УДК 544.478+54-31 doi: 10.33609/2708-129X.86.8.2020.111-125

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ ОКСИДІВ КОБАЛЬТУ ТА МАНГАНУ НА ЇХНЮ ЗДАТНІСТЬ ДО КАТАЛІТИЧНОГО РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

О. П. Іваненко[1]*, Т. В. Павленко[1], Ю. В. Погоренко[1], А. О. Омельчук[1], В. М. Биков[2]

[1]Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
[2]Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Київ 02000, Україна
**e-mail: ivanenko@ionc.kiev.ua*

Золь-гель методом із використанням різних осаджувачів (розчин аміаку та ГМТА) отримано оксиди кобальту та мангану та їхні складнооксидні композиції. На СЕМ-зображенні висушених за 100 °С зразків, осаджених за допомогою розчину аміаку, спостерігають агломерацію плоских часток гітратованих оксидів кобальту та/або мангану глобулярної форми. Для зразків, осаджених у розчині ГМТА, СЕМ-зображення представлено агломерацією часток у вигляді площинних шарів. Прожарювання за 400 °С частково руйнує структуру. Методом РФА встановлено, що як і індивідуальні, так і сумісно осаджені гідроксосполуки після прожарювання за 400 °С утворюють оксидні фази складу Co_3O_4 та Mn_3O_4. Кінетичні дослідження розкладу пероксиду водню за участю отриманих зразків вказують на перший порядок реакції. Найкращу здатність до каталізу показали зразки гідроксиду кобальту та сумісно осаджених гідроксосполук кобальту і мангану, синтезовані у розчині ГМТА.

Ключові слова: золь-гель синтез, оксиди кобальту та мангану, пероксид водню, каталітичний розклад.

ВСТУП. Негативним наслідком стрімкого розвитку сучасного науково-технічного комплексу є збільшення обсягів викидів шкідливих продуктів у навколишнє середовище, які завдають суттєвих збитків довкіллю. Для їхньої нейтралізації у промисловості використовують каталізатори «доокиснення» шкідливих газових викидів на основі елементів платинової групи, які мають високу вартість, що стимулює пошук альтернативних речовин. Тому дослідження, спрямовані на створення сполук, спроможних замінити каталізатори на основі елементів платинової групи та сприяти перетворенню шкідливих викидів на цінні нетоксичні речовини, є актуальним завданням, не лише науковим, а й прикладним [1–2].

Відомо, що в процесах синтезу аміаку, азотної кислоти та азотних добрив, розкладу пероксиду водню, окиснення CO, NO, N_2O, SO_2, H_2S тощо, альтернативу платиновим

каталізаторам можуть скласти суміші оксидів металів (феруму, нікелю, кобальту, мангану, церію, цирконію та ін.) [3–7].

Каталітичний розклад пероксиду водню з метою отримання атомарного кисню широко використовують в органічному синтезі [8–10]. Інформація про каталізатори та закономірності цього процесу необхідна для оптимізації умов окиснення ракетного палива, знезараження стічних вод, відходів хімічного виробництва [11–13]. Добру каталітичну активність у реакції розкладу пероксиду водню проявляють оксиди мангану, кобальту, заліза, нікелю, церію, цирконію та ін. [13–16]. Однак, незважаючи на значну кількість наявного експериментального матеріалу, однозначно не встановлено взаємозв'язок між умовами синтезу, морфологією каталізатора (зокрема, оксидних композицій кобальту та мангану) та його каталітичними властивостями.

У цьому повідомленні наведено результати дослідження впливу умов синтезу на морфологію та каталітичну активність оксидів і оксидних композицій кобальту та мангану у розкладі пероксиду водню.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу оксидів кобальту та мангану використовували нітрати кобальту ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) та мангану ($Mn(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$) кваліфікації „х. ч.", гексаметилентетрамін (ГМТА) (ч. д. а.), водний розчин (25%) аміаку (ч. д. а.). Синтез індивідуальних та сумісно осаджених гідроксосполук здійснювали з розрахованих об'ємів розчинів вихідних солей методом осадження за допомогою ГМТА (0,5 М) або водного розчину аміаку (1:10) за постійного перемішування. Осадження гідроксидів кобальту та мангану здійснювали за такою схемою:

$$Co^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Co(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \quad (1)$$

$$Mn^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+. \quad (2).$$

За присутності розчиненого у воді кисню гідроксиди двовалентних елементів поступово окиснюються:

$$4Co(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Co(OH)_3 \quad (3)$$

$$2Mn(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Mn(OH)_4 \xrightarrow{-H_2O} 2MnO_2 \times xH_2O. \quad (4)$$

Гідроксид мангану $Mn(OH)_4$ не стійкий і втрачає частину води, утворюючи гідратований оксид мангану $MnO_2 \times xH_2O$.

Осадження за допомогою ГМТА проводили за температури 80–90 °С, а при використанні розчину аміаку – за кімнатної температури. Отримані осади відфільтровували, промивали дистильованою водою до нейтральної реакції проби та висушували за 100 °С.

Синтез сумішей оксидів кобальту та мангану здійснювали при співвідношенні [Co]:[Mn] у вихідній реакційній суміші, що дорівнювало 1:1. Вміст кобальту та мангану, що не перейшов в осад (у фільтраті), визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі SP9 фірми «Pye Unicam» (Велика Британія). За результатами аналізу визначали вміст кожного з оксидів у синтезованих сумішах.

Розчин уротропіну при нагріванні гідролізує за наступною реакцією:

$$C_6H_{12}N_4 + 10H_2O \xrightarrow{80-90^\circ C} 6HCOH + 4NH_4OH.$$

У результаті утворюються формальдегід та гідроксид амонію. Останній осаджує гідроксиди кобальту та мангану за реакціями 1–4. У результаті виконаних досліджень встановлено, що нагрівання до 80÷90 °С забезпечує більш високі та стабільні у часі

значення pH (рис. 1), тому осадження гідроксидів за допомогою ГМТА здійснювали в зазначеному температурному інтервалі.

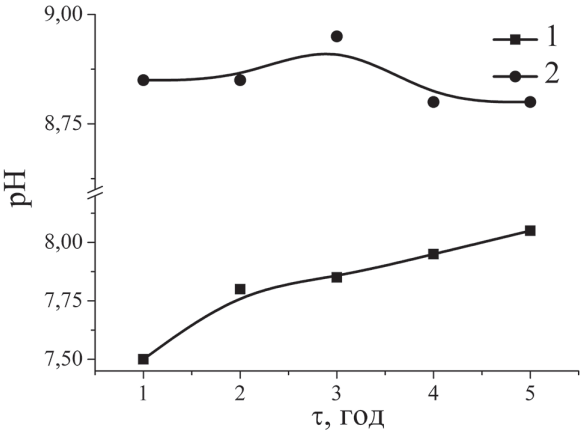


Рис. 1. Зміна pH 0,5 М розчину ГМТА від часу за температур: 1–55 °C; 2–92 °C.

Отже, осадження за допомогою розчину ГМТА відбувається також за участі аміаку, але значно повільніше, ніж при використанні винятково NH_4OH.

Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків оксидних композицій виконували на дифрактометрі «ДРОН-3М» із CuK_α-випромінюванням методом порошку, ідентифікацію фаз проводили за допомогою програми Match [17]. Розрахунок параметрів кристалічних ґраток виконували з використанням бази даних Crystallography Open Database для оксиду кобальту (COD ID 9005887), для оксиду мангану (COD ID 1514120) [18].

Морфологічні особливості синтезованих зразків досліджували методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на растровому мікроскопі «JEOL JSM-35».

Поверхневі характеристики гідроксо- та оксосполук визначали методом низькотемпературної сорбції – десорбції азоту на приладі «Autosorb-6B».

Здатність синтезованих зразків до каталізу оцінювали на реакції розкладу водного розчину пероксиду водню (35 мас. %). Наважку зразка (50 мг) індивідуального оксиду чи синтезованої оксидної композиції (висушених або прожарених) переносили у склянку, додавали 50 мл дистильованої води та порцію пероксиду водню (5,0–25,0 мл залежно від швидкості розкладу). Експеримент проводили упродовж 14 днів за кімнатної температури (20 °C). Повноту розкладу пероксиду водню контролювали за методикою [19] при дії на порцію розчину, де відбувався розклад H_2O_2, розчином йоду з крохмалем та розчином солі Ti^{4+}. Похибка визначення не перевищувала ±3 відн. %.

Кінетику розкладу пероксиду водню в присутності синтезованих оксидів або композицій досліджували за наступною методикою. Наважку зразка масою 20 мг поміщали в реактор із газовідводом із попередньо підготовленим розчином пероксиду водню об'ємом 400 мл (співвідношення H_2O_2:H_2O= 1:10). Об'єм газу (O_2), що виділявся внаслідок реакції розкладу, фіксували упродовж 6–7 годин. Температуру в реакційній суміші підтримували в межах 20±1 °C.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез зразків для каталітичних досліджень можна описати за допомогою наступних схем:

$$Co(NO_3)_2 \xrightarrow{Ammonia,\ HMTA} Co(OH)_2 \xrightarrow{400°C} Co_3O_4 \xrightarrow{700C} Co_3O_4; \quad (5)$$

$$Mn(NO_3)_2 \xrightarrow{Ammonia,\ HMTA} MnO_2 \times xH_2O \xrightarrow{400C} Mn_3O_4 \xrightarrow{700C} Mn_2O_3. \quad (6)$$

Це підтверджується результатами РФА отриманих зразків, згідно яких незалежно від природи осаджувача (аміак або гексаметилтетрамін) після термообробки за 400 °С отримані фази ідентифікують як Co_3O_4 та Mn_3O_4 (рис. 2). Оксид кобальту Co_3O_4 утворюється внаслідок часткового окиснення CoO (який утворився під час зневоднення $Co(OH)_2$) до Co_2O_3 з наступною стабілізацією фази складу Co_3O_4. Цей оксид після термообробки за 400 °С (5) кристалізується в кубічній сингонії з параметром кристалічної ґратки a = 8,11 Å, V = 533,4 Å^3; просторова група: Fd3m (227). Його прожарювання за 700 °С (5) призводить до зменшення параметрів кристалічної ґратки: a = 8,08 Å, V = 527,5 Å^3. Змішаний оксид мангану Mn_3O_4 утворюється під час прожарювання за 400 °С гідратованого діоксиду мангану (6), який частково втрачає кисень [20]. Розраховані кристалічні характеристики для цієї сполуки були наступними: a = 5,76 Å, c = 9,47 Å, V = 314,2 Å^3, просторова група: I41/amd (141). При подальшому прожарюванні за 700° С змішаного оксиду на дифрактограмі відсутні рефлекси, що відповідають Mn_3O_4, проте фіксують рефлекси, характерні для оксиду мангану Mn_2O_3 (6).

При сумісному осадженні і наступному прожарюванні гідроксосполук кобальту та мангану рефлекси на дифрактограмах свідчать про утворення суміші індивідуальних фаз: Co_3O_4 та Mn_3O_4 (рис. 2, крива 4). Кристалографічні характеристики синтезованих фаз такі: [Co_3O_4] – a = 8,08 Å, V = 527,5 Å^3; [Mn_3O_4] – a = 5,73 Å, c = 9,58 Å, V = 314,5 Å^3. При сумісному осадженні і наступній термообробці за 400 °С оксид кобальту у синтезованій суміші має кристалічну ґратку з параметрами такими ж самими, що й індивідуально синтезований зразок Co_3O_4, отриманий після термообробки за 700° С (5). Об'єм елементарної комірки оксиду мангану, який отримували сумісним осадженням, практично не змінюється, проте зменшуються параметри кристалічної ґратки a і b та зростає параметр c.

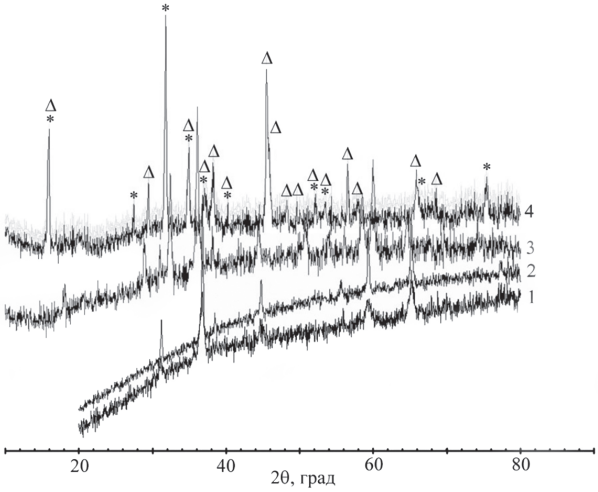


Рис. 2. Типові дифрактограми синтезованих зразків оксидних фаз за різних режимів термообробки: 1 – Co_3O_4 (400 °С); 2 – Co_3O_4 (700 °С); 3 – Mn_3O_4 (400 °С); 4 – Co_3O_4 та Mn_3O_4 (400 °С). * – фаза Co_3O_4; Δ – фаза Mn_3O_4.

За результатами ДТА гідроксосполуки кобальту та/або мангану починають втрачати воду за 80 °С [21]. Втрати маси зразків як індивідуальних гідроксосполук кобальту та мангану, так і сумісно осаджених після термообробки за 400 та 700 °С, наведено в таблиці 1. Із наведених даних видно, що незалежно від природи осаджувача більші втрати маси при термообробці характерні для гідроксосполук кобальту, причому використання як осаджувача гексаметилентетраміну сприяє збільшенню втрат (до 82–83% від загальної маси втрат) на першому етапі термообробки (400 °С). При викорис-

танні як осаджувача розчину аміаку втрати маси при термообробці за високих температур (700 °C) вищі (до 16 %). Гідроксосполуки мангану, на відміну від кобальтвмісних зразків, при термообробці як за 400 °C, так і за 700 °C втрачають приблизно однакову у процентному відношенні кількість маси від загальної.

Таблиця 1

Втрати маси зразків при термічній обробці залежно від природи осаджувача

Гідроксосполуки	Осаджувач	Втрата маси, мас.%	
		400 °C	700 °C
$Co(OH)_2$	NH_4OH	11,00	2,05
$Co(OH)_2$	ГМТА	22,22	1,80
$MnO_2 \times xH_2O$	NH_4OH	3,04	2,90
$MnO_2 \times xH_2O$	ГМТА	5,37	5,13
Суміш*	NH_4OH	20,50	3,06
Суміш*	ГМТА	26,00	8,43

* – сумісно осаджені гідроксосполуки кобальту та мангану

Відмічено, що при сумісному осадженні гідроксосполук кобальту та мангану, незважаючи на співвідношення компонентів у вихідній реакційній суміші [Co]:[Mn] = 1:1, співвідношення між ними в осадах, отриманих після термообробки, є різним. Так, якщо при використанні як осаджувача розчину гідроксиду аміаку співвідношення [Co]:[Mn] у зразках близьке до вихідного і складає 1,03:1, то при використанні ГМТА воно складає 1,35:1.

Здатність синтезованих зразків індивідуальних оксидів та їхніх композицій до каталізу досліджували на реакції розкладу пероксиду водню. Результати досліджень наведено в таблиці 2. Здатність синтезованих оксидів розкладати пероксид водню упродовж тривалого часу (14 діб) визначали за об'ємом $V(H_2O_2)$ пероксиду водню (дм^3), який може розкласти 1 г зразка за 20 °C. Для порівняння тут же наведено результати каталітичного розкладу пероксиду водню сумішами оксидів кобальту та мангану, отриманими шляхом механічного змішування ([Co]:[Mn] = 1:1).

Таблиця 2

Порівняння характеристик здатності зразків до розкладу пероксиду водню

№ зразка	Вихідні гідроксосполуки	Осаджувач	Термообробка, °C	Склад зразків після термообробки	Здатність зразків до каталізу $V(H_2O_2)$*, дм^3
1	$CoO \cdot xH_2O$	NH_3	100	$CoO \times 1{,}65H_2O$	1,00
2	$CoO \cdot xH_2O$	NH_3	400	Co_3O_4	0,64
3	$CoO \cdot xH_2O$	ГМТА	100	$CoO \times 3{,}82H_2O$	2,80
4	$CoO \cdot xH_2O$	ГМТА	400	Co_3O_4	1,20

Продовження таблиці 2

№ зразка	Вихідні гідроксосполуки	Осаджувач	Термообробка, °С	Склад зразків після термообробки	Здатність зразків до каталізу $V(H_2O_2)$*, дм^3
5	$MnO_2 \cdot yH_2O$	NH_3	100	$MnO_2 \times 0{,}40H_2O$	0,60
6	$MnO_2 \cdot yH_2O$	NH_3	400	Mn_3O_4	0,50
7	$MnO_2 \cdot yH_2O$	ГМТА	100	$MnO_2 \times 0{,}72H_2O$	1,08
8	$MnO_2 \cdot yH_2O$	ГМТА	400	Mn_3O_4	0,90
9	Гідроксосполуки Co:Mn=1:1 (с.о.)	NH_3	100	$CoO \cdot xH_2O$ - $MnO_2 \cdot yH_2O$	1,60
10	Гідроксосполуки Co:Mn=1:1 (с.о.)	NH_3	400	Co_3O_4- Mn_3O_4	1,24
11	Гідроксосполуки Co:Mn=1:1 (с.о.)	ГМТА	100	$CoO \cdot xH_2O$ - $MnO_2 \cdot yH_2O$	2,40
12	Гідроксосполуки Co:Mn=1:1 (с.о.)	ГМТА	400	Co_3O_4- Mn_3O_4	2,40

* – об'єм H_2O_2, який розклався за 14 діб у перерахунку на 1 г каталізатора, с. о. – сумісно осаджені гідроксосполуки.

Аналіз отриманих результатів показав, що найкращу здатність до розкладу пероксиду водню проявляють індивідуальні оксиди та їхні суміші, синтезовані за допомогою ГМТА.

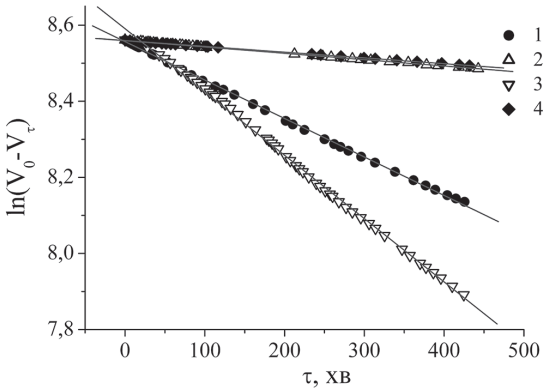
Відмічено, що при змішуванні оксидів кобальту та мангану у деяких випадках проявляється ефект синергізму. Наприклад, 1 г гідроксосполуки кобальту після термообробки за 100 °С розкладав 1 дм^3, відповідно, 1 г гідроксосполуки мангану – 0,5 дм^3 пероксиду водню, а 1 г сумісно осаджених розчином аміаку гідроксосполук кобальту та мангану розкладав за тих самих умов 1,6 дм^3 пероксиду водню. Цей ефект не спостерігається, якщо при синтезі використовувати розчин ГМТА. Незважаючи на це, найкращу здатність до каталітичного розкладу пероксиду водню проявляють саме сполуки, синтезовані за допомогою ГМТА. Порівняно зі сполуками, синтезованими за допомогою розчину аміаку, вони більш тривалий час зберігають свою активність.

Кінетичні дослідження з розкладу пероксиду водню синтезованими зразками наведено на рисунках 3–4. Аналіз отриманих результатів показав, що кінетика розкладу пероксиду водню в присутності синтезованих оксидних фаз задовільно апроксимується кінетичним рівнянням першого порядку:

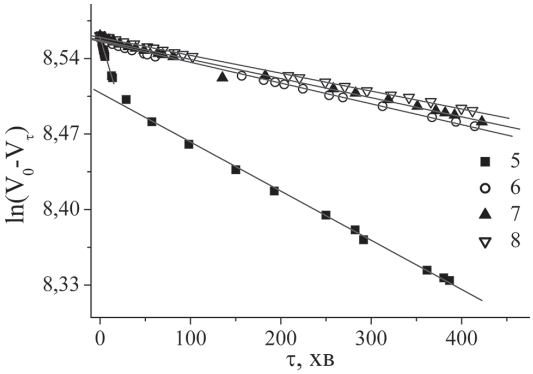
$$\ln(V_0 - V_\tau) = \ln V_0 - K\tau ,$$

де V_0 – об'єм кисню, що теоретично може виділитися із завантаженої для розкладу кількості пероксиду водню, V_τ – об'єм кисню, що виділився в момент часу τ.

Результати, що характеризують кінетику розкладу пероксиду водню сумішами оксидів металів, синтезованими за різних умова, наведено на рисунку 4.



а)



б)

Рис 3. Кінетика розкладу пероксиду водню синтезованими сполуками кобальту (а, зразки №№: 1–4) та мангану (б, зразки №№: 5–8) згідно таблиці 2.

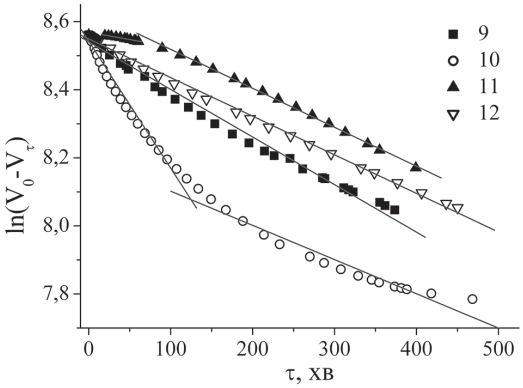


Рис 4. Кінетика розкладу пероксиду водню в присутності сумішей сполук кобальту та мангану (зразки №№: 9–12) згідно таблиці 2.

Найвищу константу швидкості мають зразки, які містять гідроксосполуки кобальту (№ 1, 3, 9, 11), незалежно від природи осаджувача, за допомогою якого їх отримано (табл. 3). Термообробка цих зразків за 400 °С (№ 2, 4, 10) призводить до зменшення константи швидкості реакції і, відповідно, здатність до розкладу пероксиду водню прожарених оксидних зразків кобальту знижується. Константи швидкості реакції розкладу пероксиду водню в присутності індивідуальних сполук мангану (№ 1, 3) менші, ніж для сполук, що містять кобальт. При прожарюванні цих зразків (№ 2, 4) відбувається подальше зниження константи швидкості реакції.

Таблиця 3

Константи швидкості розкладу пероксиду водню синтезованими зразками оксидів кобальту, мангану та їхніми сумішами

Зразок	Константа швидкості $K\times10^3$, $хв^{-1}$	Зразок	Константа швидкості $K\times10^3$, $хв^{-1}$
1	1,010	7	0,177
2	0,167	8	0,166
3	1,660	9	1,400
4	0,152	10	0,645
5	0,455	11	1,140
6	0,193	12	1,130

За методом сорбції – десорбції азоту (БЕТ) [22] було досліджено питому поверхню та розмір пор деяких синтезованих зразків (табл. 4).

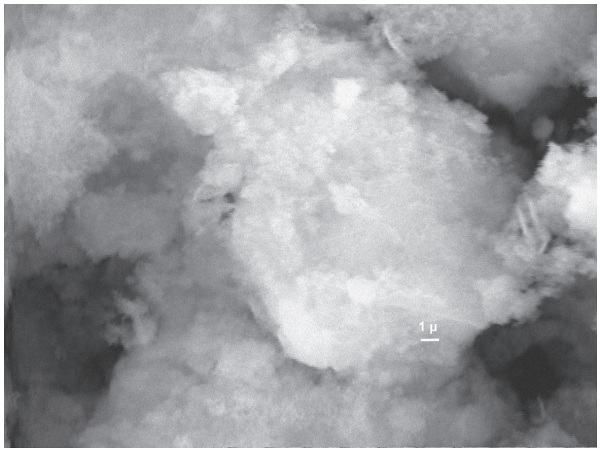
Таблиця 4

Характеристики поверхні отриманих оксидних зразків

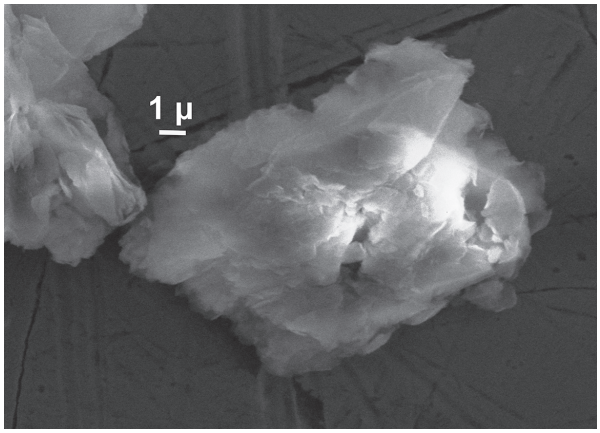
№ зразка	Питома поверхня, $м^2/г$	Об'єм пор, $см^3/г$	Розмір пор, Å
1	101,70	0,8435	165,80
2	47,70	0,7935	332,70
3	19,38	0,1523	157,20
4	26,94	0,1986	147,40
10	74,63	0,2414	64,69
12	49,00	0,2432	99,27

Із наведених даних видно, що питома поверхня більша для зразків, отриманих при осадженні розчином аміаку. При прожарюванні за 400 °С питома поверхня для кобальтвмісних зразків, осаджених розчином аміаку, зменшується, а для зразків, осаджених із розчину ГМТА – збільшується. Об'єм пор залежить від осаджувача і мало змінюється в процесі прожарювання. Для сумісно осаджених та прожарених за 400 °С зразків (№ 10, 12) питома поверхня відіграє суттєву роль: що вона вища, то більша каталітична здатність зразка до розкладу пероксиду водню.

Морфологію отриманих зразків досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). При синтезі гідроксосполук кобальту за допомогою розчину аміаку утворюються частки, агломеровані у скупчення кулястої форми (рис. 5 а). Синтез за допомогою ГМТА сприяє формуванню часток гідроксосполук кобальту переважно пластинчастої форми, які нашаровані одна на одну (рис. 5 б).



а)

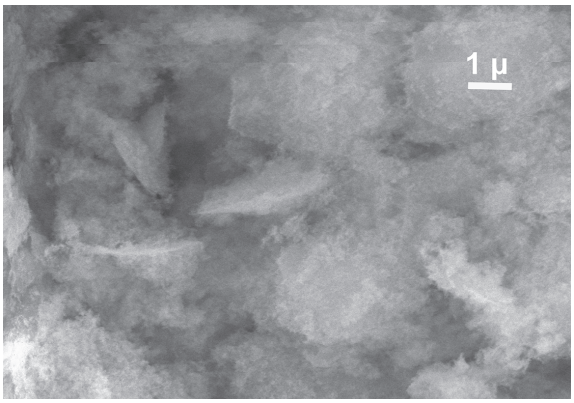


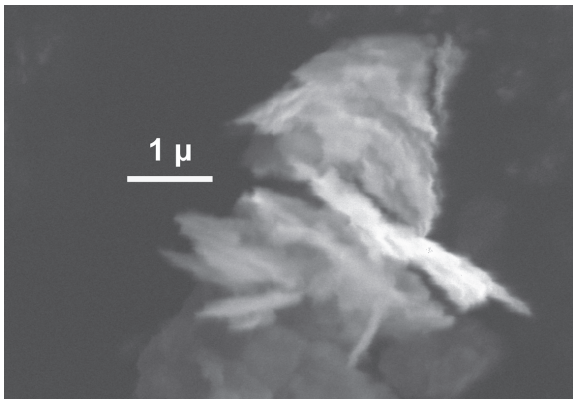
б)

Рис. 5. СЕМ-зображення зразків гідроксосполук кобальту, синтезованих за допомогою розчинів: аміаку (а) та ГМТА (б) після термообробки за 100 °С.

Термообробка гідратованих зразків оксиду кобальту за 400 °С зумовлює часткове руйнування сформованих за 100 °С агломератів за принципом „розкриття бутону" (рис. 6).

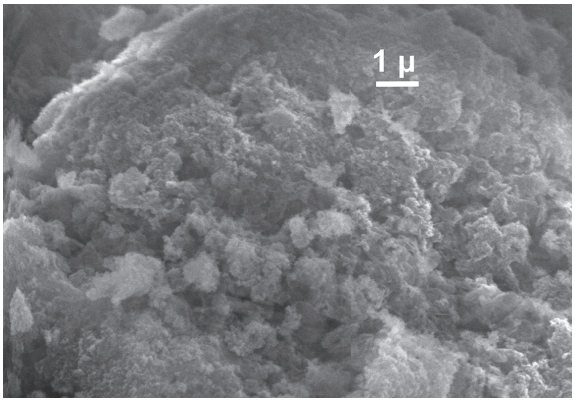
На рис. 7 наведено СЕМ-зображення зразків суміші гідроксосполук кобальту та мангану, отриманих сумісним осадженням із розчинів аміаку або ГМТА, після термообробки за 100 °С.

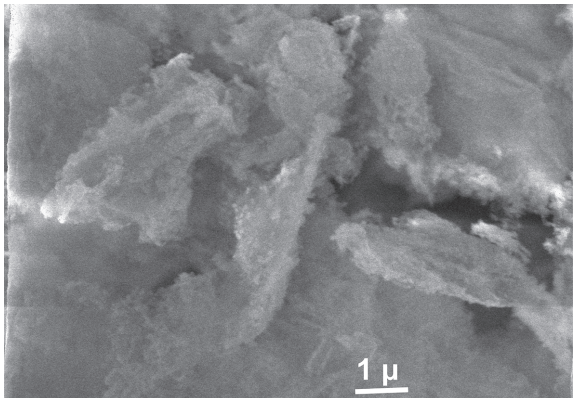




а) б)

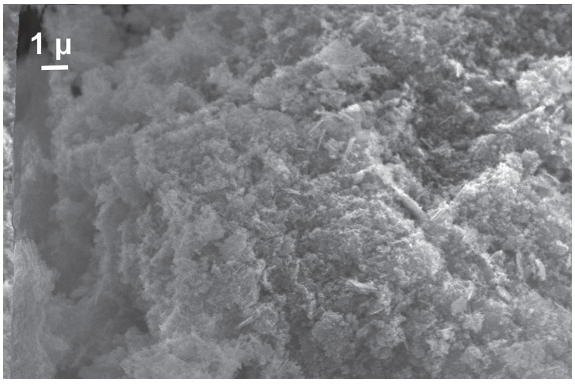
Рис. 6. СЕМ-зображення зразків оксидів кобальту, синтезованих за допомогою розчинів: аміаку (а) та ГМТА (б) після термообробки за 400 °С.





а) б)

Рис. 7. СЕМ-зображення суміші гідроксосполук кобальту та мангану (1:1), синтезованих за допомогою розчинів: аміаку (а) та ГМТА (б) після термоообробки за 100 °С



а) б)

Рис. 8. СЕМ-зображення суміші оксидів кобальту та мангану (1:1), синтезованих за допомогою розчинів: аміаку (а) та ГМТА (б) після термоообробки за 400 °С.

Як і при синтезі індивідуальних оксидів, так і при сумісному осадженні їхніх гідроксосполук розчин аміаку сприяє формуванню часток, агломерованих у сферичні угрупування, а при використанні ГМТА – у пластинчасті. Збільшення температури термообробки до 400 °С призводить до руйнування агломератів та зменшення розмірів часток, з яких вони складаються (рис. 8).

ВИСНОВКИ. Найбільшу швидкість розкладу пероксиду водню забезпечують гідроксосполуки кобальту та його суміші з сполуками мангану, синтезовані з використанням ГМТА, після термообробки за 100 °С. Константа швидкості розкладу пероксиду водню в присутності цих сполук складає 1–1,66 хв.$^{-1}$. Найменшу швидкість розкладу мають зразки гідроксосполук мангану, незалежно від умов їхнього синтезу.

Зразки гідроксосполук кобальту та мангану, синтезовані за допомогою розчину гідроксиду амонію, а також їхні суміші (1:1), як правило, після термообробки за 100 °С утворюють кулясті агломерати. Зразки, синтезовані за допомогою ГМТА, при цьому ж режимі термообробки утворюють пластинчасті агломерати. Збільшення температури термообробки до 400 °С призводить до часткового руйнування утворених за 100 °С агломератів.

Найвища продуктивність (дм^3 H_2O_2 розкладеного 1 г каталізатора) притаманна зразкам гідроксосполук кобальту та його композиції зі сполуками мангану, синтезованим за допомогою ГМТА, після термообробки за 100 °С. Здатність таких зразків до каталітичного розкладу пероксиду водню оцінюється величиною, не нижчою за 2,4 дм^3 H_2O_2 (14 діб). Порівняно зі сполуками, синтезованими за допомогою розчину аміаку, вони більш тривалий час зберігають свою активність.

Зразки, отримані при осадженні розчином аміаку, мають більшу питому поверхню, ніж синтезовані в розчині ГМТА. При прожарюванні за 400 °С питома поверхня для кобальтвмісних зразків, осаджених розчином аміаку, зменшується, а для зразків, осаджених із розчину ГМТА – збільшується. Об'єм пор залежить від осаджувача і мало змінюється в процесі прожарювання. Для сумісно осаджених та прожарених за 400 °С зразків питома поверхня відіграє суттєву роль: що вона вища, то більша каталітична здатність зразка до розкладу пероксиду водню.

Відмічено, що при змішуванні оксидів кобальту та мангану, синтезованих за допомогою розчину аміаку, проявляється ефект синергізму. За синтезу з використанням ГМТА цей ефект не спостерігають.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К КАТАЛИТИЧЕСКОМУ РАЗЛОЖЕНИЮ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

А. П. Иваненко[1]*, Т. В. Павленко[1], Ю. В. Погоренко[1], А. А. Омельчук[1], В. М. Быков[2]

[1]Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев 03142, Украина

[2] *Институт физики НАН Украины, просп. Науки, 46, Киев 02000, Украина*
**e-mail: ivanenko@ionc.kiev.ua*

Золь-гель методом с использованием различных осадителей (раствор аммиака и ГМТА) получены оксиды кобальта и марганца и их сложнооксидные композиции. На СЭМ-изображении высушенных при 100 °С образцов, осажденных с помощью раствора аммиака, наблюдается агломерация плоских частиц гидратированных оксидов кобальта и/или марганца глобулярной формы. Для образцов, осажденных в растворе ГМТА, СЭМ-изображение представлено агломерацией частиц в виде плоских слоев. Прокаливание при 400 °С частично разрушает структуру. Методом РФА определено, что как и индивидуальные, так и совместно осажденные гидроксосоединения после прокаливания при 400 °С образуют оксидные фазы состава Co_3O_4 и Mn_3O_4. Кинетические исследования разложения пероксида водорода с участием полученных образцов указывают на первый порядок реакции. Лучшую способность к катализу проявляют образцы гидроксида кобальта и совместно осажденных гидроксосоединений кобальта и марганца, синтезированных в растворе ГМТА.

Ключевые слова: золь-гель синтез, оксиды кобальта и марганца, пероксид водорода, каталитическое разложение.

INFLUENCE OF CONDITIONS OF SYNTHESIS OF COBALT AND MANGANESE OXIDES ON THEIR ABILITY TO CATALYTIC DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE

O. P. Ivanenko[1]*, T. V. Pavlenko[1], Yu. V. Pohorenko[1], A. O. Omelchuk[1], V. M. Bykov[2]

[1]V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine
[2]Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 46 Science Avenue, Kyiv 02000, Ukraine

Cobalt and manganese oxides and their complex oxide compositions were obtained by the sol-gel method using various precipitators (ammonia solution and HMTA). It was determined by X-ray diffraction method that both individual and co-precipitated hydroxo compounds after calcination at 400 °C form oxide phases of Co_3O_4 and Mn_3O_4 composition. Samples obtained by sedimentation with ammonia solution have a larger specific surface area than synthesized in HMTA solution. When calcined at 400 °C, the specific surface area for cobalt-containing samples sedimentated with ammonia solution decreases, and for samples sedimentated from HMTA solution - increases. The pore volume depends on the precipitator and changes little during calcination. For co-sedimentated and calcined at 400 °C samples, the specific surface area plays a significant role: the higher it is, the greater the catalytic ability of the sample to decompose hydrogen peroxide. On the SEM image of samples dried

at 100 °C, sedimentated with ammonia solution, agglomeration of flat particles of gitrated oxides of cobalt and/or manganese of globular form is observed. For samples deposited in HMTA solution, SEM images are represented by agglomeration of particles in the form of planar layers. Calcination at 400 °C partially destroys the structure. Kinetic studies of the decomposition of hydrogen peroxide with the participation of the obtained samples indicate the first order of the reaction. Samples of cobalt hydroxide and co-sedimentated cobalt and manganese hydroxy compounds synthesized in HMTA solution showed the best ability to catalyze. The highest productivity (dm^3 H_2O_2 of decomposed 1 g of catalyst) is inherent in samples of cobalt hydroxy compounds and its composition with manganese compounds synthesized by HMTA, after heat treatment at 100 °C. The ability of such samples to catalytic decomposition of hydrogen peroxide is estimated to be not less than 2.4 dm^3 H_2O_2 (14 days). Compared to compounds synthesized with ammonia solution, they retain their activity for a longer time.

Keywords: sol-gel synthesis, cobalt and manganese oxides, hydrogen peroxide, catalytic decomposition.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Денисова И. А., Гутенев В. В., Дрововозова Т. И., Кондратова С. В.* Гетерогенные и гомогенные катализаторы разложения пероксида водорода и их применение в технологиях обеззараживания воды // Известия вузов. Северо-кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2005. – **131**, № 3. – С. 83–85.
2. *Кузнецов Б. Н.* Актуальные направления каталитической переработки древесной биомассы // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Сборник тезисов. 13–15 ноября 2017 г. Новосибирск, Россия. – С. 20–21.
3. *Полежаева О. С., Долгополова Е. А., Баранчиков А. Е, Иванов В. К.,* Третьяков Ю. Д. Синтез нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия, допированого РЗЭ // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010.– **12**, № 2. – С. 154–159.
4. *Кошкин А. Г., Либерман Е. Ю., Михайличенко А. И., Грунський В. Н.* Каталитическая активность многокомпонентных церийсодержащих систем на основе ВПЯН в CO+NO // Успехи химии и хим. техн. – 2012. – **XXVI**, № 8. – С. 31–33.
5. *Малютин А. В., Либерман Е. Ю., Конькова Т. В., Михайличенко А. И., Аветисов И. Х.* Синтез и каталитические свойства твердого раствора $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$, модифицированного оксидами РЗЭ, в реакции детоксикации монооксида углерода // Успехи химии и хим. техн. – 2012. – **XXVI**, № 8. – С. 33–38.
6. *Martínez-Arias A., Fernández-García M., Ballesteros V., Salamanca L. N., Conesa J. C.,*

Otero C., Soria J. Characterization of High Surface Area Zr-Ce (1:1) Mixed Oxide Prepared by a Microemulsion Method // Langmuir. – 1999.– **15**, № 14. – P. 4796–4802.
7. *Машковцев М. А., Аликин Е. А., Волков А. С., Афанасьев А. С., Рычков В. Н.* Синтез и физико-химические исследование материалов состава $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_X$ (где Ln = Y, La, Nd) в качестве компонента автомобильных трёхмаршрутных катализаторов // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6.– С. 895–900.
8. *Прудиус С. В., Сонцев В. М., Брей В. В.* Окисление гидроксиацетона перекисью водорода на кислотных катализаторах // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – **6**, № 4. – С. 498–503.
9. *Есмурзаева Н. Н., Турсунова Р. Т., Селенова Б. С., Кудайбергенов С. Е.* Низкотемпературное окисление о-ксилола пероксидом водорода на нанесенных оксидноване адиевых ксерогелях // Вестник КазНУ. Серия: Химия. – 2017. – Т. 86, **№ 3.** – С. 26–31. http://doi.org/10.15328/cb813.
10. *Таран О. П., Аюшеев А. Б., Огородникова О. Л., Просвирин И. П., Исупова Л. А.* Перовскитоподобные катализаторы типа $LaBO_3$ (B = Cu, Fe, Mn, Co, Ni) для глубокого жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2013. – **3**, № 6. – P. 266–285.
11. Pat. US 006834494B2, F02K 9/68. Design and assembly of a catalyst bed gas generator for the catalytic decomposition of high concentration hydrogen peroxide propellants and the catalytic combustion of hydrocarbon/air mixtures /Kevin A. Lohner, Jeffrey A. Mays, Kathleen M. Sevener; The Boeing Company, Chicago, IL; Filed: Apr. 1.2003; Date of Patent: Dec. 28.2004.
12. *Денисова И. А., Гутенев В. В., Дрововозова Т. И., Кондратова С. В.* Гетерогенные и гомогенные катализаторы разложения пероксида водорода и их применение в технологиях обеззараживания воды // Известия вузов. Северо-кавказский регион. Технические науки. – 2005. – № 3. – С. 83–85.
13. *Zaid B. Jildeh, Jan Oberländer, Patrick Kirchner, Patrick H. Wagner, Michael J. Schöning.* Thermocatalytic Behavior of Manganese (IV) Oxide as Nanoporous Material on the Dissociation of a Gas Mixture Containing Hydrogen Peroxide // Nanomaterials. – 2018. – **8**. – P. 262. doi: 10.3390/nano8040262.
14. *Shima Rahim Pouran, Abdul Aziz Abdul Raman, Wan Mohd Ashri Wan Daud.* Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions // Journal of Cleaner Production. – 2014. – **64**. – P. 24–35. http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013.
15. *Pereira M.C., Oliveira L.C.A., Murad E.* Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - a review // Clay Minerals. – 2012. – **47.** – P. 285–302. DOI: 0.1180/claymin.2012.047.3.0.
16. *Khalida Akhtar, Naila Khalid, Murad Ali.* Effect of pH and Temperature on the Catalytic Properties of Manganese dioxide // J. Chem. Soc. Pak. – 2012. – **34**, № 2. – P. 263–268.
17. www.crystalimpact.com.
18. www.crystallography.net.
19. *Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р.* Перекись водорода; пер. с англ. Г. Д. Вигдоровича; под ред. д. т. н. А. И. Горбанева. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958.

20. *Реми Г.* / Курс неорганической химии. Т. 2.; перевод с нем. XI изд-я.; под ред. чл.-корр. АН СССР А. В. Новоселовой. – М.: Мир, 1966.
21. *Іваненко О. П., Павленко Т. В., Погоренко Ю. В., Омельчук А. О.* Синтез складнооксидних композицій кобальту-мангану та церію-цирконію та їхня каталітична активність у розкладі пероксиду водню // УХЖ. – 2019. – **85**, № 11. – С. 20–30. https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.11.2019.15-27.
22. *Карнаухов А. П.* / Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999.

REFERENCES

1. Denisova I.A., Gutenev V.V., Drovovozova T.I., Kondratova S.V. Heterogeneous and homogeneous catalysts for the decomposition of hydrogen peroxide and their use in water disinfection technologies. *Izvestiya vuzov. Severo-kavkazskiy region. Seriya: Tekhnicheskiye nauki (University News. North Caucasian region. Series: Engineering)*. 2005. **131** (№3): 83. [in Russian]
2. Kuznetsov B.N. Actual directions of catalytic processing of wood biomass. Abstracts. New catalytic processes for the deep processing of hydrocarbons and biomass. (Novosibirsk, 2017). P. 20. [in Russian]
3. Polezhaeva O.S., Dolgopolov E.A., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. Synthesis of nanocrystalline solid solutions based on cerium dioxide doped with REE. C*ondensed matter and interphases*. 2010. **12** (2): 154.
4. Koshkin A.G., Lieberman E.Yu., Mikhailichenko A.I., Grunsky V.N. Catalytic activity of multicomponent cerium-containing systems based on VPYAN in CO + NO *Uspekhi khimii i khimicheskoy tekhnologii (Advances in Chemistry and Chemical Technology)*. 2012. **XXVI** (8): 31. [in Russian]
5. Malyutin A.V., Lieberman E.Yu., Konkova T.V., Mikhailichenko A.I., Avetisov I.Kh. Synthesis and catalytic properties of a solid solution of $Zr_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ modified with rare earth metal oxides in the reaction of carbon monoxide detoxification. *Uspekhi khimii i khimicheskoy tekhnologii (Advances in Chemistry and Chemical Technology)*. 2012. **XXVI** (8): 33. [in Russian]
6. Martínez-Arias A., Fernández-García M., Ballesteros V., Salamanca L.N., Conesa J.C., Otero C., Soria J. Characterization of High Surface Area Zr–Ce (1:1) Mixed Oxide Prepared by a Microemulsion Method. *Langmuir*. 1999. **15** (14): 4796.
7. Mashkovtsev M.A., Alikin E.A., Volkov A.S., Afanasyev A.S., Rychkov V.N. Synthesis and physico-chemical study of materials of composition $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Ln_{0.1}O_x$ (where Ln = Y, La, Nd) as a component of automotive three-route catalysts. *Fundamental'nyye issledovaniya (Fundamental research)*. 2013. **6**: 895. [in Russian]
8. Prudius S.V., Sontsev V.M., Brei V.V. Hydroxyacetone oxidation with hydrogen peroxide over acid catalysts // *Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni*. 2015. **6** (4): 498; https://doi.org/10.15407/hftp06.04.498.
9. *Yesmurzaeva N., Tursunova R., Selenova B., Kudaibergenov S.* (). Low temperature oxidation of o-xylene with hydrogen peroxide in the presence of vanadium xerogels // Chemical Bulletin of Kazakh National University. 2017. **3**: 26; http://doi.org/10.15328/cb813.

10. Tarana O.P., Ayusheev A.B., Ogorodnikova O.L., Prosvirin I.P., Isupova L.A. Perovskite-like catalysts $LaBO_3$ (B = Cu, Fe, Mn, Co, Ni) for wet peroxide oxidation of phenol // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2013. **3** (6): 266.
11. Pat. US 006834494B2, F02K 9/68. Design and assembly of a catalyst bed gas generator for the catalytic decomposition of high concentration hydrogen peroxide propellants and the catalytic combustion of hydrocarbon/air mixtures /Kevin A. Lohner, Jeffrey A. Mays, Kathleen M. Sevener; The Boeing Company, Chicago, IL; Filed: Apr. 1, 2003; Date of Patent: Dec.28,2004.
12. Denisova I.A., Gutenev V.V., Drovovozova T.I., Kondratova S.V. Heterogeneous and homogeneous catalysts for the decomposition of hydrogen peroxide and their application in water disinfection technologies // *Izvestiya vuzov. Severo-kavkazskiy region. Tekhnicheskiye nauki (Proceedings of universities. North Caucasian region. Technical science)*. 2005. (3). 83. [in Russian].
13. Zaid B. Jildeh, Jan Oberländer, Patrick Kirchner, Patrick H. Wagner, Michael J. Schöning. Thermocatalytic Behavior of Manganese (IV) Oxide as Nanoporous Material on the Dissociation of a Gas Mixture Containing Hydrogen Peroxide // *Nanomaterials*. 2018. **8**. 262. doi:10.3390/nano8040262.
14. Shima Rahim Pouran, Abdul Aziz Abdul Raman, Wan Mohd Ashri Wan Daud. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions // *Journal of Cleaner Production*. 2014. **64**. 24. http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013.
15. Pereira M.C., Oliveira L.C.A., Murad E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - a review // *Clay Minerals*. 2012. **47**. 285. DOI: 0.1180/claymin.2012.047.3.0.
16. Khalida Akhtar, Naila Khalid, Murad Ali. Effect of pH and Temperature on the Catalytic Properties of Manganese dioxide // *J.Chem.Soc.Pak*. 2012. **34** (2). 263.
17. www.crystalimpact.com.
18. www.crystallography.net.
19. Shamb W., Setterfield C., Ventworth R. Hydrogen peroxide. Per. from English G.D. Vigdorovich. Ed. Doctor of Technical Sciences A.I. Gorbaneva. (Moscow: Publishing house of foreign lit., 1958). [in Russian].
20. Remi G. Inorganic chemistry course. T.2. Translation from German XI Edition. Ed. Corr. USSR Academy of Sciences A.V. Novosyolova. (Moscow: Mir, 1966). [in Russian].
21. *Ivanenko O.P, Pavlenko T.V, Pohorenko Yu.V., Omel'chuk A.O.* Synthesis of complex oxide composition of cobalt-manganese and cerium-zirconium and their catalytic activity in the decomposition of hydrogen peroxide // Ukrainian Chemistry Journal. 2019. **85** (5). 15. [in Ukraine] https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.11.2019.15-27.
22. Karnaukhov A.P. Adsorption. The texture of dispersed and porous materials. (Novosibirsk: Science, 1999) [in Russian].

Надійшла 30.06.2020