

УДК 542.924:541.127:546.26

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, А. В. Нагаєвська

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна, E-mail: tlr@onu.edu.ua

СИНТЕЗ ТА КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ МАНГАНУ(IV) В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ

У роботі досліджено вплив способу отримання діоксиду мангану на його склад та каталітичну активність в реакції розкладання озону. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що зразки IS-Mn(1), IS-Mn(2) і IIS-Mn напіваморфні, а зразок IIIS-Mn – кристалічний та відповідає фазі криptomелану $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$. Каталітична активність оксидних форм мангану в реакції розкладання озону визначається фазовим складом і збільшується в ряду: IS-Mn(1) < IIS-Mn < IIIS-Mn.

Ключові слова: оксид мангану(IV), рентгенофазовий аналіз, розкладання озону

Озон відноситься до надзвичайно токсичних газоподібних сполук, гранично припустима концентрація якого для робочої зони складає $0,1 \text{ мг/м}^3$ ($\text{ГПК}_{\text{O}_3} = 0,1 \text{ мг/м}^3$). 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].

Для низькотемпературного розкладання озону можна використовувати каталізатори, в складі яких іони перехідних металів (Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) закріплені на різних носіях [2, 3]. В роботах [4, 5] було показано, що аморфний оксид мангану(IV) виявляє високу каталітичну активність, як при низьких ($1,0\text{-}1,5 \text{ мг/м}^3$), так і при високих ($200\text{-}400 \text{ мг/м}^3$) концентраціях озону. Відомо, що оксид мангану(IV) існує в декількох поліморфних модифікаціях (α -, β -, γ -, δ -, λ -, ϵ - MnO_2) різної кристалічної структури [6,7], що безперечно буде впливати на його каталітичні властивості в редокс-реакціях, серед яких окиснення органічних сполук [8], окиснення NO [9] і SO_2 [10], а також розкладання озону [11-14].

Аналіз робіт, присвячених розкладанню озону за допомогою різних типів MnO_2 показав, що дослідження виконані за різних умов тестування каталізаторів, тому немає можливості зробити коректне порівняння їх активності. Більш того, синтез оксидів мангану(IV) здійснювали різними способами, що суттєво впливає не тільки на фазовий склад, але й на розміри і морфологію наночастинок та інші фізико-хімічні властивості, а таким чином на їх каталітичну активність в реакції розкладання озону.

Існує велика кількість методів отримання різних кристалографічних типів MnO_2 [15], однак чіткої класифікації методів синтезу не існує, хоча у багатьох статтях аналізуються відомі сучасні методи синтезу і обґрунтовується застосування того чи іншого методу для досягнення поставленої мети. 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 [15-26] та твердофазні, що включають сплавлення солей [16], термоліз [27, 28] і фазову трансформацію [29-31]. Отримання кінцевого продукту (MnO_2) – це результат здійснення окисно-

відновних реакцій, серед яких найбільш розповсюдженими є наступні групи: відновлення MnO_4^- ; окиснення Mn^{2+} ; реакційна система $\text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_4^-$ в якій Mn(II) виступає в ролі відновника, а MnO_4^- – окисником; диспропорціонування Mn(III) ; термоліз; метод сплавлення солей.

Мета роботи – дослідити вплив методів синтезу оксиду мангану(IV) на його структуру та каталітичні властивості в реакції низькотемпературного розкладання озону.

Методика експерименту

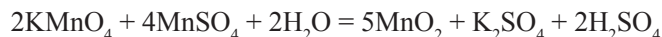
Синтез оксидів мангану здійснювали за реакціями відновлення MnO_4^- мурашиною кислотою (IS-Mn(1), IS-Mn(2)), йоном Mn^{2+} (IIS-Mn) та сплавленням солей KNO_3 і MnSO_4 (IIIS-Mn).

Синтез IS-Mn. Дрібнодисперсний діоксид мангану отримували за методикою [5] відновленням мурашиною кислотою перманганату калію при температурі розчину 70°C за реакцією



До 152 мл 12%-го розчину KMnO_4 при 70°C додавали малими порціями при постійному перемішуванні 20 мл 40%-вої мурашиної кислоти. Отриманий осад промивали холодною (IS-Mn(1)) або гарячою водою ($80\text{-}90^\circ\text{C}$) (IS-Mn(2)) до нейтральної реакції рН. Відфільтровані зразки сушили на повітрі при кімнатній температурі протягом доби, а потім 8 годин у сушильній шафі при 80°C .

Синтез IIS-Mn. Діоксид мангану отримували за методикою [26] відновленням перманганату калію сульфатом мангану(II) за реакцією:



До 77 мл 5% розчину MnSO_4 нагрітого на водяній бані до $50\text{-}60^\circ\text{C}$ додавали по краплях при інтенсивному перемішуванні протягом 2 годин 61 мл 5% розчину KMnO_4 . Видержували на бані при 60°C ще 2 години, після чого залишали на добу при кімнатній температурі. Отриманий осад фільтрували та промивали дистильованою водою до негативної реакції на SO_4^{2-} . Відфільтрований продукт сушили при 110°C протягом 8 годин.

Синтез IIIS-Mn методом сплавлення [16]. 150 г KNO_3 у фарфоровій чашці нагрівали в муфельній печі до 380°C при перемішуванні. В цей розчин-розплав додавали 10 г MnSO_4 , попередньо просушеного при 100°C протягом 3 годин і прожареного протягом 3 годин при 500°C . Отриману суміш прожарювали 3 години при температурі 380°C . Чашу охолоджували при кімнатній температурі. Продукт промивали дистильованою водою до негативної реакції на SO_4^{2-} і сушили протягом 12 годин при 90°C .

Рентгенофазове дослідження 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.

Методика тестування зразків в реакції розкладання озону. Озоно-повітряну суміш (ОПС) із заданою концентрацією озону отримували в озонаторі марки ІГ-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 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 $C_{O_3}^k = 0$; $\tau_{ГПК}$ – час досягнення гранично-припустимої концентрації озону; $\tau_{1/2}$ – час напівперетворення озону, тобто час коли на виході з реактору $C_{O_3}^k = 0,5 C_{O_3}^n$.

Ефективний час контакту ОПС зі зразком (τ' , с) та питому об'ємну швидкість ОПС ($w_{пит}$) розраховували за формулами (1) і (2):

$$\tau' = \frac{h}{u}, \text{ с} \quad (1)$$

$$w_{пит} = \frac{\omega}{m_k} \quad (2)$$

де h – висота шару каталізатора, см; u – лінійна швидкість, см/с; ω – об'ємна витрата ОПС, л/год; m_k – маса зразка каталізатора, г.

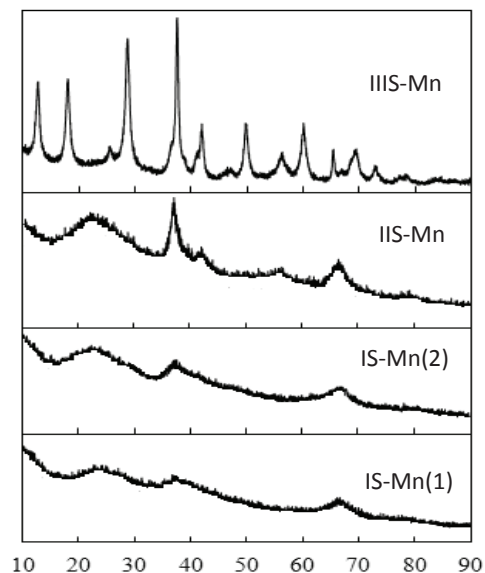
Дослідну кількість озону ($Q_{досл}$, моль O₃) розраховували за площею відповідних ознограм, побудованих в координатах $\Delta C_{O_3} - \tau$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дифрактограми зразків оксиду мангану(IV), синтезованих різними способами, представлені на рис. 1.

Видно, що зразки IS-Mn(1), IS-Mn(2) і IIS-Mn напіваморфні (рис. 1) і тільки для зразка IIIS-Mn можна сказати про наявність фази актенскіту $\epsilon\text{-MnO}_2$ [JPCDS 30-0820]. Зразок IIIS-Mn, отриманий методом сплавлення солей KNO₃ і MnSO₄, кристалічний (рис. 1), положення рефлексів і їх інтенсивність відповідає фазі криptomелану KMn₈O₁₆ [JPCDS 34-0168], який має тунельну (2×2) структуру з іоном калію в каналі [6, 14, 31].

Рис.1. Дифрактограми зразків MnO₂ синтезованих методом відновлення перманганату калію мурашиною кислотою (IS-Mn(1), IS-Mn(2)), сульфатом мангану(II) (IIS-Mn) та сплавленням (IIIS-Mn)



Дифрактограми зразків ІІS-Mn і ІІІS-Mn були опрацьовані за методом Рітвельда. В табл. 1 узагальнені дані про фазовий склад і вміст окремих фаз, параметри кристалічної ґратки і середній розмір кристалітів. Видно, що розмір кристалітів криптомелану в декілька разів перевищує розмір кристалітів фаз ϵ -MnO₂ та γ -MnO₂, які є напіваморфними.

Таблиця 1

Фазовий склад і характеристики фаз в зразках оксидів мангану

Зразок	Фаза	Вміст фази, мас.%	Параметри ґратки (Å, °)		Розмір кристалітів, нм
			експер.	літерат.	
ІІS-Mn	ϵ -MnO ₂ (Akhtenskite)	97(1)	$a = 2,786$ $c = 4,412$	$a = 2,79$ $c = 4,41$	3
	γ -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
ІІІS-Mn	α -MnO ₂ (Cryptomelane) KMn ₈ O ₁₆	100(1)	$a = 9,8389(5)$ $c = 2,8532(1)$	$a = 9,82$ $c = 2,85$	14

Зразки ІS-Mn(1), ІІS-Mn і ІІІS-Mn тестували в реакції розкладання озону за умови $C_{O_3}^n = 100$ мг/м³ і різної маси (рис. 2). Видно, що кінетика реакції суттєво залежить від природи та маси зразка.

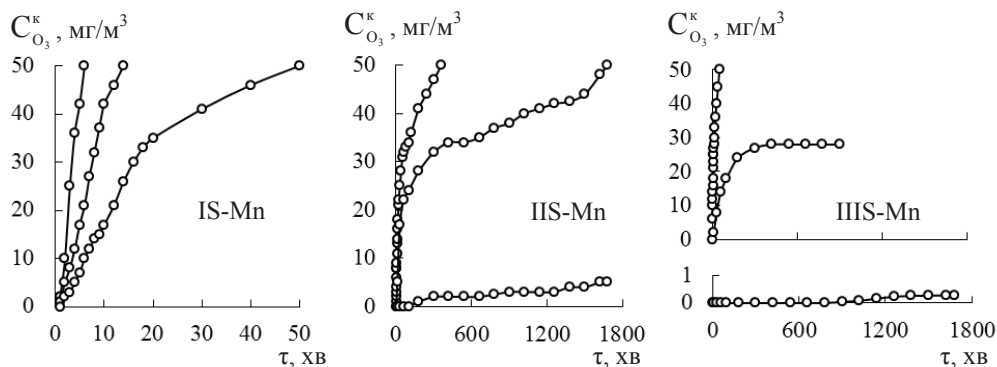


Рис. 2. Зміна $C_{O_3}^k$ у часі при розкладанні озону зразками ІS-Mn(1), ІІS-Mn і ІІІS-Mn при різній масі (m_k), г: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5

При варіюванні маси каталізатора (табл. 2) змінюються ефективний час контакту (τ') та питома об'ємна швидкість ОПС ($\omega_{\text{пит}}$). При сталій лінійній швидкості ОПС ($u = 6,2$ см/с) за рахунок збільшення висоти шару каталізатора (h) час контакту ОПС з каталізатором збільшується. Чим більша маса каталізатора, тим менше $\omega_{\text{пит}}$; в експерименті цей параметр зменшується від 600 г/л·год до 120 г/л·год.

Встановлено, що зі збільшенням τ' для всіх зразків кінетичні і стехіометричні параметри реакції (τ_0 , $\tau_{1/2}$, $Q_{\text{дос.}}$) зростають. У випадку ІІS-Mn і ІІІS-Mn при

$m_k = 0,5$ г не було досягнуто 50% перетворення озону; дослід завершили, коли на виході із реактора концентрація озону складала 5 мг/м^3 (ІІS-Mn) і $0,28 \text{ мг/м}^3$ (ІІS-Mn). Більш того, ці зразки характеризуються захисними властивостями. Час захисної дії для зразка ІІS-Mn складає 180 хв, а для зразка ІІS-Mn – 1020 хв.

Таблиця 2

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону зразками діоксиду марганцю

Зразок	$\tau', \text{ с}$	$\tau_0, \text{ хв}$	$\tau_{1/2}, \text{ хв}$	$C_{O_3}^k, \text{ мг/м}^3$	$Q_{\text{дос}} \times 10^5, \text{ моль } O_3$
$m_k = 0,1 \text{ г}; w_{\text{пнт}} = 600 \text{ л/г} \times \text{год}$					
IS-Mn(1)	0,013	-	6	50	1,76
ІІS-Mn	0,032	-	360	50	40,8
ІІS-Mn	0,040	-	50	50	19,1
$m_k = 0,25 \text{ г}; w_{\text{пнт}} = 240 \text{ л/г} \times \text{год}$					
IS-Mn(1)	0,032	-	14	50	1,36
ІІS-Mn	0,073	8	1680	50	215,0*
ІІS-Mn	0,145	6	-	28	143,0**
$m_k = 0,5 \text{ г}; w_{\text{пнт}} = 120 \text{ л/г} \times \text{год}$					
IS-Mn(1)	0,065	1	50	50	5,91
ІІS-Mn	0,105	120	-	5	334,0*
ІІS-Mn	0,258	1680	-	0,28	343,0*

* дослід зупинили через 1800 хв.

** дослід зупинили через 900 хв.

Таким чином, каталітична активність оксидних форм марганцю в реакції розкладання озону визначається фазовим складом та кристалічністю. Найбільшу активність виявив криптомелан ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) з тунельною структурою (2×2).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Litvinskaya V.V.* Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials // *Adv. Environ. Res.* – 2000. – Vol. 3, N 4. – P. 472-487. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(00\)00358-9](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(00)00358-9)
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, № 7-8. – С.13-22.
3. *Ракитська Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Еннан А.А.* Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клиноптилолит в реакции разложения озона // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 297-304.
4. *Ракитская Т.Л., Хитрич В.Ф., Раскола Л.А., Черноволова З.В.* Кинетика разложения озона мелкодисперсным диоксидом марганца // *Вісн. Одес. ун-ту. Хімія.* – 2005. – Т. 10, № 1. – С. 42-47.
5. *Ракитская Т.Л., Хитрич В.Ф., Раскола Л.А., Макодей Ф.В., Сирочетник О.В.* Разложение микроконцентраций озона мелкодисперсным MnO_2 -катализатором // *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. <https://doi.org/10.1039/A805369C>
7. Devaraj S., Munichandraiah N. Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112, N 11. – P. 4406-4417. <https://doi.org/10.1021/jp7108785>
8. Zhang J., Li Y., Wang L., Zhang C., He H. Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures // *Catal. Sci. Technol.* – 2015. – N 5. – P. 2305-2313. <https://doi.org/10.1039/C4CY01461H>
9. Zhao B., Ran R., Wu X., Weng D. Phase structures, morphologies, and NO catalytic oxidation activities of single-phase MnO₂ catalysts // *Appl. Catal. A: General.* – 2016. – Vol. 514. – P. 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.005>
10. Long J.W., Wallace J.M., Peterson G.W., Huynh K. Manganese Oxide Nanoarchitectures as Broad-Spectrum Sorbents for Toxic Gases // *Appl. Mater.* – 2016. – Vol. 8, N 2. – P. 1184-1193. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09508>
11. 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.055>
12. Tang W.-X., Liu H.-D., Wu X.-F., Chen Y.-F. Higher Oxidation State Responsible for Ozone Decomposition at Room Temperature over Manganese and Cobalt Oxides: Effect of Calcination Temperature // *Ozone: Sci. & Eng.* – 2015. – Vol. 36, N 5. – P. 502-512. <https://doi.org/10.1080/01919512.2014.894454>
13. Gopi T., Swetha G., Shekar S. C., Ramakrishna C., Saini B., Krishna R., Rao P.V.L. Catalytic decomposition of ozone on nanostructured potassium and proton containing δ-MnO₂ catalysts // *Catal. Commun.* – 2017. – Vol. 17. – P. 1566-7367. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.01.002>
14. Wang C., Ma J., Liu F., He H., Zhang R. The Effects of Mn²⁺ Precursors on the Structure and Ozone Decomposition Activity of Cryptomelane-Type Manganese Oxide (OMS-2) Catalysts // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – P. 23119-23126. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08095>
15. Liu X., Chen C., Zhao Y., Jia B. A review on the synthesis of manganese oxide nanomaterials and their applications on lithium-ion batteries // *J. Nanomaterials.* – 2013. – Vol. 2013. – ID 736375. <https://doi.org/10.1155/2013/736375>
16. Sui N., Duan Y., Jiao X., Chen D. Large-scale preparation and catalytic properties of one-dimensional α/β-MnO₂ nanostructures // *J. Phys. Chem.* – 2009. – Vol. 113. – P. 8560-8565. <https://doi.org/10.1021/jp810452k>
17. Khana Y., Durrani S.-K., Mehmood M., Khan M.-R. Mild hydrothermal synthesis of γ-MnO₂ nanostructures and their phase transformation to α-MnO₂ nanowires // *J. Mater. Res.* – 2011. – Vol. 26, N 17. – P. 2268-2275. <https://doi.org/10.1557/jmr.2011.138>
18. 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. <https://doi.org/10.1021/ja0177105>
19. Chen S., J. Zhu, Q. Han, Z. Zheng, Yang Y., Wang X. Shape-Controlled Synthesis of One-Dimensional MnO₂ via a Facile Quick-Precipitation Procedure and its Electrochemical Properties // *Crystal Growth & Design.* – 2009. – Vol. 9, N 10. – P. 4356-4361. <https://doi.org/10.1021/cg900223f>
20. Kanungo S.B. Physicochemical properties of MnO₂ and MnO₂-CuO and The Relationship with the Catalytic Activity for H₂O₂ Decomposition and CO Oxidation // *J. Catal.* – 1979. – Vol. 58. – P. 419-435.
21. Li B., Rong G., Xie Y., Huang L., Feng C. Low-Temperature Synthesis of α-MnO₂ Hollow Urchins and Their Application in Rechargeable Li⁺ Batteries // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45, N 16. – P. 6404-6410. <https://doi.org/10.1021/ic0606274>
22. Zhang X., Yu P., Wang D., Ma Y. Controllable Synthesis of α-MnO₂ Nanostructures and Phase Transformation to β-MnO₂ Microcrystals by Hydrothermal Crystallization // *J. Nanosci. and Nanotech.* – 2010. – Vol. 10. – P. 898-904. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1893>
23. Chu X., Zhang H. Catalytic Decomposition of Formaldehyde on Nanometer Manganese Dioxide // *Modern Appl. Sci.* – 2009. – Vol. 3, N 4. – P. 177-181. <https://doi.org/10.5539/mas.v3n4p177>
24. Lan L., Gu G., Li Q., Zhang H., Xu K., Liu Bo, Liu B. Manganese oxide nanostructures: low-temperature selective synthesis and thermal conversion // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 25250-25257. <https://doi.org/10.1039/C5RA02241J>
25. Huang X., Li D., Yue H., Attia A., Yang Y. Controllable synthesis of α- and β-MnO₂: cationic effect on hydrothermal crystallization // *Nanotechnology* – 2008. – Vol. 19. – P. 225606-225613. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/22/225606>
26. Ключников Н.Г. Практикум по неорганическому синтезу. – М.: Просвещение, 1979. – 271 с.

27. Годунов Е.Б. Влияние стехиометрического состава оксидов марганца на скорость взаимодействия с серноокислыми растворами, содержащими щавелевую и лимонную кислоты: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.04 «Физическая химия». – М., 2014. – 236 с.
28. Старостин А.Г., Кузина Е.О., Федотова О.А. Прогнозирование продуктов разложения нитрата марганца // Инж. вестник Дона. – 2014. – № 4. (URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2014/2581)
29. Wei M., Konishi Y., Zhou H., Sugihara H., Arakawa H. Synthesis of single-crystal manganese dioxide nanowires by a soft chemical process // Nanotechnology. – 2005. – Vol. 16. – P. 245-249. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/2/011>
30. Ferreira O.P., Otubo L., Romano R., Alves O.L. One-Dimensional Nanostructures from Layered Manganese Oxide // *Crystal Growth & Design*. – 2006. – Vol. 6, N 2. – P. 601-606. <https://doi.org/10.1021/cg0503503>
31. Shen X.-F., Ding Y.-S., Liu J., Cai J., Laubernds K., Zenger R. P., Vasiliev A., Aindow M., Suib S.L. Control of Nanometer-Scale Tunnel Sizes of Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Nanomaterials // *Adv. Mater.* – 2005. – Vol. 17, N 7. – P. 805-809. <https://doi.org/10.1002/adma.200401225>

Стаття надійшла до редакції 23.10.2017

Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, А. В. Нагаевская

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, E-mail: tlr@onu.edu.ua

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МАРГАНЦА(IV) В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

В работе исследовано влияние способа получения диоксида марганца на его состав и каталитическую активность в реакции разложения озона. Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы IS-Mn(1), IS-Mn(2) и IIS-Mn полуморфные, а образец IIIS-Mn – кристаллический и соответствует фазе криптомелана $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$. Каталитическая активность оксидных форм марганца в реакции разложения озона определяется фазовым составом и увеличивается в ряду: IS-Mn(1) < IIS-Mn < IIIS-Mn.

Ключевые слова: оксид марганца(IV), рентгенофазовый анализ, разложение озона

T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, A. V. Nagaevs'ka

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082, Ukraine, E-mail: tlr@onu.edu.ua

SYNTHESIS AND CATALYTIC ACTIVITY OF DISPERSED MANGANESE(IV) OXIDES IN THE REACTION OF OZONE DECOMPOSITION

Summary

MnO_2 samples were prepared via different procedures: (i) permanganate ion reducing with formic acid followed by the precipitate washing with cold (IS-Mn(1)) or hot (IS-Mn(2)) water, (ii) permanganate ion reducing with Mn^{2+} ion (IIS-Mn), and (iii) KNO_3 and MnSO_4 melting together (IIIS-Mn). It has been found by X-ray diffraction (XRD) method that, among Mn(IV) samples synthesized via above procedures, IS-Mn(1), IS-Mn(2), and IIS-Mn are semiamorphous and only IIS-Mn contains ϵ - MnO_2 and γ - MnO_2 phases. IIIS-Mn is crystalline and positions and intensities of its reflections in XRD patterns can be attributed to the cryptomelane, $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$, phase having a tunnel (2'2) structure with potassium ions in its channels. Using a Rietveld refinement, it has been determined that a size of cryptomelane

crystallites is several times as much as sizes of the semiamorphous ϵ -MnO₂ and γ -MnO₂ crystallites. As a result of testing the IS-Mn(1), IIS-Mn, and IIIS-Mn samples in the reaction of ozone decomposition at $C_{O_3}^n = 100 \text{ mg/m}^3$, it has been found that the reaction kinetics depends on the nature of the samples and their weights. Varying catalyst weight we draw a conclusion that an effective residence time, $\tau\epsilon$, and a specific volume flow (w_{sp}) of ozone-air mixture (OAM) also change. At the invariant linear velocity of OAM, the residence time increases because a height of the catalyst bed increases. Moreover, increasing the catalyst weight, we obtain a decrease in w_{sp} . The increase in $\tau\epsilon$ leads to the increase in kinetic and stoichiometric parameters of the reaction for all samples under study. In the case of IIS-Mn and IIIS-Mn at the sample weight of 0.5 g, we failed to achieve the half-conversion of ozone, i.e. ozone concentration at the reactor outlet, $C_{O_3}^f$, didn't become equal to $0.5 C_{O_3}^n$, therefore, we stopped the experiments when $C_{O_3}^n$ attained 5 mg/m^3 for IIS-Mn and 0.28 mg/m^3 for IIIS-Mn. Moreover, these samples have protective abilities: a time of protective action was 180 min for IIS-Mn and 1020 min for IIIS-Mn. Thus, the catalytic activity of manganese oxide forms in the reaction of ozone decomposition depends on their phase composition and crystallinity. Cryptomelane having a tunnel structure (2×2) shows the highest activity.

Keywords: manganese(IV) oxide, X-ray diffraction analysis, ozone decomposition

REFERENCES

1. Rakitskaya T. L., Bandurko A. Yu., Ennan A. A., Paina V. Y., Litvinskaya V.V. *Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials*. Adv. Environ. Res., 2000, vol. 3, no 4, pp. 472-487.
2. Rakitskaya T.L., Bandurko O.Yu., Raskola L.A. *Katalizatoryi nizkotemperaturnogo razlozheniya ozona: sostoyanie i perspektivy razrabotki*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2002, vol. 6, no 7-8, pp. 13-22. (in Russian)
3. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. *Modifitsirovannyi khloridom margantsa(II) prirodnyy klinoptilolit v reaktsii razlozheniya ozona*. Himiya, fizika ta tekhnologiya poverkhni, 2013, vol. 4, no 3, pp. 297-304. (in Russian)
4. Rakytskaya T.L., Khytrych V.F., Raskola L.A., Chernovolova Z.V. *Kinetyka razlozheniya ozona melkodispersnym dioksydom marhantsa*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2005, vol. 10, no 1, pp. 42-47. (in Russian)
5. Rakytskaya T.L., Khytrych V.F., Raskola L.A., Makordey F.V., Syrovetyuk O.V. *Razlozhenye mykrokonsratsyiy ozona melkodispersnym MnO₂-katalyзаторom*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2004, vol. 9, no 6-7, pp. 117-124. (in Russian)
6. Feng Q., Kanoh H., Ooi K. *Manganese oxide porous crystals*. J. Mater. Chem., 1999, vol. 9, pp. 319-333. <https://doi.org/10.1039/A805369C>
7. Devaraj S., Munichandraiah N. *Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties*. J. Phys. Chem. C, 2008, vol. 112, no 11, pp. 4406-4417. <https://doi.org/10.1021/jp7108785>
8. Zhang J., Li Y., Wang L., Zhang C., He H. *Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures*. Catal. Sci. Technol., 2015, no 5, pp. 2305-2313. <https://doi.org/10.1039/c4cy01461h>
9. Zhao B., Ran R., Wu X., Weng D. *Phase structures, morphologies, and NO catalytic oxidation activities of single-phase MnO₂ catalysts*. Appl. Catal. A: General, 2016, vol. 514, pp. 24-34. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.005>
10. Long J.W., Wallace J.M., Peterson G.W., Huynh K. *Manganese Oxide nanoarchitectures as broad-spectrum sorbents for toxic gases*. Appl. Mater., 2016, vol.8, no 2, pp. 1184-1193. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09508>
11. 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, pp. 210-218. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.055>
12. Tang W.-X., Liu H.-D., Wu X.-F., Chen Y.-F. *Higher oxidation state responsible for ozone decomposition at room temperature over manganese and cobalt oxides: Effect of calcination temperature*. Ozone: Sci. Eng., 2015, vol. 36, no 5, pp. 502-512. <https://doi.org/10.1080/01919512.2014.894454>
13. Gopi T., Swetha G., Shekar S. C., Ramakrishna C., Sain B., Krishna R., Rao P.V.L. *Catalytic decomposition of ozone on nanostructured potassium and proton containing δ -MnO₂ catalysts*. Catal. Commun., 2017, vol. 17, pp. 1566-7367. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.01.002>
14. Wang C., Ma J., Liu F., He H., Zhang R. *The effects of Mn²⁺ precursors on the structure and ozone decomposition activity of cryptomelane-type manganese oxide (OMS-2) catalysts*. J. Phys. Chem. C, 2015, vol. 119, pp. 23119-23126. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08095>

15. Liu X., Chen C., Zhao Y., Jia B. *A review on the synthesis of manganese oxide nanomaterials and their applications on lithium-ion batteries*. J. Nanomaterials, 2013, vol. 2013, ID 736375. <https://doi.org/10.1155/2013/736375>
16. Sui N., Duan Y., Jiao X., Chen D. *Large-scale preparation and catalytic properties of one-dimensional α/β - MnO_2 nanostructures*. J. Phys. Chem., 2009, vol. 113, pp. 8560-8565. <https://doi.org/10.1021/jp810452k>
17. Khana Y., Durrani S.-K., Mehmood M., Khan M.-R. *Mild hydrothermal synthesis of γ - MnO_2 nanostructures and their phase transformation to α - MnO_2 nanowires*. J. Mater. Res., 2011, vol. 26, no 17, pp. 2268-2275. <https://doi.org/10.1557/jmr.2011.138>
18. Wang X., Li Y. *Selected-control hydrothermal synthesis of α - and β - MnO_2 single crystal nanowires*. J. Am. Chem. Soc., 2002, vol. 124, no 12, pp. 2880-2881. <https://doi.org/10.1021/ja0177105>
19. Chen S., J. Zhu, Q. Han, Z. Zheng, Yang Y., Wang X. *Shape-Controlled Synthesis of one-dimensional MnO_2 via a facile quick-precipitation procedure and its electrochemical properties*. Crystal Growth Design., 2009, vol. 9, no 10, pp. 4356-4361. <https://doi.org/10.1021/cg900223f>
20. Kanungo S.B. *Physicochemical properties of MnO_2 and MnO_2 -CuO and the relationship with the catalytic activity for H_2O_2 decomposition and CO oxidation*. J. Catal., 1979, vol. 58, pp. 419-435.
21. Li B., Rong G., Xie Y., Huang L., Feng C. *Low-temperature synthesis of α - MnO_2 hollow urchins and their application in rechargeable Li^+ batteries*. Inorg. Chem., 2006, vol. 45, no 16, pp. 6404-6410. <https://doi.org/10.1021/ic0606274>
22. Zhang X., Yu P., Wang D., Ma Y. *Controllable synthesis of α - MnO_2 nanostructures and phase transformation to β - MnO_2 microcrystals by hydrothermal crystallization*. J. Nanosci. and Nanotech., 2010, vol. 10, pp. 898-904. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1893>
23. Chu X., Zhang H. *Catalytic decomposition of formaldehyde on nanometer manganese dioxide*. Modern Appl. Sci., 2009, vol. 3, no 4, pp. 177-181. <https://doi.org/10.5539/mas.v3n4p177>
24. Lan L., Gu G., Li Q., Zhang H., Xu K., Liu B., Liu B. *Manganese oxide nanostructures: low-temperature selective synthesis and thermal conversion*. RSC Adv., 2015, vol. 5, pp. 25250-25257. <https://doi.org/10.1039/C5RA02241J>
25. Huang X., Li D., Yue H., Attia A., Yang Y. *Controllable synthesis of α - and β - MnO_2 : cationic effect on hydrothermal crystallization*. Nanotechnology, 2008, vol. 19, pp. 225606-225613. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/22/225606>
26. Klyuchnykov N.H. *Praktykum po neorhanycheskomu syntezu*. M.: Prosveshchenye, 1979. 271 p. (in Russian)
27. Hodunov E.B. *Vlyanye stekhyometrycheskoho sostava oksydov marhantsa na skorost' vzaymodeystviya s sernokyslymy rastvoramy, soderzhashchymy shchavelevuyu y lymonnyuyu kysloty*: dys. ... kandydata khym. nauk: 02.00.04 «Fyzycheskaya khymyya», Moscow, 2014, 236 p. (in Russian)
28. Starostyn A.H., Kuzyna E.O., Fedotova O.A. *Prohnozyrovanye produktov razlozheniyya nytrata marhantsa*, Ynzh. vestnyk Dona., 2014, no 4. (URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2581) (in Russian)
29. Wei M., Konishi Y., Zhou H., Sugihara H., Arakawa H. *Synthesis of single-crystal manganese dioxide nanowires by a softchemical process*. Nanotechnology, 2005, vol. 16, pp. 245-249. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/2/011>
30. Ferreira O.P., Otubo L., Romano R., Alves O.L. *One-Dimensional Nanostructures from Layered Manganese Oxide*. Crystal Growth & Design, 2006, vol. 6, no 2, pp. 601-606. <https://doi.org/10.1021/cg0503503>
31. Shen X.-F., Ding Y.-S., Liu J., Cai J., Laubernds K., Zerger R. P., Vasiliev A., Aindow M., Suib S. L. *Control of Nanometer-Scale Tunnel Sizes of Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Nanomaterials*. Adv. Mater., 2005, vol. 17, no 7, pp. 805-809. <https://doi.org/10.1002/adma.200401225>