

Вероніка ПОЛТАВЕЦЬ, Віктор ВАРГАЛЮК

РОЗРОБКА ТА ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИТНИХ ПЛІВОК MnO_x

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
пр. Гагаріна, 72, м. Дніпро, 49010, Україна. E-mail: verapolt@yahoo.com*

Veronika POLTAVETS, Viktor VARGALYUK

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF MnO_x -BASED COMPOSITE FILMS

*Oles Honchar Dnipro National University
72, Gagarina Avenue, Dnipro, 49010, Ukraine. E-mail: verapolt@yahoo.com*

ABSTRACT

In this paper the development and application of new MnO_x coated electrode on metal oxidized substrate for alternative energy device have been described. It has high thermal and corrosion resistance under the influence of strong electric fields. In addition, the decomposition of heat carriers, especially water, not occur on the electrode surface during the operation of the heater, since the result of water splitting is an explosive mixture (H_2+O_2). Considering the capability of Mn^{3+} / Mn^{4+} redox system to provide high-speed cycling of electric charge at potentials significantly is lower than the water splitting potential. Simple carbon steel was used as the substrate. The MnO_x film was deposited electrochemically from an electrolyte containing monobasic carboxylic acids. Mixed electroneutral complexes $[Mn(L)_2(H_2O)_4]$ formation ensured the deposition of MnO_x -based composite at low potentials. The corrosion resistance of the obtained composite films was very high. The phase composition and morphology of electrolytic MnO_x films have been characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and thermogravimetric study. The industrial tests of the developed Fe, FeO_y/MnO_x electrodes showed their ability to work for at least 10000 hours. The developed electrodes were introduced into the industrial production of electric boilers "Energy" with direct heat carrier heating of various capacities, which are used in residential premises and other facilities. Their long-term operation confirmed their high performance characteristics.

KEY WORDS: *MnO_x film, corrosion resistance, alternative energy devices.*

ВСТУП

Останнім часом особливу актуальність набули розробки для альтернативної енергетики та економного енергоспоживання [1-3]. Одним з перспективних напрямів удосконалення систем опалення є заміна традиційних ТЕНових нагрівачів на електродні котли прямого нагріву теплоносія змінним струмом. Вони мають високий ККД за рахунок прямого перетворення електричної енергії в теплову, можуть встановлюватися в приміщеннях будь-якого типу, допускають використання раніше встановлених труб і радіаторів опалення. Функціонування таких пристроїв досить легко автоматизується, що дозволяє досягати значної економії електроенергії. Для забезпечення довговічності і надійності в експлуатації робочі електроди таких установок повинні мати високу термо- і корозійну стійкість в умовах впливу сильних електричних полів. Крім того, в процесі роботи нагрівача на електродній поверхні не повинно відбуватися розкладання компонентів теплоносія, насамперед води, так як результатом такого розкладання є вибухонебезпечна суміш (H_2+O_2). Нами були розроблені електроди для таких систем на основі електролітичного MnO_x , вивчені фазовий склад та морфологія осадів, досліджені електротехнічні властивості нових електродів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

У роботі використовували робочий розчин 1М NaAk (аббревіатура Ak відповідає йону $C_2H_3COO^-$), що містить 0,1 М Mn (Ak)₂ та при фіксованому значенні рН 5,0. У зв'язку з відсутністю готової форми для приготування фонового електроліту 1М NaAk використовували акрилову кислоту та натрій гідроксид кваліфікації «о.с.ч.». Сіль Mn(Ak)₂ готували шляхом

розчинення наважки електролітичного мангану (марка Мр0) в акриловій кислоті. Кислотність кінцевого розчину контролювали рН-метром.

У якості поляризуючої системи використовували потенціостат ПИ-50-1 (Білорусь) з програматором ПР-8. Результати вимірювання потенціалу і струму передавалися на комп'ютер для обробки даних за допомогою швидкісного USB інтерфейсу.

Морфологію поверхні покриттів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И, що працює з вторинними електронами.

Рентгенофазні дослідження покриттів виконані за стандартною методикою на дифрактометрі ДРОН-4 з комп'ютерним інтерфейсом в монохроматизованому мідному випромінюванні (CuK α -випромінювання).

Термогравіметричні дослідження проводили на дериватографі Q-1500D при швидкості нагріву печі 10⁰С/min.

Квантово-хімічне моделювання проводили за допомогою неемпіричних методів програми WinGAMMESS з використання DFT-теорії.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Використання в електролізерах з промисловою напругою 220 V у якості електродних матеріалів різноманітних металів супроводжується їх руйнуванням, і газовиділенням, що можна побачити з табл. 1.

Таблиця 1. Результати випробування різних електродних матеріалів після 180 хвилин роботи електролізера з електролітом 0,1 g/l Na₂SO₄ (~U=220 V)

Table 1. Results of degradation test of different electrode materials (180 minutes of operation in the electrolyzer with the electrolyte of 0.1 g/l Na₂SO₄ (~U = 220V))

Матеріал електроду	Стан поверхні	Стан електроліту	Наявність газовиділення
титан	кольорові оксидні плівки	без помітних змін	спостерігається
свинець	білий сольовий наліт	помутніння з перших хвилин	спостерігається
нікель	розтравлення	без помітних змін	спостерігається, активне
мідь	розтравлення	зміна забарвлення на 10-й хвилині, помутніння	спостерігається
чавун СЧ20	розтравлення	зміна забарвлення та помутніння на 30-й хвилині	спостерігається
сталь 18Х10НТ	оксидна плівка	незначне помутніння	спостерігається
сталь 03Х11Н8М2Ф	оксидна плівка	незначне помутніння	спостерігається з 2-ї min
сталь 12Х18Н10Т	оксидна плівка	незначне помутніння	спостерігається
сталь 08Х20Н9Г2Б	оксидна плівка	незначне помутніння	спостерігається з 10-ї min

Саме тому прості металічні стрижні не можуть бути використані у якості електродів для котлів прямого нагріву теплоносія змінним струмом. Нами були розроблені електроди з композитним покриттям MnO_x на металевій окисненій основі. В якості основи використовувалася проста вуглецева сталь. Після випробувань не було зафіксовано корозійного зносу виробів завдяки стійкому і щільному покриттю. Газовиділення також не фіксувалося завдяки твердофазній реакції $[MnO(OH)(H_2O)_2] - e \rightarrow [MnO(OH)(H_2O)_2]^+$.

Фазовий склад плівок MnO_x, виділених з акрилатного електроліту, вивчали методом рентгенівської дифракції. Виявилося, що анодні плівки MnO_x, отримані за температур нижче 50⁰С, характеризуються дрібнокристалічною структурою, а отримані при t⁰>50⁰С – є з яскраво

вираженою кристалічною структурою. Як видно з рентгенограм, представлених на рис. 1, в осадах було зафіксовано наявність фази β - MnO_2 .

Морфологія електролітично отриманого осаду MnO_x теж значною мірою залежить від температури, при якій формувалась плівка, що можна побачити з рис. 2. При всіх температурах спостерігається розтріскування осаду, однак при температурі $60\text{ }^\circ\text{C}$ структура плівки більш компактна. Сітка мілких тріщин в плівці тут зберігається, але в меншій мірі, а сама плівка є компактною сукупністю глобул. Також можемо спостерігати значні ділянки з аморфною структурою.

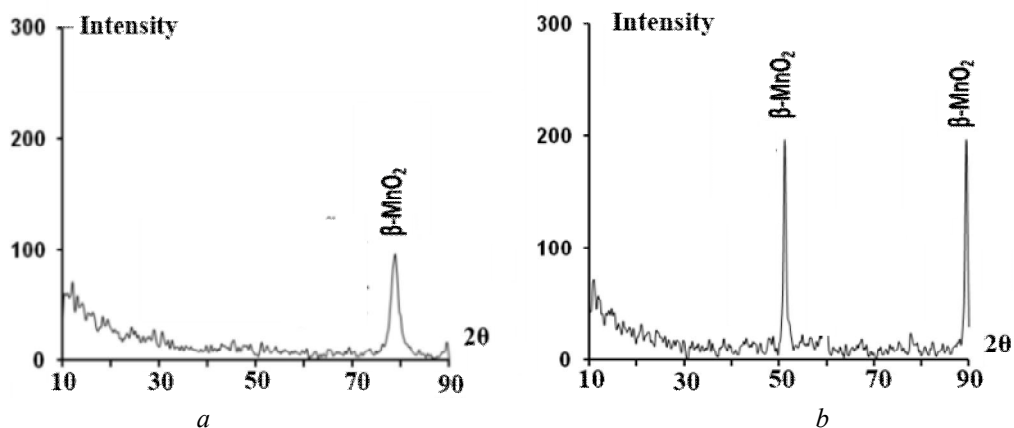


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми електролітично осаджених плівок MnO_x із електроліту складу $0,1\text{M Mn(Ak)}_2$, 1M (NaAk+HAc) , pH 5,0 при температурі: *a* - $60\text{ }^\circ\text{C}$; *b* - $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Fig. 1. XRD pattern electrochemically deposited MnO_x films from the electrolyte of $0,1\text{ M Mn(Ak)}_2$, 1M (NaAk + HAc) , pH 5.0 at a temperature of *a* - $60\text{ }^\circ\text{C}$; *b* - $80\text{ }^\circ\text{C}$.

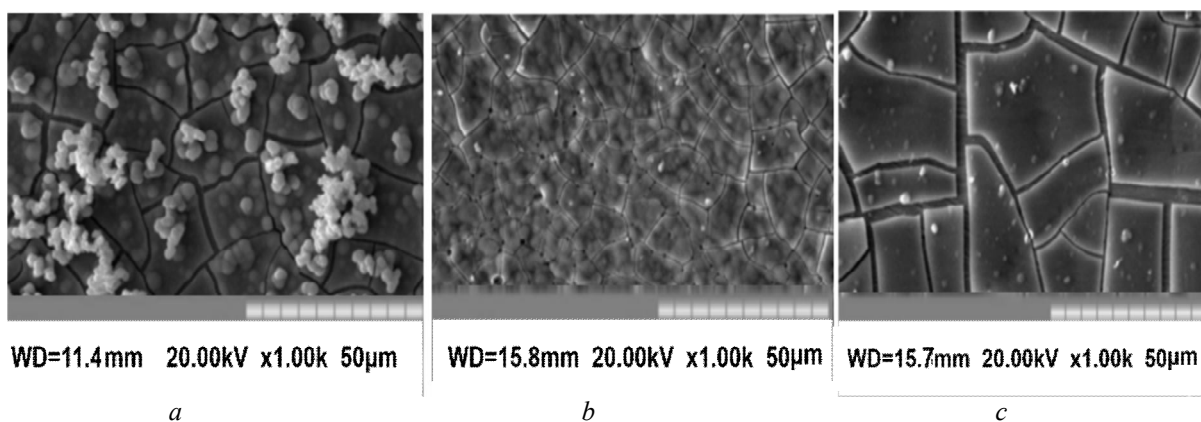


Рис. 2. Мікрофотографії (SEM) електролітично осаджених плівок MnO_x із електроліту складу $0,1\text{M Mn(Ak)}_2$, 1M (NaAk+HAc) при: *a* - $40\text{ }^\circ\text{C}$; *b* - $60\text{ }^\circ\text{C}$; *c* - $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Fig. 2. SEM images of electrochemically deposited MnO_x films from the electrolyte of $0,1\text{ M Mn (Ak)}_2$, 1M (NaAk + HAc) , pH 5.0 at a temperature of *a*- $40\text{ }^\circ\text{C}$; *b* - $60\text{ }^\circ\text{C}$; *c* - $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Для виявлення специфіки складу електролітичних плівок MnO_x ми провели їх дериватографічне дослідження (рис. 3). На диференційній дериватограмі осаду реєструється три піка: перший і другий ($T=180\text{ }^\circ\text{C}$; $T=250\text{ }^\circ\text{C}$) за знаком відповідають процесам зменшення маси зразка, третій ($T=500\text{ }^\circ\text{C}$) відповідає процесу незначного зростання маси зразка. Останній чітко співвідноситься з процесом окиснення Mn_2O_3 киснем повітря при $500\text{ }^\circ\text{C}$ до MnO_2 . Перші два вочевидь пов'язані з процесами дегідратації. Перший пік відповідає зменшенню маси вихідної речовини на 7,2%, другий – на 31,2%. Співвідношення цих величин ($31,2/7,2=4,3$) відповідає характеру співвідношення висот піків № 2 і № 1 (рис. 3).

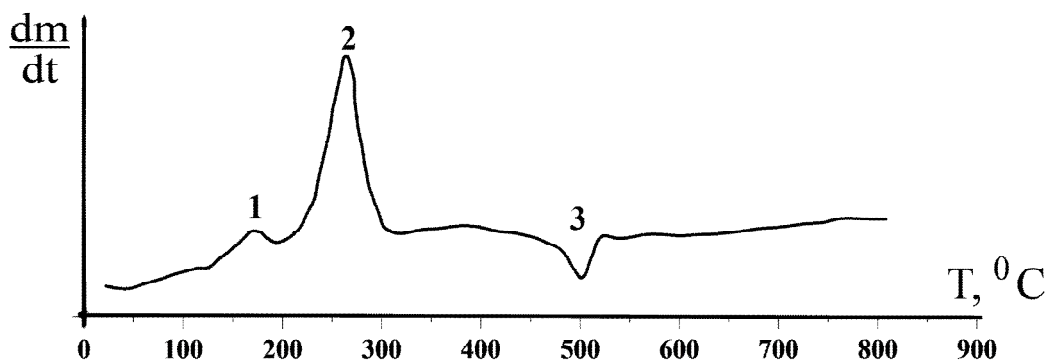


Рис. 3. DTA-дериватограма електролітично отриманого MnO_x .
 Fig. 3. DTA- thermogravimetric study of electrochemically deposited MnO_x .

Наведене дозволяє прийти висновку, що в осаді MnO_x , який виділяється на аноді електролітично, присутні два основних компоненти $[MnO_2(H_2O)_2]$ і $[MnO(OH)(H_2O)_2]$. Їх кількісне співвідношення та форми існування є похідною величиною складу електроліту, потенціалу аноду та температури. Збільшення температури закономірно збільшує ступінь дегідратації. При $t^0 \geq 250$ °C осад стає повністю кристалічним.

Присутність в анодному осаді MnO_x сполук тривалентного мангану визначає її унікальні електротехнічні властивості. Манган (III) в електролітичній плівці MnO_x присутній у вигляді сполуки $[MnO(OH)(H_2O)_2]$. Квантово-хімічне моделювання електрохімічної реакції окиснення цієї молекули показало, що вона повинна мати надзвичайно низький опір. На рис. 4 наведено структури $[MnO(OH)(H_2O)_2]$ у вихідному та, відповідно, - у окисненому стані.

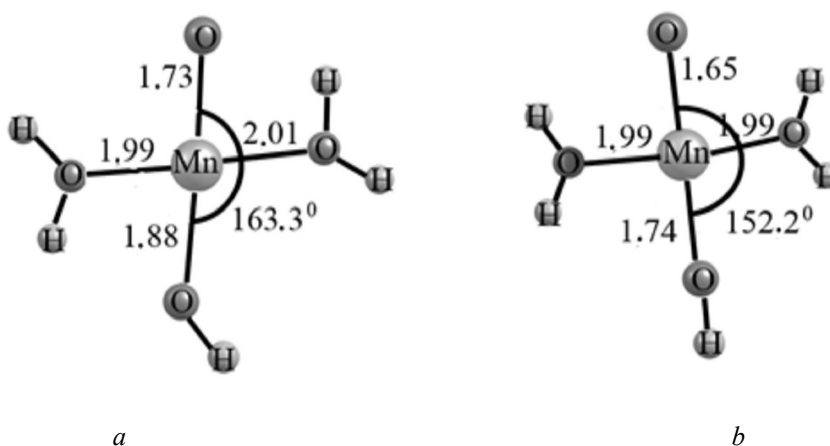


Рис. 4. Просторова будова частинок: *a* - $[MnO(OH)(H_2O)_2]^0$; *b* - $[MnO(OH)(H_2O)_2]^+$.
 Fig. 4. Structure of particles: *a* - $[MnO(OH)(H_2O)_2]^0$; *b* - $[MnO(OH)(H_2O)_2]^+$.

Як видно, вилучення електрона з $[MnO(OH)(H_2O)_2]$ не призводить до помітної реорганізації її структури. Зв'язки $Mn-OH_2$ залишаються незмінними і стійкими: між'ядерні відстані в них мають довжину 1,99 Å та 2,01 Å в молекулярній формі і 1,99 Å та 1,99 Å в іонізованій. Незначне зміщення ядер мангану та кисню спостерігається лише в зв'язках $Mn-O$ і $Mn-OH$. В молекулярній формі вони становлять 1,73 Å та 1,88 Å відповідно, а в іонізованій 1,65 Å та 1,74 Å. Мало змінюється також валентний кут $O-Mn-OH$: з 163,3° в молекулярній формі до 152,2° в іонізованій формі. Наведене вказує на відсутність будь-яких структурно-хімічних перетворень в редокс-системі $[MnO(OH)(H_2O)_2]/[MnO(OH)(H_2O)_2]^+$, що дає можливість використовувати її в об'єктах, в яких передбачається швидке циклування заряду завдяки твердо фазній реакції $[MnO(OH)(H_2O)_2] - e \rightarrow [MnO(OH)(H_2O)_2]^+$.

Для котлів прямого нагріву теплоносія змінним струмом були розроблені композитні електроди з покриттям MnO_x на металевій окисненій основі. Плівка MnO_x осаджувалась

електрохімічно з електроліту, що містив одноосновні карбонові кислоти. Утворення змішаних електронейтральних комплексів $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ забезпечило осадження композиту на основі MnO_x при низьких потенціалах [4].

Формування плівки MnO_x з акрилатного електроліту на поверхні залізних стрижнів проводилося при температурі 60°C протягом 1 h; густина анодного струму $1,10 \text{ mA/cm}^2$. Стійкість утворених композитних плівок виявилась дуже високою. Очевидно, виділення кристалів MnO_x в акрилатному електроліті супроводжується адсорбцією акрилової кислоти, здатної на етапі сушки полімеризуватися. Утворений композит характеризується високою когезійною взаємодією. Натурні випробування розроблених електродів Fe, $\text{FeO}_y/\text{MnO}_x$ показали їх здатність працювати не менше 10000 h.

Потенційні можливості реакції $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, яка забезпечує циклування електричного заряду, достатньо високі. Якщо на поверхні електрода з геометричною поверхнею в 1 cm^2 розмістити 1 mg MnO_x , то така система зможе пропускати змінний струм частотою 50 Hz з фарадеевською компонентою реакції $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ $\bar{i}_f = 77,8 \text{ A/cm}^2$. Наблизитись до цієї величини можна лише у високодисперсній системі, в якій є розвинена поверхня контакту електропровідного матеріалу з реагентом

На рис.5 приведена заряд-розрядна характеристика електрода Fe/ MnO_x , виміряна у розчині $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ за методикою описаною в [5, 6]. Попередньо перед вимірами електрод витримувався при $\varphi=0,2 \text{ V}$ до завершення переходу наявних у плівці MnO_x сполук Mn^{4+} в сполуки Mn^{3+} .

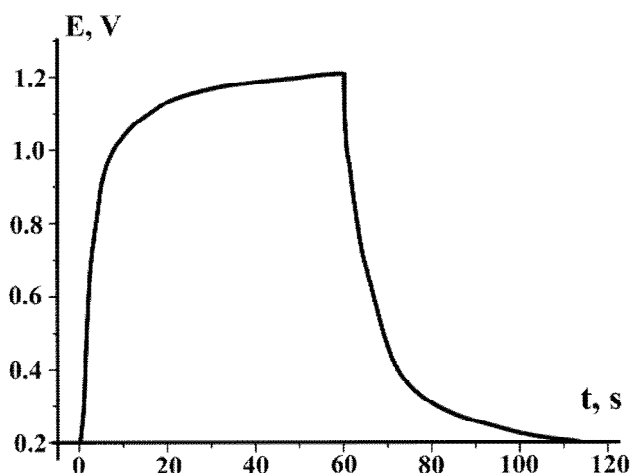


Рис. 5. Зарядно-розрядна характеристика електрода Fe, $\text{FeO}_y/\text{MnO}_x$ ($1,5 \text{ mA/cm}^2$, 4й цикл).
Fig. 5. Charge-discharge characteristic of electrode Fe, $\text{FeO}_y/\text{MnO}_x$ ($1,5 \text{ mA/cm}^2$, 4 cycle).

Як видно з рис.5 при пропусканні анодного струму ($1,5 \text{ mA/cm}^2$) достатньо $50\div60 \text{ sec}$ для майже повного переходу сполук Mn^{3+} в сполуки Mn^{4+} . Це відповідає $\Delta q = 55 \text{ s} \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2 = 82,5 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$. Враховуючи те, що визначена гравіметрично питома маса електроосадженої з акрилатного електроліту плівки MnO_x становила $0,8 \text{ mg/cm}^2$,

$$q_m = \frac{82,5 \cdot 10^{-3}}{0,8 \cdot 10^{-2}} = 103 \text{ C/g},$$

Це приблизно у сім разів менше теоретичної величини (778 C/g), але достатньо для забезпечення високої питомої потужності.

Розроблені електроди були впроваджені в промислове виробництво електричних котлів «Енергія» прямого нагріву теплоносія різної потужності. На рис.6 представлені зовнішній вигляд розробленого електрода та електричного котлу «Енергія».

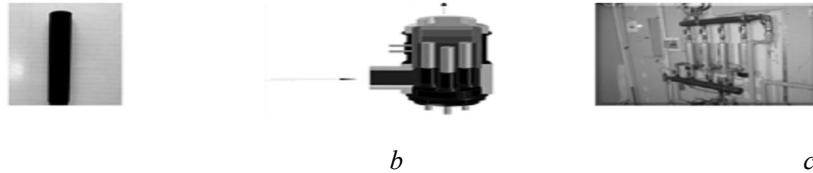


Рис.6. *a* – зовнішній вигляд електрода Fe, FeO_y/MnO_x, *b* – електричний котел «Енергія»,
c – опалювальна система на основі електричних котлів «Енергія»
 Fig. 6. *a* - external appearance of electrode, *b* - electric boiler, *c* - heated system

Пристрої використовуються у побутових приміщеннях, дитячих садках, готелях та інших об'єктах. За тривалий час експлуатації (з 2011р.) вони підтвердили свої високі експлуатаційні характеристики.

ВИСНОВКИ

Низький потенціал осадження та здатність до полімеризації акрилової кислоти дозволяють наносити з акрилатного електроліту щільні покриття MnO_x безпосередньо на сталеву основу. Така плівка забезпечує надійний антикорозійний захист простої вуглецевої сталі і тим самим знижує собівартість обладнання. Промислові випробування показали, що система Fe, FeO_y/MnO_x здатна витримувати довготривале електричне навантаження в котлах прямого нагріву теплоносія змінним електричним струмом.

Фазовий склад та морфологія електролітично виділених плівок MnO_x залежить від температури, при якій вони формувались. Дериватографічні дослідження підтвердили наявність в електролітичній плівці MnO_x сполуки [MnO(OH)(H₂O)₂]. Квантово-хімічне моделювання електрохімічної реакції окиснення мангана (III) показало, що переходи в редокс-системі [MnO(OH)(H₂O)₂]/[MnO(OH)(H₂O)₂]⁺ повинні мати надзвичайно низький опір завдяки відсутності будь-яких структурно-хімічних перетворень. Це дає можливість використовувати її в об'єктах, в яких передбачається швидке циклування заряду завдяки твердофазній реакції [MnO(OH)(H₂O)₂] – e → [MnO(OH)(H₂O)₂]⁺. Потенційні можливості реакції Mn³⁺ ↔ Mn⁴⁺ достатньо високі, щоб в процесі роботи нагрівача забезпечити неможливість розкладання води на електродній поверхні, так як результатом такого розкладання є вибухонебезпечна суміш (H₂+O₂).

ЛІТЕРАТУРА

1. A review on boilers energy use, energy savings, and emissions reductions / M.C. Barma, R. Saidur, S.M. Rahman, A. Allouhi, B.A. Akash, S.M. Sait // *Energy*. – 2017. – Vol. 79. – P. 970 – 983.
2. Bălănescu D.T., Homutescu V.M. Study on condensing boiler technology potential accounting various fuels // *Procedia Manufacturing*. – 2019. – Vol. 32. – P. 504 – 512.
3. Thapa S., Borquist E., Weiss L. Thermal energy recovery via integrated small scale boiler and superheater // *Energy*. – 2018. – Vol. 142. – P. 765 – 772.
4. Механізм електроокислення Mn²⁺ іонів / В.В. Полтавець, В.Ф. Варгалюк, В.А. Середюк, Л.В. Шевченко // *Journal of Chemistry and Technologies*. – 2018. – Vol. 26, № 2. – P. 1 – 11.
5. Xia, A., Yu W., Yi J. Synthesis of porous δ-MnO₂ nanosheets and their supercapacitor performance // *J. Electroanal. Chem.* – 2019. – Vol. 839. – P. 25 – 31.
6. Zheng H., Shiling B., Liangping Y. Hierarchical nanocarbon-MnO₂ electrodes for enhanced electrochemical capacitor performance // *Energy Storage Materials*. – 2019. – Vol. 16. – P. 607 – 618.