



Матеріали XXV Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство»
пам'яті д-ра Дмитра СТЕФАНІШИНА
(12 червня 2025 р., м. Київ, Україна)

Proceedings of the XXV International Science Conference
«Ecology. Human. Society»
dedicated to the memory of Dr. Dmytro STEFANYSHYN
(June 12 2025, Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2025.330386>

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НАНОКАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК МАНГАНУ В ВОДНЕВІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ

Ольга ГЛУШКО

Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
проспект Берестейський, 37, Київ, 03056, Україна
e-mail: oolga.glushkoo@gmail.com

Анотація

Розглянуто сучасні підходи до розробки марганцевих нанокаталізаторів як перспективної альтернативи дорогим благородним металам для фотокаталітичного виробництва водню. Проаналізовано основні переваги та недоліки традиційних методів виробництва водню з викопних палив та зеленого водню, отриманого з відновлюваних джерел енергії. Детально розглянуто вплив морфології, наноструктури, питомої площі поверхні, кристалічних площин та концентрації структурних дефектів оксидів марганцю та нанокompatитних систем MnO_2 -AC, CeO_2 - MnO_2 та MnO_2 -g- C_3N_4 на їх каталітичну ефективність та здатність імітувати природний водо-окиснювальний комплекс фотосинтезу.

Ключові слова: діоксид мангану, нанокаталізатори, фотокаталітична активність, воднева енергетика

Стрімкий розвиток глобальної економіки, зростання населення та прискорення урбанізації призвели до критичного збільшення потреби в енергії. Інтенсивне використання традиційних енергетичних ресурсів, зокрема викопних палив (вугілля, нафта, природний газ), спричиняє істотне погіршення екологічної ситуації через значні викиди парникових газів, насамперед CO_2 , що є основним фактором глобального потепління. Міжурядова група експертів зі зміни клімату (IPCC) встановила мету досягнення нульових викидів CO_2 до 2050 року та обмеження підвищення температури не більше ніж на $1,5^\circ C$ порівняно з доіндустріальним рівнем [1].

Водень (H_2), як найпоширеніший елемент у Всесвіті, розглядається як перспективний енергоносіє майбутнього, здатний зробити значний внесок у декарбонізацію енергетичного сектору. Ключовими перевагами водню є його екологічна чистота (єдиним продуктом окиснення є вода), нетоксичність та високий енергетичний потенціал [2]. Однак комплексний аналіз технологій виробництва водню свідчить про наявність певних екологічних обмежень, пов'язаних з вибором сировини та енергетичними витратами.

На сьогодні водень, виготовлений з вугілля та природного газу, генерує 2,4% глобальних викидів CO_2 (900 Мт щорічно). Потреба у водні важко піддається скороченню через його критичну роль як хімічної сировини для виробництва аміаку, метанолу та в металургійній промисловості. Добрива, вироблені з аміаку, забезпечують продовольчу безпеку половини світового населення, що підкреслює стратегічну важливість водню. Прогнозується зростання

попиту на чистий водень з 90 Мт у 2022 році до 540 Мт у світі з нульовими викидами до 2050 року [3]. Технології виробництва низьковуглецевого водню доступні, але їх висока вартість перешкоджає впровадженню. Зелений водень, отриманий електролізом на відновлюваних джерелах енергії, характеризується низькими викидами CO_2 ($0,3 \text{ кг CO}_2 \text{ кг}^{-1} \text{ H}_2$), проте висока вартість (2,5–6,5 дол. США кг^{-1}) більш ніж удвічі перевищує вартість "сірого" водню з викопного палива (1,0–2,7 дол. США кг^{-1}).

Серед різноманітних методів виробництва водню найперспективнішими вважаються термохімічні цикли розщеплення води (TWSC), фотобіологічний органічний фотоліз та фотоелектрохімічна (PEC) технологія. Остання відкриває нові можливості для перетворення сонячної енергії в хімічну шляхом розщеплення води. Особливо перспективним є фотокаталітичне розщеплення води з використанням нанокompозитних фотокаталізаторів, що дозволило досягти чотирикратного збільшення продуктивності водню [4].

Фотосинтез є фундаментальним природним процесом, який слугує основою для розуміння та розробки сучасних технологій перетворення енергії. Цей складний біохімічний процес, що еволюціонував протягом мільйонів років, демонструє унікальну ефективність у перетворенні сонячної енергії в хімічну при кімнатній температурі та нормальному тиску. Центральним елементом є водо-окиснювальний комплекс (WOC), що містить каталітичний центр з унікальним кластером Mn_4CaO_5 [5]. Цей кластер забезпечує ефективне розщеплення води з утворенням кисню, електронів та протонів.

Однак сучасні синтетичні моделі, спрямовані на відтворення ефективності WOC, характеризуються критичними обмеженнями. Багатьом синтетичним каталізаторам важко досягти рівня ефективності природних систем у каталізі окислення води [5,6].

Ключовим фактором успішного розвитку водневих технологій є створення ефективних, стабільних та економічно доступних каталізаторів. Оксиди марганцю демонструють значний потенціал як альтернатива дорогим благородним металам (платина, іридій), поєднуючи високу каталітичну активність з економічною доступністю та екологічною безпечністю. Унікальність марганцевих оксидів полягає у їхній структурній різноманітності, здатності формувати різні наноструктури та шаруваті утворення, що суттєво розширює можливості оптимізації каталітичних властивостей. Особливо цікавою є їхня здатність імітувати природні процеси фотосинтезу, зокрема роботу водо-окиснювального комплексу (WOC), що відкриває перспективи для розробки біоміметичних каталізаторів [6].

Мета роботи — вивчення літературних джерел та аналіз інформації щодо впливу наноструктурування та модифікації оксидів марганцю на їх каталітичну активність у процесах розщеплення води для виробництва водню.

Ефективність марганцевих нанокаталізаторів для водневих технологій значною мірою залежить від методів їх синтезу та способів характеристики. Кожен метод має свої особливості, переваги та обмеження, які безпосередньо впливають на структуру, морфологію та каталітичні властивості отриманих матеріалів. Розуміння цих взаємозв'язків є критично важливим для розробки високоефективних каталізаторів з оптимальними характеристиками для мінімізації екологічного впливу водневих технологій.

Перспективним напрямком є застосування нанокompозитів на основі діоксиду марганцю (MnO_2) та активованого вугілля (АС), що демонструють підвищену ефективність у фотокаталітичних процесах для виробництва водню. Розробка авторами [7] інноваційного методу синтезу нанокompозитів MnO_2 -АС з використанням біомаси листя *Azadirachta indica* як вихідного матеріалу для отримання активованого вугілля представляє значний інтерес з точки зору сталого розвитку. Процес карбонізації при 500°C з подальшою гідролізною обробкою забезпечує формування однорідних нанопластівців АС, а оптимізоване співвідношення компонентів 1:1

при створенні композиту та застосування ультразвукової обробки покращують дисперсність частинок та їх взаємодію. BET-аналіз виявив значне збільшення питомої площі поверхні композиту ($109 \text{ м}^2/\text{г}$) порівняно з чистим MnO_2 ($64 \text{ м}^2/\text{г}$), хоча це значення менше, ніж у чистого АС ($822 \text{ м}^2/\text{г}$). Формування мезопористої структури з середнім розміром пор $7,66 \text{ нм}$ створює оптимальні умови для фотокаталітичних реакцій виділення водню. Морфологічний аналіз FE-SEM продемонстрував формування специфічної пучкоподібної структури наночастинок MnO_2 та їх рівномірний розподіл на поверхні нанопластівців АС. Фотокаталітична активність композиту MnO_2 -АС в умовах сонячного опромінення значно перевищувала показники чистого MnO_2 , що підтверджує синергетичний ефект компонентів та відкриває можливості для розробки ефективних технологій виробництва водню як екологічно чистого енергоносія з використанням відновлюваних ресурсів.

Також у сучасних дослідженнях композитних матеріалів особлива увага приділяється вивченню фотокаталітичних властивостей систем на основі оксидів церію та марганцю. Так, у роботі [8] було отримано та вивчено вплив складу та структури композитів CeO_2 - MnO_2 на їх фотокаталітичні характеристики. Композити були синтезовані шляхом термального розкладу прекурсорів $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та KMnO_4 з отриманням матеріалів з різними співвідношеннями металів (1:1, 1:2, 2:1). Дифузійна відбивна спектроскопія показала, що формування композиту призводить до зменшення ширини забороненої зони, що значно покращує здатність до поглинання видимого світла та переносу електронів. Флуоресцентна спектроскопія виявила збільшення середнього часу життя електронів при підвищенні вмісту марганцю у композиті, що свідчить про зростання електронної щільності та покращення переносу фотогенерованих електронів. Фотокаталітичні експерименти з сонячним симулятором продемонстрували, що композит з співвідношенням 1:1 генерував $90,3 \text{ } \mu\text{mol H}_2$ за годину, а з додаванням протонного джерела (дітиламін гідрохлорид) цей показник зріс до $103,5 \text{ } \mu\text{mol H}_2$. Найвищу активність показав композит із співвідношенням компонентів 1:2, генеруючи $540 \text{ } \mu\text{mol H}_2$ на годину під видимим світлом. Електрохімічна імпедансна спектроскопія в середовищі 1 M NaOH підтвердила ефективність переносу зарядів у композитних системах, що є критично важливим для фотокаталітичного розщеплення води.

Передовий підхід до створення ефективних марганцевих нанокаталізаторів представлений у дослідженні композитів MnO_2 -g- C_3N_4 з контрольованими кристалічними площинами [9]. Автори зосередили увагу на вивченні впливу різних експонованих кристалічних площин діоксиду марганцю — (111), (002) та (110) при їх нанесенні на графітовий нітрид вуглецю на процес фотокаталітичного виділення водню під дією видимого світла. Синтез композитів передбачав цілеспрямоване формування специфічних кристалічних поверхонь MnO_2 з наступним поєднанням з g- C_3N_4 , що дозволило створити матеріали з унікальними поверхневими характеристиками. Кристалічна площина (111) MnO_2 характеризується найвищою концентрацією кисневих вакансій та оптимальними властивостями поглинання видимого світла. Ці особливості забезпечують значно вищу фотокаталітичну активність порівняно з площинами (002) та (110). Дослідження продемонструвало, що дана кристалічна поверхня забезпечує найефективніший перенос електронів та розділення зарядів за Z-механізмом, що суттєво покращує процес виділення водню. Основні відмінності у каталітичній активності різних композитів обумовлені специфічними атомними конфігураціями та електронними структурами кристалічних площин, які визначають щільність кисневих дефектів, спектральні властивості та характеристики переносу носіїв заряду. Площина (111) відзначається підвищеною щільністю кисневих вакансій та сприятливими електронними параметрами для ефективного розділення фотогенерованих зарядів, що робить її найперспективнішою для фотокаталітичних застосувань. Площини

(002) та (110) мають відмінні поверхневі енергії та концентрації структурних дефектів, що призводить до порівняно нижчої каталітичної ефективності.

Такі структурні особливості відіграють визначальну роль, оскільки конкретні кристалічні площини можуть як стимулювати, так і обмежувати перенос фотоіндукованих електронів та дірок, що безпосередньо впливає на загальну ефективність процесу виділення водню. Автори [9] відмічають, що управління експонованими кристалічними площинами MnO_2 є потужним засобом для кардинального підвищення фотокаталітичної активності композитних систем на основі $\text{g-C}_3\text{N}_4$, що створює нові перспективи для розробки високопродуктивних фотокаталізаторів для сталого виробництва водню з води.

Висновки

Проведений аналіз літератури дозволяє стверджувати наступне:

1. Використання екологічно чистих відновлювальних джерел енергії є актуальним питанням і головним завданням сьогодення. Пріоритетним напрямком з точки зору сталого розвитку та декарбонізації енергетичного сектору є розробка та впровадження зелених технологій синтезу водню. Особливо перспективним є фотокаталітичне розщеплення води з використанням нанокompозитних фотокаталізаторів, що дозволяє значно збільшити продуктивність отримання водню.

2. Оксиди марганцю та нанокompозитні матеріали на їх основі демонструють значний потенціал як економічно доступна альтернатива дорогим благородним металам, поєднуючи високу каталітичну активність з екологічною безпечністю. Їх здатність імітувати природні процеси фотосинтезу через відтворення роботи водо-окиснювального комплексу відкриває нові перспективи для біоміметичних каталізаторів.

3. З опублікованих наукових досліджень виходить, що ключовими параметрами, що визначають каталітичну активність фотокаталізаторів, є морфологія та наноструктура матеріалів, питома площа поверхні та пористість, кристалічна структура та експоновані площини, концентрація структурних дефектів та кисневих вакансій, а також ефективність переносу фотогенерованих зарядів. Так, літературні дані свідчать, що композити на основі діоксиду марганцю та активованого вугілля характеризуються збільшенням питомої площі поверхні та підвищеною фотокаталітичною активністю завдяки синергетичному ефекту компонентів, системи з оксидом церію здатні генерувати значну кількість водню під видимим світлом при оптимальному співвідношенні компонентів, а композити з графітовим нітридом вуглецю з контрольованими кристалічними площинами мають найвищу ефективність завдяки оптимальній концентрації кисневих вакансій.

З огляду на вище сказане, перспективним напрямком у створенні ефективних, економічно доступних та екологічно безпечних технологій виробництва водню є розробка та синтез нанокаталізаторів на основі сполук мангану.

Література

1. Tollefson J. IPCC says limiting global warming to 1.5 °C will require drastic action. *Nature*. 2018. Vol. 562, no. 7726. P. 172–173. URL: <https://doi.org/10.1038/d41586-018-06876-2>
2. Titus E. Clean hydrogen energy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46, no. 22. P. 12067. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.003>
3. Natural hydrogen resource accumulation in the continental crust / C. J. Ballentine et al. *Nature Reviews Earth & Environment*. 2025. Vol. 6, no. 5. P. 342–356. URL: <https://doi.org/10.1038/s43017-025-00670-1>

4. A Comprehensive Study on Methods and Materials for Photocatalytic Water Splitting and Hydrogen Production as a Renewable Energy Resource / M. Rafique et al. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020. Vol. 30, no. 10. P. 3837–3861. URL: <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01611-9>
5. Barber J., Tran P. D. From natural to artificial photosynthesis. *Journal of The Royal Society Interface*. 2013. Vol. 10, no. 81. P. 20120984. URL: <https://doi.org/10.1098/rsif.2012.0984>
6. Water oxidation on a mononuclear manganese heterogeneous catalyst / J. Guan et al. *Nature Catalysis*. 2018. Vol. 1, no. 11. P. 870–877. URL: <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0158-6>
7. Upcycling of Wastewater via Effective Photocatalytic Hydrogen Production Using MnO₂ Nanoparticles–Decorated Activated Carbon Nanoflakes / S. Sekar та ін. *Nanomaterials*. 2020. Т. 10, № 8. С. 1610. URL: <https://doi.org/10.3390/nano10081610>
8. Boosting charge separation of CeO₂–MnO₂ nanoflake with heterojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen generation / M. A. Sha та ін. *Materials Chemistry and Physics*. 2023. Т. 294. С. 127019. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127019>
9. Manganese dioxides with different exposed crystal plane supported on g-C₃N₄ for photocatalytic H₂ evolution from water splitting / X. Liu et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.174>

PROSPECTS FOR THE IMPLEMENTATION OF MANGANESE COMPOUND-BASED NANOCATALYSTS IN HYDROGEN ENERGY

Olha HLUSHKO

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

37 Beresteysky Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

<https://orcid.org/0009-0006-9500-7046>

Abstract

This paper reviews modern approaches to developing manganese nanocatalysts as a promising alternative to expensive noble metals for photocatalytic hydrogen production. The main advantages and disadvantages of traditional hydrogen production methods from fossil fuels and green hydrogen from renewable energy sources are analyzed. The influence of morphology, nanostructure, specific surface area, crystal planes, and concentration of structural defects of manganese oxides and nanocomposite systems MnO₂-AC, CeO₂-MnO₂, and MnO₂-g-C₃N₄ on their catalytic efficiency and ability to mimic the natural water-oxidation complex of photosynthesis is investigated in detail.

Keywords: manganese dioxide, nanocatalysts, photocatalytic activity, hydrogen energy.