

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.  
Є.І. Болдирєв, к. х. н.  
О.В. Кобилінська, інж.  
М.В. Демченко, інж.

## ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕТАНОЛУ НА ДОПОВАНОМУ ЛІТІЄМ ТА НАТРІЄМ ДІОКСИД МАНГАНОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ

*Розглянуто зразки діоксиду мангану, що отримані методом анодного електроосадження. Досліджено електрокаталітичну активність зразків у процесі окиснення етанолу методом вольтамперометрії. Виконано аналіз впливу домішок літію та натрію на електрокаталітичну активність діоксиду мангану.*

*Manganese dioxide samples have been prepared by the anode electrodeposition. The electrocatalytic activity of products obtained was investigated by the method of voltammetry for ethanol oxidation. The analysis of influence of additives of  $Li^+$  and  $Na^+$  on electrocatalytic activity of the obtained samples is carried out.*

**анодні покриття, вольтамперометрія, вуглецеві сполуки, діоксид мангану, електрокаталітичне перетворення, метод анодного електроосадження**

### Вступ

Діоксид мангану широко використовують як електродний матеріал у хімічних джерелах струму (ХДС) з водними та апротонними електролітами [1], каталізатор і окисник [2]. Інтерес до цієї сполуки не втрачає актуальності, що зумовлено насамперед її фізико-хімічними властивостями.

Для одержання цього оксиду застосовують сульфатні, нітратні, хлоридні електроліти. Швидкість електроосадження діоксиду мангану з цих електролітів недостатньо висока, а головне, потребує ретельного очищення електроліту. Це досягається за допомогою електролітів, що містять сполуки фтору.

Електроліти з різноманітними фторидними домішками (борфтористоводневі, силіцій-фтористоводневі та електроліти, що містять іон фтору) широко використовують фірми США, ФРН, Великобританії для одержання гальванічних покриттів та деяких сполук. Водночас, такі електроліти становлять інтерес з погляду інтенсифікації процесів, оскільки вони дозволяють реалізувати високу густину струму, тобто високі продуктивність і швидкість осадження, а також високі виходи за струмом. Ці електроліти стабільні і прості щодо контролю в процесі роботи.

Крім того, завдяки регулюванню швидкостей окремих стадій процесу окиснення-відновлення можна керувати фізико-хімічними властивостями одержуваного продукту, зокрема, діоксиду мангану. Його структура і фізико-хімічні властивості визначаються способом одержання – хімічним або електрохімічним [2].

У межах електрохімічного способу структура і властивості оксиду, як і ХДС на його основі, залежать від складу електроліту електроосадження, природи ліганду тощо. У зв'язку з цим дослідження електрохімічної кінетики процесу в разі змін зазначених параметрів є актуальним і своєчасним.

Як було показано в праці [3], використання електродних матеріалів на основі марганцевих октаедричних молекулярних сит (ОМС) для електрокаталітичного окиснення органічних сполук може бути перспективним для застосування в паливних елементах.

Електрохімічна активність матеріалів різних форм оксидів мангану типу піролюзиту, нсугиту, ОМС-2 синергетично підвищується у присутності Ru у вигляді 5 % суміші з вуглецем. Було показано, що матеріали ОМС-2 не тільки економічні, але й дуже електрохімічно активні.

У нашій роботі досліджувались подібні сполуки. Їх відмінністю порівняно з використаними у праці [3] є метод отримання – анодне окиснення мангану (II) з фторвмісних електролітів у присутності домішок іонів-металів (іонів-допантів).

Електрохімічний метод синтезу істотно впливає на стехіометричність отриманих продуктів, тобто завдяки високій концентрації дефектних позицій, що закріплюються в структурі гідроксидними групами, склад анодного осаду істотно відрізняється від стехіометричного, зокрема, від аналогічної сполуки, отриманої хімічним способом.

Додатковими чинниками, що збільшують дефектність сполуки, є наявність в електроліті анодного синтезу діоксиду мангану фторид-іонів та іонів-допантів інших металів. Домішки інших металів можуть впливати на розподіл фазових станів оксидної структурної матриці мангану. Слід відзначити складність структурної поведінки діоксиду мангану — відокремлюють як мінімум п'ять поліморфних видозмін цього оксидного матеріалу, що є термодинамічно стабільними за нормальних умов.

**Метою** роботи було дослідити процес анодного окиснення органічних сполук, насамперед етанолу на оксидноманганових електродах, та проаналізувати вплив допантів на нього.

### Експериментальна частина

Для проведення анодного електросинтезу були обрані фторвмісні електроліти завдяки тому, що вони дозволяють регулювати склад кінцевого продукту – оксидного матеріалу на основі оксидів мангану в широких межах.

Склад фторвмісного електроліту був стандартним для проведення синтезу активних електродних матеріалів за даними праць [1; 2], однак вирізнявся тим, що до його складу входили домішки інших, окрім мангану, катіонів літію і натрію (див. таблицю).

### Компоненти електролітів електрохімічного синтезу та їх концентрація, моль·л<sup>-1</sup>

MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	HF	LiOH	NaOH
0,7	0,25	-	-
0,7	0,25	0,1	-
0,7	0,25	-	0,1

Осадження проводили з застосуванням платинового катода, анодів на основі нержавіючої сталі, а густина струму становила 23–27 мА·см<sup>2</sup>.

Основним методом дослідження електрокаталітичних властивостей MnO<sub>2</sub> в процесі анодного окиснення органічних сполук було обрано метод вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу.

Хроновольтамперограми реєстрували на універсальному потенціостаті-гальваностаті IPC-PRO, що є програмно-апаратним комплексом, складеним із вимірювального блока потенціостата та персонального комп'ютера зі встановленою на ньому програмою IPC2000.

Програмне забезпечення IPC2000 призначено для керування процесом вимірювань на потенціостаті-гальваностаті, приймання даних від потенціостата-гальваностата та їх подальшої математичної обробки.

Поляризаційні дослідження проводили у стандартній триелектродній електрохімічній комірці.

Потенціал вимірювали відносно стандартного хлорсрібного електрода порівняння.

Допоміжним електродом була платинова або сталева 1X18H10T пластина площею 4 см<sup>2</sup>, яка перевищувала поверхню анода приблизно в 10 разів.

Капіляр Лuggіна мав діаметр 1 мм і розташовувався на відстані 1–2 мм від поверхні робочого електрода. Поляризаційні вимірювання проводили від значення стаціонарного потенціалу.

Швидкість сканування потенціалу при потенціодинамічних дослідженнях становила 1, 2, 5, 10, 20, 50 мВ·с<sup>-1</sup>.

Електрокаталітичні властивості отриманих плівок діоксиду мангану, допованого іонами інших металів, досліджували відповідно до даних роботи [3] в електроліті такого складу:

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2,5 моль·л<sup>-1</sup>;

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – 1 моль·л<sup>-1</sup>.

Відмінність полягала в тому, що об'єктом анодного окиснення був обраний етиловий спирт замість метилового.

Усі використані в цих дослідженнях реактиви мали кваліфікацію вищу за «ч». Схему експериментальної установки показано на рис. 1.

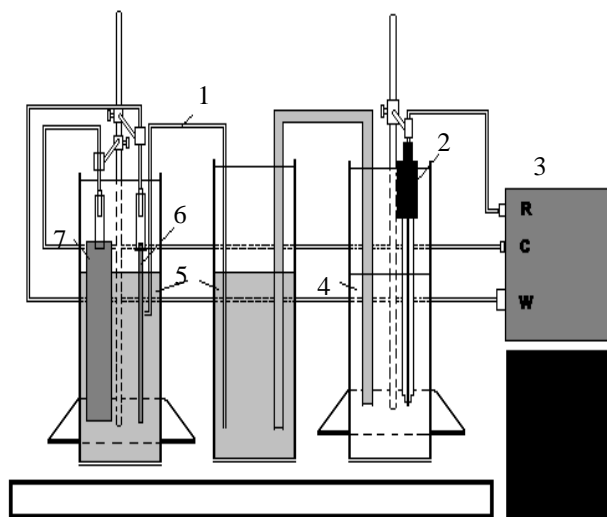


Рис. 1. Стандартна триелектродна комірка для електрокаталітичних досліджень:

- 1 – капіляр Лuggіна;
- 2 – електрод порівняння (хлорсрібний);
- 3 – потенціостат-гальваностат IPC-PRO;
- 4 – розчин KCl;
- 5 – розчин електроліту;
- 6 – робочий електрод;
- 7 – допоміжний електрод

Електрокаталітичну активність досліджуваних електродів оцінювали за допомогою поляризаційних залежностей у координатах Тафеля ( $\eta - \lg i$ ).

### Результати і обговорення

Електролітично отримували зразки діоксиду мангану, допованого іонами  $\text{Na}^+$  та  $\text{Li}^+$ , що досягалось введенням сполук відповідних металів у певній концентрації в електроліт електрохімічного синтезу.

Залежно від використаної при електросинтезі густини струму отримували покриття із задовільною адгезією до основи або пухкі осади, що випадали на дно електролізера.

Першочергово було перевірено електрокаталітичну активність основи — нержавіючої сталі марки 1X18H10T.

Результати такого дослідження за різних швидкостей сканування потенціалу показано на рис. 2.

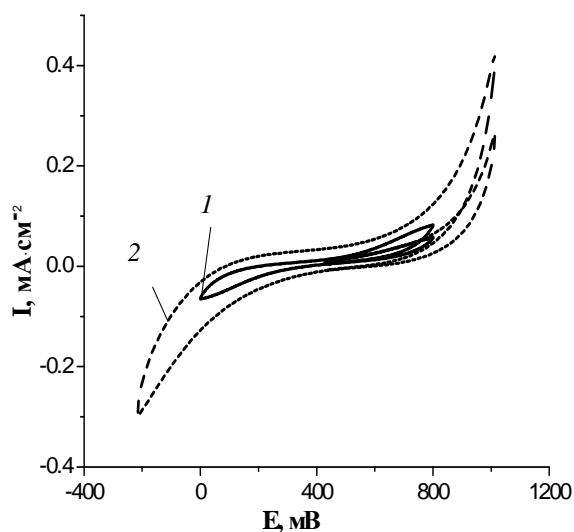


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми електрокаталітичного окиснення етанолу на нержавіючій сталі марки 1X18H10T:  
1 –  $1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  
2 –  $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

«Вікно» сканування потенціалу на електроді з нержавіючої сталі становить  $0 - 900 \text{ мВ}$  відносно хлорсрібного електрода порівняння.

Після цього дослідили електрокаталітичну активність платиного електрода за різних швидкостей сканування потенціалу, результати яких показано на рис. 3.

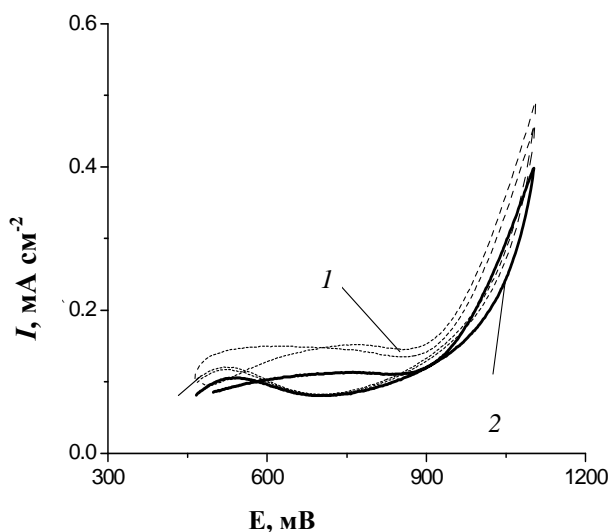


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми електрокаталітичного окиснення етанолу на платиновому електроді:  
1 –  $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  
2 –  $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

Після дослідження основи нержавіючої сталі та платини були досліджені електрокаталітичні властивості отриманих плівок оксиду мангану (IV), допованих іонами лужних металів за різних швидкостей сканування потенціалу (рис. 4).

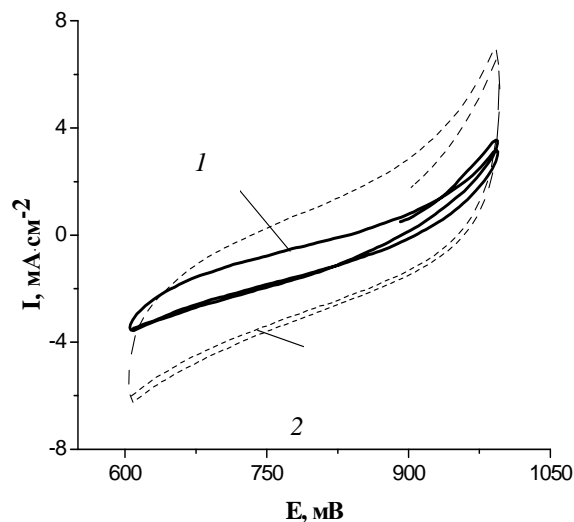


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми електрокаталітичного окиснення етанолу на плівках  $\text{MnO}_2$ :  
1 –  $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  
2 –  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

Відмінністю поведінки плівкового електрода на основі діоксиду мангану був більш позитивний стаціонарний потенціал порівняно зі сталевим і платиновим електродами на  $400 - 500 \text{ мВ}$  у досліджуваному електроліті.

Анодне окиснення на діоксиді мангану і на нержавіючій сталі марки 1X18H10T порівнювали в координатах Тафеля ( $\eta$  —  $\lg i$ ). На рис. 5 показано, що за одного й того ж значення перенапруги струм на плівковому діоксид мангановому електроді значно вищий.

З показаного на рис. 5 порівняння анодних частин циклічних вольтамперограм можна побачити, що плівкові покриття на основі оксиду мангану (IV) за своєю електрокаталітичною активністю в процесі окиснення спиртів значно перевищують активність основи – нержавіючої сталі та платиновий анод. У свою чергу зразки, доповані натрієм, за своєю активністю перевершують чисті оксидноманганові електроди.

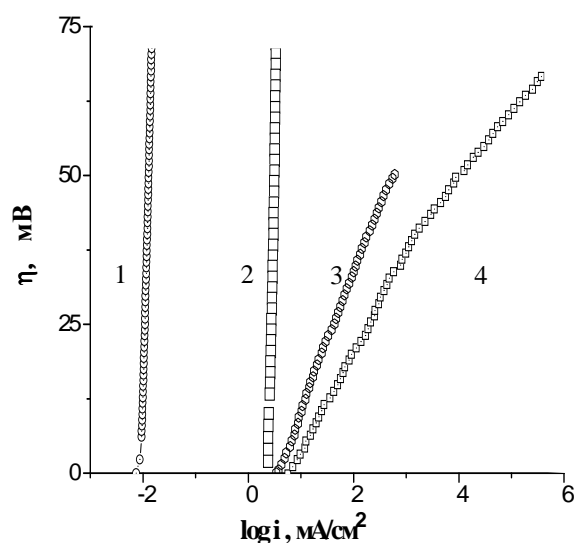


Рис. 5. Залежність перенапруги  $\eta$  від  $\log i$  для електрокаталітичного окиснення етанолу:

1 – 1X18H10T;

2 – Pt;

3 –  $\text{MnO}_2$ ;

4 –  $\text{MnO}_2$ , допований іонами  $\text{Na}^+$

Таким чином показано, що плівкові електроди на основі діоксиду мангану, доповані іншими металами, виявляють електрокаталітичні властивості в спиртових розчинах і кислотному середовищі.

Отримані анодні покриття проявляють нормальну адгезію до нержавіючої сталі марки 1X18H10T.

### Висновки

1. Синтезовано з фторвмісних електролітів зразки діоксиду мангану, що містять домішки іонів  $\text{Li}^+$  і  $\text{Na}^+$ .
2. Порівняно активності на основі синтезованих оксидноманганових зразків нержавіючої сталі 1X18H10T і платини.
3. Показано, що оксидноманганові анодні покриття, доповані іонами натрію та літію, виявляють найбільшу активність порівняно з електродами на основі платини та нержавіючої сталі марки 1X18H10T у спиртових розчинах і кислотному середовищі.

### Література

1. *Получение диоксида марганца из фторсодержащих электролитов* / Н.Д. Иванова, Е.И. Болдырев, И.С. Макеева, Г.В. Сокольский // Журн. прикладной химии. – 1998. – 71, № 7. – С. 1209–1211.
2. *Вплив допування іонами міді та літію на фізико-хімічні властивості діоксиду мангану* / Г.В. Сокольський, Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Є.І. Болдырев // Порошковая металлургия. – 2006. – №3/4. – С. 62–66.
3. *Enhanced electrocatalytic activity of carbon-supported MnOx/Ru catalysts for methanol oxidation in fuel cells* / J. S. Rebello, P. V. Samant, J. L. Figueiredo, J. V. Fernandes // Journal of Power Sources. – 2006. – 153. – P. 36–40.

Стаття надійшла до редакції 17.06.09.