували зразки діоксиду мангану доповані іонами Fe(II) та Co(II), що досягали введенням сполук відповідних металів певної концентрації в електроліт під час синтезу. Залежно від використаної під час електросинтезу густини струму отримували покриття з хорошою адгезією до основи або осади, що випадали на дно електролізера.

На прикладі електролітів з домішками сульфату кобальту було виявлено, що у разі розділення катодного й анодного просторів вихід за струмом знижується і підвищується вихід побічних продуктів електролізу. Причиною такого явища, ймовірно, є зменшення провідності розчину і перехід процесу з кінетичного в дифузійний режим.

Результати хімічного аналізу зразків залежно від концентрації введених допант-іонів феруму і кобальту за результатами атомно-абсорбційного аналізу подано у табл. 1. Зафіксовано поступову зміну вмісту мангану в анодному осаді залежно від концентрації допант-іонів кобальту. Чіткого впливу іонів феруму на склад анодних осадів діоксиду мангану методом хімічного аналізу виявлено не було.

Вміст допанту-феруму в анодному продукті є значно вищим порівняно зі зразками, допованими кобальтом. Певною мірою цей факт пояснюють стандартні електродні потенціали, що характеризують процеси окиснення на аноді під час електросинтезу оксидного матеріалу з водних електролітів. Система Fe^{3+}/Fe^{2+} має найнижчий потенціал — +0,77 В, що є набагато нижчим за потенціал окиснення мангану і кобальту — +1,5 та +1,75 В відповідно.

Звідси, очікуваним продуктом електролізу міг би бути оксидний матеріал на основі феруму. Однак, якщо врахувати залежність електродних потенціалів названих металів від pH гідратоутворення (діаграми Пурбе [12]), то тільки для мангану за умов високої кислотності середовища, що наближається до pH = 2−3 у досліджуваних електролітах можливе утворення оксидної фази з мінімальним електродним потенціалом.

Утворення оксидної фази кобальту у вигляді CoO_2 стає можливим за набагато вищого потенціалу ніж у мангану. Однак із діаграми Пурбе випливає, що вміст кобальту може суттєво підвищуватись зі зміною кислотності в бік вищих pH (pH > 4). Перехід до pH, більших за 5, може призвести до зростання вмісту оксиду тривалентного мангану в анодному продукті. Але такі міркування не враховували наявності комплексоутворення іонів-металів із фторид-іоном.

Порівняння констант стійкості комплексів MnF^+, FeF^+, CoF^+ (табл. 2) показує приблизно однакову стійкість для перших двох комплексів і меншу для кобальту за температури 25 °С і однакової іонної сили (μ = 1,0) [13].

Таблиця 2

Константи стійкості фторидних комплексів мангану, феруму і кобальту

Іон металу	Рівновага	lg K
Mn^{2+}	$Mn^{2+} + F^- = MnF^+$	0,7 ± 0,1
Fe^{2+}	$Fe^{2+} + F^- = FeF^+$	0,8
Co^{2+}	$Co^{2+} + F^- = CoF^+$	0,4
Mn^{3+}	$Mn^{3+} + F^- = MnF^{2+}$	до 5,5
Fe^{3+}	$Fe^{3+} + F^- = FeF^{2+}$	5,18
Co^{3+}	$Co^{3+} + F^- = CoF^{2+}$	–

З огляду на значно вищу стійкість комплексів тризарядних іонів наведених металів стадія окиснення фторокомплексів двозарядних металів до тризарядних, імовірно, є однією із стадій процесу окиснення на аноді.

Направлений підбір лігандів електроліту дасть можливість регулювати вміст допантів в анодному продукті. Особливо сильно кобальт в електроліті змінює вміст мангану для зразка 6. Такий низький вміст мангану свідчить про значну дефектність MnO_2, що підтвердили подальші термогравіметричні дослідження (табл. 3).

Термогравіметричний аналіз деяких зразків проводили з метою уточнити вміст гідроксидних груп, що відповідають за наявність дефектних станів у зразках, а також фізично-сорбованої зразками води.

Методика отримання зразків включала витримку промитого анодного осаду за температури 80 °С протягом години, незважаючи на це вміст фізично-сорбованої води у зразках може бути значним з огляду на напіваморфність їх структурного порядку. Схематичний вигляд дериватограми зразка 4, допованого кобальтом, зображено на рис. 3.

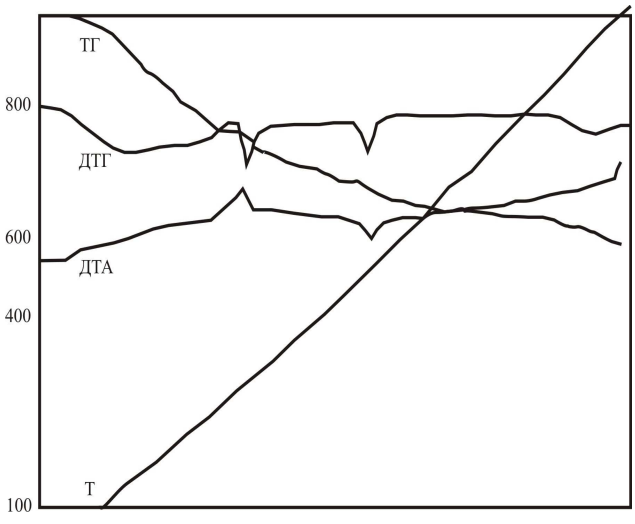

Рис. 3. Дериватограма зразка 4, допованого кобальтом

Порівняльний аналіз результатів термогравіметричного аналізу зразків 4 та 6 наведено у табл. 3.

З наведених у табл. 3 даних видно, що зразок 6 має значний вміст фізично сорбованої води, характерний для напіваморфного стану.

Таблиця 3

Термогравіметричний аналіз зразків діоксиду мангану 4 та 6, допованих сульфатом кобальту

Втрата ваги, %	Зразок	
	4	6
H_2O (фізично сорбована)	6,1	~15,6
OH^-:		
поверхневі	1,4	1,2
об'єм (200-400 °С)	6,6	5,8
Втрата кисню	1,9 (400−513 °С)	1,4 (400−490 °С)
Всього OH^- груп	8−10	Близько 8,4
Загальна	16 (до 513 °С)	24 (до 490 °С)

Втрата кисню під час фазового переходу діоксид мангану − оксид мангану (III) є нижчою порівняно з недопованим оксидом мангану, отриманими електролітично за стандартними методиками [11].

Зразок 4 має більший вміст об'ємних ОН-груп порівняно із зразком 6, що має сприяти поліпшенню його транспортних властивостей.

За даними диференційного термічного аналізу можна зробити висновок, що основні ефекти ДТА кривої пов'язані з фазовим переходом у β-модифікацію діоксиду мангану за 340 °С, а ендоефект за 500 °С з відповідною втратою ваги спричинений вивільненням кисню у результаті утворення оксиду мангану (III).

Висновки

1. Синтезовано із фторвмісних електролітів зразки діоксиду мангану, що містять домішки іонів Fe^{2+} та Co^{2+}.
2. Показано, що вплив іонів допантів на хімічний склад анодного продукту залежить від приросту допанту.
3. Причинами різного впливу слід вважати різницю електродних потенціалів редокс пар іонів допантів в електроліті а також комплексоутворення іонів-металів із фторид-іонами в електроліті.

Література

1. *Бузова З.М.* Состояние исследований диокиси марганца, используемой в химических источниках тока / З.М. Бузова, Р.П. Соболев // Электротехническая промышленность. Химические и физические источники тока. – 1982. – Вып. 1. – С. 6−8.

2. *Высокоэффективные* оксидномарганцевые катализаторы реакции окисления CO в CO_2 / Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Е.И. Болдырев, И.С. Макеева // Журн. прикладной химии. − 2002. − 75. − С. 1452-1455.

3. *Suib S.L.* Sorption, catalysis, and separation by design / S.L. Suib // Chem. Innovation. − 2000. − Vol. 30, No. 3. − P. 27–33.

4. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия / А. Уэллс. − В 3т. − М.: Мир, 1987.− Т. 2. − 984 с.

5. *Кондрашев Ю.Д.* Структура модификаций двуокиси марганца / Ю.Д. Кондрашев, А.И. Заславский // Изв. Академии наук СССР. Сер. физич. – 1951. – **XV**, №2. – С. 179−186.

6. *De Wollf P.M.* Interpretation of Some γ-MnO_2 Diffraction Patterns / P.M. de Wollf // Acta cryst. – 1959. – 12, № 4. – P. 341−345.

7. *McKenzie R.M.* The synthesis of birnessite, cryptomlane, and some other oxides and hydroxides of manganese / R.M. McKenzie // Miner. Mag. – 1971. – 38. – P. 493.

8. *Parida K.M.* Studies on MnO2—I: Chemical Composition, Microstructure, and Other Cjaracteristics of Some Synthetic MnO2 of Various Crystalline Modifications / K.M. Parida, S. B. Kanungo, B. R. Sant // Electrochim. Acta. – 1981. − 26. – P. 435.

9. *Tsuji M.* Synthetic inorganic ion-exchange materials XXXVI. Synthesis of cryptomelane-type hydrous manganese dioxide as an ion-exchange material and their ion-exchange selectivities towards alkali and alkaline earth metal ions / M.Tsuji, M. Abe // Solvent Extr. Ion Exch. – 1984. – 2. – P. 253.

10. *Structural* and electrochemical studies of α-manganese dioxide (α-MnO_2) / C.S. Johnson, D.W.Dees, M.F.Mansuetto et al. // J. Power Souces. – 1997. – 68. – P. 570.

11. *Практикум* по прикладной электрохимии: учеб. пособие для вузов / Н.Г. Бахчнсарайцьян, Ю.В. Борисоглебский, Г.К. Буркат и др. / под ред. В.Н. Варыпаева, В.Н. Кудрявцева. − 3-е изд., перераб.— Л.: Химия, 1990. − 304 с.

12. *Справочник* химика / под ред. А.Б. Никольского. − 2-е изд., перераб. − Л.: Химия, 1965. − Т. 3. − 304 с.

13. *Иванова Н.Д* . Соединения фтора в гальванотехнике / Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Е.И. Болдырев. − К.: Наук. думка, 1986. – 235 с.

Стаття надійшла до редакції 17.06.09.