

**Всеукраїнський конкурс студентських наукових робіт
напрямок Технічні науки "Хімічні технології"**

Студентська наукова робота

**ВПЛИВ СПОСОБУ ОТРИМАННЯ ДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ
МАНГАНУ НА ЇХ КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ В РЕАКЦІЇ
РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ**

Шифр «Озон»

ЗМІСТ

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	4
1.1. Загальна характеристика поліморфних форм MnO₂	4
1.1.1. <i>Структура</i>	<i>4</i>
1.1.2. <i>Морфологія.....</i>	<i>5</i>
1.1.3. <i>Методи отримання поліморфних форм MnO₂</i>	<i>5</i>
1.2. Фізико-хімічні властивості озону і його каталітичне розкладання	8
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	9
2.1. Синтез оксидів мангану	9
2.2. Рентгенофазове дослідження.....	9
2.3. ІЧ-спектроскопія с Фур'є-перетворенням	9
2.4. Протолітичні властивості	9
2.5. Методика тестування зразків в реакції розкладання озону	11
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	12
3.1. Рентгенофазовий аналіз	12
3.2. ІЧ – спектри.....	15
3.3. Протолітичні властивості оксидів мангану	17
3.4. Тестування зразків оксидів мангану, отриманих різними методами ...	20
ВИСНОВКИ	26
ЛІТЕРАТУРА.....	27

ВСТУП

Озон відноситься до надзвичайно токсичних газоподібних сполук, гранично допустима концентрація (ГДК_{O₃}) якого для робочої зони складає 0,1 мг/м³. Джерелами виділення озону в атмосферу є зварювальне виробництво, офісна техніка, а також виробництва, де озон використовують в якості реагенту для очистки стічних вод, в органічному синтезі та ін. [1].

На кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології проводяться систематичні дослідження по розробці каталізаторів низькотемпературного розкладання озону, в складі яких іони перехідних металів (Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺) [2, 3]. При цьому саме сполуки мангану, зокрема аморфний оксид мангану(IV) [4, 5], проявляють високу каталітичну активність. З літературних джерел відомо, що оксид мангану(IV) існує в кількох поліморфних модифікаціях (α-,β-,γ-,δ-,λ-,ε-MnO₂) різної кристалічної структури [6, 7]. Тип кристалічної структури залежить від способу його отримання і впливатиме на його каталітичні властивості в редокс-реакціях.

Мета роботи – провести систематичні дослідження про вплив методу отримання оксиду мангану(IV) на його структуру і каталітичні властивості в реакції низькотемпературного розкладання озону.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- здійснити пошук та аналіз сучасної наукової літератури про структуру різних типів MnO₂ і їх каталітичну активність в реакції розкладання озону; визначити напрям власних досліджень;
- за різними методиками синтезувати зразки MnO₂;
- тестувати отримані зразки в реакції розкладання озону при C_{O₃}ⁿ = 100 мг/м³ і C_{O₃}ⁿ = 1 мг/м³.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Загальна характеристика поліморфних форм MnO_2

1.1.1. Структура

Серед оксидів металів, діоксид мангану займає провідне місце, оскільки його фізичні та хімічні властивості обумовлюють широке застосування в каталізі, електрохімії та в інших галузях хімії. Оксид мангану(IV) існує в кількох поліморфних формах α , β , γ , λ , δ , ϵ , які характеризуються різною кристалічною структурою. Різні поліморфні форми відрізняються один від одного просторовим розташуванням основної структурної одиниці $[\text{MnO}_6]$ -октаедра. Октаедри з'єднуються вершинами і ребрами в стрічки. Відстань O-O (довжина грані) коливається в діапазоні 2,3-3,3 Å [8]. На рис 1.1 представлена структура α -, β -, γ - і δ - MnO_2 .

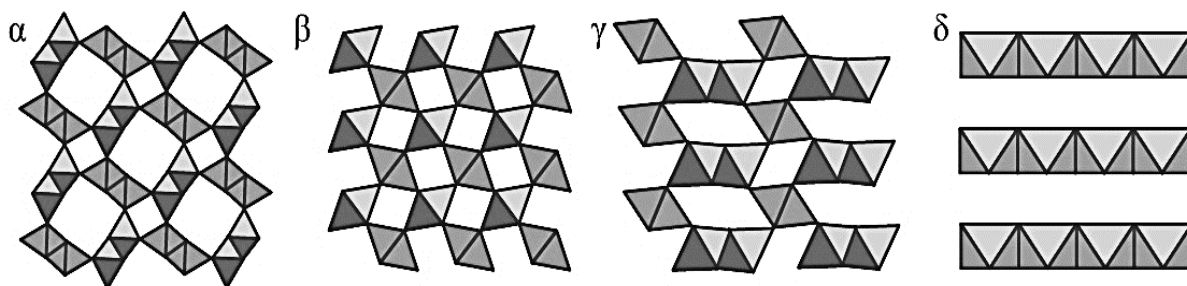


Рис. 1.1. Тунельні структури α -, β -, γ - MnO_2 і шарувата структура δ - MnO_2 [9]

В міжшаровому вільному просторі можуть знаходитись катіони Na^+ , K^+ та молекули води, така форма δ - MnO_2 відповідає природньому мінералу бернеситу (рис. 1.2). Стабілізація тунельної 2×2 структури α - MnO_2 відбувається за рахунок великого катіона калію, який знаходиться в центрі тунельного каналу (рис.1.2). Така структура α - MnO_2 відповідає природньому криптомелану [10].

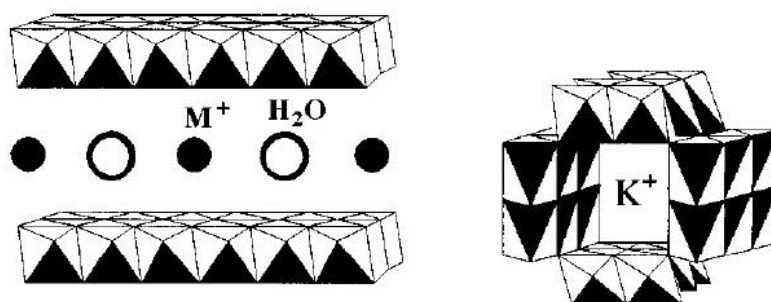


Рис. 1.2. Структура шаруватого бернеситу і тунельного криптомелану
($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$)

1.1.2. Морфологія

Різноманістність морфології поверхні є характерною особливістю поліморфних форм MnO_2 ; вона відіграє важливу роль у виявленні різних властивостей оксиду мангану(IV). В якості прикладу представлені результати досліджень авторів [11]. Рис. 1.3 демонструє частинки схожі на голки (need-like) (a, b), стержнеподібні (rod-like) (c, d) і веретеноподібні (spindel-like) (e).

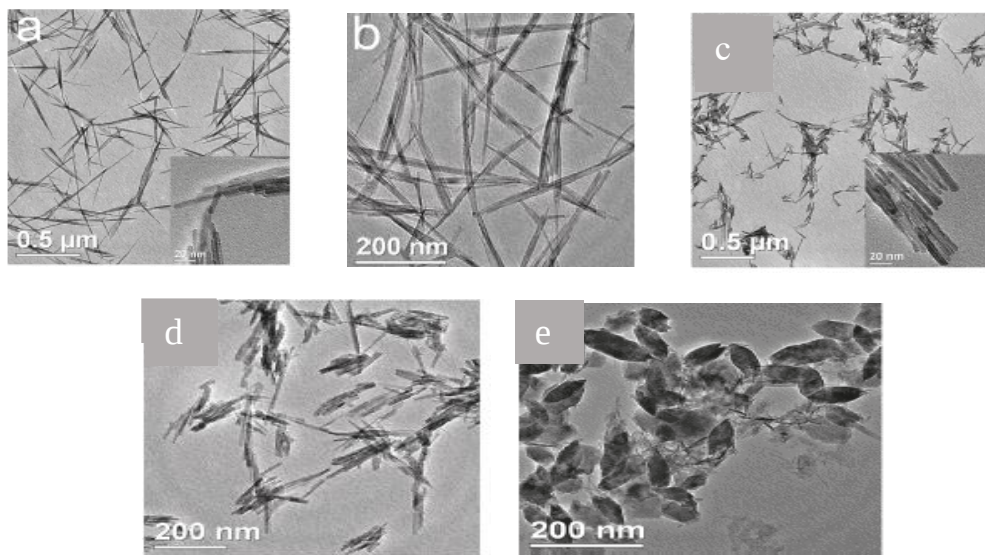


Рис. 1.3. Морфологія свіжоприготовлених зразків: голкоподібні (a, b), стержнеподібні (c, d) і веретеноподібні (e) [11]

Крім вказаних, існує багато інших видів частинок: трубчасті (nanotubes), нановолокна (nanofibers), нанодроти (nanowires), їжакоподібні (urchin-like), нанодиски, квіткоподібні (nanoflowers) та інші [12, 13, 14, 15].

1.1.3. Методи отримання поліморфних форм MnO_2

Поліморфність і морфологія поверхні MnO_2 суттєво залежать від умов синтезу, серед яких концентрація реактивів, природа аніонів та катіонів, pH середовища, температура, час реакції; та від дії таких фізичних факторів, як ультразвук, мікрохвильове випромінювання та ін.

Існує велика кількість методів отримання різних кристалографічних типів MnO_2 [12], однак чіткої класифікації методів синтезу не існує.

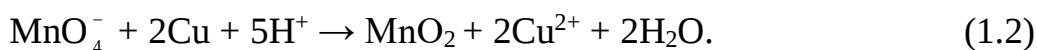
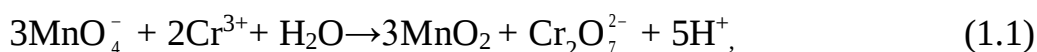
Методи отримання різних форм MnO_2 в залежності від фазового стану реагентів можна поділити на ті, що протікають в рідкій фазі і є найбільш

численними [11,12, 14-16] та твердофазні, що включають сплавлення солей [16], термоліз [8, 17] и фазову трансформацію [18-20].

Отримання кінцевого продукту (MnO_2) – це результат здійснення окисно-відновних реакцій, серед яких можна виділити наступні групи:

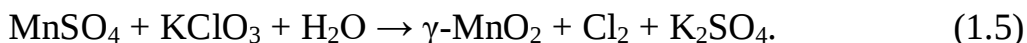
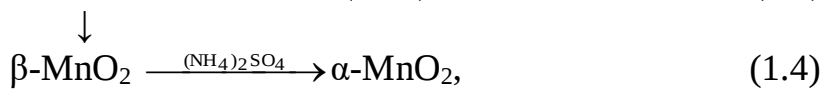
1. Відновлення MnO_4^- . В якості відновників використовують: KI, гідразин N_2H_2 , графіт, Cr(III), Cu.

Деякі приклади реакцій:



2. Окиснення Mn^{2+} . В якості окисників вивчені $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KClO_3 , H_2O_2 .

Деякі приклади реакцій:



3. Саморозкладання MnO_4^- , яке відбувається під дією води при температурі 150°C протягом 72 год. або при дії H_2SO_4 при 85°C протягом 0,5 год.:

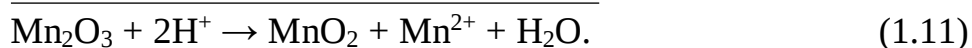
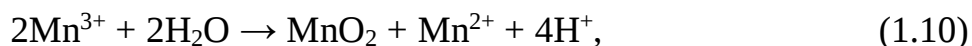


4. Реакційна система $\text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_4^-$ в якій Mn(II) виступає в ролі відновника, а MnO_4^- – окисником. Прекурсори які використовуються в синтезі можуть відрізнятись природою катіона (KMnO_4 або NaMnO_4) та аніона (MnSO_4 , MnCl_2 , MnAc_2).

Деякі приклади:

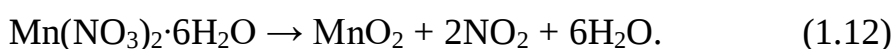


5. Диспропорціонування Mn(III) [21]. Метод базується на розчиненні Mn_2O_3 в сірчаній кислоті. При цьому протікають наступні реакції:



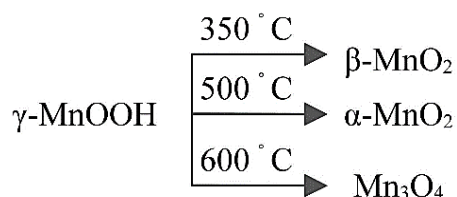
6. Метод співосадження [22]. В якості вихідних солей мангану, як правило, використовують MnSO_4 та MnC_2O_4 , в розчин яких додають NaOH (рН 12) при 60°C . Осад промивають етиловим спиртом, сушать при 100°C і прожарюють при 500°C протягом 4 годин.

7. Термоліз [8, 22]. В якості прекурсора використовують нітрат мангану, який на повітрі при високій температурі (450°C) розкладається за реакцією:



8. Метод сплавлення солей [16]. Суть методу полягає у застосуванні розплавлених при 380°C KNO_3 , NaNO_3 , LiNO_3 в якості реакційного середовища, в яке додають MnSO_4 . У випадку по стадійного синтезу: дегідратація $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; плавлення KNO_3 при 380°C ; додавання MnSO_4 – отримують $\alpha\text{-MnO}_2$; при синтезі в одну стадію: формують суміш солей NaNO_3 , LiNO_3 і MnSO_4 , яку нагрівають при 380°C і витримують протягом 2 годин – отримують $\beta\text{-MnO}_2$.

9. Фазова трансформація. Одним із методів отримання різних поліморфних форм MnO_2 є фазова трансформація твердих прекурсорів. Так $\gamma\text{-MnOOH}$ при нагріванні трансформується наступним чином [23]:



Ряд фазових перетворень приведено нижче [8].



Важливими факторами, які впливають на структуру, розмір і морфологію продукту, є концентрація реагентів (окисник, відновник та інші добавки), рН середовища, час і температура реакції. Різні літературні приклади впливу різних факторів на кристалічний тип MnO_2 дають можливість зробити наступний

висновок: для отримання каталізаторів на основі MnO_2 з добре відтворюваними властивостями, необхідні надійні методи синтезу, які дають можливість цілеспрямовано отримувати монофазні продукти з контрольованим розміром частинок і морфологією.

Варто зауважити, що MnO_2 в промисловому масштабі отримують шляхом електроосадження діоксиду мангану на титановому або платиновому аноді з гарячого ($85-90^\circ\text{C}$) водного розчину MnSO_4 і H_2SO_4 . При цьому отримують продукт, в якому домінуючою фазою є $\gamma\text{-MnO}_2$.

1.2. Фізико-хімічні властивості озону і його каталітичне розкладання

Джерела виділення озону в атмосферу в результаті діяльності людини різноманітні: це зварювальне виробництво, робота оргтехніки, дезинфекція приміщень та посуду (озонування) тощо.

Так, наприклад, при різних зварювальних виробництвах концентрація озону і швидкість його виділення в атмосферу залежать від зварюваного матеріалу, марки електрода, а також сили зварювального струму і напруги дуги, а середня концентрація озону при цьому може досягати до 27 мг/м^3 .

Так навіть залишкова концентрація озону може перевищувати ГДК, тому для його розкладання застосовують термічні, реагентні і каталітичні методи [24]. Публікації за останні 10 років свідчать про те, що перевагу мають каталітичні методи розкладання озону, а найбільш активні каталізатори являють собою складні композиції, що містять паладій, срібло та оксиди мангану різної кристалічної структури [25, 26].

Озон (O_3) – безбарвний газ з різким запахом; надзвичайно токсична речовина, 1-го класу небезпеки, гранично допустима концентрація якого в повітрі робочої зони (ГДК_{р.з.}), середньодобова (ГДК_{с.д.}) для повітря населених пунктів становить $1,0$ та $0,003 \text{ мг/м}^3$, відповідно.

Токсичність озону визначається його сильними окисними властивостями. Особливо вразливими є легені, в яких під дією озону змінюється активність ряду ферментів, порушується співвідношення нуклеїнових кислот, розвивається фібріоз і хронічна пневмонія.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Синтез оксидів мангану

У роботі використовувались 4 зразки оксиду мангану: комерційний отриманий електрохімічним методом (IS-Mn) та синтезовані нами за методиками (табл. 2.1): відновлення MnO_4^- мурашиною кислотою (IIS-Mn), окисно-відновної реакції між Mn^{2+} і MnO_4^- (IIIS-Mn) та сплавлення солей (IVS-Mn).

Детальний опис методів отримання відповідних зразків представлено в таблиці 2.1.

2.2. Рентгенофазове дослідження

Рентгенофазове дослідження зразків виконано на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні (CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)), з графітовим монохроматором на вторинному пучку. Зразок після розтирання в ступці розміщували в скляну кювету з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для реєстрації дифрактограми. Дифрактограма отримана в інтервалі кутів $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ з кроком $0,03^\circ$ та часом накопичення 60 секунд у кожній точці.

2.3. ІЧ-спектроскопія с Фур'є-перетворенням

ІЧ спектри зразків реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System ($300\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) із спектральною розподільною можливістю 4 см^{-1} . Спектри отриманих зразків знімали в пресованих таблетках з KBr.

2.4. Протолітичні властивості

Протолітичні властивості зразків досліджували методом рН-метрії. За умови безперервного перемішування в склянку з дистильованою водою (20 мл) додавали наважку зразка масою 0,2 г. Вимірювання рН суспензії здійснювали за допомогою приладу рН-340 зі скляним електродом марки ЭСЛ 43-07 та хлорсрібним електродом марки ЭВЛ 1МЗ.

Величину суспензійного ефекту (ΔpH_s) розраховували за рівнянням:

$$\Delta \text{pH}_s = \text{pH}_{\text{ст}} - \text{pH}_0,$$

де pH_0 , $\text{pH}_{\text{ст}}$ – значення рН суспензії, які вимірювали через 15 с та після досягнення рівноваги, відповідно.

Методи синтезу оксидів мангану

IIS-Mn Відновлення MnO_4^-	IIIS-Mn Окисно-відновна реакція між Mn^{2+} і MnO_4^-	IVS-Mn Окиснення Mn^{2+} (сплавлення)
$2\text{KMnO}_4 + 3\text{HCOOH} = 2\text{MnO}_2 + 2\text{KHCO}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ До 152 мл 12%-го розчину KMnO_4 при $T=70^\circ \text{C}$ додавали малими порціями при постійному перемішуванні 20 мл 40%-вої мурашиної кислоти. Отриманий осад промивали: - холодною водою (IIS-Mn(1)) до нейтрального значення pH і відфільтровували на вакуумному насосі. - гарячою водою ($80-90^\circ \text{C}$) (IIS-Mn(2)) протягом 3 годин. Зразки сушили на повітрі при кімнатній температурі протягом доби, а потім 8 годин у сушильній шафі при $T=80^\circ \text{C}$.	$2\text{KMnO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ До 77 мл 5% розчину MnSO_4 нагрітого на водяній бані до $T = 50-60^\circ \text{C}$ додавали по краплях при інтенсивному перемішуванні протягом 2 годин, 60,8 мл 5% розчину KMnO_4. Видержували на бані при $T = 60^\circ \text{C}$ ще 2 години, після чого залишили на добу при кімнатній температурі. Осад який випав відфільтровували і промивали дистильованою водою на водоструйному насосі до негативної реакції на SO_4^{2-}, який визначала у промивних водах за допомогою BaCl_2. Потім продукт сушили при $T = 110^\circ \text{C}$ протягом 8 годин.	Насипали 150 г KNO_3 у фарфорову чашу і нагрівали у муфельній печі до 380°C при перемішуванні до повного розчинення. Потім в цей розчин-розплав додали 10 г MnSO_4 (попередньо просушеного у сушильній шафі протягом 3 годин, а потім прожареного при $T = 500^\circ \text{C}$ протягом трьох годин) і прожарювали 3 години при температурі 380°C. Чашу охолоджували при кімнатній температурі (19°C). Продукт промивали дистильованою водою за допомогою водоструйного насосу і сушили протягом 12 годин при $T = 90^\circ \text{C}$.

2.5. Методика тестування зразків в реакції розкладання озону

Озоно-повітряну суміш (ОПС) із заданою концентрацією озону отримували в озонаторі марки П-1Ш дією тихого електричного розряду на кисень повітря. Подачу ОПС регулювали за показаннями реометра. Відносна похибка вимірювання об'ємної витрати ОПС становила $\pm 5\%$.

Початкову ($C_{O_3}^n$) і кінцеву ($C_{O_3}^k$) концентрації озону в діапазоні від 1 до 1000 мг/м³ аналізували за допомогою оптичного газоаналізатора (модель "Циклон-реверс") з межею виявлення 0,1 мг/м³. Вимірювання концентрації озону в області від 0,05 до 1 мг/м³ здійснювали за допомогою приладу «652 EX04» з межею виявлення 0,025 мг/м³.

Кінетику розкладання озону зразками оксиду мангану вивчали в проточній за газом термостатованій (20 °С) установці, при постійних умовах (розміри реактора, лінійна швидкість ОПС), коли впливом макрокінетичних факторів на швидкість реакції можна знехтувати.

Активність зразків оцінювали за такими параметрами:

- τ_0 – час, протягом якого озон на виході з реактора не виявляється, тобто $C_{O_3}^k = 0$;
- $\tau_{дк}$ – час досягнення гранично-допустимої концентрації озону;
- **ступінь перетворення** озону на момент припинення дослідів (η , %):

$$\eta = \frac{C_{O_3}^n - C_{O_3}^k}{C_{O_3}^n} \cdot 100\%$$

де, $C_{O_3}^n$, $C_{O_3}^k$ – початкова і кінцева концентрації озону в ГПС, моль/л;

- **ефективний час контакту** ОПС зі зразком (τ' , с): $\tau' = \frac{h}{u}$, с

де, h – висота шару каталізатора, см; u – лінійна швидкість, см/с;

- **константа швидкості** реакції першого порядку ($k_{1/2}$) за часом напівперетворення озону ($\tau_{1/2}$) – розраховували за формулою:

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ с}^{-1}$$

де $\tau_{1/2}$ – час напівперетворення озону, тобто час коли на виході з реактору $C_{O_3}^k = 0,5C_{O_3}^n$

- **дослідна кількість озону** ($Q_{досл}$, моль O_3) – розрахунок здійснювали по площі відповідних озонограм, побудованих в координатах $\Delta C_{O_3} - \tau$.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Рентгенофазовий аналіз

Дифрактограми комерційного (IS-Mn) та синтезованих зразків (IIS-Mn, IIIS-Mn, IVS-Mn) оксиду мангану (IV) представлено на рис. 3.1 – 3.4.

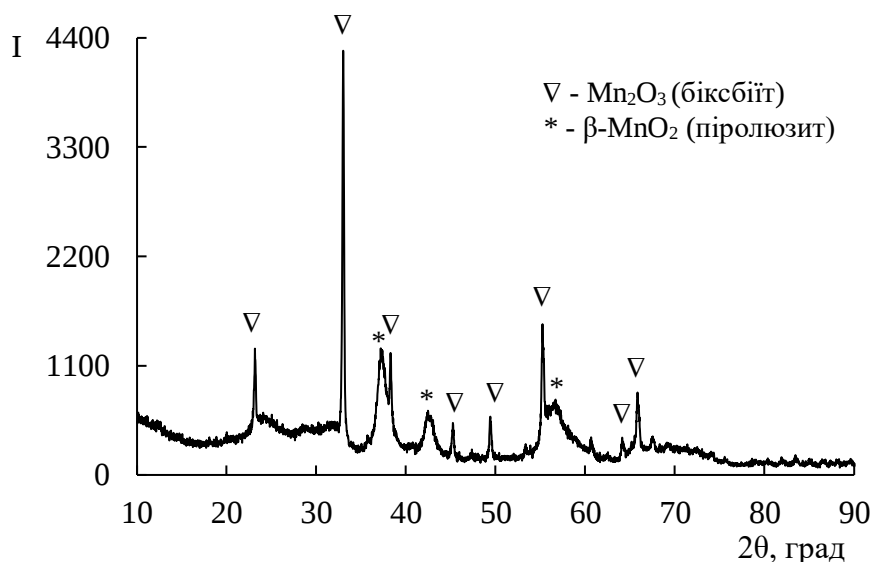


Рис. 3.1. Дифрактограма комерційного MnO₂ (зразок IS-Mn)

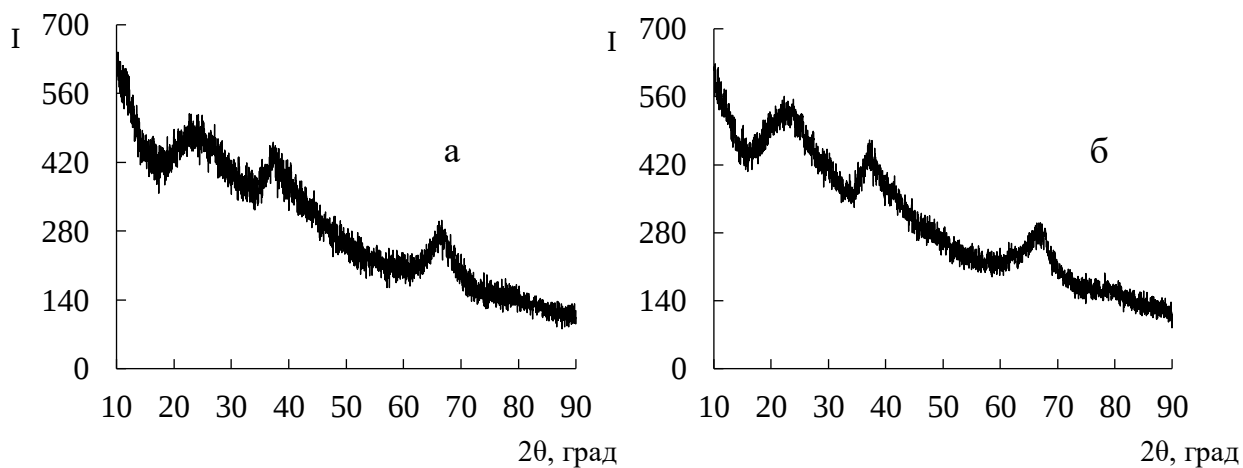


Рис. 3.2. Дифрактограми зразків MnO₂ синтезованих відновленням перманганату калію мурашиною кислотою:

а) IIS-Mn(1); б) IIS-Mn(2)

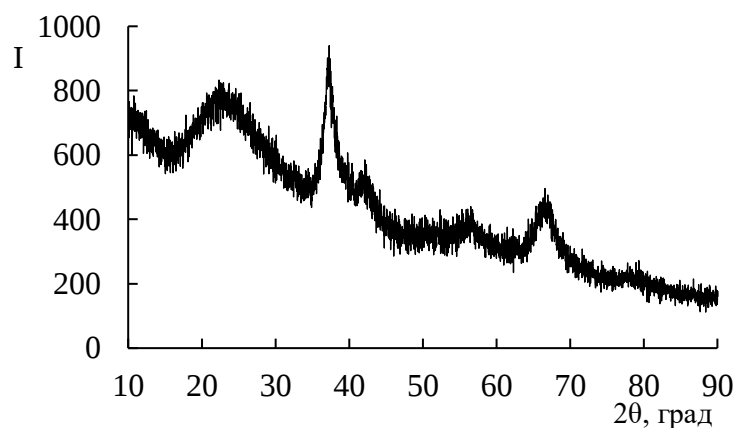


Рис. 3.3. Дифрактограма зразка MnO_2 , синтезованого відновленням перманганату калію сульфатом мангану (II) (зразок IIS-Mn)

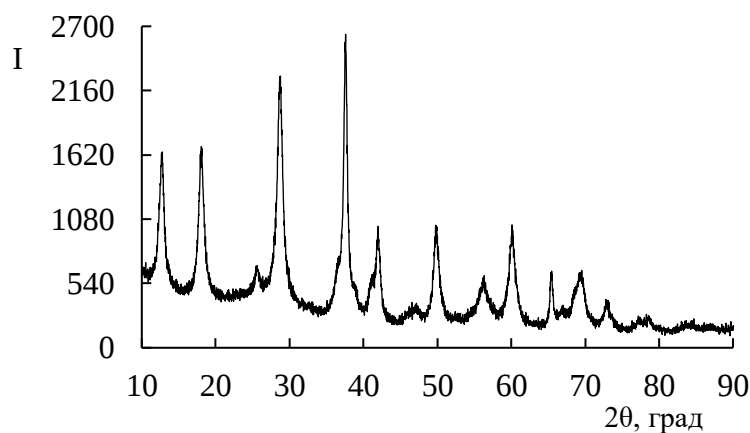


Рис. 3.4. Дифрактограма зразка MnO_2 , синтезованого методом сплавлення ($\text{KNO}_3 + \text{MnSO}_4$) (зразок IVS-Mn)

Із представлених дифрактограм видно, що комерційний MnO_2 (IS-Mn) (рис.3.1), отриманий електрохімічним методом, є кристалічним, а результати ідентифікації фаз вказують на присутність фази біксбіїту Mn_2O_3 [JPCDS 24-0508], піролюзіта $\beta\text{-MnO}_2$ [JPCDS 24-0735], актенскіту $\varepsilon\text{-MnO}_2$ [JPCDS 30-0820] і Mn_5O_8 . Слід відмітити те, що комерційний MnO_2 (електрохімічний метод) за даними [27] є монофазним і містить лише фазу $\gamma\text{-MnO}_2$. Таким чином, умови електрохімічного осадження діоксиду мангану також впливають на фазовий склад кінцевого продукту.

Синтезовані нами зразки IIS-Mn(1), IIS-Mn(2) і IIS-Mn напіваморфні (рис. 3.2, 3.3) і тільки для зразка IIS-Mn можна сказати про наявність фази актенскіту $\varepsilon\text{-MnO}_2$ [JPCDS 30-0820]. Зразок IVS-Mn, отриманий методом сплавлення солей KNO_3 і MnSO_4 , кристалічний (рис. 3.4), положення рефлексів

і їх інтенсивність відповідає фазі криптомелана $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ [JPCDS 34-0168], який має тунельну (2×2) структуру з іоном калію в каналі. Дифрактограма (рис 3.4) співпадає з опублікованими дифрактограмами і вчасності з представленою в роботі [27].

Дифрактограми зразків IS-Mn, IIIS-Mn і IVS-Mn були опрацьовані по методу Рітвельда. В табл. 3.1 узагальнені дані про фазовий склад і вміст окремих фаз, параметри кристалічної ґратки і середній розмір кристалітів.

Таблиця 3.1.

Фазовий склад і характеристики фаз в зразках оксидів мангану

Зразок	Фаза	Вміст фази, мас. %	Параметри ґратки (Å, °)		Розмір кристалітів, нм
			експер.	літерат.	
IS-Mn	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (BixbyiteC)	30.0(3)	$a = 9.4035(3)$ $c = 13.7504(4)$	$a = 9.410$	87
	$\beta\text{-MnO}_2$ (Pyrolusite)	48.7(6)	$a = 4.3974(13)$ $c = 2.865(2)$	$a = 4.38$ $c = 2.86$	2
	$\varepsilon\text{-MnO}_2$ (Akhtenskite)	19.6(3)	$a = 2.7857(2)$ $c = 4.4366(10)$	$a = 2.79$ $c = 4.41$	7
	Mn_5O_8	1.7(3)	$a = 10.347$ $b = 5.724$ $c = 4.852$	-	16
IIIS-Mn	$\varepsilon\text{-MnO}_2$ (Akhtenskite)	97(1)	$a = 2.786$ $c = 4.412$	$a = 2.79$ $c = 4.41$	3
	$\gamma\text{-MnO}_2$ (Ramsdellite)	2.7(2)	$a = 9.2734$ $b = 2.8638$ $c = 4.5219$	$a = 9.32$ $b = 2.85$ $c = 4.46$	7
IVS-Mn	$\alpha\text{-MnO}_2$ (Cryptomelane) $\text{K}_{1.33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	100(1)	$a = 9.8389(5)$ $c = 2.8532(1)$	$a = 9.82$ $c = 2.85$	14

Видно, що найбільший розмір 87 нм мають кристаліти фази біксбіїту Mn_2O_3 . Для криптомелана розмір кристалітів складає 14 нм. Для решти фаз розмір кристалітів знаходиться в діапазоні 2-7 нм, що відображується на формі піків.

3.2. ІЧ – спектри

На рис. 3.5 - 3.8 в області 4000-400 см^{-1} представлені ІЧ-спектри зразків IS-Mn, IIS-Mn(1), IIIS-Mn, IVS-Mn. Видно, що кількість смуг поглинання, їх форма, положення та інтенсивність в більшості визначаються фазовим складом і розміром кристалітів. В спектрах всіх зразків виявляються полоси валентних коливань ОН груп асоційованих з адсорбованими молекулами води (ν_{OH}) і деформаційних коливань ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) молекул води; ряд смуг віднесених до деформаційних коливань ОН групи у фрагменті Mn-OH і валентних коливань зв'язку Mn-O. В табл. 3.2. узагальнені результати ідентифікації ІЧ-спектрів досліджуваних зразків з урахуванням даних РФА (табл. 3.1).

Зіставляючи отримані нами результати з літературними даними (табл. 1.2), можна зробити висновок, що вони в хорошій відповідності.

Таблиця 3.2

Хвильові числа (ν , см^{-1}) смуг поглинання ІЧ-спектрів оксидів мангану, синтезованих різними методами

Зразок Фаза	ν_{OH}	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	ν_{COO^-}	$\nu_{\text{Mn-OH}}$	$\nu_{\text{Mn-O}}$	Інші смуги
IS-Mn (комерц.) Mn_2O_3 $\beta\text{-MnO}_2$	3449	1637	1423 1384	910 сл.; 876 о.сл.; 825 о. сл.	674 о.сл.; 656 (пл.); 592 с.; 543 (пл.); 450 сл.; 426 сл.	-
IIS-Mn (1) аморфний	3392	1637	1385	1055; 876 сл.; 831 сл.	585 (пл.); 540 с.; 471 пл.	1526 ср. 1295 ср.
IIIS-Mn полуаморфний $\epsilon\text{-MnO}_2$	3369	1633	1425 1386	1052 (пл.); 876 о.сл.; 825 о.сл.	707 (пл.); 586 с.; 468 (пл.)	1528 о.о.сл.
IVS-Mn Криптомелан $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$	3429	1636	1429 1385	1045 сл.; 876 ср.	713 сл.; 529 с.; 468 ср.; 433 (пл.)	-

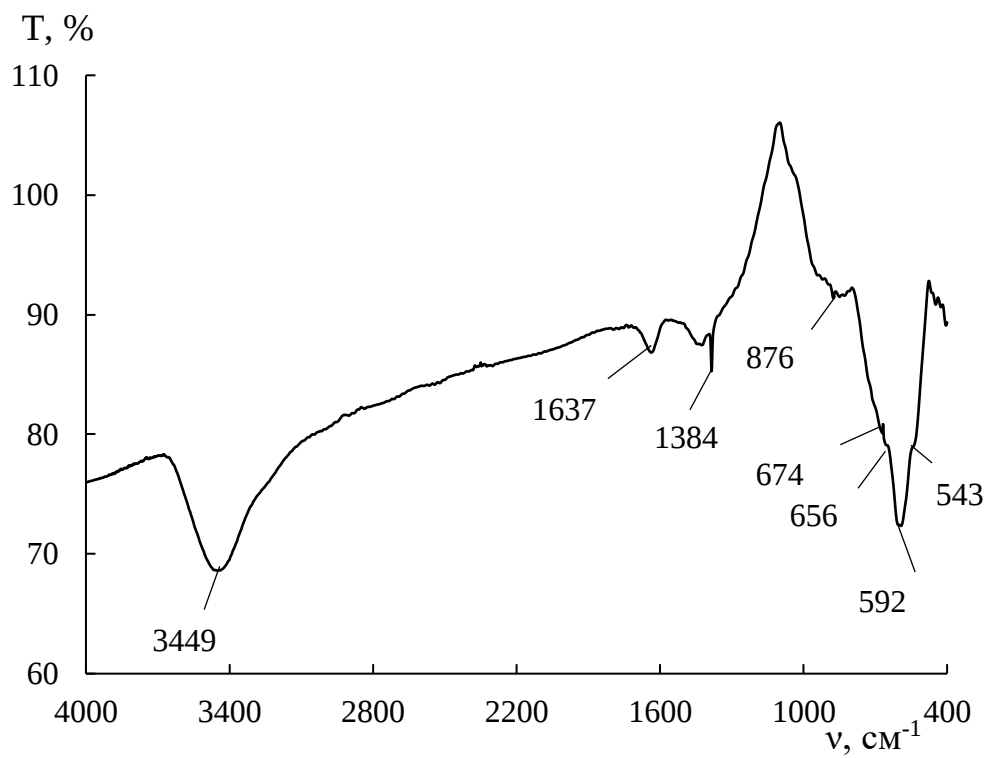


Рис. 3.5. ІЧ-спектр зразка IS-Mn

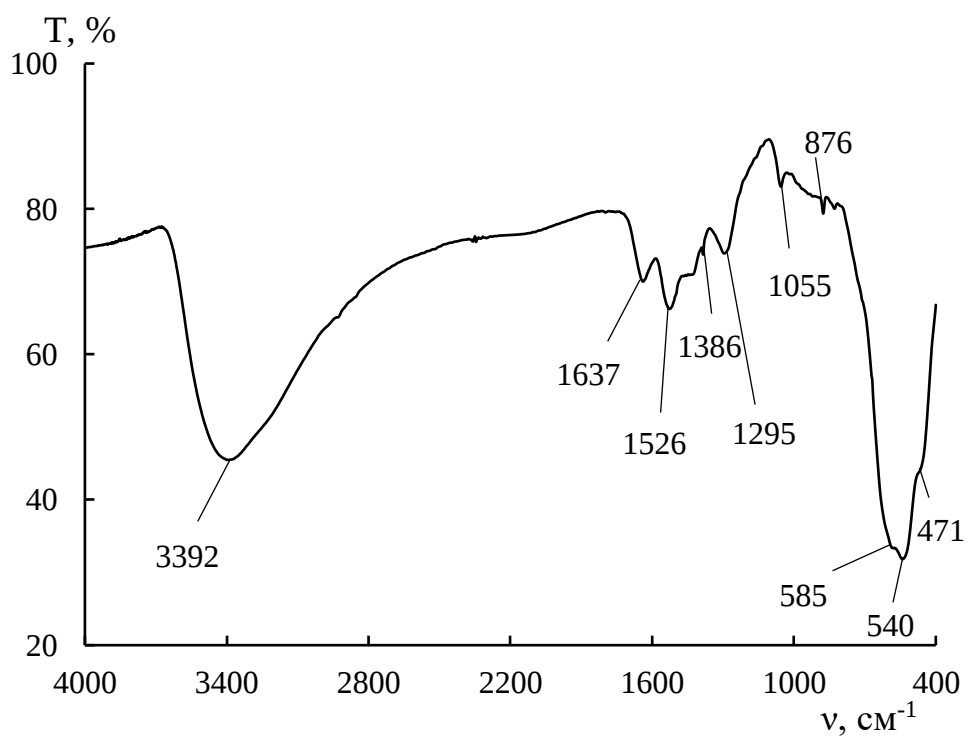


Рис. 3.6. ІЧ-спектр зразка IIS-Mn (1)

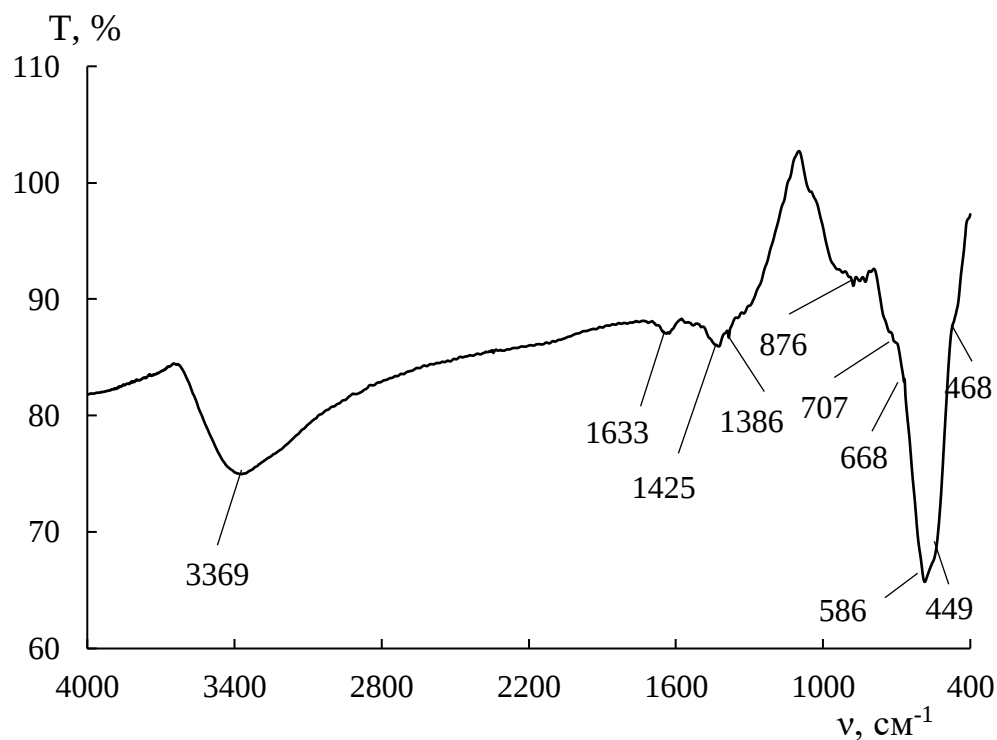


Рис. 3.7. ІЧ-спектр зразка ІІІ S-Mn

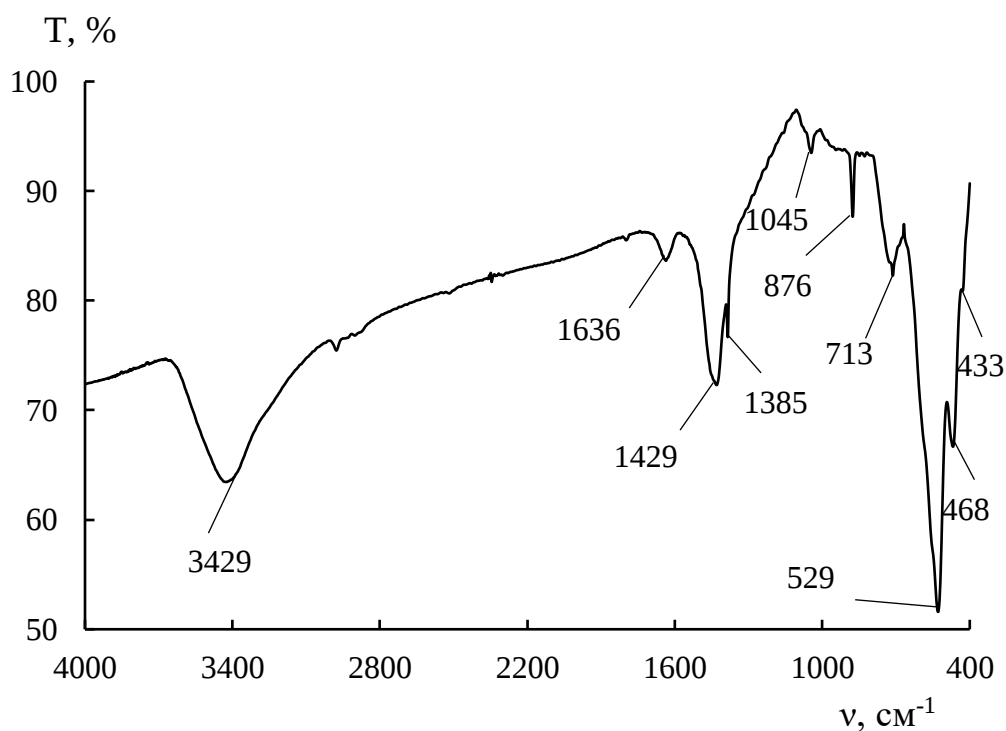
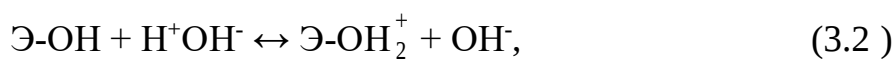


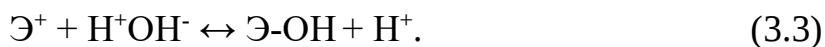
Рис. 3.8. ІЧ-спектр зразка ІV S-Mn

3.3. Протолітичні властивості оксидів мангану

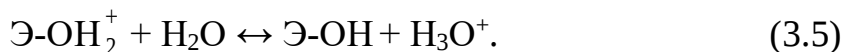
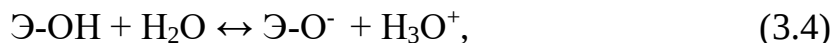
Гідратація металооксидних (E_xO_y) поверхонь відбувається за двома механізмами – кислотному і основному [28-30]. У першому випадку відбуваються такі реакції:



в результаті яких протонуються основні центри Льюїса. На кислотних центрах Льюїса гетеролітична дисоціація молекул води відбувається за основним механізмом:



Поряд з реакціями (3.1)-(3.3) протікають реакції дисоціації поверхневих груп:



Як видно, реакції (3.1), (3.2) супроводжуються збільшенням концентрації OH^- - іонів в розчині, а реакції (3.3)-(3.5) – збільшенням концентрації іонів водню. Для визначення механізму взаємодії молекул води з поверхневими центрами використовують простий метод вимірювання рН суспензії. Знак суспензійного ефекту $\Delta\text{pH}_s = \text{pH}_{\text{ст}} - \text{pH}_0$ (pH_0 , $\text{pH}_{\text{ст}}$ – значення рН суспензії, виміряні через 15 до і після досягнення рівноваги, відповідно). У випадку кислотного механізму $\Delta\text{pH}_s > 0$, а для реакцій (3.3)-(3.5) $\Delta\text{pH}_s < 0$. Таким чином, на металооксидній поверхні в результаті гідратації формуються наступні функціональні Э-O^- , Э-OH , Э-OH_2^+ , співвідношення між якими залежить від рН і констант рівноваги стадій (3.4), (3.5).

На рис. 3.9 представлені криві зміни рН суспензії синтезованих зразків IS-Mn (а), IIS-Mn (б), IIIS-Mn (в), IVS-Mn (г) у часі. Такі ж заміри були зроблені для вказаних зразків після їх контакту з озоном. Ці криві на графіках позначені цифрою 2. Дані про суспензійний ефект (pH_0 , $\text{pH}_{\text{ст}}$, і ΔpH_s) для зразків до та після реакції з озоном узагальнені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3.

Дані про значення pH_0 , $\text{pH}_{\text{ст}}$, і ΔpH_s для зразків, синтезованих різними методами, до та після реакції з озоном

Зразок	До реакції з озоном			Після реакції з озоном		
	pH_0	$\text{pH}_{\text{ст}}$	ΔpH_s	pH_0	$\text{pH}_{\text{ст}}$	ΔpH_s
IS-Mn	6,4	7	0,6	5,45	5,4	-0,05
IIS-Mn	9,7	9	-0,7	9,8	9,7	-0,1
IIIS-Mn	4,5	4,3	-0,2	4,15	3,9	-0,25
IVS-Mn	5,2	5,4	0,2	4,55	4,65	0,1

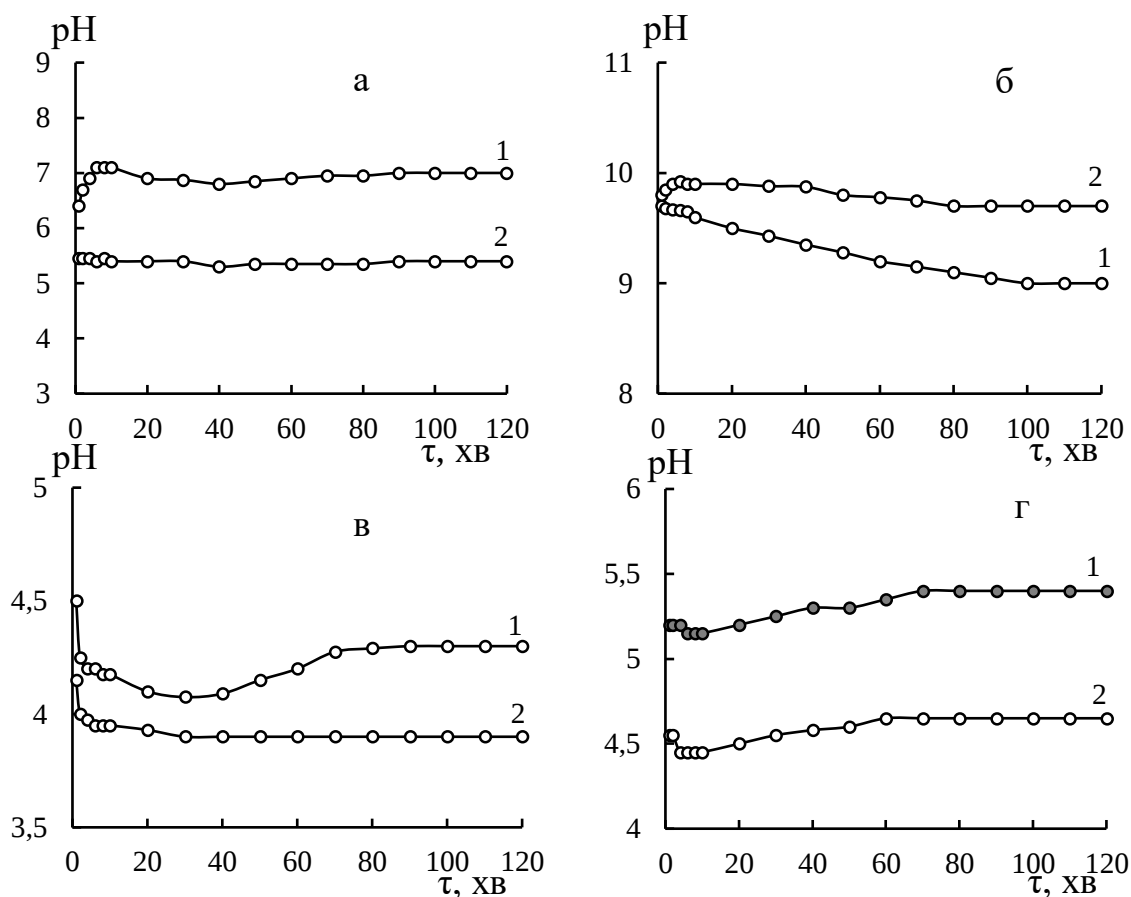


Рис. 3.9. Зміна рН водної суспензії зразків IS-Mn (а), IIS-Mn(1) (б), IIIS-Mn (в) та IVS-Mn (г) у часі до (1) і після (2) реакції з озоном

Видно, що в залежності від способу отримання, який впливає на фазовий склад і кристалічність кінцевого продукту, змінюються значення pH_0 , $pH_{ст}$, ΔpH_s і знак суспензійного ефекту. В стаціонарному режимі, коли рН суспензії не змінюється, в залежності від фазового складу і кристалічності зразків значення $pH_{ст}$ зменшується від 9 до 4,3 в такій послідовності IIS-Mn(1) > IS-Mn > IVS-Mn > IIIS-Mn. При цьому у випадку зразків IS-Mn та IVS-Mn суспензійний ефект характеризується позитивним знаком, тобто рН збільшується і протонуються основні центри Льюїса за реакціями (3.1), (3.2). У випадку утворення IIS-Mn(1) і IIIS-Mn рН зменшується, $\Delta pH_s < 0$ і гетеролітична дисоціація молекул води відбувається на кислотному центрі за реакцією (3.3).

Після реакції зразків з озоном у випадку IS-Mn, IIIS-Mn і IVS-Mn $pH_{ст}$ зменшується і особливо суттєво у випадку IS-Mn; для всіх зразків, крім IVS-Mn $\Delta pH_s < 0$. В оксидах мангану (III, IV) в структурній групі $Mn^{n+}-O^{m-}$ Mn^{n+} виступає

в якості Льюїсовського кислотного центру, а координований O^{m-} – основним Льюїсовським центром. При цьому, чим більший позитивний заряд атома мангану, тим сильніша взаємодія молекул води з ним по реакції (3.3), яка приводить до зменшення рН суспензії. Оскільки зразок IS-Mn містить приблизно 30% фази біксбіїту Mn_2O_3 , то можна припустити, що після реакції з озоном збільшується число льюїсовських кислотних центрів з більшим позитивним значенням, тобто $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$. При цьому ΔpH_s складає всього – 0,05, різниця знаходиться в межах похибки вимірювання. Тільки для зразка IIS-Mn після реакції з озоном $pH_{ст}$ збільшується до 9,7. Хоча знак суспензійного ефекту не змінився ($\Delta pH_s < 0$), проте різниця між pH_0 і $pH_{ст}$ складає всього -0,1. Таким чином, в результаті контактування з озоном змінюються кислотно-основні властивості поверхні синтезованих зразків оксиду мангану.

3.4. Тестування зразків оксидів мангану, отриманих різними методами

Зразки мангану IS-Mn, IIS-Mn(1), IIIS-Mn і IV-Mn тестували в реакції розкладання озону при двох початкових концентраціях озону: $C_{O_3}^n = 100 \text{ мг/м}^3$, $C_{O_3}^n = 1 \text{ мг/м}^3$. Результати тестування каталізаторів за умови $C_{O_3}^n = 100 \text{ мг/м}^3$ і різній масі представлено на рис. 3.10.

При варіюванні маси каталізатора змінюються такі параметри тестування:

- τ' - ефективний час контактування; при сталій лінійній швидкості ОПС ($u=6,2 \text{ см/с}$) за рахунок збільшення висоти шару каталізатора (h) час контакту ОПС з каталізатором буде збільшуватись;
- $W_{пит}$ – питома об'ємна швидкість ОПС; чим більша маса каталізатора, тим менша $W_{пит}$; в експерименті цей параметр зменшується від 600 г/л·год до 120 г/л·год.

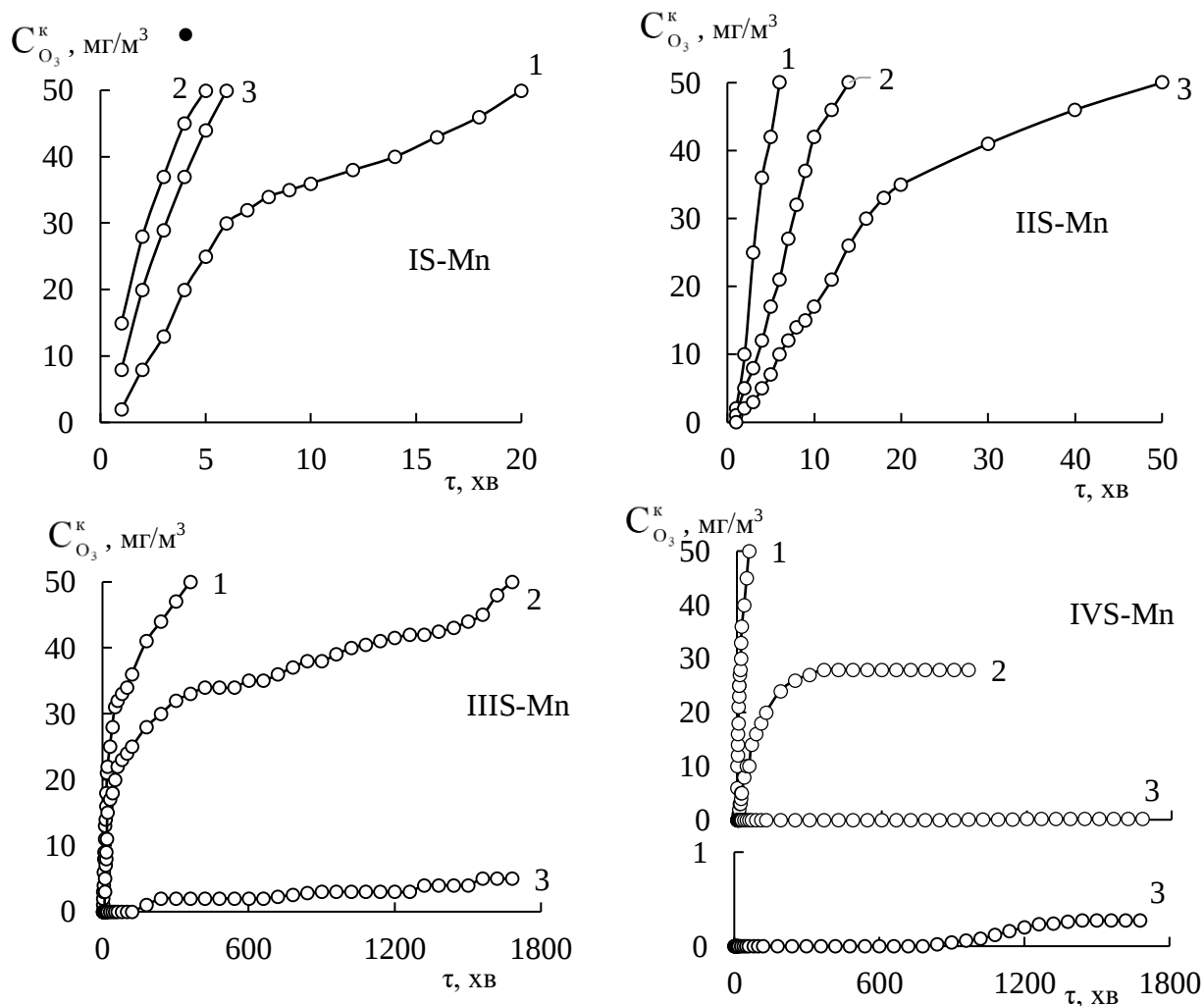


Рис. 3.10. Зміна $C_{O_3}^k$ у часі при розкладенні озону зразками IS-Mn, IIS-Mn(1), IIIS-Mn і IVS-Mn при різній масі: 1-0,1 г; 2-0,25 г; 3-0,5 г.

Як видно із даних рис. 3.10 і також із табл. 3.4, для всіх зразків, крім IS-Mn, зі збільшенням τ' і зменшенням $W_{\text{пит}}$ кінетичні і стехіометричні параметри реакції покращуються: збільшуються τ_0 , $\tau_{1/2}$, $Q_{\text{дос.}}$; у випадку IIIS-Mn і IVS-Mn при $m_k=0,5$ г не було досягнуто 50% перетворення озону; дослід закінчили, коли на виході із реактора концентрація озону складала 5 mg/m^3 (IIIS-Mn) і 0.28 mg/m^3 (IVS-Mn).

Таблиця 3.4

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону зразками діоксиду мангану

Зразок	h, см	τ , с	$W_{\text{П}} \cdot 10^8$, моль/Г·с	τ_0 , хв	$\tau_{1/2}$, хв	$k_{1/2} \cdot 10^5$, с ⁻¹	η , %	$C_{\text{O}_3}^k$, мг/м ³	$Q_{\text{дос}} \cdot 10^5$, мольО ₃
$m_{\text{зр}} = 0,1$ г; $W_{\text{пит}} = 600$ л/Г·год.									
IS-Mn	0,10	0,016	34,3	-	20	57,5	50	50	8,14
IIS-Mn	0,08	0,013	34,3	-	6	178	50	50	1,76
IIIS-Mn	0,20	0,032	34,7	-	360	3,2	50	50	40,8
IVS-Mn	0,25	0,040	33,9	-	50	2,1	50	50	19,1
$m_{\text{зр}} = 0,25$ г; $W_{\text{пит}} = 240$ л/Г·год.									
IS-Mn	0,13	0,021	12,0	-	5	230	50	50	0,42
IIS-Mn	0,20	0,032	13,9	-	14	82,1	50	50	1,36
IIIS-Mn	0,45	0,073	14,0	8	1680	0,68	50	50	215,0*
IVS-Mn	0,90	0,145	14,0	6	-	-	72	28	143,0**
$m_{\text{зр}} = 0,5$ г; $W_{\text{пит}} = 120$ л/Г·год.									
IS-Mn	0,20	0,032	6,4	-	6	190	50	50	0,58
IIS-Mn	0,40	0,065	7,0	1	50	23	50	50	5,91
IIIS-Mn	0,65	0,105	7,0	120	-	-	95	5	334,0*
IVS-Mn	1,60	0,258	7,0	1680	-	-	99,73	0,28	343,0*

* дослід зупинили через 1800 хв.

** дослід зупинили через 900 хв.

На рис. 3.11 (а,б), 3.12 (а,б) і 3.13 представлені порівняльні дані про розкладання озону зразками IS-Mn, IIS-Mn(1), IIIS-Mn, IVS-Mn при масах каталізатора 0,1, 0,25 та 0,5 г.

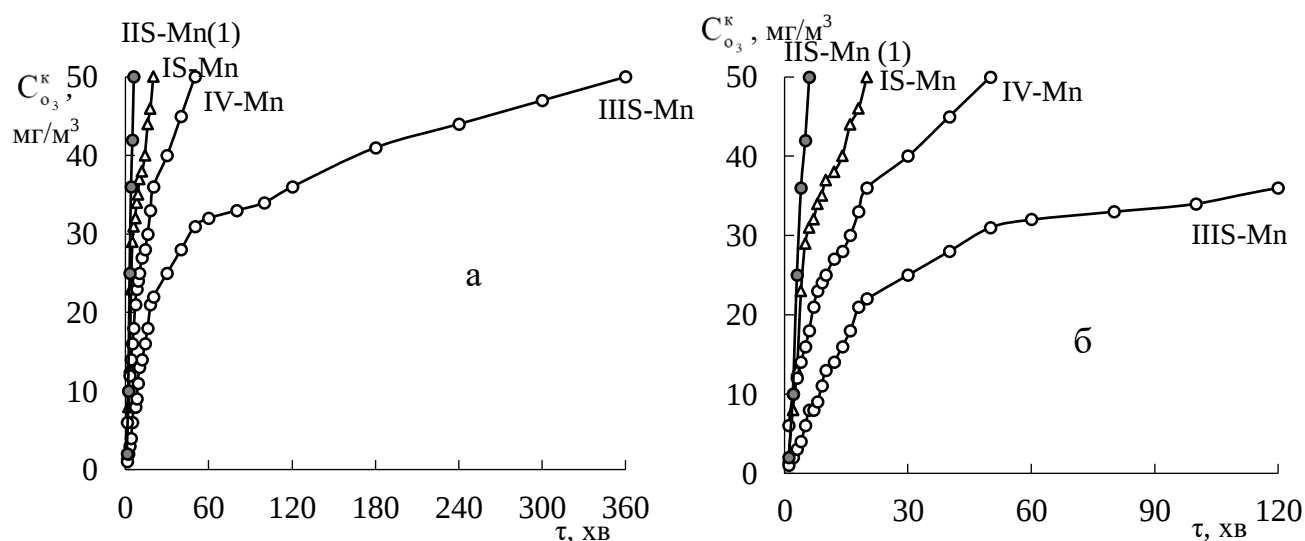


Рис. 3.11. Кінетичні криві розкладення озону у часі зразками IS-Mn, IIS-Mn(1), IIIS-Mn, IVS-Mn: загальний вигляд (а); початкова ділянка (б). ($m_k=0,1$ г)

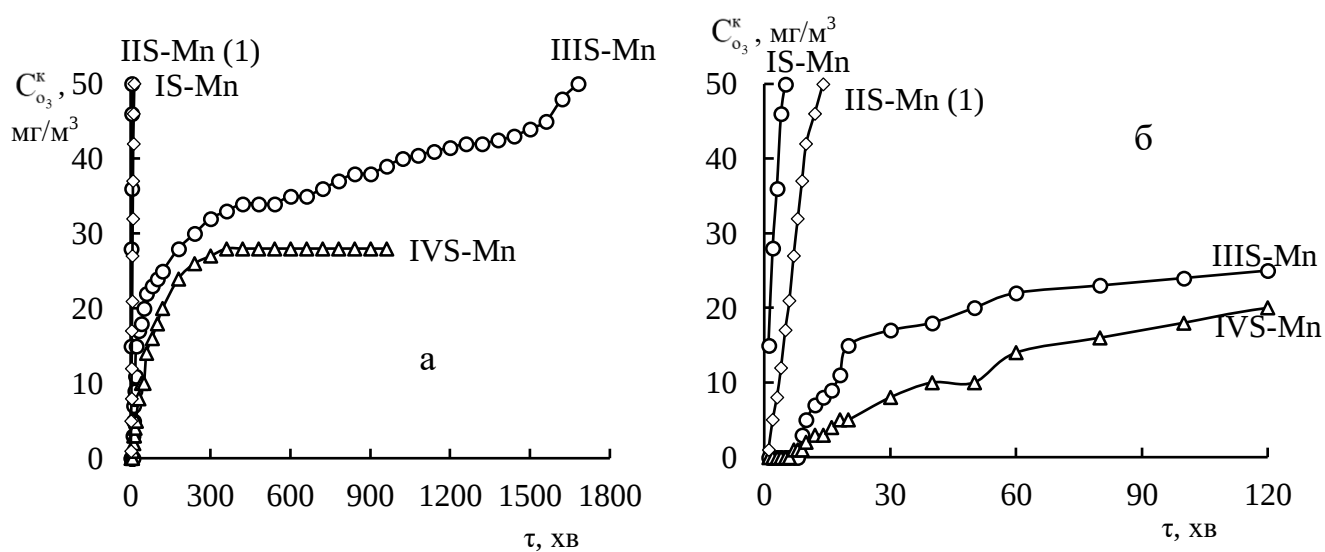


Рис. 3.12. Кінетичні криві розкладення озону у часі зразками IS-Mn, IIS-Mn(1), IIIS-Mn, IVS-Mn: загальний вигляд (а); початкова ділянка (б). ($m_k=0,25$ г)

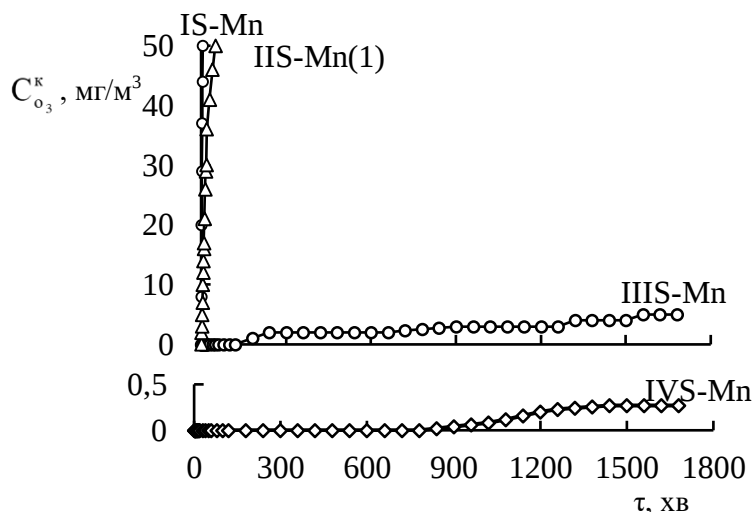


Рис. 3.13. Кінетичні криві розкладення озону у часі зразками IS-Mn, IIS-Mn(1), IIIS-Mn, IVS-Mn ($m_k=0,5$ г)

Аналіз кінетики реакції розкладання озону, а також даних табл. 3.4 показав, що найбільшу ступінь розкладання озону при $m_k=0,5$ г демонструють зразки IIIS-Mn (95%) та IVS-Mn (99,7%). Не зважаючи на те, що зразок IVS-Mn, який має структуру криptomелана, показав найвищу ступінь перетворення озону, однак на виході з реактору $C_{O_3}^k=0,3$ мг/м³>ГДК_{O₃}.

Відомо, що кінетика розкладання озону і активність каталізаторів залежать від концентрації озону в ОПС. У зв'язку з цим необхідно здійснювати тестування каталізаторів при $C_{O_3}^n=1$ мг/м³ (10 ГДК), щоб визначити їх захисні властивості, тобто здатність очищати повітря від озону до ГДК.

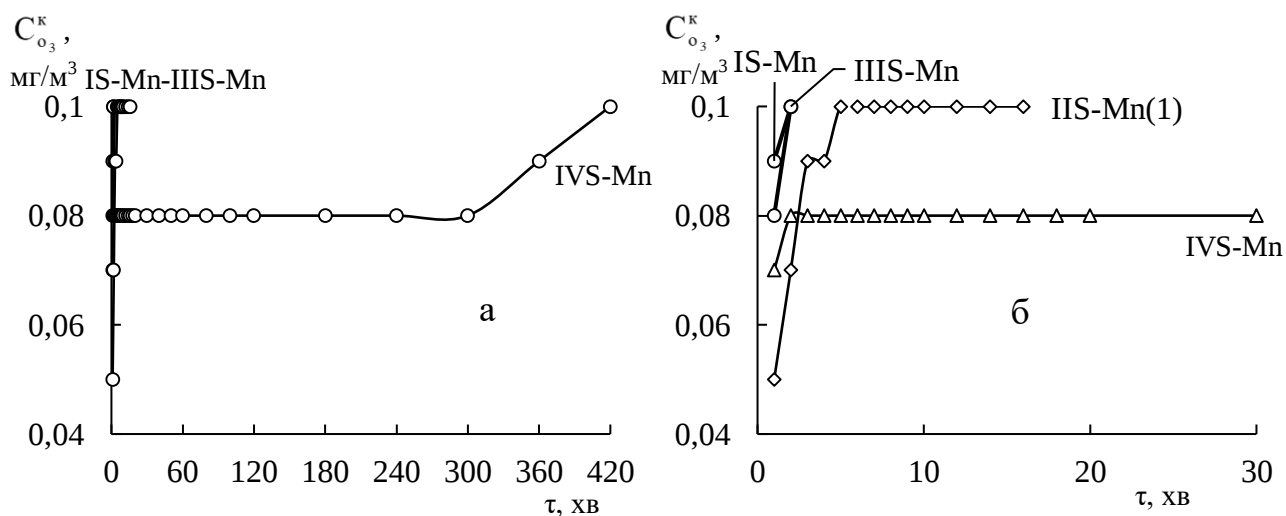


Рис. 3.14. Кінетичні залежності розкладання озону у часі зразками IS-Mn, IIS-Mn(1), IIIS-Mn, IVS-Mn: загальний вигляд (а); початкова ділянка (б) ($m_k=0,5$ г, $C_{O_3}^n=1$ мг/м³).

На рис. 3.14 показані результати тестування зразків IS-Mn, IIS-Mn(1), IIIS-Mn, IVS-Mn при $C_{O_3}^n = 1 \text{ мг/м}^3$. Як видно із рис. 3.14б для зразків IS-Mn, IIS-Mn(1), IIIS-Mn протягом 5 хв. досягається ГДК ($0,1 \text{ мг/м}^3$). В той час, як для зразка IVS-Mn така концентрація озону досягається тільки через 420 хв (рис.3.14а).

ВИСНОВКИ

1. Здійснено критичний аналіз літературних даних про розкладання озону різними поліморфними і модифікованими формами діоксиду мангану, активність яких можливо порівняти тільки в рамках одного дослідження, коли дотримувались постійних умов тестування каталізаторів. Встановлена відсутність даних про розкладання мікроконцентрацій озону, необхідних для характеристики захисних властивостей каталізаторів.
2. Систематизовано методи синтезу різних поліморфних форм діоксиду мангану та випробувано три методи, основані на відновленні перманганату калію мурашиною кислотою (IIS-Mn) і сульфатом мангану (IIIS-Mn), а також сплавлення нітрату калію з сульфатом мангану (IVS-Mn).
3. Синтезовані продукти IIS-Mn і IIIS-Mn є напіваморфними. Комерційний продукт, отриманий електрохімічним методом є поліфазний і містить фази біксіту Mn_2O_3 , піролюзиту $\beta\text{-MnO}_2$ і домішки актескіту $\epsilon\text{-MnO}_2$. Зразок IVS-Mn кристалічний тетрагональної симетрії з (2×2) тунельною структурою і катіоном калію в каналі. Продукт відноситься до групи голландитів (криптомелан, $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$).
4. Показано, що протолітичні взаємодії молекул води з оксидною поверхнею мангану здійснюються за різними механізмами:
 - в зразках IS-Mn, IIIS-Mn і IVS-Mn – на льюїсовських кислотних центрах (основний механізм);
 - в зразка IIS-Mn – на льюїсовських основних центрах (кислотний механізм).
5. Каталітична активність оксидних форм мангану в реакції розкладання озону визначається фазовим складом і збільшується в ряду: $\text{IS-Mn} < \text{IIS-Mn}(1) < \text{IIIS-Mn} < \text{IVS-Mn}$. Найбільшу активність виявив криптомелан ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) з тунельною структурою (2×2) .
6. Перспективним каталізатором розкладання мікроконцентрацій озону є криптомелан, для якого $\tau_{\text{ГДК}}=420$ хв.

ЛІТЕРАТУРА

1. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials / T.L. Rakitskaya, A.Yu. Bandurko, A.A. Ennan, V.Ya. Paina, V.V. Litvinskaya // Adv. Environ. Res. – 2000. – Vol. 3, N 4. – P.472-487.
2. Ракитская Т. Л., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона: состояние и перспективы разработки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – Т. 6, вип. 7-8. – С.13-22.
3. Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клиноптилолит в реакции разложения озона / Т.Л. Ракитська, А.С. Труба, Л.А. Раскола, А.А. Еннан // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 297-304.
4. Кинетика разложения озона мелкодисперсным диоксидом марганца / Т.Л. Ракитская, В.Ф. Хитрич, Л.А. Раскола, З.В. Черноволова // Вісн. Одес. ун-ту. хімія. – 2005. – Т. 10. вып. 1. – с. 42-47.
5. Разложение микроконцентраций озона мелкодисперсным MnO_2 -катализатором / Т.Л. Ракитская, В.Ф. Хітрич, Л.А. Раскола, Ф.В. Макордей, О.В. Сироветник // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2004. – Т.9, вип.6-7. – С.117-124
6. Feng Q., Kanoh H., Ooi K. Manganese oxide porous crystals // J. Mater. Chem. – 1999. – Vol. 9. – P. 319–333.
7. Devaraj S., Munichandraiah N. Effect of Crystallographic Structure of MnO_2 on Its Electrochemical Capacitance Properties // J. Phys. Chem. C. – 2008. - Vol. 112, N 11. – P. 4406-4417.
8. Годунов Е. Б. Влияние стехиометрического состава оксидов марганца на скорость взаимодействия с сернокислыми растворами, содержащими щавелевую и лимонную кислоты: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.04 «Физическая химия». – М., 2014. – 236 с.
9. Musil M., Choi B., Tsutsumi A. Morphology and Electrochemical Properties of α -, β -, γ -, and δ - MnO_2 Synthesized by Redox Method // J. Electrochem. Soc. – 2015. – Vol. 162, N 10. – P. A2058-A2065.

10. Nonaqueous Sol-Gel Syntheses of Microporous Manganese Oxides / S. Ching, E.J. Welch, S.M. Hughes, A.B.F. Bahadoor // Chem. Mater. – 2002. – Vol. 14. – P. 1292-1299.
11. Shape-Controlled Synthesis of One-Dimensional MnO₂ via a Facile Quick-Precipitation Procedure and its Electrochemical Properties / S. Chen, J. Zhu, Q. Han, Z. Zheng et al. // Crystal Growth & Design. – 2009. – Vol. 9, N 10. – P. 4356 – 4361.
12. A review on the synthesis of manganese oxide nanomaterials and their applications on lithium-ion batteries / X. Liu, C. Chen, Y. Zhao, B. Jia // J. Nanomaterials. – 2013. – Vol. 2013. – ID 736375.
13. Synthesis and formation mechanism of urchin-like nano/micro-hybrid α -MnO₂ / Y. Chen, Y. Hong, Y. Ma, J. Li // J. Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 490. – P. 331–335.
14. Mild hydrothermal synthesis of γ -MnO₂ nanostructures and their phase transformation to α -MnO₂ nanowires / Y. Khana, S.-K. Durrani, M. Mehmood, M.-R. Khan // J. Mater. Res. – 2011. – Vol. 26, N. 17. – P. 2268-2275
15. Wang X., Li Y. Selected-control hydrothermal synthesis of α - and β -MnO₂ single crystal nanowires // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124, N 12. – P. 2880-2881.
16. Large-scale preparation and catalytic properties of one-dimensional α/β -MnO₂ nanostructures / N. Sui, Y. Duan, X. Jiao, D. Chen // J. Phys. Chem. – 2009. – Vol. 113. – P. 8560–8565.
17. Старостин А.Г., Кузина Е.О., Федотова О.А. Прогнозирование продуктов разложения нитрата марганца // Инж. вестник Дона. – 2014. – № 4. – ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2581
18. Synthesis of single-crystal manganese dioxide nanowires by a soft chemical process / M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, H. Sugihara, H. Arakawa // Nanotechnology. – 2005. – Vol. 16. – P. 245-249.
19. One-Dimensional Nanostructures from Layered Manganese Oxide / O.P. Ferreira, L. Otubo, R. Romano O. L. Alves // Crystal Growth & Design. – 2006. – Vol. 6, N 2. – P. 601-606.

20. Control of Nanometer-Scale Tunnel Sizes of Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Nanomaterials / X.-F. Shen, Y.-S. Ding, J. Liu, J. Cai et al. // *Adv. Mater.* – 2005. – Vol. 17, N 7. – P. 805-809.
21. Walanda D. K., Lawrance G. A., Donne S.W. Hydrothermal MnO₂: synthesis, structure, morphology and discharge performance // *J. Power Sources.* – 2005. – Vol. 139. – P. 325–341.
22. Balamurugan M., Venkatesan G., Ramachandran S., Saravanan S. Synthesis and Characterization of Manganese Oxide Nanoparticles, in book: *Synthesis and Fabrication of Nanomaterials.* – New Delhi: Bloomsbury Publishing India Pvt. Ltd., 2015. – P. 311-314.
23. Manganese oxide nanostructures: low-temperature selective synthesis and thermal conversion / L. Lan, G. Gu, Q. Li, H. Zhang et al. // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 25250-25257.
24. Низкотемпературное каталитическое разложение озона / Т.Л. Ракитская, А.А. Эннан, А.Ю. Бандурко, Л.А. Раскола // *Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: Тр. 1-й международной науч.-практ. конф.* – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 237-254.
25. Jia J., Zhang P., Chen L. Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2016. – Vol. 189. – P. 210-218.
26. The Effects of Mn²⁺ Precursors on the Structure and Ozone Decomposition Activity of Cryptomelane-Type Manganese Oxide (OMS-2) Catalysts / C. Wang, J. Ma, F. Liu, H. He, R. Zhang // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – P. 23119-23126.
27. Walanda D. K., Lawrance G. A., Donne S.W. Hydrothermal MnO₂: synthesis, structure, morphology and discharge performance // *J. Power Sources.* – 2005. – Vol. 139. – P. 325–341.
28. Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И. Кислотно-основной спектр поверхности α - и γ - Al₂O₃ // *ЖОХ.* – 1987. – Т.57, вып.1. – С. 752-758.

29. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
30. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и оксидах. – М: Химия, 1981. – 288 с.