

22. Brauer E., Gruner R., Rauch F. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. -1983. -**87**, № 4. -С. 341—345.
23. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. -Л.: Химия, 1981.
24. Хейфец В.Л., Красиков Б.С., Ротинян А.Л. // Электрохимия. -1970. -**6**, вып. 7. -С. 916—924.
25. Козин Л.Ф., Гайдин А.В. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 2. -С. 99—112.
26. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. -М.: Наука, 1979.
27. Салем Р.Р. // Защита металлов. -2006. -**42**, № 6. -С. 574—583.
28. Гордынский А.В. Вольтамперометрия: Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
29. Sakata T. // Bull. Chem. Soc. Japan. -2000. -**73**, № 2. -Р. 297—305.

Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 22.04.2009

УДК 541.136+621.352

Г.В. Сокольський, Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Є.І. Болдирєв

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ОКСИДНО-МАНГАНОВОЇ СИСТЕМИ В ПРОДУКТАХ АНОДНОГО ЕЛЕКТРОСИНТЕЗУ З ФТОРИДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ У ПРИСУТНОСТІ ЙОНІВ ЛІТІЮ

Електрохімічним методом із фторидних електролітів синтезовано зразки оксиду мангану (IV), доповані йонами літію. Методами хімічного аналізу та рентгенівської дифракції досліджено їх фізико-хімічні властивості. Встановлено існування нової фази родини тунельних структур оксиду мангану (IV) ідеального складу $\text{Li}_{16}\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ ($C2/m$) за допомогою електронної дифракції. Комп'ютерною обробкою рентгенограм показано багатозначність зразків і оцінено вміст нової фази у зразках на рівні 5 %.

Електрохімічний синтез є одним з найбільш потужних і одночасно простих методів отримання неорганічних наноструктурованих матеріалів із заданими властивостями. Інтерес до оксидно-манганової системи не вщухає вже багато років у зв'язку із широким спектром застосувань властивостей її сполук: від окисних, адсорбційних, каталітичних і до електрохімічних [1]. Наприклад, останнім часом з'явилися дослідження активності оксидно-манганової системи в процесах електроокиснення спиртів у паливних елементах [2, 3]. Певні перспективи очікуються в галузі хімічних джерел струму, де системи на основі діоксиду мангану як катодного матеріалу є альтернативою дорогому і токсичному складному оксиду кобальту LiCoO_2 у літій-йонних акумуляторах.

Однією з причин інтересу дослідників є різноманітна структурна поведінка системи оксиду мангану (IV). Зокрема, унікально широким є спектр поліморфів, котрі умовно відносять до діоксиду мангану. Відомо п'ять поліморфних модифікацій: α -, β -, γ (ϵ -), δ - та λ - MnO_2 . Перші три модифікації належать до тунельних структур із ка-

налами різного розміру, стінки яких складаються з октаєдрів MnO_6 , δ - MnO_2 — до шарової структури (яка є граничним випадком тунельної структури), а λ - MnO_2 — до структурного типу шпінелі [4, 5] (рис. 1). Модифікацію ϵ - MnO_2 порівняно із зазначеними модифікаціями найчастіше відносять до різновиду γ -модифікації завдяки подібності їх рентгенограм: відмінністю ϵ - MnO_2 є наявність гексагональної щільної упаковки кисню, а також, як відмічається у роботі [5], аморфного порядку.

Існує велика кількість близьких тунельних структур оксиду мангану (IV) (рис. 1), які відрізняються лише розмірами тунелів: рамделіт, голландіт, псиломелан, тодоркіт, романкіт. Частіше за все їх не відносять до діоксиду мангану як такого, оскільки для стабілізації структури необхідна присутність у порожнинах структури великих за розмірами катіонів лужних, лужно-земельних металів або молекул води, тобто у складі цих оксидів завжди наявні йони інших металів та вода. Ці структури розповсюджені в природі у вигляді одноіменних мінералів, наприклад, залізо-манганових конкрецій на дні морів та океанів.

© Г.В. Сокольський, Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Є.І. Болдирєв, 2009

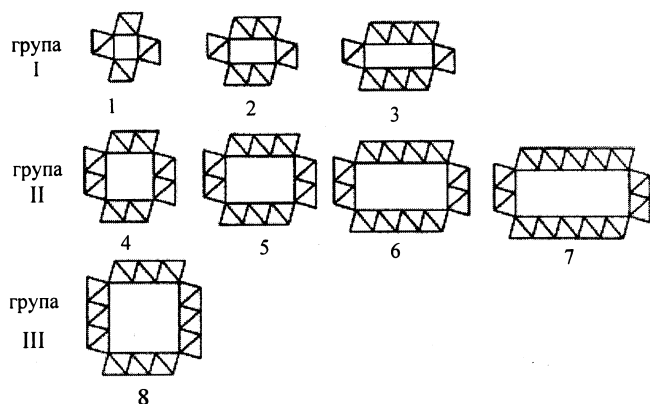


Рис. 1. Класифікація тунельних поліморфних модифікацій оксиду мангану (IV) залежно від розмірів тунелів: 1 — піролюзит (1×1); 2 — рамсделіт (1×2); 3 — рамсделіт (1×3); 4 — голландіт (2×2); 5 — романкіт (2×3); 6 — RUB-7 (2×4); 7 — $Rb_{0,22}MnO_2$ (2×5); 8 — тодоркіт.

Відомо, що дефектність оксидно-манганової системи визначає активність у твердофазних електрохімічних процесах, каталізі тощо. Триває дискусія щодо дефектних станів оксиду мангану (IV), що впливають на його електрохімічну активність. Точкові дефекти структури, а саме йони Mn^{3+} , закріплені гідроксидною групою [6], катіонні вакансії [7]; з іншого боку, здатність до одночасного співіснування мікрофрагментів різних поліморфів у структурній матриці, можливість їх некогерентного вrostання, утворення двійників [8] — всі ці дефектні стани є граничними випадками реальної структурної поведінки оксиду мангану (IV).

Актуальною є необхідність контролювати концентрацію дефектних станів, що достатньо складно реалізувати в умовах анодного окиснення традиційними методами. Йони лужних металів у процесі анодного окиснення йонів двохвалентного мангану можуть впливати на структурний порядок анодного продукту. Результатом такого впливу могла б бути стабілізація “відкритих структур” із великим розміром каналів. Отже, головне завдання проведеного дослідження — виявити розподіл фазових станів оксиду мангану (IV) в присутності йонів літію.

У роботі досліджували продукти анодного електросинтезу оксидних сполук мангану з фторидних електролітів у присутності сполук літію. Електроліт мав наступний склад: $MnSO_4$ — 0.7, HF — 0.25 моль·л⁻¹. Літій у розчин вводили у вигляді гідроксиду літію з концентрацією 0.025 (зразок 1), 0.1 (зразок 2), 0.15 моль·л⁻¹ (зразок 3) та без доба-

вок літію (зразок 4). Густина струму була 6 А/дм² за умов кімнатної температури на платиновому аноді. Катодами були сталеві пластини 1X18H10T.

Фторвмісні електроліти дозволяють працювати при більших струмах порівняно з іншими електролітами. За таких умов осад анодного продукту діоксиду мангану випадав на дно електролізера. Після проведення електролізу електроліт частково декантували, отримані зразки відфільтрували і потім промивали дистильованою водою до зникнення залишків електроліту, перш за все сульфат-груп.

Дослідження з рентгенівської дифракції зразків виконували на приладах ДРОН-3 і ДРОН-4 із MoK_{α} , CuK_{α} -випромінюваннями. Швидкість реєстрації складала 4 град/хв. Рентгенофазовий аналіз проводили шляхом порівняння експериментальних міжплощинних відстаней d та інтенсивностей з даними ASTM. Параметри ґратки діоксиду мангану визначали за допомогою серії програм COMPHYS LAB, НПО “Буревісник” (Санкт-Петербург) за методикою [9]. Також за програмою для комп’ютерної обробки порошкових рентгенограм Powder Cell for Windows v 2.3 [10] обчислювали залежність інтенсивності від кута розгортки 2θ за методом Рітвельда. Електронографічні дослідження проводили на електронному мікроскопі JEM-100CX II. Еталоном для визначення константи прибору слугував Mg.

Результати хімічного аналізу наведені в табл. 1. Видно, що отримані зразки мають доволі високий вміст трьохвалентного мангану — в середньому 6 % мол., причому його вміст є вищим порівняно з електролітичним діоксидом мангану, синтезованим у відсутності добавок з сульфатних електролітів

Т а б л и ц я 1

Хімічний аналіз зразків оксиду мангану (IV), допованих йонами літію, а також об’єм елементарної комірки фази типу голландіту

Зразок	Mn _{зар}	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	Li ⁺ ·10 ⁻⁴	V, нм ³
	%				
1	56.8	50.0	6.8	5.0	0.273
2	56.0	49.94	6.1	4.0	0.276
3	58.0	53.10	4.9	8.0	0.277

(2—3 %), і зразками, допованими міддю (до 2.5 %), з роботи [11].

В умовах експерименту анодний продукт без добавки йонів літію відповідав напіваморфній γ - MnO_2 , за даними роботи [5]. Було знайдено, що введення йонів літію стабілізує структурний тип голландіту (просторова група $I4/m$), де йони літію займають порожнини тунельної структури [5]. Параметри кристалічної ґратки α -модифікації діоксиду мангану визначали спочатку за положенням основних рефлексів згідно із методикою [10] і програмою COMPHYS LAB, НПО “Буревісник” (Санкт-Петербург). Було показано, що об’єм елементарної комірки корелює із вмістом літію в елементарній комірниці, а характерні рефлекси голландіту (α - MnO_2) $d = 0.69$ та 0.48 нм під впливом допанта набувають зсуву (рис. 2).

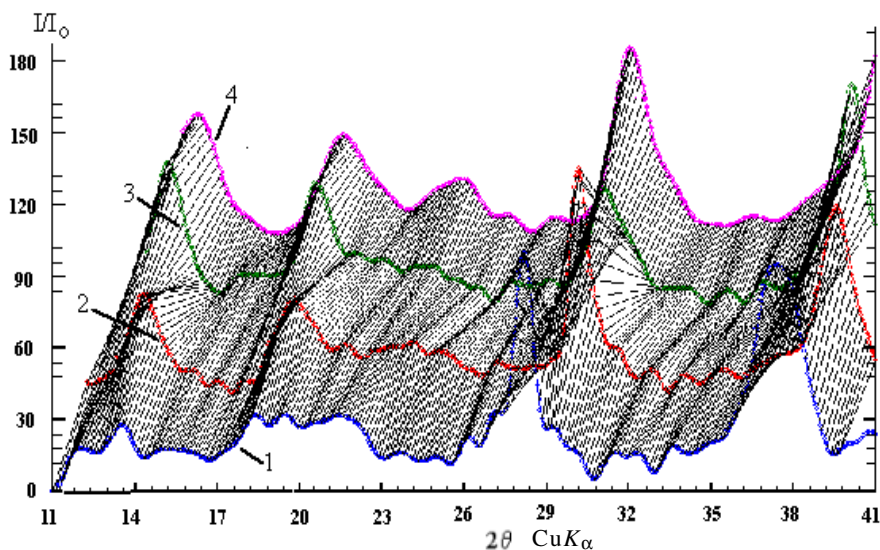


Рис. 2. Рентгенограми: 1 — зразок 4; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3.

За допомогою комп’ютерної обробки рентгенограм методом Ритвельда (програми Powder Cell v.2.3 та Fullprof) було встановлено більш складну картину фазових станів у зразках. Процедура обробки передбачала послідовне виконання операцій інтерполяції, згладжування фонових збуджень, віднімання інтерпольованої кривої фону, нормалізації результуючої кривої. Слід зазначити, що додатковим ускладненням процедури побудови кривої фону була присутність аморфної складової у зразках, що проявлялася у вигляді розмитого широкого максимуму 1-го порядку та іноді одного-двох максимумів другого порядку.

За нашими даними, слід враховувати наяв-

ність всіх можливих поліморфів при рентгенофазовому аналізі електрохімічно синтезованих зразків, а також вміст редокс пар $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в однакових кристалографічних позиціях, катіонних вакансій за даними хімічного аналізу і термогравіметричного аналізу; переважну орієнтацію кристалітів слід визначати методом спроб та похибок. Починаючи з α -фази структурного типу голландіту тунелі структури можуть заповнюватися молекулами води, причому заповнення катіонами мангану або літію практично не реалізується, бо найкраще співпадіння інтенсивностей ліній α - MnO_2 (110), (200), (310) досягалося при відсутності катіонів у формульній одиниці $\text{M}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$.

Методом електронної мікроскопії було показано, що всі зразки складаються з наноструктурованих одновимірних структур діаметром до 10—

15 нм з відношенням довжина/ширина до 100 (рис. 3). Детальний аналіз електронограм отриманих зразків (рис. 4) за допомогою компаратора (нересруючого мікрофотометра МФ-2) виявив присутність нової фази, унікальною особливістю якої є наявність міжплощинної відстані з великим значенням $d = 1.226$ нм, що свідчить на користь великого об’єму елементарної комірки. Наявність рефлексів $d = 0.694$ та 0.489 нм є результатом спільного структурного мотиву з іншими членами родини тунельних структур, утвореними кисневими октаедрами мангану загальної формули $2 \times n$ (де

n — кількість октаедрів MnO_6 , що утворюють стінки тунелів), першим членом якої є голландіт ($n=2$). На рис. 3, б показане зображення в темному полі від кристалітів, що дають таку дифракційну картину. Видно, що темні кристаліти є більшою частиною голчастими, причому скупчення кристалітів дає в цілому деякий фон. На рис. 3, в показано, що в напіваморфній області (що спонтанно утворилася під дією електронного пучка) дифракційна картина є більш типовою для дифракції полікристалів.

В останні роки були відкриті структури 2×4 та 2×5 , наприклад, Rb-RUB-7, фаза з рубідієм ідеального складу $\text{Rb}_{16}\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, описана вперше ав-

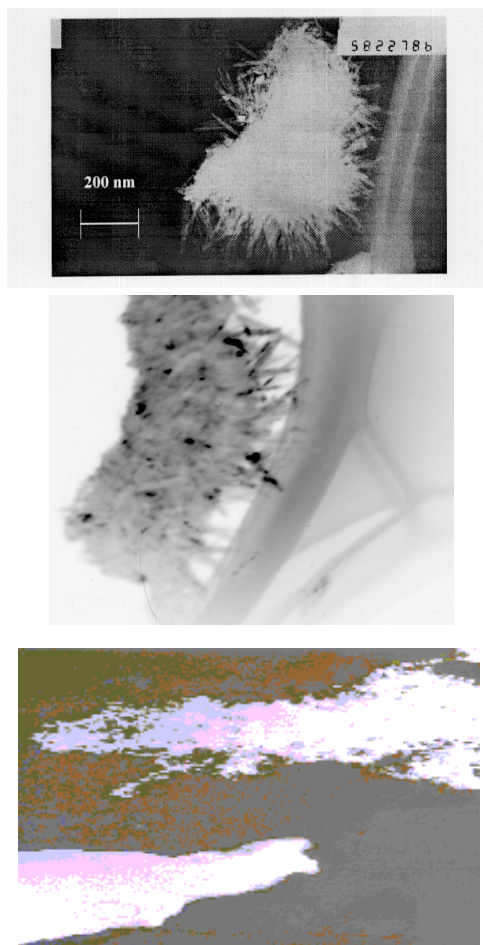


Рис. 3. Електронномікроскопічне зображення типового скупчення кристалітів зразка 3 (а), іншого скупчення кристалітів зразка 3 в темному полі (б), напіваморфної ділянки зразка 3 (в) ($\times 58000$).

торами роботи [12]. Аналогічна фаза за участю йонів літію меншого розміру нами не знайдена в літературі. В табл. 2 порівнюються результати електроннографічного аналізу фази Li 2 \times 4 за нашими даними і Na 2 \times 4 — з роботи [13].

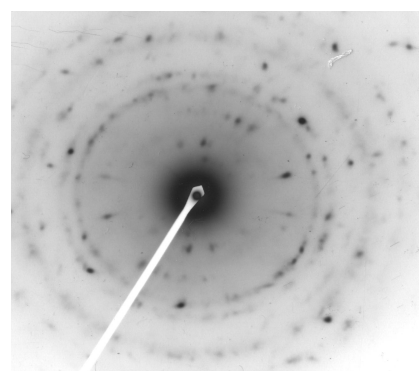
Нова фаза присутня в зразках у невеликій кількості, бо її вдалося зафіксувати тільки при збільшенні зображення на компараторі (МФ-2) електроннографічно. Вона є дрібнокристалічною і впорядкованою, що впливає з дуже тонких нерозмитих рефлексів на електроннограмі. Методом теоретичного моделювання порошкової рентгенограми ми намагалися оцінити вміст нової фази в зразку за допомогою програми Powder Cell. Ця програма дозволяє аналізувати експериментальні рентгенограми багатофазних зразків. Виявило-

а

б

в

ся, що вміст нової фази не перевищує 5 % для зразка 3. Результати теоретичної симуляції такої рентгенограми наведені на рис. 5. Відхилення експериментальної рентгенограми і результату теоретичної симуляції пояснюється, на наш погляд, необхідністю більш точно враховувати присутність аморфної складової на рентгенограмі при відніманні фонові кривої і наявність дефектів мікродвійникування.



а



б

Рис. 4. Електронна дифракція від ділянки рис. 3, б (а) та від ділянки рис. 3, в (б).

Т а б л и ц я 2

Міжплощинні відстані нової фази в зразках, допованих літієм, порівняно з даними віднесення фази Na 2 \times 4 у роботі [13]

d_{obs} , нм	d_{obs} , нм [13]	$h k l$
1.2260	1.1922	0 0 2
0.6943	0.7130	2 0 0
0.4893	0.4266	2 0 4
0.3151	0.3255	2 0 6
0.2402	0.2411	3 1 1
0.2186	0.2180	6 0 6
0.1833	0.1858	4 0 10
0.1642	0.1636	8 0 8
0.1554	0.1543	8 0 6
0.1287	0.1276	4 2 4

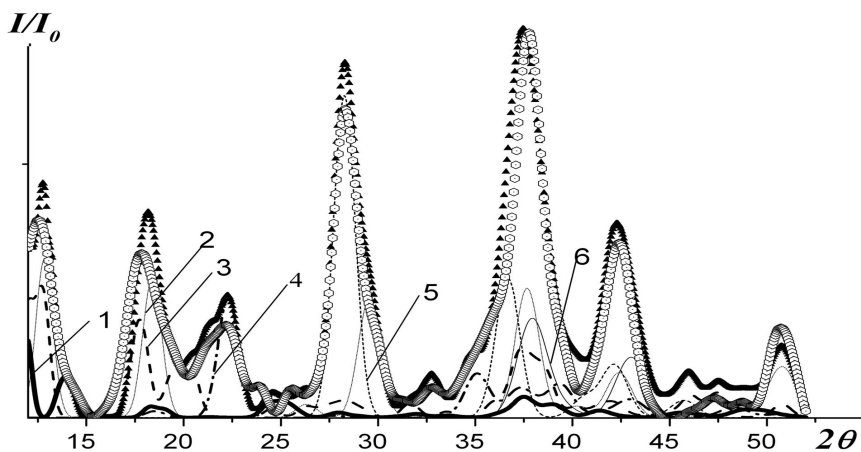


Рис. 5. Обробка порошкової рентгенограми за програмою Powder Cell v 2.3. Експериментальна крива — |; сумарна теоретична крива — Δ; частки кожної фази, % об.: 4.44 Li-Rb7 (канали 2x4) (1); 17.15 α-MnO₂ (канали 2x2) (2); 21.06 тодоркіт (канали 3x3) (3); 7.44 γ-MnO₂ (канали 2x1) (4); 23.41 β-MnO₂ (канали 1x1) (5); 23.15 ε-MnO₂ (6).

Слід зазначити, що отримання фаз 2x4 та 2x5 з літєм нам невідомо за літературними даними, проте виявлення деталей їх природи потребує подальших досліджень.

Таким чином, електрохімічним методом із фторидних електролітів синтезовано зразки оксиду мангану (IV), доповані йонами літію. Методом електронної дифракції встановлено існування нової фази родини тунельних структур оксиду мангану (IV) ідеального складу Li₁₆Mn₂₄O₄₈ (C2/m). Проведено рентгенографічний аналіз осадженого анодно з фторвмісних електролітів оксиду мангану (IV) у присутності в електроліті йонів літію. Комп'ютерною обробкою рентгенограм виявлено, що слід враховувати наявність широкого спектру фазових станів у такому оксидному матеріалі. Вміст нової фази Li 2x4 у зразках оцінено на рівні 5 %.

РЕЗЮМЕ. Электрохимическим методом из фторидных электролитов синтезированы образцы оксида Mn (IV), допированные ионами лития. Методами химического анализа и рентгеновской дифракции исследованы их физико-химические свойства. Методом электронной дифракции установлено существование новой фазы семейства тунельных структур оксида Mn (IV) с идеальным составом Li₁₆Mn₂₄O₄₈ (C2/m). С помощью компьютерной

обработки рентгенограмм показана многофазность образцов и оценено содержание новой фазы в образцах на уровне 5 %.

SUMMARY. Manganese (IV) oxide samplex doped by lithium ions have been electrodeposited from fluorine-containing electrolytes. Physicochemical properties of the samples were studied by chemical analysis and X-ray diffraction. The appearance of a new phase of a tunneled polymorphs of manganese (IV) oxide family with ideal composition Li₁₆Mn₂₄O₄₈ (C2/m) has been established by transmission electron microscopy. The multiphase composition of the samples has been confirmed by the Rietveld refinement of X-ray diffraction patterns and the content of the new phase been evaluated (about 5 %).

1. Makeeva I.S., Ivanova N.D., Sokolsky G.V. New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems / Eds. I.V. Barsukov et al. -Netherlands: Spinger, 2006. -P. 481—486.
2. Rebello J.S., Samant J.S., Figueiredo J.S., Fernandes J.B. // J. Power Sources. -2006. -**153**, № 1. -P. 36—40.
3. Makwana V.D., Garces L.J., Jun Cai et al. // Catalysis Today . -2003. -**85**, № 2—4. - P. 225—233.
4. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
5. Кондрашев Ю.Д., Заславский А.И. // Изв. Акад. наук СССР, сер. физ. -1951. -**15**, № 2. -С. 179—186.
6. Brenet J.P. // J. Power Sources. -1979. -**4**. -P. 183—189.
7. Abbas H., Nasser S.A. // Ibid. -1996. -**58**. -P. 15—21.
8. Chabre Y., Pannetier J. // Progress in Solid State Chem. -1995. -**23**, № 1. -P. 101.
9. Maskell W.C., Shaw J.A.E., Tye F.L. // Ibid. -**26**, №. 10. - P. 1403—1410.
10. <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, e-mail: w.kraus@bam.de
11. Сокольський Г.В., Іванова Н.Д., Іванов С.В., Болдирев Є.І. // Порошк. металургія. -2006. -№ 3—4. -С. 62—66.
12. Rziha T., Gies H., Rius J. // European J. Mineralogy. -1996. -**8**, № 4. -P. 675—686.
13. Guan-Guang Xia, Wei Tong, Elaine N. Tolentino et al. // Chem. Mater. -2001. -**13**, № 5. -P. 1585—1592.