

3. Енергоефективні технології : навчальний посібник / А. С. Мандрика та ін. ; за заг. ред. А. С. Мандрики. – Суми : Сумський державний університет, 2021. – 330 с.

4. Разумний Ю. Т., Заїка В. Т., Степаненко Ю. В. Енергозбереження. – Дніпропетровськ: НГУ, 2008. – 164 с.

УДК:541.13

Гаюк Н.В.¹, доктор філософії з хімії, асистент

Селезньова О.О.¹, к.б.наук, асистент

Сокольський Г.В.², доктор філософії з хімії

Білоцерківський національний аграрний університет¹

Київський Політехнічний Інститут² ім. Ігоря Сікорського, м.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ДІОКСИДУ МАНГАНУ

Серед інших оксидів мангану, манган(IV) оксид займає важливе місце внаслідок широкого застосування в хімічних джерелах струму (ХДС), каталізі та в інших галузях хімії промисловості. Штучно отриманий діоксид мангану як катодний матеріал у хімічних джерелах струму, виявляє більшу активність порівняно з природним, тому його називають «активним» або «активованим». Існує велика кількість методів синтезу різних кристалографічних модифікацій MnO_2 . У літературі прийнято виділяти електрохімічні та хімічні методи синтезу. Метод електролітичного осадження манган(IV) оксиду має переваги порівняно з традиційними хімічними методами.

Ключові слова: діоксид мангану, електрохімічний синтез, хімічні джерела струму.

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

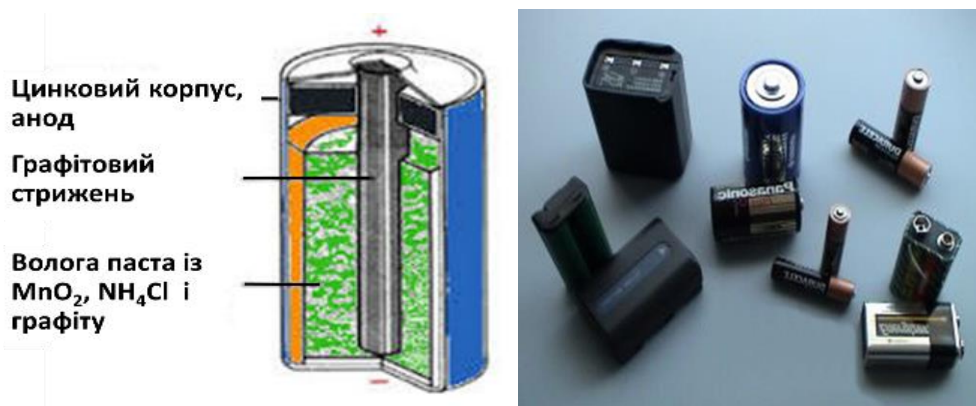


Рис. Хімічні джерела струму (ХДС);

Незважаючи на різні підходи до структурного порядку діоксиду мангану, слід відокремлювати різні поліморфні модифікації MnO_2 . Область практичного застосування MnO_2 визначається його структурою, яка може існувати у вигляді ряду поліморфних модифікацій – голандиту (α - MnO_2), піролюзиту (β - MnO_2), рамделіту (R - MnO_2), бірнеситу (δ - MnO_2), шпінелі (λ - MnO_2), структур вrostання піролюзиту і рамделіту (γ - MnO_2) та деяких інших [4].

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 $1,7 < x < 2$.

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

За даними [5] (Рисунок 2.), незалежно від перебігу подальших стадій, першим етапом процесу є одноелектронне окиснення Mn^{2+} до розчинного Mn^{3+} . В слабкокислому середовищі (А) далі відбувається гідроліз Mn^{3+} з утворенням твердої фази $MnOOH$ на поверхні електроду. Заключний етап – твердофазне окиснення $MnOOH$ в MnO_2 , утворюється порошкоподібний матеріал чорного кольору.

Сильнокисле середовище (С) відрізняється тим, що після первісного окиснення, два Mn^{3+} - йони диспропорціонують з утворенням йонів Mn^{2+} і Mn^{4+} , останній з яких гідролізується з утворенням твердого MnO_2 на поверхні електроду. Прямий шлях (В) теоретично є можливим, але літературних даних про нього не знайдено.

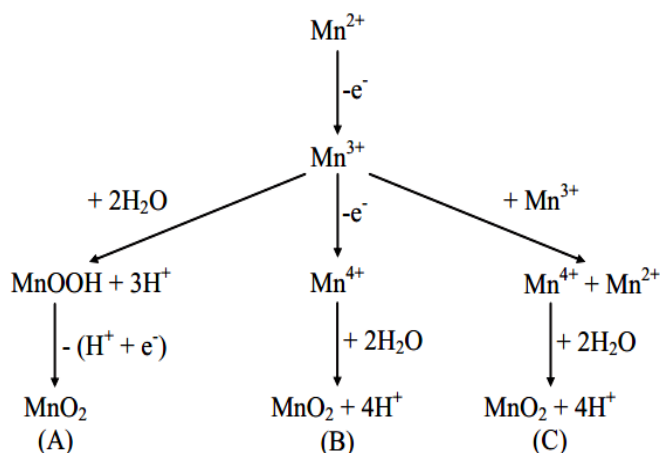


Рис. 2. Хімізм електроосадження діоксиду мангану залежно від реакції середовища:

(А) - низька кислотність; (С) - висока кислотність; (В) - пряме двохелектронне окиснення [5].

Цей метод дозволяє керувати процесом на різних рівнях структурної ієрархії за рахунок зміни таких параметрів процесу, як склад електроліту, тривалість електроосадження, електродний потенціал, густина струму з можливістю одержання матеріалів різної морфології структури, форми кристалітів, пористості, питомої поверхні тощо [6].

Механізм анодного окиснення Mn(II) досліджують, в основному, в сульфатних електролітах на платиновому аноді. Даний електроліт є найбільш розповсюдженим [7].

Окиснення Mn^{2+} до MnO_2 на Pt-електроді в сульфатній кислоті досліджували методом циклічної вольтамперометрії залежно від концентрації Mn^{2+} , концентрації кислоти, швидкості сканування, температури та конвекції. Було відмічено, що окиснення Mn(II) до Mn(IV) контролюється масопереносом. Висока температура і перемішування збільшували швидкість окиснення Mn(II) до Mn(IV). [8].

В основі осадження MnO_2 з сульфатних електролітів лежить сумарна реакція анодного окиснення йонів Mn (II) [9]:



У загальному вигляду процес осадження оксиду включає до себе три типи реакцій [10]:

електрохімічне окиснення



диспропорціонування йонів



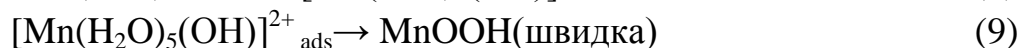
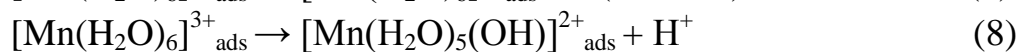
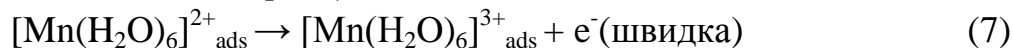
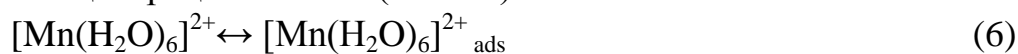
гідроліз йонів Mn^{3+} і Mn^{4+} з утворенням MnO_2 і $MnOOH$



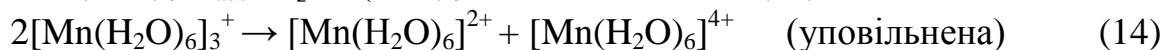
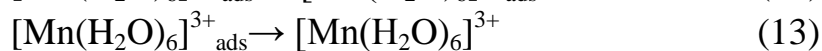
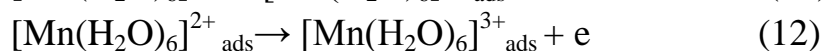
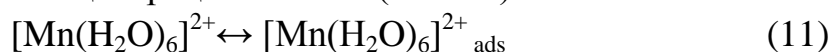
Уповільненою стадією в даному процесі є електрохімічне окислення $MnOOH$ до MnO_2 . У сильно кислих розчинах ($> 0,1$ моль/л) гідролізу Mn (III) не відбувається, а швидкість процесу визначає реакція диспропорціонування Mn (III) (реакція 3)) з утворенням MnO_2 та сполук Mn (II), що повертаються знову до розчину. За даними [11] Mn (II) є стабільним у всіх діапазонах концентрацій H_2SO_4 ($pK_a = 10,59$) і існує в формі гексааквооктаедричному комплексу $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. На відміну від Mn (II), стабільність аналогічного Mn (III) у вигляді $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ сильно залежить від концентрації H_2SO_4 .

Враховуючи факт наявності структурної води в MnO_2 [12], запропонували механізми окиснення Mn^{2+} в розчинах кислоти з концентрацією (<0.1 М) та (>0.1 М) з урахуванням форми існування йонів в якості гідроксокомплексів:

Концентрація кислоти (<0.1 М)



Концентрація кислоти (>0.1 М)



Для синтезу композиту діоксиду мангану використовували базові методики, що були впроваджені раніше для діоксиду мангану з флуорвмісного електроліту [13], допованих іонами амонію [14]. Порошкові зразки композитних матеріалів на основі манган(IV) оксиду синтезували у стандартній трьохелектродній комірці з використанням Pt робочого електроду та двох допоміжних електродів — скловуглецевих пластин. Окислення відбувалось на аноді площею $3,6 \text{ см}^2$ (використовували дві робочі сторони), що була менша за сумарну площу катодув $5-10$ разів. Підготовка платиного електроду та скловуглецевих пластин включала операції знежирювання віденським вапном, промивання дистильованою водою, активації протягом 2 хв. у розбавленій сульфатній кислоті з повторною промивкою дистильованою водою. Осад діоксиду мангану формувався в електролітичній ванні на Pt електроді при високій густині струму $i = 10 \text{ А/дм}^2$. Осади сушили у сушильній шафі до постійної ваги при 120°C . Висушений порошок перетирали в агатовій ступці. Отримані композитні матеріали зберігали в ексікаторі над кальцій хлоридом. Перед дослідженням зразки просушували при 300°C до постійної ваги.

Висновок: Як видно з наведеного огляду, точки зору на механізм і кінетику електрохімічного осадження манган(IV) оксидів, можна використовувати в різних цілях, як для ХДС так і як каталізатори. Така розбіжність у поглядах вимагає подальшого дослідження процесу електроосадження діоксиду мангану.

Нові розумні так звані “smart” матеріали мають не тільки адитивно поєднувати властивості компонентів, а й забезпечувати певний синергізм

властивостей. Зокрема оксиди мангану (IV) здатний до ефекту модифікації напівпровідникових властивостей та покращення їх характеристик.

Список літератури.

1. Сокольський, Г. В., et al. Електрохімічний синтез діоксиду мангану в присутності іонів Fe^{2+} та Co^{2+} . *advances in aerospace technology*, 40.3: 274-278.
2. Иванова, Н. Д., et al. "Высокоэффективные оксидномарганцевые катализаторы реакции окисления CO." *Журнал прикладной химии* 9 (2002): 1452.
3. Ivanova, N. D., et al. "Comparative Characteristics of Chemical Power Cells Based on MnO₂-Zn Systems with Various Manganese Dioxide Samples." *Russian Journal of Applied Chemistry* 75 (2002): 935-938.
4. Albering J.H. Structurae chemistry of manganese dioxide and related compounds// Handbook of Battery Materials. Part II:Materials for Aqueous Electrolyte Batteries. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH &Co.KGaA. – 2011. – P. 87 .
5. Cross A. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance and Rotating Ring Disk Electrode Analysis of Manganese Dioxide Electrodeposition for Thin Film Electrochemical Capacitors/ A. Cross, I. Olcomendy, M. Drozd, A. F. Hollenkamp, S. W. Donne // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2012. –V. 160(2). – PP. 368-375.
6. Sotgiu G. Production and characterization of manganese oxide-based electrodes for anodic oxidation of organic compounds / G. Sotgiu, M. Foderà, F. Marra, E. Petrucci, D. Ingegneria, R. Tre, V.V. Volterra //Chem. Eng. Trans. – 2014. –vol. 41. – p. 11512.
7. Макеєва І. С. Механізм та кінетика електроокислення іонів Mn(II) з фторвмісного електроліту: дис. канд. хім. наук: 02.00.05. – К.: НАН України, Ін-т заг. та неорган. хімії ім. В. І. Вернадського, 2001. – 133с
8. Nijjer S. Oxidation of manganese(II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid/ S. Nijjer, J. Thonsta, G.M. Haarberg // *Electrochimica Acta*. – 2000. – V. 46(2). – P. 395-399.
9. Kinetics of Anodic Formation and Cathodic Reduction of MnO₂ in the Sulfate Electrolyte Solutions/ O. G. Tsiklauria, T. A. Marsagishvilia, G. S. Tsurtsumiya, S. A. Kirillov, D. I. Dzanashvili // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2008. – V. 44. – N. 11. – pp. 1299-1306.
10. Reynaud J. A. /J. A. Reynaud, J. P. Brenet// *Bull. Soc. Chim. France*. – 1968. – p. 3505.
11. Aylward G. SI Chemical Data / G. Aylward, T. Findlay. –John Wiley and Sons. –1998.

12. Clarke C. J. An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide / C. J. Clarke, G. J. Browning, S. W. Donne // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 51. – P. 5773-5784.

13. Иванова Н.Д.
Получение диоксида марганца из фторсодержащих электролитов / Н.Д.Иванова, Е.И.Болдырев, И.С.Макеева, Г.В.Сокольский // *Журнал прикладной химии*. – 1998. – Т.71. – №7. – С. 1209-1211.

14. Сокольский Г.В. Допированный оксид марганца (IV) в процессах деструкции и удаления органических соединений из водных растворов / Г.В. Сокольский, С.В. Иванов, Н.Д. Иванова, Е.И. Болдырев, Т.Ф. Лобунец, Т.В. Томила // *Химия и технология воды*. – 2012. – Т. 34. – № 5. – С. 386–397.

УДК 631.171

Снігур Т.М., асистент

Білоцерківський національний аграрний університет.

АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА РОБОТИЗАЦІЯ В АГРАРНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

Розвиток розумних електротехнологій в аграрній сфері має значний потенціал для підвищення ефективності, врожайності та стійкості сільськогосподарського виробництва. Автоматизація та роботизація в аграрному виробництві може принести значні переваги, включаючи підвищення ефективності, зменшення витрат та оптимізацію процесів. Наведено деякі аспекти автоматизації та роботизації в сільському господарстві.

Ключові слова: автоматизація, роботизація, аграрне виробництво, врожай, оптимізація.

1. Автоматизований посів та збір врожаю.

Дрони та роботизовані трактори: Вони можуть використовуватися для автоматичного посіву, поливу та збору врожаю. Роботизовані системи можуть працювати на полі, виконуючи завдання без необхідності перегляду фермера. Автоматизовані сівалки та обприскувачі: системи, які можуть самостійно визначати оптимальний розмір посіву та кількість добрив, можуть покращити якість вирощування культури та зменшити витрати.

2. Моніторинг та сенсори.

Системи моніторингу ґрунту: Сенсори, розташовані на полі, можуть видавати дані про вологість ґрунту, рівень поживних речовин та інші параметри. Ця інформація дозволяє фермерам точно визначити оптимальний час для поливу та внесення добрив.

Системи автоматизації поливу:

Автоматизовані системи поливу: вони можуть відслідковувати вологість ґрунту та автоматично регулювати режим поливу залежно від потреб рослин, також вони можуть реагувати на сенсори і самостійно регулювати обсяг полива