

УДК 541.136+621.355

ELECTROCHEMICALLY NH₄⁺-DOPED MANGANESE DIOXIDE WITH α -MnO₂ PHASE COMPONENT AS A PROMISING OXYGEN ELECTROREDUCTION ELECTRODEZUDINAL.V.^{a)}, SOKOLSKY G.V.^{a)}, BOLDYREV E.I.^{b)}^a*National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine*^b*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NASU, Kyiv, Ukraine; gvsokol@rambler.ru*

α -MnO₂ with hollandite structure type is considered to be the most effective oxygen electrocatalyst. It has been demonstrated that manganese dioxide samples doped with ammonium cations possess promising properties for different types of lithium-air batteries. The measured earlier high catalytic activity of H₂O₂ decomposition on NH₄⁺-doped manganese dioxide [1] caused our interest to further in-depth research. Thin films were electrodeposited using the following electrolyte composition: 1M MnSO₄; 0,1 HF; 0,75M (NH₄)₂SO₄ with current density 3-4 mA/cm² and temperature was 15-20°C or 90-95°C. The current density 100 mA/cm² was applied to obtain powders. NH₄⁺-Doping or (NH₄)₂SO₄ additive to a fluorine containing electrolyte of manganese dioxide in electrocrystallisation acts as a template of hollandite-structure channels in samples. There is a template effect of other indifferent ions (alkali, alkaline earth metals) on the structure ordering in the electrocrystallisation process, which was demonstrated in our earlier publications. An increase in the content of α -MnO₂ phase component and the crystallite size of this phase is shown in this work as a result of increasing the temperature of electrodeposition up to 90-95°C. To prove this hypothesis, the simulations of XRD patterns by the Rietveld refinement method using PowderCell v. 2.3 package were realized. XRD patterns were registered on MoK α -irradiation to improve signal/noise ratio. Diffuse peaks of XRD patterns were successfully interpreted by the Rietveld refinement as a set of phase components detected in samples with sizes of crystallites lower than XRD detection limit (about 5 nm).

ЕЛЕКТРОХІМІЧНО NH₄⁺-ДОПОВАНИЙ МАНГАН (IV) ОКСИД З α-MnO₂ ФАЗОВОЮ КОМПОНЕНТОЮ ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ

ЗУДИНА Л.В., СОКОЛЬСЬКИЙ Г.В.^{a)}, БОЛДИРСЬВ Є.І.^{b)}

^{a)}Національний університет харчових технологій, Київ, Україна

^{b)}Інститут загальної та неорганічної хімії НАНУ, Київ, Україна
gvsokol@rambler.ru

Оксидна система мангану (IV) відрізняється різноманіттям поліморфних тунельних видозмін з унікальними молекулярно-ситовими та електрокаталітичними властивостями [2] та є інтенсивно досліджуваною у пошуці електрокаталізаторів Li-повітряних акумуляторів (ЛПА). Поліморф α-MnO₂ (структурний тип голандиту) вважається найбільш активним та містить (2×2) та (1×1) тунелі поєднаних спільними гранями ланцюгів подвійних MnO₆ октаєдрів [3]. ЛПА є перспективними щодо введення у практику системою з густиною енергії (5200 Вт г кг⁻¹) в 5-10 разів більшою за сучасні літій-іонні акумулятори (ЛІА) [4]. Однак не вирішено низку проблем практичного застосування ЛПА: низька стабільність електроліту та оберненість циклів, повільна кінетика кисню.

Використовуючи α-MnO₂ нанодріт в якості каталізатора, P. Bruce та співавтори [3] вперше одержали зразки з ємністю катода 3000 mA·г⁻¹ протягом 10 циклів. Показано, що MnO₂ нанодроїти демонструють вищу каталітичну активність, ніж об'ємні стани MnO₂ в α- та β-формах. S. Suib зі співавторами [4] порівнювали каталітичну активність α-MnO₂ у водних та органічних електролітах. Інша стратегія з підвищення електрокаталітичної активності — катіонне допування наночастинок MnO_x

Нами розроблено методологію електрокристалізації функціональних матеріалів оксидної системи мангану(IV), де інструментом функціоналізації є введення добавок катіонів в електроліт анодного осадження з флуорвмісних електролітів (електролітичне катіонне допування). Раніше нами було встановлено високу активність допованого катіонами амонію манган(IV) оксиду у реакції розкладу проміжного продукту електровідновлення кисню — гідроген пероксиду [1]. Отже, метою даного дослідження є розглянути перспективи застосування електролітично допованих катіоном амонію оксидів мангану(IV) як електрокаталізаторів кисневого електроду ЛПА.

Методологія досліджень

Плівки манган (IV) оксиду отримували з флуоровмісних електролітів [5] шляхом анодного осадження на платиновий диск в гальваностатичних умовах з електроліту такого складу: 1М MnSO_4 ; 0,1 НF; 0,75М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при густині струму 3-4 mA/cm^2 та температурі 15-20°C та 90-95°C. Порошкові зразки одержували за тих самих умов за виключенням густини струму, що складала 100 mA/cm^2 . Анодом була платинова пластина з 10 разів більшою площею ніж катод.

Загальний вміст мангану у зразках визначали атомно-абсорбційною спектроскопією. Дослідження з рентгенівської дифракції виконували на приладах серії ДРОН із MoK_α -випромінюванням та комп'ютерним інтерфейсом. Повнопрофільний аналіз рентгенограм синтезованих порошкових зразків виконували методом Рітвельда за допомогою комп'ютерних програм PowderCellfor Windows v 2.3 [6].

Результати та їх обговорення

Електрокристалізовані зразки з електролітів з добавками катіонів висушували до постійної ваги при 120 °C та проводили хімічний аналіз за зазначеними вище методиками. Потім реєстрували рентгенограми зразків та здійснювали їх повнопрофільний аналіз із використанням програмного забезпечення Powder Cell.

Нами встановлено значний вміст рентгеноаморфної компоненти в зразках, одержаних методом електрокристалізації. Як виявилось, не дуже вдалим з точки зору величини співвідношення сигнал/шум є вибір мідного аноду для реєстрації рентгенограм. Водночас дифракційні дані в широкому діапазоні кутів розсіювання ($\sim 2 \text{ nm}^{-1}$ і вище) можна отримати за допомогою рентгенівських променів з малою довжиною хвилі, тобто більш високих енергій. Такі рентгенівські промені можуть бути отримані на рентгенівських трубках з Мо (енергія $\sim 17 \text{ keV}$) анодом. Енергія CuK_α випромінювання складає всього близько 8 keV [7]. Рентгенограми, одержані на молібденовому випромінюванні, відрізнялись кращим співвідношенням сигнал/шум, а також більш чітко вираженою дифузною компонентою. Нами було встановлено, що дифузна компонента найкраще описується як нанокристалічна складова від основних фаз, використаних у рентгенівських дослідженнях з розміром кристалітів 1—3 нм (Рис.).

Порівняльний аналіз результатів моделювання рентгенограм показує підвищений вміст рамсделітної фази до 40% (об.) за умов синтезу при кімнатній температурі (25 °C) та найменший розмір кристалітів цієї фази порівняно із зразком, одержаним при 90 °C.

Збільшення внеску крупнокристалічної компоненти голандиту розміром 6,78 нм і переважною орієнтацією кристалітів (310), а також наноголандитної складової є характерним при нагріванні електроліту (Табл.).

За нашими даними [8], внесок голандитної компоненти зростає за вищої температури внаслідок темплатної дії катіонів амонію. Дана інтерпретація пояснює більшу активність у каталітичному розкладі H_2O_2 зразка, одержаного при 90°C (константа швидкості $2,2 \cdot 10^{-4}$ проти $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ для 25°C зразка [4]) за рахунок збільшення вмісту $\alpha\text{-MnO}_2$ [2-3]. Слід відмітити аналогічну активність цих зразків, випробуваних у макетах ХДС цинк-повітря [9].

Висновки

Серед інших матеріалів $\alpha\text{-MnO}_2$ вважається одним з найбільш активних електрокаталізаторів кисню. Нами показано, що доповані катіонами амонію електрокристалізовані з флуорвмісних електролітів зразки манган(IV) оксиду містять $\alpha\text{-MnO}_2$ фазову компоненту та є перспективними катодними матеріалами літій-повітряних батарей різних типів на підставі повно профільного аналізу рентгенограм та даними каталітичної активності розкладу гідроген пероксиду. Подальші випробовування будуть здійснені найближчим часом.

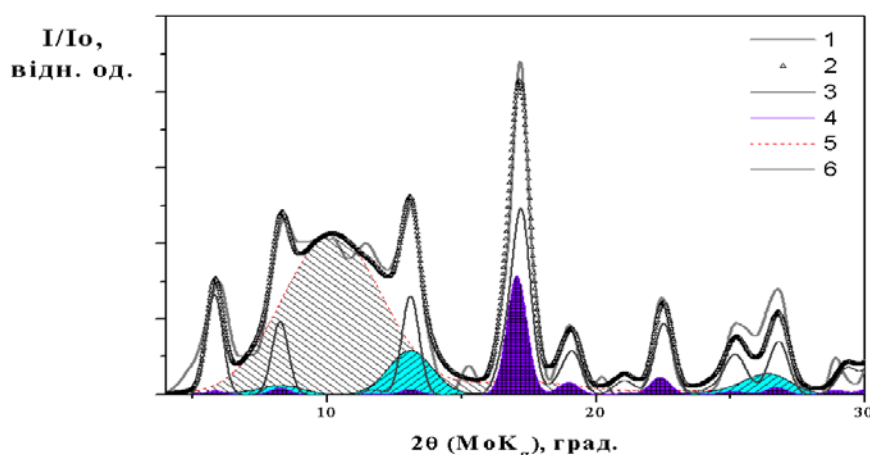


Рис. Фазові компоненти рентгенограми допованого електролітично $1,5 \text{ M NH}_4^+$ -іонами при 25°C порошкового зразка манган(IV) оксиду (MoK_α -випромінювання, заштриховані області відповідають напівморфним компонентам нанорозмірних фаз голандиту та рамсделіту):

1 — експериментальна рентгенограма; 2 — сумарна теоретична рентгенограма; 3 — голандит; 4 — голандит з переважною орієнтацією кристалітів за Марч-Доллас (121); 5 — напівморфна нанорозмірна компонента рамсделіту з (110) за Марч-Доллас; 6 — напівморфна нанорозмірна компонента голандиту з (310) за Марч-Доллас

Табл. Фазовий склад (% (об.)) та розміри (d , нм), електроосаджених при 25 та 90°C у присутності 1,5М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ зразків манган(IV) оксиду за результатами моделювання рентгенограм кристалітів програмою PowderCell v.2.3.

Фазовий склад, % (об.), розміри кристалітів (нм)		Температура електроліту, °C	
		25	90
Голандита- MnO_2 (310)*	% (об.)	46,7	59,3
	d , нм	6,7	6,8
Голандит α - MnO_2 (121)*	% (об.)	10,3	-
	d , нм	5,5	
Наноголандит α - MnO_2 , (200)*	% (об.)	4,7	16,9
	d , нм	2,5	1,9
рамсделіт, γ - MnO_2	% (об.)	-	19,5
	d , нм	-	4,5
Нанорамсделіт(110)*	% (об.)	38,3	4,39
	d , нм	1,1	1,2
R_p		22,7	27,09
R_{exp}		9,64	10,61

*переважна орієнтація кристалітів за Марч-Доллас, (hkl)

Перелік посилань

- [1] N. D. Ivanova, E. I. Boldyrev, S. V. Ivanov, G. V. Sokol'skii, and I. S. Makeeva // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2002. — 75, No. 6. — P. 935-938.
- [2] R.Cao, J.-S.Lee, M. Liu, and J.Cho // Adv.Energy Mater. — 2012. — 2. — P. 816-829.
- [3] A. Debart, A. J. Paterson, J. Bao, P. G. Bruce //Angew. Chem. Int. Ed.— 2008. — 47. — P. 4521-4524.
- [4] E. M. Benbow, S. P. Kelly, L. Zhao, J. W. Reutenauer, S. L. Suib // J.Phys. Chem. C. — 2011. — 115. P. 22009-22017.
- [5] Ivanova N. D. et al. Making manganese dioxide from fluorine-bearing electrolytes //Zhurn. Prikl. Khimii. — 1998. — V. 71, No 7. — P. 121-123.
- [6] <http://www.iucr.ac.uk>, programmed by Werner Kraus & Gert Nolze (BAM Berlin), Federal Institute for Materials Research and Testing, Lab. BAM-I.33: X-Ray Structure and Phase Analysis.
- [7] V. Petkov. // Mat. Today. — 2008. — 11, N11. — P. 29-38.
- [8] G. V. Sokolsky, S. V. Ivanov, E. I. Boldyrev, N. D. Ivanova, T. F. Lobunets //Solid State Phenomena. —2015. — 230. — P. 85-92.
- [9] Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Сокольский Г.В. // Укр. хим. журнал. — 1997. — т. 63, № 12. — С. 55-57.