

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Т. О. Кіосе

**НОВІТНІ МАТЕРІАЛИ
В ТЕХНОЛОГІЯХ ЗАХИСТУ
НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА**

Навчальний посібник

ОЛДІПЛЮС

2022

УДК 549.6-414-44
P191

Рецензенти:

А. А.-А. Еннан – д.х.н., професор, директор фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України;

В. О. Гельмбольдт – д.х.н., професор, завідувач кафедри фармацевтичної хімії Одеського національного медичного університету

*Рекомендовано до друку Вченою радою
Одеського національного університету імені І.І. Мечникова
(протокол № 3 від 25 жовтня 2022 р.)*

Ракитська Т. Л.

P191 Новітні матеріали в технологіях захисту навколишнього середовища : навчальний посібник для студентів факультету хімії та фармації за спеціальністю 102 Хімія / Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Т. О. Кіосе. – Одеса : Олді+, 2022. – 184.

ISBN 978-966-289-667-1

В навчальному посібнику «Новітні матеріали в технологіях захисту навколишнього середовища» узагальнено теоретичні та практичні досягнення в галузі розробки нанокаталізаторів (металоксидні та металокомплексні), призначених для використання в засобах захисту навколишнього середовища та людини від газоподібних токсичних речовин, а саме озону та монооксиду карбону. Призначений студентам факультету хімії та фармації, які навчаються за спеціальністю 102 «Хімія».

УДК 549.6-414-44

ЗМІСТ

ВСТУП	6
1. МЕТАЛОКСИДНІ НАНОКАТАЛІЗАТОРИ МАНГАНУ.....	7
1.1. Загальна характеристика методів синтезу наноструктурованих систем	7
1.2. Структура поліморфних форм MnO_2	8
1.3. Методи отримання поліморфних форм MnO_2	10
1.4. Структурні та фізико-хімічні властивості манганоксидних каталізаторів.....	19
1.4.1. Рентгенофазовий аналіз.....	19
1.4.2. ІЧ-спектри.....	20
1.4.3. Морфологія.....	21
1.4.4. Загальна характеристика реакційних центрів поверхні оксидів металів.....	26
1.4.5. Каталізатори розкладання озону на основі діоксиду мангану	28
1.4.6. Структура, морфологія крипомелану та каталітична активність в реакції розкладання озону	29
1.4.7. Каталітичне окиснення SO_2 оксидами мангану	46
1.4.8. Каталітичне окиснення діоксиду сульфуру в присутності крипомелану, отриманого різними способами.....	50
Контрольні питання до глави 1.....	57
Список використаної літератури до глави 1.....	57
2. МЕТАЛОКСИДНІ НАНОКАТАЛІЗАТОРИ ФЕРУМУ.....	66
2.1. Способи отримання та фазові трансформації оксидних форм феруму.....	66
2.2. Методи отримання магнетиту та складних феритів	68
2.3. Вплив температури на фазовий склад оксидних форм феруму.....	71
2.4. Структурні та фізико-хімічні властивості ферумоксидних нанокаталізаторів.....	72
2.4.1. Рентгенофазовий аналіз.....	72
2.4.2. ІЧ-спектри	75
2.4.3. Морфологія.....	76
2.4.4. Загальні відомості про каталізатори розкладання озону	79
2.4.5. Каталітичні властивості оксидних форм заліза, отриманих хімічним методом, в реакції розкладання озону.....	81
2.4.6. Загальні відомості про взаємодію оксидних форм феруму з діоксидом сульфуру	85

2.4.7. Взаємодія поліморфних наноксидних форм феруму з діоксидом сульфуру.....	87
Контрольні питання до глави 2.....	95
Список використаної літератури до глави 2.....	95
3. ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОКАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	106
3.1. Актуальність та проблематика дослідження.....	106
3.2. Фізико-хімічні аспекти розробки низькотемпературних каталізаторів Ваккер-типу окиснення монооксиду карбону.....	107
3.2.1. Вимоги до каталізаторів респіраторного призначення...	107
3.2.2. Роль носія.....	110
3.2.3. Загальні відомості про вплив носіїв неорганічного походження на активність каталізаторів Ваккер-типу..	112
3.3. Вплив фізико-хімічних, структурно-адсорбційних та морфологічних характеристик природних та модифікованих різними способами носіїв на активність Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів окиснення монооксиду карбону.....	115
3.3.1. Способи модифікування природних зразків кліноптилоліту, трепелу та бентоніту.....	115
3.3.2. Узагальнення впливу структурних, морфологічних та фізико-хімічних властивостей різних за генезисом природних та модифікованих зразків вітчизняних кліноптилоліту та трепелу на активність купрум-паладієвих каталізаторів окиснення СО.....	120
3.3.3. Узагальнення впливу фізико-хімічних та структурно-адсорбційних властивостей природного та модифікованих зразків бентоніту (Дашуковське родовище) на активність купрум-паладієвих каталізаторів окиснення монооксиду карбону.....	136
3.3.4. Кінетичний метод оцінювання міцності зв'язків Pd(II) і Cu(II) з поверхнею носія.....	144
3.4. Загальна характеристика активованих волокнистих матеріалів, каталізаторів та носіїв каталізаторів для знешкодження газоподібних токсичних речовин.....	147
3.4.1. Класифікація вуглецевих матеріалів і способи отримання вуглецевих волокнистих матеріалів.....	148
3.4.2. Структурні, морфологічні, фізико-хімічні характеристики ВВМ та способи їх регулювання.....	150
3.4.2.1. Текстура та морфологія ВВМ, розмір та розподіл пір по розмірам, об'єм пір та питома площа поверхні	150
3.4.2.2. Природа поверхневих функціональних груп ВВМ.....	153

3.4.2.3. Термічна стійкість поверхневих функціональних груп та їх перетворення	156
3.4.2.4. Вплив температури на параметри кристалічної структури ВВМ.....	158
3.4.2.5. Редокс-властивості вуглецевих матеріалів.....	160
3.4.2.6. Адсорбційні властивості ВВМ.....	161
3.4.3. Захисні властивості каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/ВВМ$	162
3.5. Засоби захисту органів дихання від СО, що випускаються серійно.....	166
Контрольні питання до глави 3.....	169
Список використаної літератури до глави 3.....	170

Навчальна дисципліна «Новітні матеріали в технологіях захисту навколишнього середовища» є складовою частиною ОПП «Хімія» за спеціальністю 102 «Хімія» другого магістерського рівня. Мета дисципліни сформулювати систему загальнотеоретичних знань про методи синтезу, дослідження структурних і каталітичних властивостей нанокаталізаторів, призначених для використання в засобах захисту навколишнього середовища та людини.

На думку вчених, наноекологія спроможна не просто поліпшити існуючі технологічні рішення екологічних проблем, а й запропонувати принципово нові підходи [Волков С.В. Ковальчук Є.П. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали. – К.: Наукова думка, 2008. – 419 с.]. Нанокаталізатори, порівняно з гомогенними та гетерогенними каталізаторами мають низку переваг, до яких треба віднести високу активність і селективність, визначну стабільність та зниження температури реакції (енергозбереження). Аналіз стану розвитку нанотехнологій отримання новітніх матеріалів екологічного призначення вказує на відсутність промислового виробництва в Україні, хоча започатковані комплексні державні наукові та технічні програми, щодо розвитку нанотехнології та нанокаталізаторів. Напрацювання в рамках цієї програми вказують на теоретичні та практичні досягнення наших вчених в пріоритетних напрямках досліджень та створення низки новітніх матеріалів із наперед заданими властивостями.

Враховуючи численні літературні дані та результати, викладені в кандидатських дисертаціях та магістерських роботах, навчальному посібнику узагальнено теоретичні та практичні досягнення в галузі розробки нанокаталізаторів (металоксидні та металокомплексні), призначених для використання в засобах захисту навколишнього середовища та людини від газоподібних токсичних речовин, а саме озону та монооксиду карбону. Навчальний посібник буде корисним студентам, які навчаються за спеціальністю 102 «Хімія» першого, другого та третього рівня вищої освіти.

1. МЕТАЛОКСИДНІ НАНОКАТАЛІЗАТОРИ МАНГАНУ

1.1. Загальна характеристика методів синтезу наноструктурованих систем

Методи синтезу наноструктурованих систем поділяють на дві групи (рис. 1.1):

- висхідні методи (Bottom-up) переходу від атомів (молекул та іонів) до наночасточок (конденсація);
- низсхідні (Top-down) методи, які основані на диспергуванні речовин.

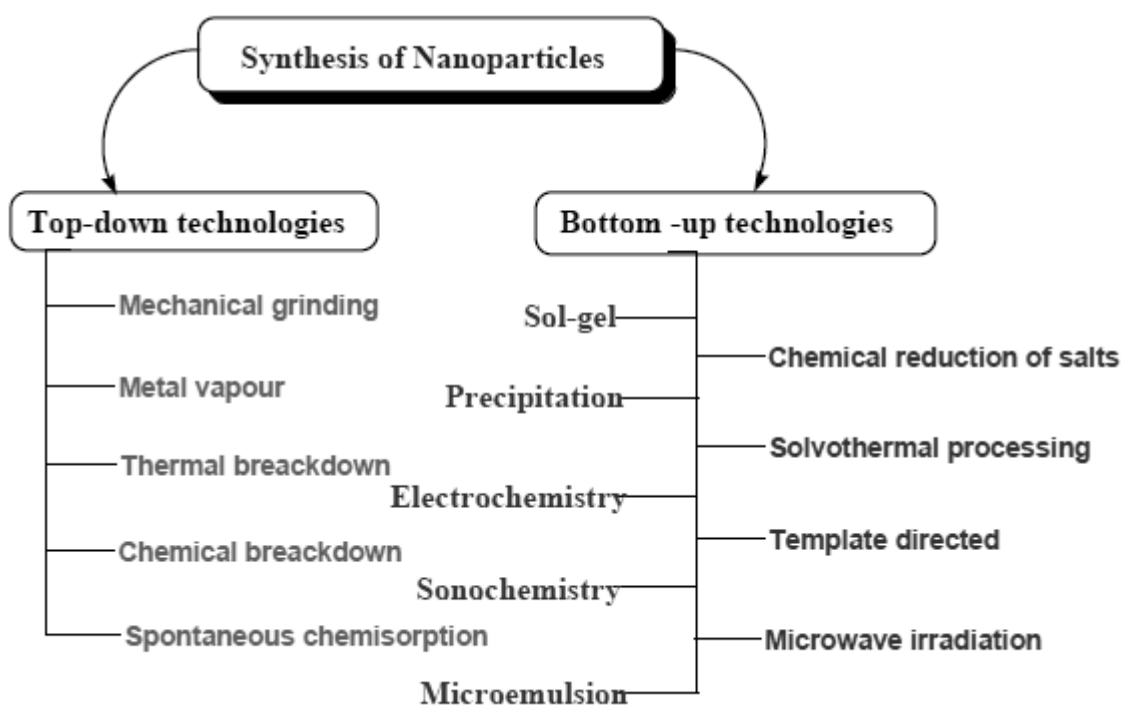


Рис. 1.1. Дві групи методів синтезу наноструктурованих систем [1]

Висхідні методи синтезу наноструктурованих систем базуються на хімічних методах і найбільш розповсюдженими є золь-гель, осадження, хімічне відновлення солей, електрохімічне відновлення, сольватотермальний (гідротермальний), дія мікрохвильового випромінювання та ультразвуку, темплатний та мікроемульсійний методи, піроліз, хімічне та фізичне осадження з парової фази. До низсхідних методів відносяться механічне подрібнення, випаровування металів, термічне та хімічне розкладання. Більш детально з цими методами можна ознайомитися в працях [2-4].

1.2. Структура поліморфних форм MnO_2

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. Крім того, на прикладі оксидів мангану(IV) розробляються важливі фундаментальні питання, які об'єднують структуру, морфологію поверхні та властивості оксидів [5-9]. Оксид мангану(IV) існує в кількох поліморфних формах α , β , γ , λ , δ , ϵ , які характеризуються різною кристалічною структурою (рис. 1.2, табл. 1.1).

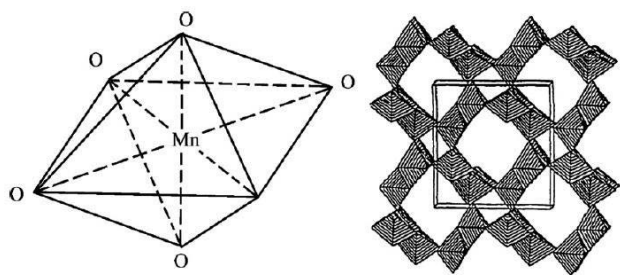


Рис. 1.2. $[\text{MnO}_6]$ октаедрична структура і $\alpha\text{-MnO}_2$ структура [10]

Різні поліморфні форми відрізняються одна від одної просторовим розташуванням основної структурної одиниці $[\text{MnO}_6]$ -октаедра, в якому відстань Mn-O коливається в межах 1,85-2,30Å. Октаедри з'єднуються вершинами і ребрами в стрічки. Відстань O-O (довжина грані) коливається в діапазоні 2,3-3,3 Å [11]. На рис. 1.3 представлена структура α -, β -, γ - і δ - MnO_2 .

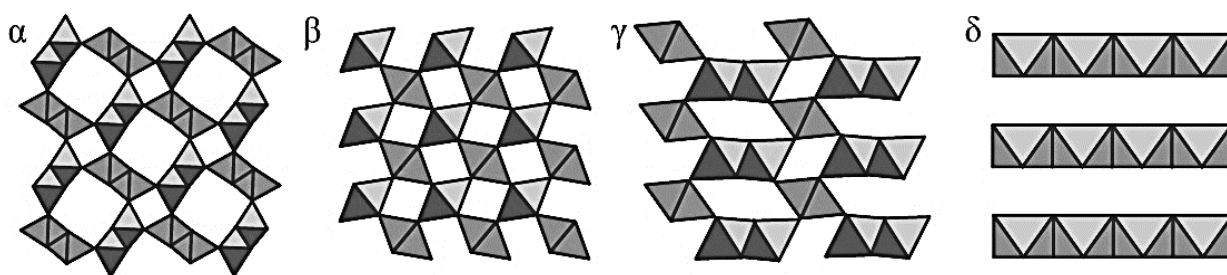


Рис. 1.3. Тунельні структури α -, β -, γ - MnO_2 і шарувата структура $\delta\text{-MnO}_2$ [9]

Так α -, β -, γ - MnO_2 складаються із одновірних (1D) тунельних структур з $X \times X$ октаедрично зв'язаними секціями ($X = 1, 2, 3, 4$) [12-16]:

- $\alpha\text{-MnO}_2$ – має тунельну 2×2 структуру з розміром каналу $4,6\text{\AA} \times 4,6\text{\AA}$;

Таблиця 1.1

Кристалографічна характеристика поліморфних форм

Сполука	Кристалічна гратка	Група симетрії, просторова група	Параметри гратки, Å	[JPCDS]	Кристалічна структура	Мінерал
α -MnO ₂	Тетрагональна	14/m(87)	$a = 9,7845$ $c = 2,8630$	44-0141	1D тунельна ($2 \times 2[4,6 \times 4,6 \text{ Å}]$) і ($1 \times 1[2,3 \times 2,3 \text{ Å}]$) структура (з великими катіонами K ⁺ , Ba ²⁺ (криптомелан)	голландит
β -MnO ₂	Тетрагональна	P42/mmm	$a = 4,399$ $c = 2,874$	24-0735	1D тунельна (1×1) структура з малими катіонами Na ⁺ , Li ⁺ Розмір ($2,3 \times 2,3 \text{ Å}$)	піролюзит
γ -MnO ₂	Орторомбічна (синтетичний)	Складний тунель	$a = 6,36$ $b = 10,15$ $c = 4,09$	14-0644 44-0142 17-0510	1D тунельна (1×2) структура; ($2,3 \times 4,6 \text{ Å}$)	рамзделіт
λ -MnO ₂	Кубічна	Fd3m	$a = 8,03$ $c = 8,04$	44-0992	3D шпінельна структура	шпінель
δ -MnO ₂	Орторомбічна		$a = 6,36$ $b = 10,15$ $c = 4,09$	80-1098 43-1456	2D-шарувата ($2 \times \infty$) структура з відстанню між шарами $\sim 7 \text{ Å}$; K ⁺ , H ₂ O між шарами	бернесіт
ε -MnO ₂	гексагональна	P6 ₃ /mmc	$a = 2,79$ $b = 4,41$	030 0820	ізоструктурна γ -MnO ₂ (1×2) тунель	актенскіт

- $\beta\text{-MnO}_2$ – представляє собою 1×1 тунельну структуру з розміром $2,3\text{\AA}\times 2,3\text{\AA}$;
- $\gamma\text{-MnO}_2$ – має 1×2 тунельну структуру з розміром $2,3\text{\AA}\times 4,6\text{\AA}$;
- $\delta\text{-MnO}_2$ – двовірні (2D) шаруваті сполуки з відстанню між шарами $\sim 7\text{\AA}$.
- $\lambda\text{-MnO}_2$ – представляє собою 3D – шпінельну структуру;
- $\varepsilon\text{-MnO}_2$ – ізоструктурна $\gamma\text{-MnO}_2$ (1×2) тунель.

В міжшаровому вільному просторі можуть знаходитись катіони Na^+ , K^+ та молекули води, така форма $\delta\text{-MnO}_2$ відповідає природньому мінералу бернесіту (рис. 1.4). Стабілізація тунельної 2×2 структури $\alpha\text{-MnO}_2$ відбувається за рахунок великого катіона калію, який знаходиться в центрі тунельного каналу (рис. 1.4). Така структура $\alpha\text{-MnO}_2$ відповідає природньому криптомелану [17].

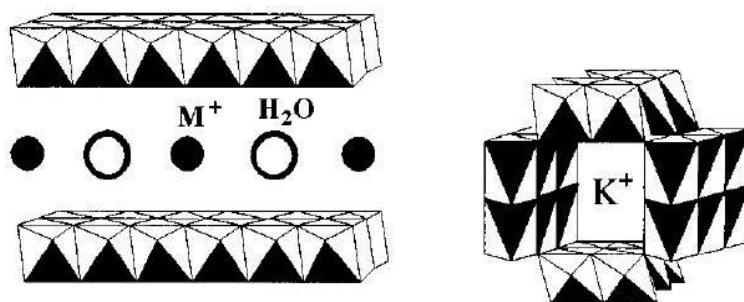


Рис. 1.4. Структура шаруватого бернесіту і тунельного криптомелану
($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$)

На рис. 1.5 схематично показано формування нанолістів (c) з одиничних шарів (b) $[\text{MnO}_6]$ -октаедрів (a). Нанолісти складені із багатьох паралельних октаедричних шарів з інтерколюваними в міжшаровому просторі йонами K^+ та молекулами води. Відстань між окремими шарами складає $7,2017\text{\AA}$. Слід звернути увагу на наявність катіонної вакансії, що може суттєво впливати на властивості бернесіту, наприклад каталітичні. На схемі також представлена перебудова нанолістів в частинки сферичної форми.

1.3. Методи отримання поліморфних форм MnO_2

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

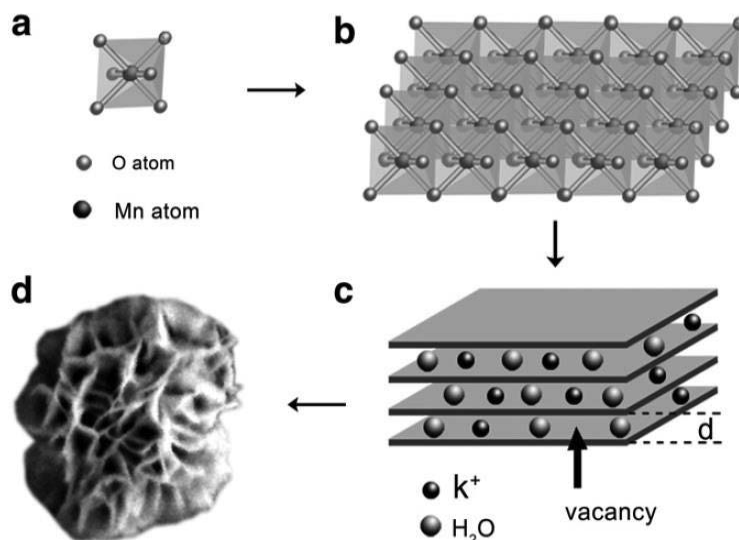


Рис. 1.5. Схематична ілюстрація ієрархічної структури свіжосинтезованих сфер [14]

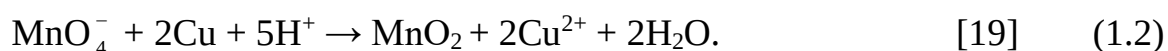
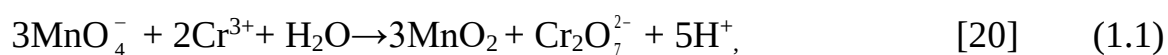
Існує велика кількість методів отримання різних кристалографічних типів MnO₂ [6], однак чіткої класифікації методів синтезу не існує, хоча у багатьох статтях аналізуються відомі сучасні синтези і обґрунтовується застосування того чи іншого методу для досягнення поставленої мети.

Методи отримання різних форм MnO₂ в залежності від фазового стану реагентів можна поділити на ті, що протікають в рідкій фазі і є найбільш численними [5, 6, 12, 13, 15, 18-23] та твердофазні, що включають сплавлення солей [5], термоліз [11, 24] і фазову трансформацію [25-27].

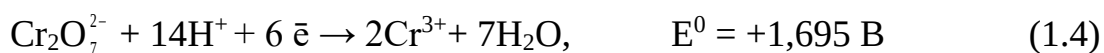
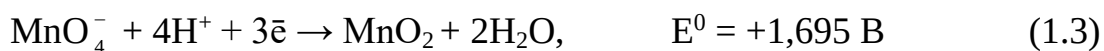
Отримання кінцевого продукту (MnO₂) – це результат здійснення окисно-відновних реакцій, серед яких можна виділити наступні групи:

1. Відновлення MnO_4^- . В якості відновників використовують: KI [28], гідразин N₂H₂ [29], графіт [8], Cr(III) [20], Cu [19, 30].

Деякі приклади реакцій:

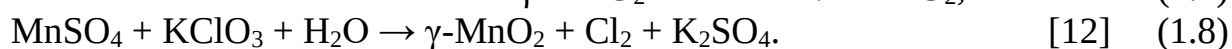
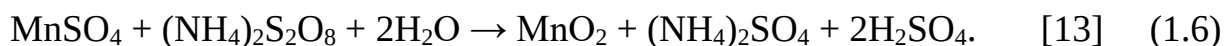


Протікання цих реакцій обумовлене великою різницею редокс-потенціалів відповідних пар:



2. Окиснення Mn^{2+} . В якості окисників вивчені $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [13, 18, 31], KClO_3 [12], H_2O_2 [22].

Деякі приклади реакцій:

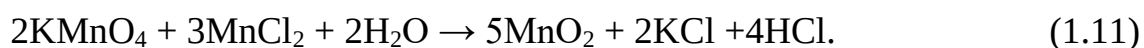
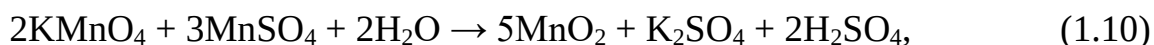


3. Саморозкладання MnO_4^- , яке відбувається під дією води при температурі 150°C протягом 72 годин [14] або при дії H_2SO_4 при 85°C на протязі 0,5 годин [10]:

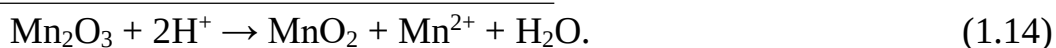
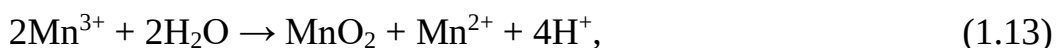


4. Реакційна система $\text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_4^-$ в якій Mn(II) виступає в ролі відновника, а MnO_4^- – окисником. В одній із публікацій [31] даний метод отримав назву – методу взаємної пропорційності. Такі реакційні системи найбільш часто використовуються в синтезі різних кристалографічних форм MnO_2 [9, 15, 18, 21, 23, 31]. Прекурсори які використовуються в синтезі можуть відрізнитись природою катіона (KMnO_4 або NaMnO_4) та аніона (MnSO_4 , MnCl_2 , MnAc_2).

Деякі приклади:



5. Диспропорціонування Mn(III) [32]. Метод базується на розчиненні Mn_2O_3 в сірчаній кислоті. При цьому протікають наступні реакції:



Умови реакції впливають на кристалографічний тип MnO_2 . Так при $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 5\text{M}$ домінує фаза $\gamma\text{-MnO}_2$, а при 80°C – α - і $\beta\text{-MnO}_2$. Повна фазова діаграма залежності від температури і концентрації H_2SO_4 представлена на рис. 1.6 [31].

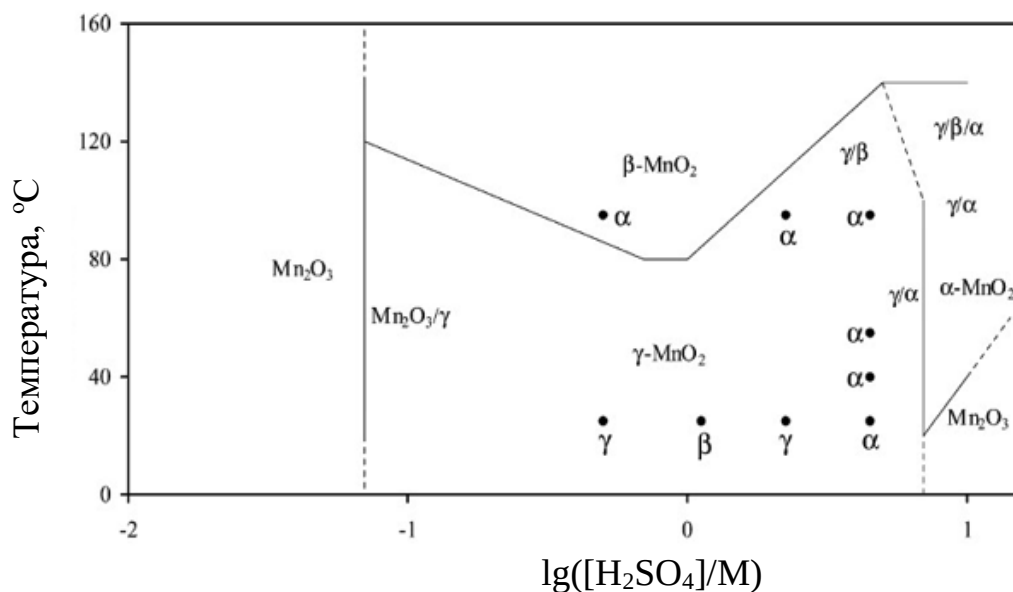
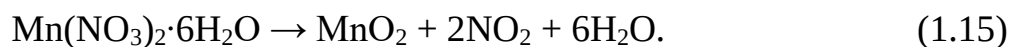


Рис. 1.6. Фазова діаграма продуктів отриманих при взаємодії Mn_2O_3 з H_2SO_4

6. Метод співосадження [7, 33]. 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.

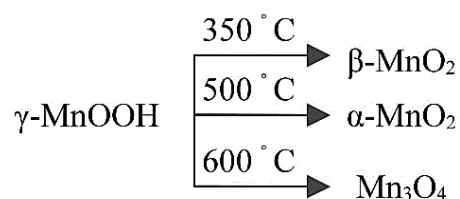
7. Термоліз [11, 33]. В якості прекурсора використовують нітрат мангану, який на повітрі при високій температурі (450°C) розкладається за реакцією:



8. Метод сплавлення солей [5]. Суть методу полягає у застосуванні розплавлених при 380°C KNO_3 , NaNO_3 , LiNO_3 в якості реакційного середовища, в яке додають MnSO_4 . Синтез проводять постадійно: дегідратація $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; плавлення KNO_3 при 380°C ; додавання MnSO_4 – в даному випадку отримують $\alpha\text{-MnO}_2$. Синтез проводять в одну стадію: формують суміш солей NaNO_3 , LiNO_3 і MnSO_4 , яку нагрівають при 380°C і витримують на протязі 2 годин. В цьому випадку отримують $\beta\text{-MnO}_2$.

9. Метод низькотемпературного спалювання розчину [34]. В мінімально можливому об'ємі води розчиняють $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, потім додають органічне «паливо», а саме оксаліл дигідрозид $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$; суміш в чашці Петрі поміщають в муфельну піч при 300°C . Розчин спочатку дегідратується, а потім відбувається розкладання маси, що супроводжується виділенням великої кількості газів. Таким методом був отриманий монофазний продукт – $\gamma\text{-MnO}_2$.

10. Фазова трансформація. Одним із методів отримання різних поліморфних форм MnO_2 є фазова трансформація твердих прекурсорів. Так $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ при нагріванні трансформується наступним чином [22]:



Криптомелан ($\alpha\text{-MnO}_2$) при взаємодії з іонами водню і температурі 180°C переходить в $\beta\text{-MnO}_2$ (рис. 1.7).

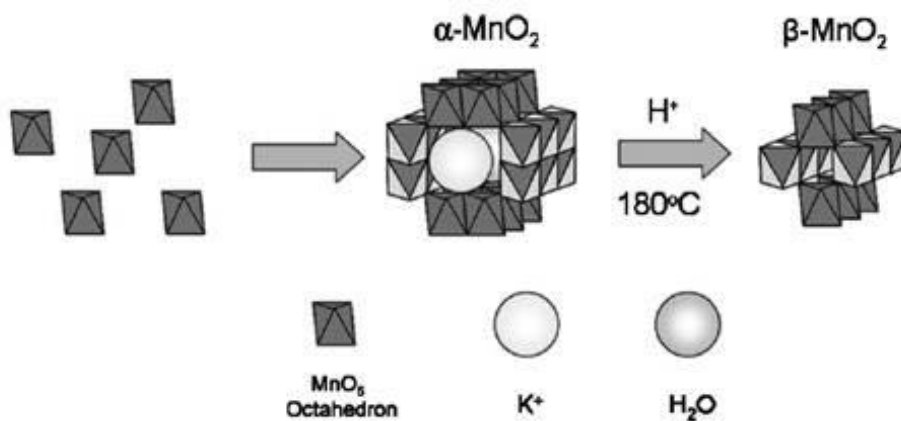


Рис. 1.7. Схематична ілюстрація фазової трансформації $\alpha\text{-MnO}_2$ в $\beta\text{-MnO}_2$

Ряд фазових перетворень приведено нижче [11].



Методи синтезу, описані в п.п. 1-6, в більшій мірі здійснюються в гідротермальному режимі ($t > 120^\circ\text{C}$), який є сприятливим для кристалізації і отримання матеріалів з контрольованою структурою, розміром і морфологією.

Важливими факторами, які впливають на вказані властивості є концентрація реагентів (окисник, відновник та інші добавки), рН середовища, час і температура реакції.

Продемонструємо сказане деякими прикладами. Автори [9] здійснювали синтез MnO_2 відповідно до реакції:



За умови варіювання температури і C_{KCl} (вплив катіона K^+ на фазове перетворення) автори показали можливість синтезу α -, β -, γ - і δ - MnO_2 . Отримана діаграма (рис. 1.8) дає можливість визначити область існування тієї чи іншої фази.

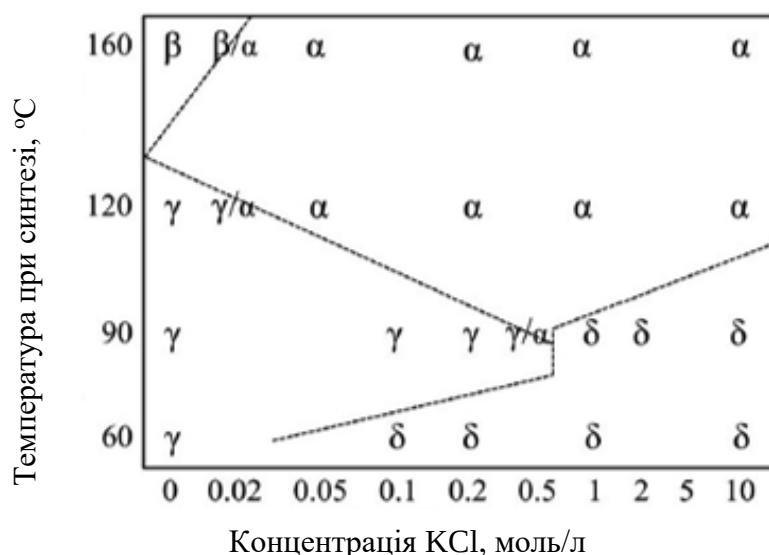


Рис. 1.8. Фазова діаграма MnO_2 -структур в залежності від температури і концентрації KCl

Продукт MnO_2 , отриманий авторами [23] за реакцію (1.10), при кімнатній температурі, був аморфний і кристалізувався при 180 °C протягом 48 годин в β - MnO_2 і α - MnO_2 в залежності від концентрацій HCl та KCl (рис. 1.9). Як видно із схеми, α - MnO_2 переважно формується при $C_{\text{KCl}} \geq 0,27 \text{ M}$; β - MnO_2 – при $C_{\text{KCl}} = 0,25 \text{ M}$ і порівняно більшій концентрації іонів водню.

Вплив іону NH_4^+ на фазову трансформацію виявлено при синтезі за реакцією (1.6). При додаванні $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в реакційне середовище відбувається перехід β - $\text{MnO}_2 \rightarrow \alpha$ - MnO_2 [13].

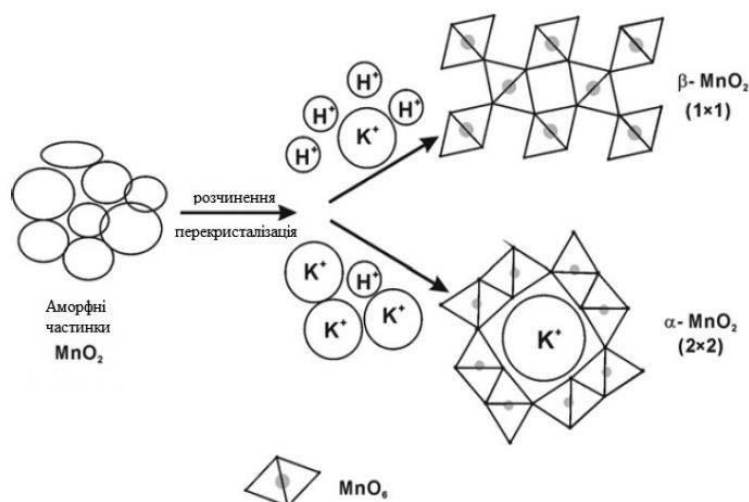
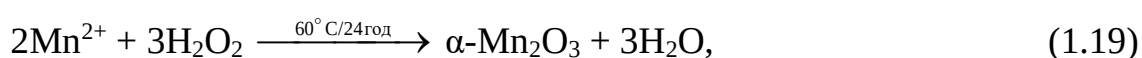


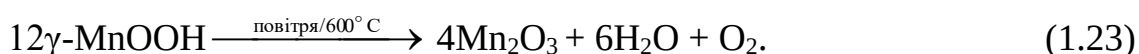
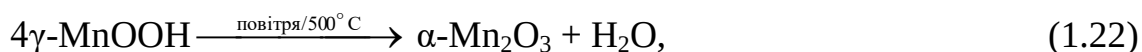
Рис. 1.9. Схематична ілюстрація росту кристалів α - MnO_2 і β - MnO_2 та вплив концентрації H^+ і K^+ на дані процеси

При здійсненні синтезу за реакцією (1.9) при 160°C отримано наностержні MnO_2 різної кристалічної форми за рахунок зміни співвідношень KMnO_4 і MnSO_4 [31].

Співвідношення $\text{KMnO}_4/\text{MnSO}_4$	Кристалічна форма
2,5 : 1	α - MnO_2
2 : 3	β - MnO_2
6 : 1	δ - MnO_2

Іншим прикладом впливу співвідношення реагентів на кристалічну структуру оксидів мангану є дані авторів [22], з яких випливає, що шляхом зміни співвідношення $\text{Mn}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (1.17–1.20) можна отримати різні за складом кінцеві продукти, які при відповідних температурах зазнають фазових трансформацій (1.21–1.23).





Вплив температури на кристалічну структуру MnO_2 можна продемонструвати наступним прикладом [30]. Синтез здійснювали з використанням 0,05М розчину KMnO_4 і HCl (37%). В автоклаві реакційну суміш витримували протягом 12 годин. При температурі 100°C отримали шаруватий бернесіт, який вже при $120\text{--}140^{\circ}\text{C}$ трансформується в $\alpha\text{-MnO}_2$, що підтверджується рентгенофазовим аналізом (рис. 1.10).

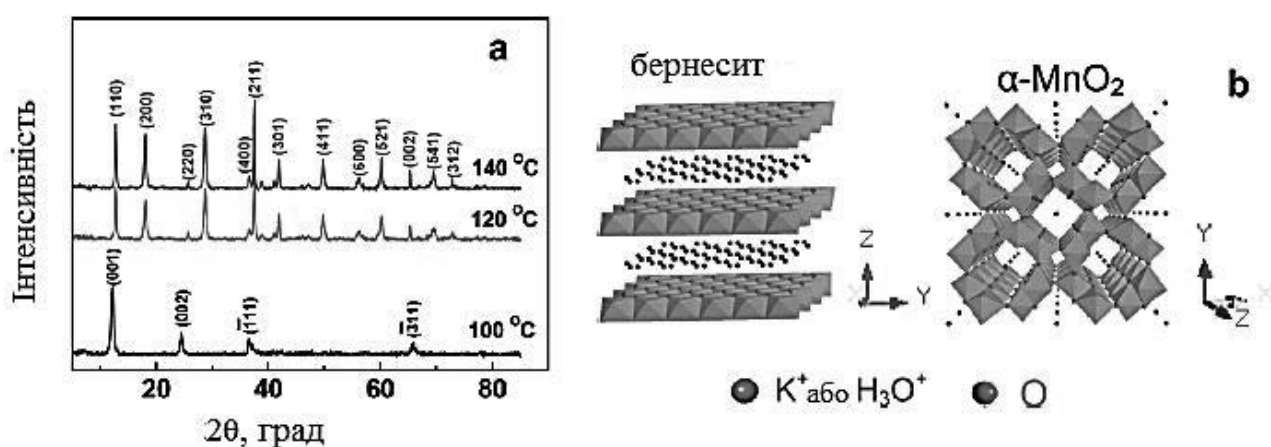


Рис. 1.10. Дифрактограми продуктів, отриманих при різних температурах (а) та (b) схематична ілюстрація кристалічних структур бернесіту $\delta\text{-MnO}_2$ та криптомелану $\alpha\text{-MnO}_2$

Зразок, отриманий при 100°C , ідентифікований, як шаруватий бернесіт – тип оксиду мангану [JCPDS 80-1098]; зразки отримані при температурі 120 або 140°C можуть бути віднесені до тетрагональної форми $\alpha\text{-MnO}_2$ [JCPDS 44-0141].

Представлені 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.

Аналіз методів отримання різних кристалічних форм MnO_2 однозначно свідчить про те, що гідротермальний метод кристалізації продуктів реакції є

переважаючим. Однак у багатьох випадках це довготривалий процес, тому для скорочення часу кристалізації і, відповідно, зменшення енерговитрат, використовують методи фізичного впливу на розчин, серед яких ультразвук [35, 36], мікрохвильове випромінювання [37] і випромінювання видимої області спектру [38]. 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 ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,05-0,5 \text{ M}$, $C_{\text{MnSO}_4} = 0,1-2,0 \text{ M}$). При цьому отримують продукт, в якому домінуючою фазою є $\gamma\text{-MnO}_2$.

Синтез нового типу оксиду мангану з ґраткою – голландиту [39].

Оксиди мангану типу голландит це одномірні тунелеподібні матеріали, які складаються із $2 \times 2 \text{ MnO}_6$ октаєдрів та катіонів, що займають внутрішні канали. Найбільш загальним та простим у приготуванні є представник даного класу сполук – криптомелан – специфічний голландит з катіоном K^+ в тунелі. Практичний інтерес представляють голландити, в каналах яких знаходяться іони металів перехідної валентності, що робить їх перспективними в каталізі. Схема (рис. 1.11) демонструє отримання Na-бернесіту і на його основі Cr-голландиту.

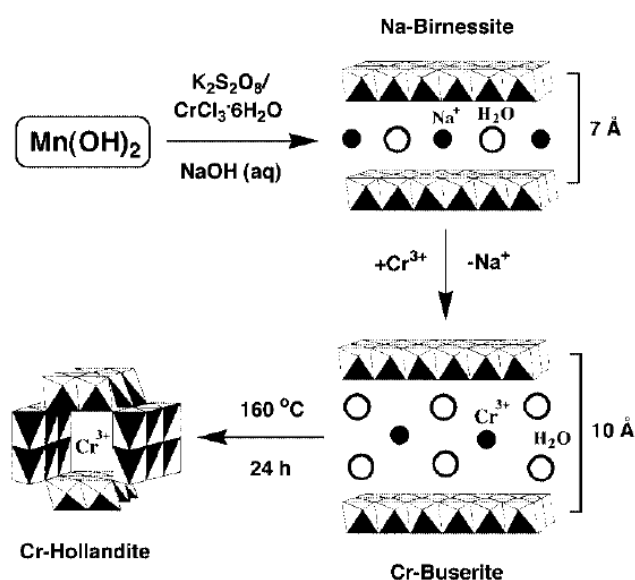


Рис. 1.11. Схема синтезу Cr-голландиту

Прекурсор Mn(OH)_2 був отриманий в розчині за реакцією між MnSO_4 (10 M) та NaOH (6 M). Далі за схемою. Синтез довготривалий і займає більше 4 діб.

1.4. Структурні та фізико-хімічні властивості манганоксидних каталізаторів

1.4.1. Рентгенофазовий аналіз

Контроль за фазовим складом та розміром кристалітів здійснюють за допомогою рентгенівського методу. В якості прикладу на рис. 1.12 представлені дифрактограми зразків комерційного (EMD), α -, β -, γ - MnO_2 і прекурсора перелічених форм Mn_2O_3 [32].

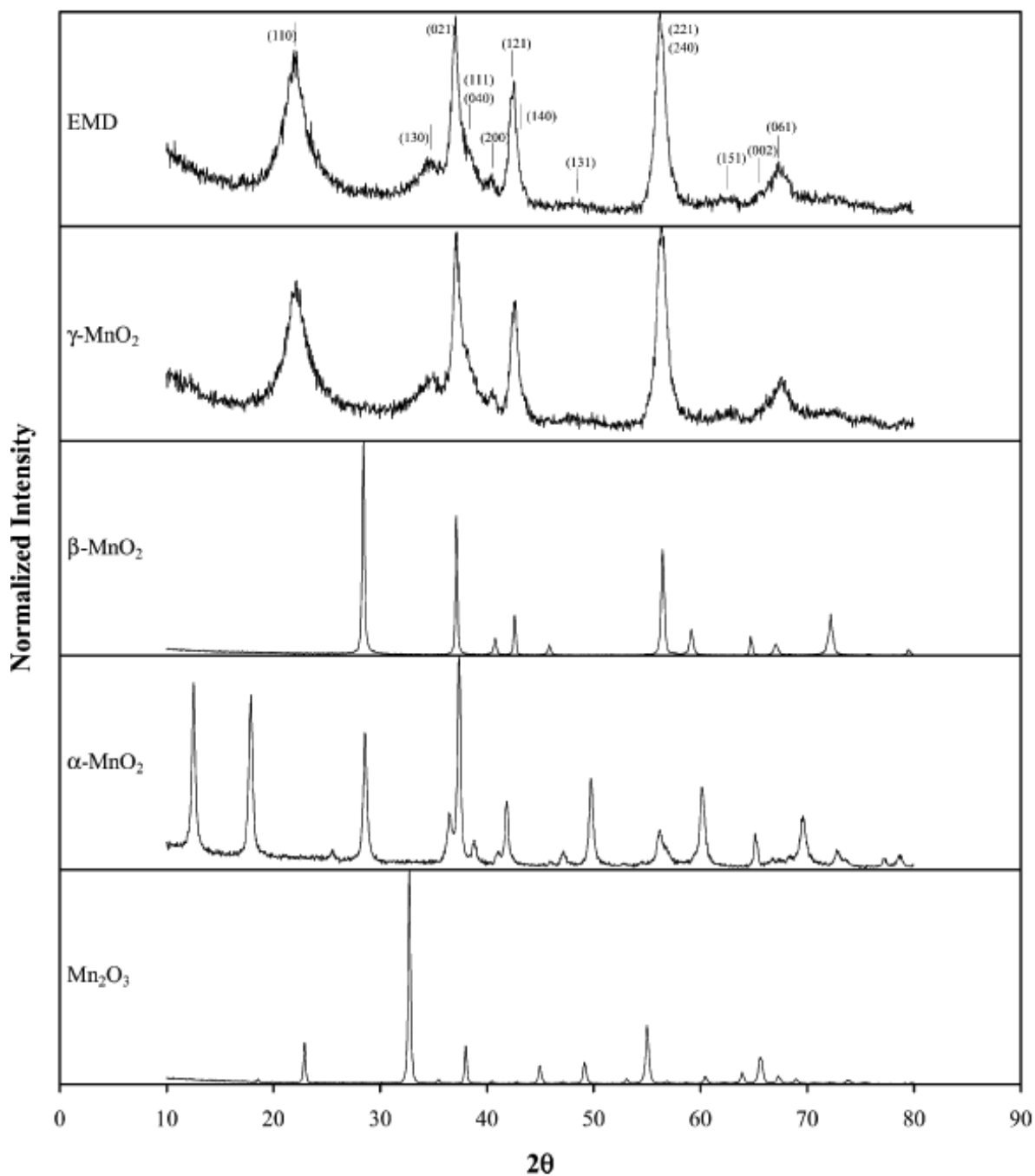


Рис.1.12. Дифрактограми зразків оксидів мангану [32]

Синтез кристалічних α -, β -, γ - MnO_2 з Mn_2O_3 описаний в п. 1.1.3 (5 метод синтезу). Із представлених дифрактограм випливає, що в кожному випадку отримані чисті фази без будь-яких домішок. Дифрактограми зразків комерційного γ - MnO_2 і синтезованого знаходяться в гарній відповідності. Крім того, можна зробити висновок, що розмір кристалітів фаз α - MnO_2 і β - MnO_2 більший ніж фази γ - MnO_2 .

1.4.2. ІЧ-спектри

При ідентифікації кристалічних форм діоксиду мангану смуги поглинання виявлені в області валентних коливань ОН-груп асоційованих з адсорбованими молекулами води ($4500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$), в області деформаційних коливань молекул води ($1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$); в області деформаційних коливань ОН-групи в структурному фрагменті $\text{Mn}\text{--}\text{OH}$, а також валентних коливань зв'язку $\text{Mn}\text{--}\text{O}$ в кристалічній ґратці (в області $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$). В якості прикладу на рис. 1.13 показано ІЧ-спектри β - MnO_2 , отриманого методом осадження і співосадження з використанням вихідних солей $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ і MnC_2O_4 [33].

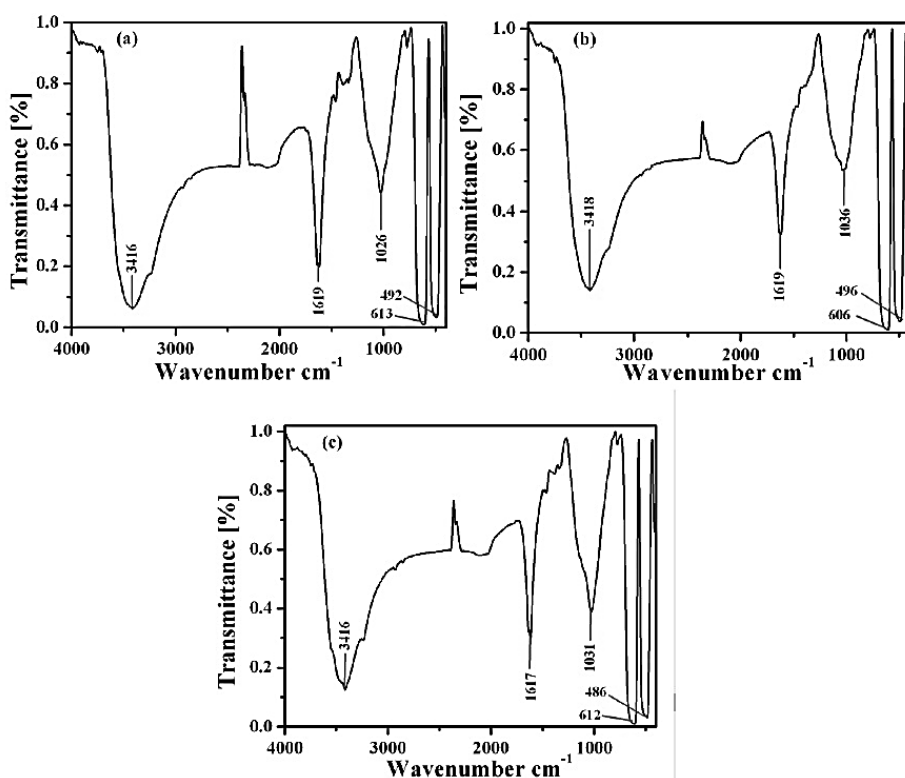


Рис. 1.13. ІЧ-спектри наночастинок β - MnO_2 отриманих із:
а) $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; б) MnC_2O_4 ; в) суміші $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ і MnC_2O_4 [33].

В таблиці 1.2 узагальнені деякі результати ІЧ-спектральних досліджень поліморфних форм MnO_2 . Видно, що в залежності від методу синтезу в спектрах різних поліморфних форм MnO_2 , крім смуг поглинання, віднесених до коливань структурних одиниць Mn-O і Mn-OH , виявлено також валентні та деформаційні коливання молекул води.

Таблиця 1.2

ІЧ-спектральні характеристики різних типів MnO_2

Сполука	ν , cm^{-1}		Інші смуги	Література
	Mn-O	Mn-OH		
$\alpha\text{-MnO}_2$	715, 518, 461	-	-	[5]
	710, 579, 527, 462	-	-	[8]
	710, 579, 530, 463	-	-	[40]
	585, 530, 475	1030, 955	-	[41]
$\beta\text{-MnO}_2$	601, 522, 412	-	3400, 1630(скл.)	[5]
	650, 600, 520, 470	-	-	[42]
	613, 492 (з MnSO_4) 606, 496 (з MnC_2O_4)	1026 1036	3416, 1619 3418. 1619	[33]
	326(ν_8), 616(ν_7), 546(ν_6)	-	-	[40]
	590, 538, 460	1030, 970	-	[41]
$\gamma\text{-MnO}_2$	578	1109	3421, 1635	[21]
	539	-	3438, 1645, 1386	[34]
	705, 564, 530, 480	-	-	[40]
	585, 538, 495	1030, 960	-	[41]
$\delta\text{-MnO}_2$	570, 522, 470	1030, 960	-	[41]
	635(ν_8), 583(ν_7), 513(ν_6), 477(ν_5)	-	-	[40]

1.4.3. Морфологія

Різноманітність 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 [15]. Рис. 1.14 демонструє частинки схожі на голки (need-like) (*a, b*), стержнеподібні (rod-like) (*c, d*) і веретеноподібні (spindel-like) (*e*).

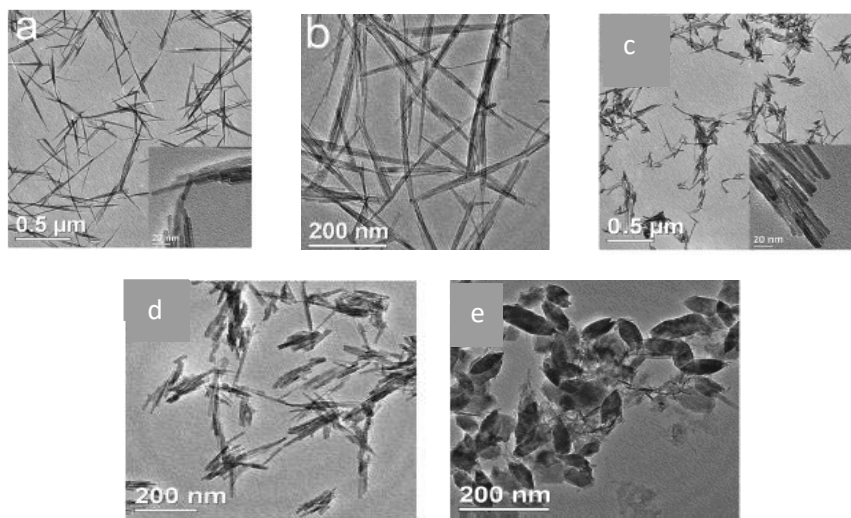


Рис. 1.14. Морфологія свіжоприготовлених зразків: голкоподібні (*a, b*), стержнеподібні (*c, d*) і веретеноподібні (*e*) [15]

Залежно від методу синтезу можна отримати різноманітні морфотипи криptomелану у вигляді трубок (tubes), стержнів (rods), проволоки (wire), пустотілих сфер (hollow spheres), подібних веретену (spindles), морському їжаку (urchin-sea), гнізду (nest-like), квітці (flower-like), голкам (needle-like), лезу (blade-like), волокнам (fibrous-like), ниткам (thread like; filliform), а також листова форма (sheets) та інші [5, 43, 44].

На рис. 1.15. представлені СЕМ-зображення зразка криptomелану отриманого методом зворотного холодильника (reflux). Зразок має гомогенну морфологію та містить нановолокна діаметром 20 нм і довжиною від 0,7 до 1 мкм [45]. Рис. 1.15. б, в також типову для OMS-2 морфологію – голчасті кристали (б) [46] та нановолокна (в) [47].

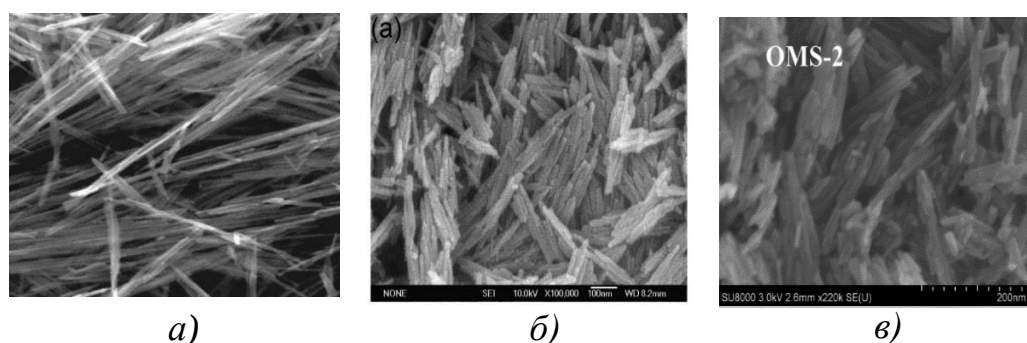


Рис. 1.15. СЕМ зображення зразків криptomелану (OMS-2)

Розглянемо морфологію зразків M-OMS-2, отриманих різними способами. На рис. 1.16 наведено СЕМ зображення зразків M-OMS-2 ($M = \text{Cs}^+, \text{Li}^+$), отриманих методом йонного обміну [45].

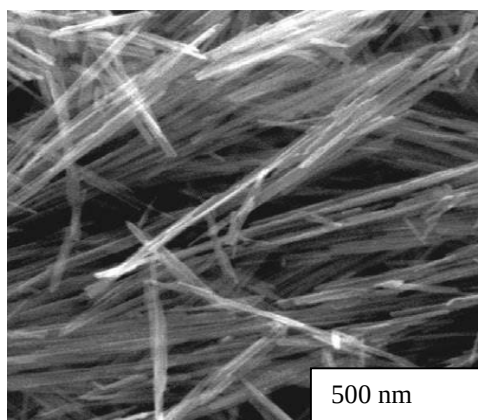


Рис. 1.16. СЕМ зображення зразків M-OMS-2 ($M = \text{Cs}, \text{Li}$) [45]

Матеріали OMS-2 (отримували reflux-методом) мають гомогенну морфологію і містять дуже довгі нановолокна діаметром 20 нм і довжиною від 0,7 до 1 мкм; введення Cs^+ + або Li^+ іонним обміном не змінює морфологію криптомелану [45]. Такий самий висновок впливає з даних авторів [48]. Проте при інкорпоруванні Ti поряд з нановолокнами з'являються кристали плоскої (диски, тарілчасті) форми (nanoplaque) [48].

Зміну морфології криптомелану спостерігали в роботі [46] у разі допування Fe(II) кип'ятінням зі зворотним холодильником. Зразок криптомелану складається з однакових голчастих кристалів (тобто гомогенний за морфологією) (рис. 1.17 a).

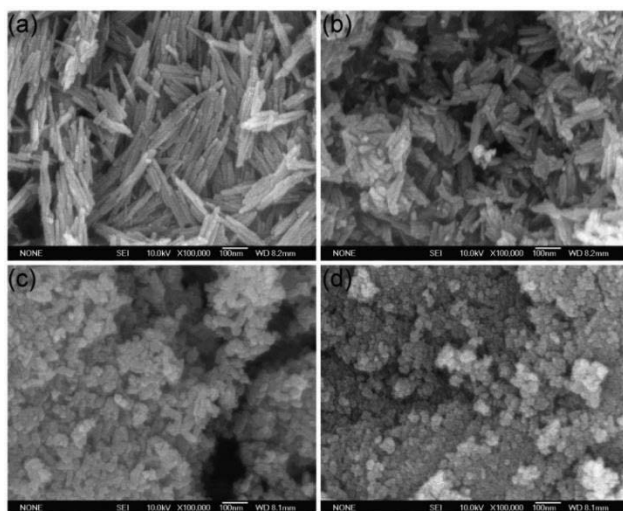


Рис. 1.17. СЕМ зображення зразків Fe-OMS-2 [46]

Зі збільшенням вмісту феруму голчасті кристали зменшуються в довжині, але дещо збільшуються в ширині (рис. 1.17 *b*) і потім Fe/OMS-2 зразки утворюють агрегати у вигляді гранул (рис. 1.17 *c, d*). Однак, в роботі [49] форма голчастих кристалів зберігається.

На рис. 1.18 представлені СЕМ зображення чистого (*a*) і допованих Co/OMS-2 (*b, c*) зразків. Зразки Co/OMS-2 відрізняються вмістом кобальту(II).

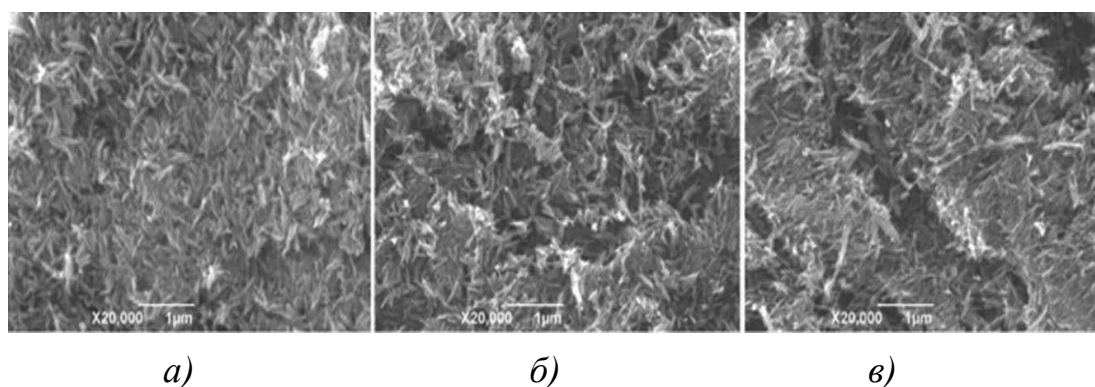


Рис. 1.18. СЕМ зображення Co/OMS-2 зразків: *a*) OMS-2; *б*) Co/OMS-2 (5); *в*) Co/OMS-2 (10) [50]

Криptomелан в зразках Co/OMS-2 складається з голкоподібних кристалів (needle), які є типовою морфологією для криptomелану. Зі збільшенням вмісту Co(II) розмір частинок дещо зменшується. Рис. 1.19 демонструє морфологію зразків криptomелану (Cry) та (Co+Ni)-Cry за умови різного співвідношення Co : Ni [51]. Видно, що як для однокомпонентних, так і для двокомпонентних зразків помітних змін у морфології не спостерігається – це голкоподібні кристали.

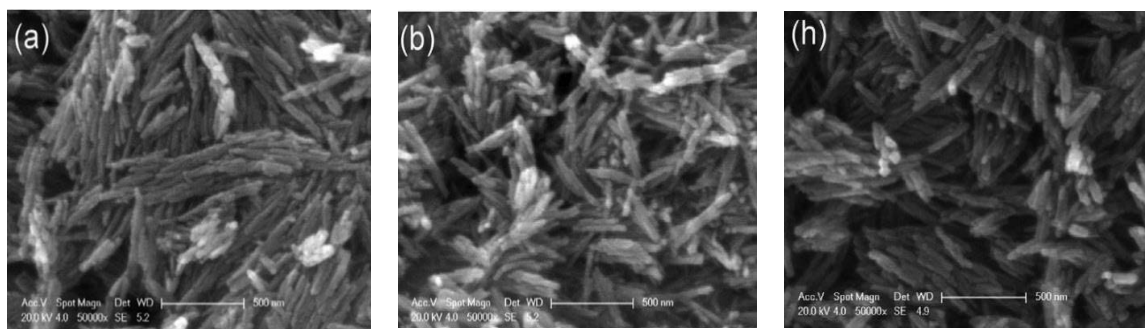


Рис. 1.19. СЕМ зображення (Co+Ni)/OMS-2 при різних співвідношеннях Co і Ni [51]: *a*) Cry (*a*); *б*) Cry 5-0 (*b*); *в*) Cry 0-5 (*h*)

Доповані зразки M-OMS-2 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cr}$) отримували методом імпрегнування. Зразок OMS-2 отримували reflux method [52]. TEM- зображення (рис. 1.20) свідчать про те, що морфологія зразків однакова – подібна стержню (rod-like).

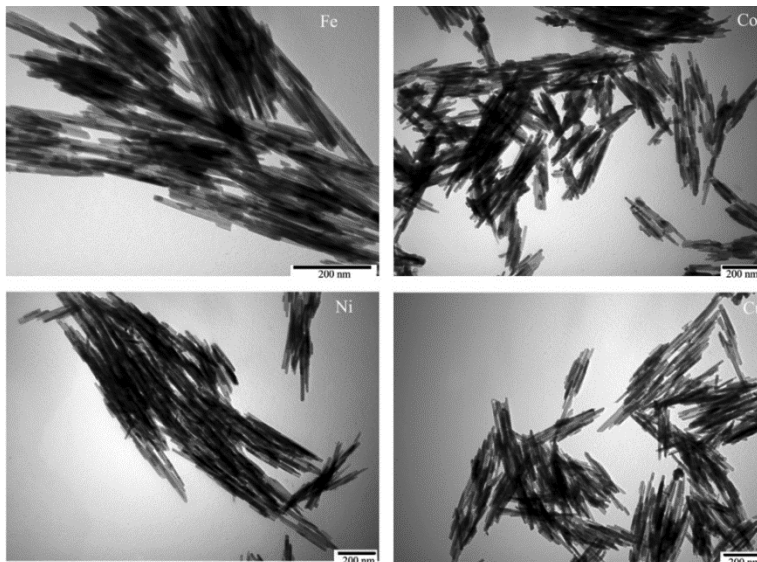


Рис. 1.20. TEM зображення зразків M-OMS-2 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) [52]

Гідротермальним способом в одну стадію були отримані зразки M-OMS-2 ($M = \text{Ce}, \text{Co}, \text{Fe}$) [47]. Морфологічні дослідження цих зразків (рис. 1.21) свідчать про наступне. Зразок OMS-2 має типову волокнисту морфологію (fibrous morphology) довжиною волокна від 100 до 150 нм та діаметром близько 10 нм.

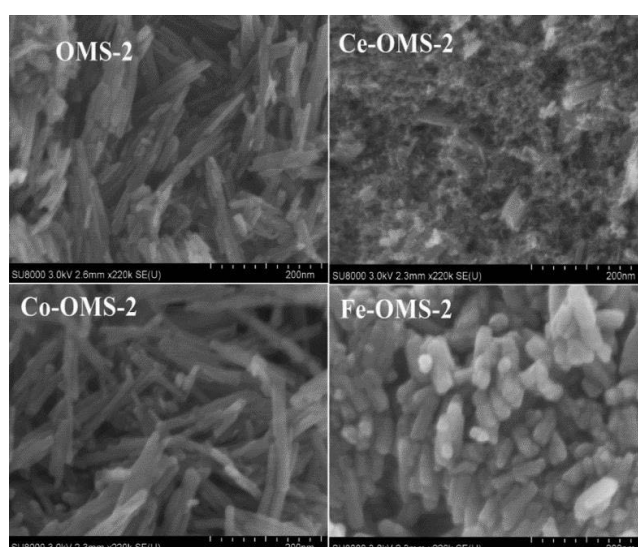


Рис. 1.21. SEM зображення поверхні зразків OMS-2 та M-OMS-2 [47]

Додавання Со несуттєво впливає на морфологію Со-OMS-2. Проте Fe-OMS-2 система показує (chunky microstructure) коротку мікроструктуру. Середня довжина частинок знижується з ~100-150 нм до ~50 нм. Морфологія Се-OMS-2, яка є сотовою (комірчастою) (honeycomb), відрізняється від інших зразків М-OMS-2.

1.4.4. Загальна характеристика реакційних центрів поверхні оксидів металів

Поверхня оксидів металів характеризується різною природою поверхневих центрів, які відіграють велику роль в процесах адсорбції газоподібних речовин та їх перетворення (наприклад каталітичне окиснення або відновлення молекул) [53-55].

На рис. 1.22. представлена узагальнена інформація про функціональні центри оксидної поверхні металів, до яких відносяться кислотні центри Льюїса (Lewis acid), основні центри Льюїса (Lewis base), Бренстедівські кислотні центри різної координації (Bronsted acid), катіонні вакансії (cation vacancy), аніонні вакансії (anion vacancy), а також поверхневі ОН- групи: зв'язана в кристалічній ґратці ($\begin{smallmatrix} \text{H} \\ | \\ \text{M}-\text{O}-\text{M} \end{smallmatrix}$; ізолювана М-ОН; асоційована $\begin{smallmatrix} \text{O}-\text{M}- \\ | \quad \vdots \\ \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{smallmatrix}$).

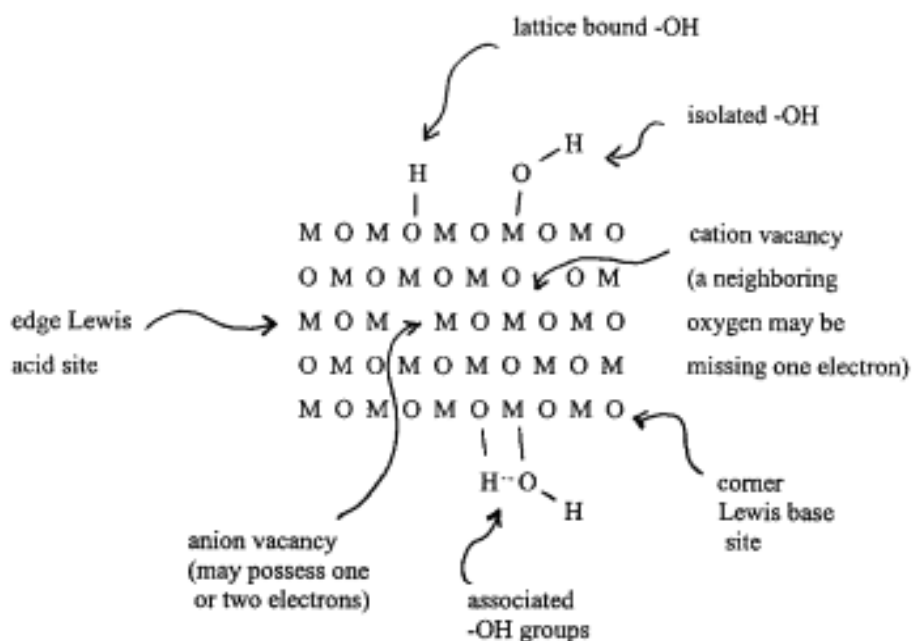
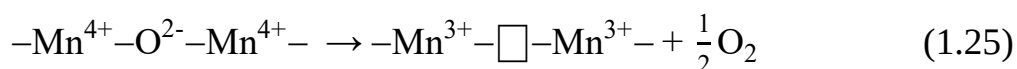


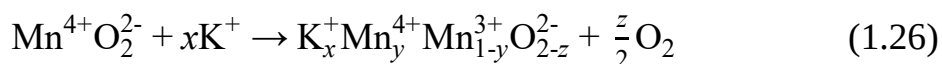
Рис. 1.22. Ілюстрація реакційних поверхневих центрів [55]

Залежно від умов синтезу оксидів металів природа функціональних центрів та їх співвідношення може змінюватися, що обумовить різні адсорбційні та каталітичні властивості. В літературі наведено багато прикладів способів зміни концентрації кисневих вакансій (аніонні вакансії) в оксидах мангану(IV), наприклад в криптомелані [56-60].

Один із механізмів утворення кисневих вакансій в присутності йонів калію представлено реакціями (1.24) – (1.26) [56]:



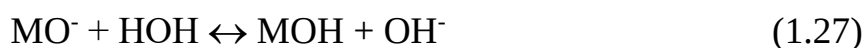
Загальне рівняння



Саме зі збільшенням концентрації кисневих вакансій в зразках криптомелану автори [59, 60] пов'язують підвищення їх каталітичної активності в реакції розкладання озону.

З наявністю кислотних і основних центрів Льюїса та бренстедівських кислотних центрів пояснюють різні механізми протолізу молекул води:

Протоліз на основному центрі Льюїса



Протоліз на кислотному центрі Льюїса



Протоліз на кислотному центрі Бренстеда



Як правило, у разі протолізу молекул води за реакціями (1.27) і (1.29) рН суспензії оксидів металів зростає у часі та набуває сталого значення. У разі (1.28), навпаки, рН суспензії знижується до певного сталого значення.

1.4.5. Каталізатори розкладання озону

Джерела виділення озону в атмосферу в результаті діяльності людини різноманітні. 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. Середня концентрація озону при цьому може досягати до 27 мг/м^3 . По мірі віддалення від дуги вміст озону в повітрі зменшується, але залишається високим в радіусі до 1 м (до $0,41 \text{ мг/м}^3$) [61]. Не зважаючи на суперечливі дані про концентрацію і швидкості виділення озону, можна однозначно стверджувати, що в зоні дихання зварника, а також в замкнутих і погано вентильованих приміщеннях створюються підвищені концентрації озону.

Озон (O_3) – безбарвний газ з різким запахом; надзвичайно токсична речовина, 1-го класу небезпеки, гранично допустима концентрація якого в повітрі робочої зони ($\text{ГПК}_{\text{р.з.}}$), середньодобова ($\text{ГПК}_{\text{с.д.}}$) для повітря населених пунктів становить $1,0$ та $0,003 \text{ мг/м}^3$, відповідно. Токсичність визначається сильними окисними властивостями озону та радикалів які з'являються в ході реакції. Крім того, одночасна присутність інших компонентів – аерозолів, CO , NO , які характерні для зварювального виробництва, посилює токсичну дію озону [62]. Особливо вразливими є легені, в яких під дією озону змінюється активність ряду ферментів, порушується співвідношення нуклеїнових кислот, розвивається фібріоз і хронічна пневмонія [63-66].

Озон – термодинамічно нестабільна сполука і розкладається за реакцією $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$, яка є екзотермічною. При $T = 298 \text{ K}$ час напівперетворення ($\tau_{1/2}$) озону в атмосфері становить 160 год., при 532 K – $0,03 \text{ с}$, в дистильованій воді – 420 с [67]. Озон є більш сильним окисником, ніж кисень і перекис водню (табл. 1.3) і реагує з багатьма сполуками при кімнатній температурі. В окисній властивості озон поступається тільки фтору ($\phi_{\text{F}_2/2\text{F}^-}^0 = 2,7 \text{ В}$) і $\text{OH}^\bullet$ -радикалу ($\phi_{\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 2,8 \text{ В}$).

Таблиця 1.3

Редокс-потенціал озону, перекису водню і кисню [68]

Редокс-потенціал, В	Озон O ₃	Перекис водню H ₂ O ₂	Кисень O ₂
Кисле середовище	2,07	1,77	1,23
Лужне середовище	1,24	0,88	0,40
Нейтральне середовище	1,65		

Застосування озону в якості реагента-окисника пов'язане з певними труднощами: при відносно високій вартості озону коефіцієнт його використання низький, тому для збільшення цього показника в реакціях озонування застосовують каталізатори [69-76]. Але навіть в цьому випадку залишкова концентрація озону може перевищувати ГПК, тому для його розкладання застосовують термічні, реагентні і каталітичні методи [77]. Публікації за останні 10 років свідчать про те, що перевагу мають каталітичні методи розкладання озону (табл. 1.4), а найбільш активні каталізатори являють собою складні композиції, що містять паладій [78-80], срібло [47, 81] та оксиди мангану різної кристалічної структури [82, 83].

1.4.6. Структура, морфологія криptomелану та каталітична активність в реакції розкладання озону [92]

Зразки оксиду мангану синтезовані нами за допомогою відновлення перманганату калію: ацетатом мангану (твердофазна реакція), OMS-2(SSt); сульфатом мангану (метод зворотного холодильника), OMS-2(Ref); малеїновою кислотою (золь-гель метод), OMS-2(SG); сплавленням KNO₃ і MnSO₄, OMS-2(MS). Умовні позначення зразків та короткий опис методики їх синтезу представлено в табл. 1.5.

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.

Таблиця 1.4

Дані про склад і активність каталізаторів розкладання озону на основі діоксиду мангану

Каталізатор	η, %	C _{O₃} ^к , мг/м ³	Умови тестування зразків	Література
Структура				
β-MnO ₂ (1×1)	50	15,0	C _{O₃} ^п = 30 мг/м ³ (14 ppm) W _{пит} = 660 л/Г·год u = 64,5 см/с; t = 20 °C; φ _{опс} = 1,0%	[82]
γ-MnO ₂ (1×2)	90	3,0		
α-MnO ₂ (2×2)	~100 (99,9)	~0 (0,03)		
Морфологія				
α-MnO ₂ нанотрубки	100 → 45 за 2 год	27,1	C _{O₃} ^п = 49,3 мг/м ³ (23 ppm) W _{пит} = 880 л/Г·год t = 25 °C RH = 45%	[84]
α-MnO ₂ наностержні	100 → 60 за 2 год	19,7		
α-MnO ₂ нановолокна	100 → 80 за 2 год	9,86		
Кислотне модифікування				
δ-MnO ₂ (бернесит)	60 → 0 за 2 год	257,1	C _{O₃} ^п = 235,7-251 мг/м ³ (110-120 ppm) W _{пит} = 660 л/Г·год; t = 25 °C; RH = 50%; C _{HNO₃} = 0,2 M	[85]
H-δ-MnO ₂	98 → 60 за 2 год	102,84		
Застосування поверхнево-активних речовин				
α-MnO ₂ → α-MnO ₂ -СТАВ	62 → 42 за 1,5 год	11,4 → 17,4	C _{O₃} ^п = 30 мг/м ³ (14 ppm); W _{пит} = 600 л/Г·год; RH = 60% (СТАВ – цетилтриметиламонійбромід)	[86]
Fe/MnO _x → Fe/MnO _x -СТАВ	99 → 75 за 6 год	0,3 → 7,5		

Температура обробки				
β-MnO _x -300	83,3	358,0	C _{O₃} ^{II} = 2143 мг/м ³ (1000 ppm) ω = 0,2 л/хв; t = 25 °C; W _{пит} = 120 л/Г·год и -?; фОПС - ?	[87]
β-MnO _x -350	98,5	32,1		
β-MnO _x -400	87,0	278,6		
β-MnO _x -450	69,1	662,0		
Ag _{1,8} Mn ₈ O ₁₆	81	-	C _{O₃} ^{II} = 40 ppm _v ; ω = 1400 мл/хв; w = 840 000 год ⁻¹ ; W _{пит} = 840 л/Г·год; τ' = 0,0043 с; t = 30°C; RH = 65%	[88]
MnO _x (300)	67	-		
MnO _x (400)	70	-		
MnO _x (500)	31	-		
Mn ₂ O ₃ (600)	6	-		
Вологість				
δ-MnO ₂ -BAS	40 (сух) 10 (вол)	16,72 25,07	C _{O₃} ^{II} = 27,86 мг (13 ppm); ω = 1 л/хв; t = 40 °C; фОПС = сух; W _{пит} = 12000 л/Г·год ч/з 4 год. проп. ОВС	[89]
δ-MnO ₂ -AA	60 (сух) 10 (вол)	11,4 25,07		
Допування іонами перехідних металів				
OMS-2-Ac	~100	~0	C _{O₃} ^{II} = 86 мг/м ³ (40±2ppm) ω = 1 л/хв; W _{пит} = 600 л/Г·год w = 600 000 год ⁻¹ ; t = 30 °C; τ' = 0,006 с и = 132,7 см/с; фОПС = 45%	[47]
Ce-OMS-2-Ac	~100	~0		
Co-OMS-2-Ac	65	34,3		
Fe-OMS-2-Ac	50	42,8		

Синтез на активованому вугіллі					[90]
АС-Н	55	31,5	C ^{II} _{O₃} = 66-71 мг/м ³ ω = 3 л/хв; W _{пит} = 180 л/Г·год w = 82000 год ⁻¹ ; t = 18 °C; τ' = 0,044 с τ = 200 хв; φ _{ОПС} = 60%		
MnO _x /AC-N	75	17,5			
MnO _x /AC-A	80	14,0			
MnO _x /AC-1 (0,11%)	85	10,5			
MnO _x /AC-2 (0,44%)	82	12,6			
Синтез на Al ₂ O ₃					
MnO _x -Cu/Al ₂ O ₃	90 (сух) 40 (вол)	2,78 16,72	C ^{II} _{O₃} = 27,86 мг (13 ppm); ω = 1 л/хв; t = 40 °C W _{пит} = 12000 л/Г·год φ _{ОПС} = сух; m _к = 0,005 г ч/з 4 год. проп. ОВС.		
MnO _x -Pd/Al ₂ O ₃	90 (сух) 70 (вол)	2,78 8,36			
Синтез на діатоміті					
MnO _x /діат	62	13,02	C ^{II} _{O₃} = 34,28 мг/м ³ (16 ppm); ω = 1 л/хв; W _{пит} = 20 л/Г·год t = 25 °C; RH = 1%		
Fe-MnO _x /діат	78	7,54			
Ni-MnO _x /діат	80	6,85			
Al-MnO _x /діат	30	2,40			

Зразки криптомелану, отриманого різними методами

№ п/п	Умовне позначення зразку	Короткий опис методики
1	OMS-2(SSt)	<i>Твердофазний метод.</i> Реагенти KMnO_4 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (молярне співвідношення 2 : 3), вода: в'язкотекучу масу нагрівали до 100 °С (водяна баня) протягом 12 годин; осад сушили спочатку при кімнатній температурі, а потім протягом 4 годин при $T = 400^\circ\text{C}$.
2	OMS-2(Ref)	<i>Reflux-метод.</i> Реагенти KMnO_4 , MnSO_4 , HNO_3 (конц): суміш кип'ятили зі зворотнім холодильником на водяній бані протягом 24 год.; осад сушили спочатку при кімнатній температурі, а потім протягом 12 годин при $T = 120^\circ\text{C}$.
3	OMS-2(SG)	<i>Золь-гель метод.</i> Реагенти KMnO_4 , $\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_4$: суміш перемішували 30 хв., відстоювали 60 хв.; продукт сушили спочатку при кімнатній температурі, а потім протягом 12 годин при $T = 120^\circ\text{C}$ і прожарювали 2 години при 450°C . Отриманий твердий зразок подрібнювали, промивали 0,1 М розчином HCl і дистильованою водою та сушили 12 годин при $T = 120^\circ\text{C}$.
4	OMS-2(MS)	<i>Метод сплавлення.</i> Реагенти KNO_3 , MnSO_4 , реагенти прожарювали у муфельній печі 3 години при температурі 380°C ; продукт сушили спочатку при кімнатній температурі, а потім протягом 12 годин при $T = 90^\circ\text{C}$.

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.

Електронно-мікроскопічні дослідження морфології проводилися на сканівному електронному мікроскопі JSM-6390LV. Роздільна здатність мікроскопу становила 10 нм.

Дослідження адсорбції-десорбції азоту були виконані об'ємним методом при температурі рідкого азоту ($\sim 196^\circ\text{C}$) на приладі Sorptomatic (Thermo Electron Corporation). Із зразків попередньо протягом 5 годин видаляли гази при температурі 200°C . Площу питомої поверхні розраховували за методом БЕТ, використовуючи лінійну залежність в області P/P_s 0,04-0,34. Розподіл розміру пор було розраховано при P/P_s 0,1-0,99 за методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Об'єм мікропор був розрахований методом t-plot (Lippens and de Boer).

Рівноважне значення рН, виміряне для зразків (0,2 г), суспендованих у дистильованій воді (20 мл), використовували для характеристики протолітичних властивостей його поверхневих функціональних груп. Значення рН вимірювали приладом рН-340 зі скляним електродом ЭСЛ 43-07 та хлорсрібним електродом ЭВЛ 1М3 при безперервному перемішуванні суспензії при 20°C .

Зразки тестували в реакції низькотемпературного розкладання озону. Озоно-повітряну суміш (ОПС) із заданою концентрацією озону отримували в озонаторі марки ПГ-1Ш дією тихого електричного розряду на кисень повітря. Подачу ОПС регулювали за показаннями реометра. Досліджуваний зразок (0,5 г) поміщали в газовий реактор із нерухомим шаром, через який пропускали озоно-повітряну суміш (ОПС) з відносною вологістю 65% з лінійною швидкістю (u) 6,2 см/с, питомою витратою ОПС 120 л/г-год та при температурі 20°C . Розклад озону контролювали шляхом вимірювання кінцевої концентрації озону, $C_{\text{O}_3}^{\text{K}}$. Початкову ($C_{\text{O}_3}^{\text{П}}$) і кінцеву ($C_{\text{O}_3}^{\text{K}}$) 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.

Активність зразків оцінювали за такими параметрами: час захисної дії

($\tau_{\text{ГПК}}$) – час, протягом якого $C_{\text{O}_3}^{\text{к}} < \text{ГПК}_{\text{O}_3}$; час напівперетворення озону ($\tau_{1/2}$), тобто час коли на виході з реактору $C_{\text{O}_3}^{\text{к}} = 0,5C_{\text{O}_3}^{\text{п}}$; дослідна кількість озону ($Q_{\text{досл}}$, моль O_3) – розрахунок здійснювали по площі відповідних озонограм, побудованих в координатах $\Delta C_{\text{O}_3} - \tau$.

Фазовий склад, структура. Дані рентгенофазового аналізу показали, що всі синтезовані зразки є кристалічними (рис. 1.23).

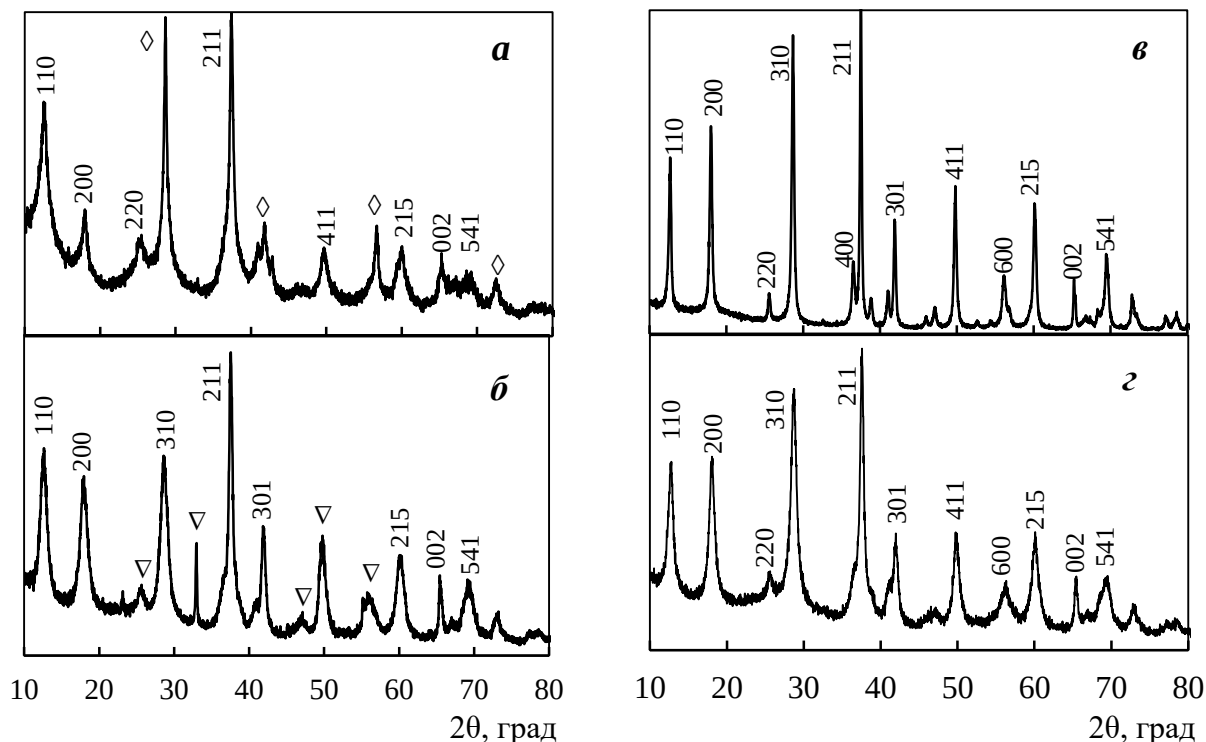


Рис. 1.23. Дифрактограми зразків криптомелану, синтезованих різними способами: *a* – OMS-2(SSt); *б* – OMS-2(Ref); *в* – OMS-2(SG); *г* – OMS-2(MS) ($\diamond$ – $\beta\text{-MnO}_2$; ∇ – Mn_2O_3)

Усі рентгенограми обробляли за методом Рітвельда. Результати ідентифікації фаз, вміст фаз, розміри кристалітів та об'єм елементарної комірки зведені в табл. 1.6. У відповідності з представленими даними зразки OMS-2(SSt) і OMS-2(Ref) поряд з домінуючою фазою криптомелана ($h\ k\ l$: 110, 200, 220; 310, 211, 301, 411, 600, 215, 002, 541), містять додаткову фазу $\beta\text{-MnO}_2$ ($\diamond$ – піролюзіт) та Mn_2O_3 (∇ – біксбіїт), відповідно. При цьому вміст фази криптомелану в цих

зразках становить від 85,3 % до 90,5 %. Два інші зразки OMS-2(SG) і OMS-2(MS) є монофазними, що містять тільки фазу криптомелана.

Отримані зразки відрізняються розміром кристалітів. Для фази криптомелана найбільший розмір кристалітів спостерігається для зразку, отриманого золь-гель методом (36 нм). Для інших зразків розмір кристалітів криптомелана на багато менше і знаходиться в межах 10-15 нм.

Таблиця 1.6

Фазовий склад і параметри фаз досліджуваних зразків оксиду мангану

Зразок	Фаза	Вміст фази, мас. %	Параметри ґратки (Å)	Розмір кристаліту (нм) / V (Å ³)
OMS-2(SSt)	K _x Mn ₈ O ₁₆ (Cryptomelane)	85.3 (4)	a = 9.8552 c = 2.85231	10 / 277,03
	β-MnO ₂ (Pyrolusite)	14.72 (4)	a = 4.3915 c = 2.8706	28 / 55,360
OMS-2(Ref)	K _x Mn ₈ O ₁₆ (Cryptomelane)	90.5 (3)	a = 9.8306 c = 2.84655	15 / 275,095
	Mn ₂ O ₃ -Ht (Bixbyite)	9.49 (2)	a = 9.38922	66 / 827,729
OMS-2(SG)	K _x Mn ₈ O ₁₆ (Cryptomelane)	100.0 (4)	a = 9.82216 c = 2.85542	36 / 275,476
OMS-2(MS)	K _x Mn ₈ O ₁₆ (Cryptomelane)	100 (1)	a = 9.8389 c = 2.8532	14 / 276,527

Розміри кристалітів додаткових фаз відрізняються і найбільший (66 нм) для фази біксбіїту. Розрахунки показали, що параметри та об'єм кристалічної комірки зразків, синтезованих різними методами, відрізняються, що вказує на деякі структурні зміни. Найбільше розширення кристалічної комірки спостерігається в зразку OMS-2(SSt) (табл. 1.6).

На рис. 1.24 в області 1100-400 см⁻¹ представлені фрагменти спектрів синтезованих зразків. Аналіз отриманих ІЧ-спектрів і порівняння їх з літературними даними показав, що ІЧ-спектр є типовим для криптомелану. Смути поглинання в області 700-450 см⁻¹ належать коливанням MnO₆ октаедричної структури; слабкі смуги поглинання при 1046, 1047, 1073 і 1045 см⁻¹ відповідають

структурному фрагменту Mn–OH. Смуги поглинання валентних і деформаційних коливань молекули води – дуже слабкі (на рис. 1.24 не показано)

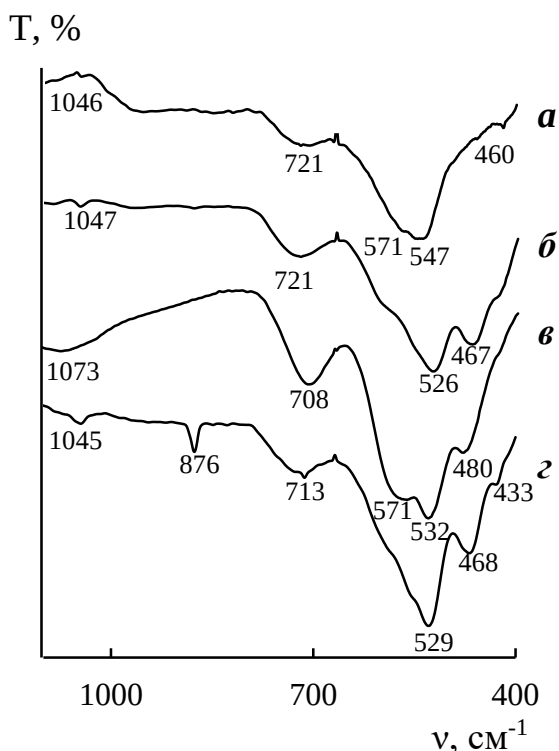


Рис. 1.24. ІЧ-спектри зразків криптомелану, синтезованого різними способами:
a – OMS-2(SSt); *б* – OMS-2(Ref); *в* – OMS-2(SG); *г* – OMS-2(MS)

В залежності від методу синтезу можна отримати різноманітні морфотипи криптомелану у вигляді трубок (tubes), стержнів (rods), дротів (wire), порожнистих сфер (hollow spheres), голчасті (needle-like), веретеноподібні (spindles), ниткоподібні (thread-like; filliform), подібні до: морського їжаку (urchin-sea), гнізда (nestle-like), квітки (flower-like), леза (blade-like), волокон (fibrous-like), а також листова форма (sheets) та інші. СЕМ-зображення (рис. 1.25) поверхні синтезованих зразків свідчать про деякі морфологічні відмінності.

Зразок OMS-2(SSt), отриманий методом твердофазного синтезу, демонструє типову морфологію для OMS-2 – це сфери, що сплетені з нановолокон і нагадують (мають) зламану «їжаку»-подібну форму (рис. 1.25 А). Проте, рис. 1.25 В, С чітко вказують на наявність іншої фази. Складені один на інший пухнасті (розпушені) шари формуються з голчастих кристалітів. При збільшенні окремих ділянок

поверхні проглядаються наностержні (nanorods), характерні для фази $\beta\text{-MnO}_2$. Відповідно з даними РФА (табл. 1.7) вміст $\beta\text{-MnO}_2$ (піролюзиту) складає 14,72 %.

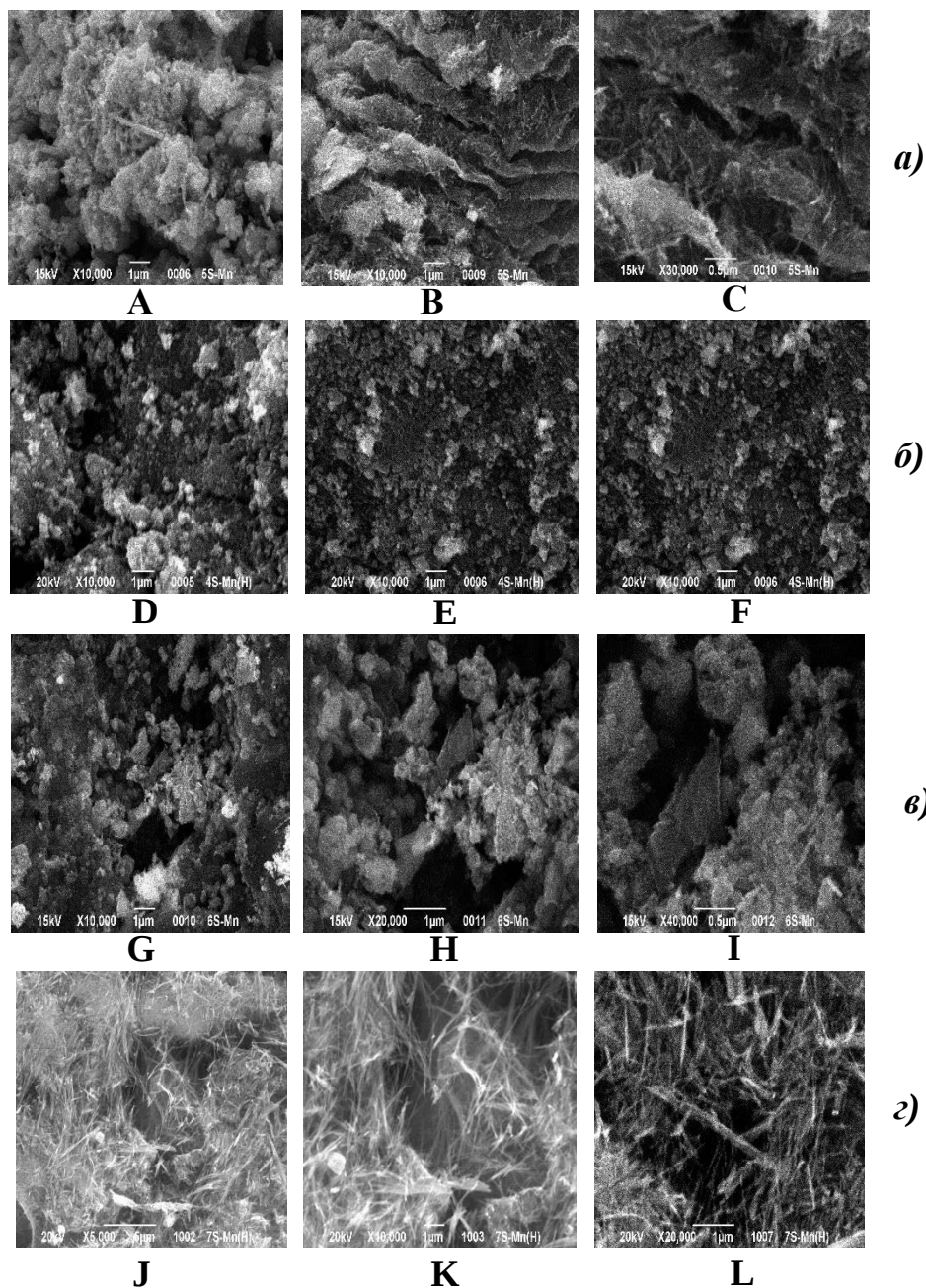


Рис. 1.25. СЕМ зображення поверхні зразків OMS-2:
a – OMS-2(SSt); *б* – OMS-2(Ref); *в* – OMS-2(SG); *г* – OMS-2(MS)

Морфологія зразку OMS-2(Ref), отриманого reflux-методом, демонструє «їжако»-подібні мікросфери, які щільно прилягають одна до одної (рис. 1.25 D, E, F). Морфологія зразка OMS-2(SG), отриманого золь-гель методом, вказує на неоднорідність поверхні – «їжако»-подібні сфери щільно прилягають одна до одної (рис. 1.25 G), крім того спостерігаються частинки пластинчастої та трубчастої

форм (рис. 1.25 Н, І). СЕМ зображення (рис. 1.25 Ж, К, Л) зразка OMS-2(MS), отриманого методом сплавлення, демонструють гомогенну (однорідну) морфологію. Навіть при збільшенні у 5000 разів (рис. 1.25 Ж) чітко видно утворення з нановолокон у вигляді пухких мікросфер, з'єднаних між собою павутинням волокон. При збільшенні 10000 та 20000 разів (рис. 1.25 К, Л) добре проглядаються окремі волокна кристалів криптомелану. Така морфологія типова для OMS-2.

Питома поверхня та пористість. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту зразками OMS-2(SSt), OMS-2(Ref), OMS-2(SG) та OMS-2(MS) представлені на рис. 1.26. Ізотерми адсорбції мають подібні профілі та їх можна віднести до IV типу. Десорбційна гілка кожної ізотерми характеризується петлею гістерезису типу НЗ, що свідчить про мезопористу структуру досліджуваних зразків.

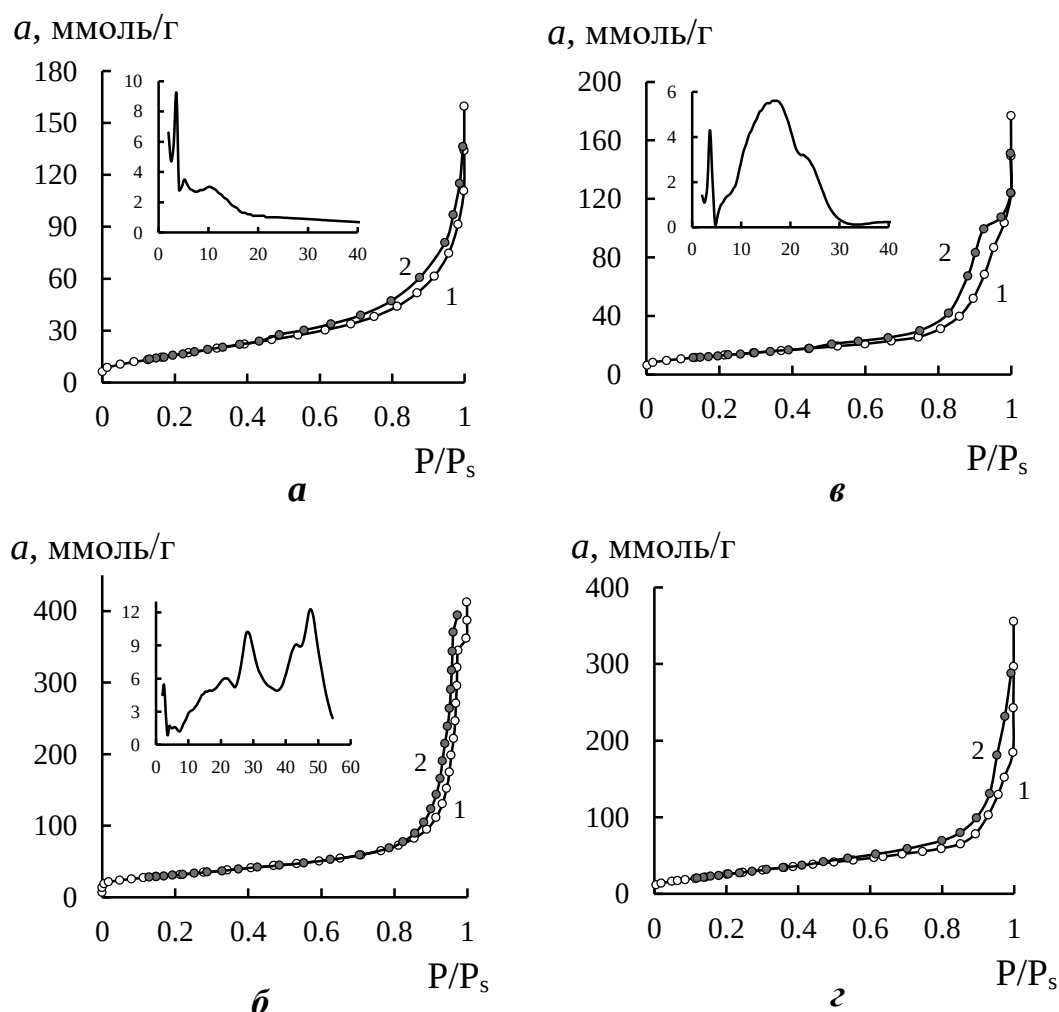


Рис. 1.26. Ізотерми адсорбції-десорбції N_2 зразками OMS-2:

a – OMS-2(SSt); $б$ – OMS-2(Ref); $в$ – OMS-2(SG); $г$ – OMS-2(MS)

У табл. 1.8 узагальнено результати розрахунку текстурних та структурних параметрів різних зразків OMS-2 із застосуванням трьох методів: БЕТ, ВЈН та t-plot. Порівняння даних дає можливість зробити наступні висновки: значення $S_{\text{БЕТ}}$ і S_c дещо відрізняються, однак у допустимих межах ($\pm 20\%$), що спостерігаються на практиці, отож можна говорити про узгодженість цих величин. Середній діаметр пор вказує на мезопористість зразків, а розподіл пор за їх діаметром, $V \cdot 10^3, \text{см}^3/\text{г} - D, \text{нм}$ (рис. 1.26, вставки), свідчить про неоднорідно-пористу мезоструктуру. Оскільки S_t і $S_{\text{me+ext}}$ мають однакові значення, то N_2 адсорбується на зовнішній поверхні зразків, що узгоджується з літературними даними. Метод t-plot дозволяє розрахувати об'єм мікропор V_{mi} .

Таблиця 1.8

Структурно-адсорбційні параметри OMS-2, отриманих різними методами

Зразок	БЕТ			ВЈН (стандарт D 4641-87)			t-plot (стандарт D 4641-87)		
	a_m , ммоль/г	C	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	d_m , нм	V_c , см ³ /г	S_c , м ² /г	V_{mi} , см ³ /г	$S_{\text{me+ext}}$, м ² /г	S_t , м ² /г
OMS-2(SSt)	0,652	25,395	63,606	17,849	0,1866	79,481	0,0005	62,484	62,484
OMS-2(Ref)	1,148	118,59	112,00	34,509	0,6099	110,27	0,011	91,365	91,365
OMS-2(SG)	0,4879	68,468	47,594	16,915	0,1698	53,121	0,0055	36,353	36,353
OMS-2(MS)	1,0762	21,247	105,00	34,914	0,4615	131,30	0,0276	61,661	61,660

d_m – середній діаметр пор; V_c – кумулятивний об'єм пор; S_c – кумулятивна площа пор; V_{mi} – об'єм мікропор; $S_{\text{me+ext}}$ – мезопори+площа зовнішньої поверхні; S_t – загальна площа поверхні

Хоча досліджені зразки структурно є мікропористими, об'єм мікропор для них становить від 0,27 % (OMS-2(SSt)) до 5,98 % (OMS-2(MS)) від кумулятивного об'єму пор, що не суперечить багаточисельним даними щодо дослідження пористої структури криптомелана. Величина $S_{\text{пит}}$ (БЕТ) зменшується в послідовності OMS-2(Ref) > OMS-2(MS) > OMS-2(SSt) > OMS-2(SG).

Протолітичні властивості. Наявність на поверхні OMS-2 різних за силою кислотних (L) та основних (B) центрів обумовлює різний механізм протолізу молекул води, про який можна судити щодо зміни рН суспензії у часі. На

рис. 1.27 представлені криві зміни в часі рН суспензії вихідних зразків OMS-2 та після їх реакції з озоном.

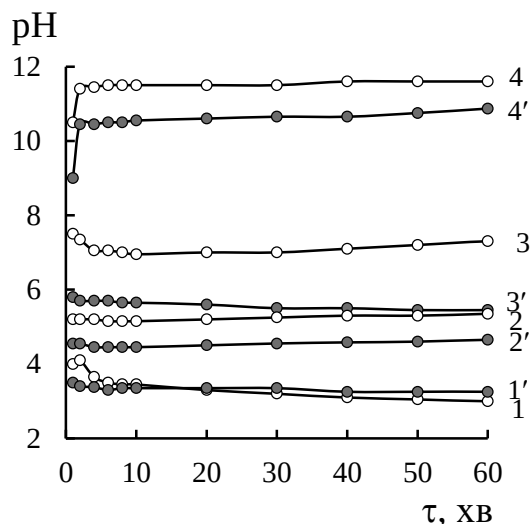


Рис. 1.27. Зміна рН суспензії зразків OMS-2 до (о) і після (•) реакції з озоном:

- 1, 1' – OMS-2(Ref);
- 2, 2' – OMS-2(MS);
- 3, 3' – OMS-2(SG);
- 4, 4' – OMS-2(SSt)

Видно, що хід кінетичних кривих та значення рН у рівноважному стані залежать від способу одержання зразків. У разі OMS-2(SSt) та OMS-2(MS) рН суспензії дуже швидко наростає, а позитивне значення суспензійного ефекту (табл. 1.9) $\Delta pH_s = pH_p - pH_0$ свідчить про взаємодію молекул води з основними центрами:



У випадку OMS-2(Ref) і OMS-2(SG), навпаки, рН суспензії швидко знижується, а $\Delta pH_s < 0$ вказує на встановлення наступної рівноваги:



Таблиця 1.9

Дані про значення pH_0 , pH_p і ΔpH_s для зразків OMS-2

Зразок	До реакції з озоном			Після реакції з озоном		
	pH_0	pH_p	ΔpH_s	pH_0	pH_p	ΔpH_s
OMS-2(SSt)	10,5	11,6	1,1	9,0	11,0	2,0
OMS-2(Ref)	4,0	3,0	-1,0	3,5	3,2	-0,3
OMS-2(SG)	7,5	7,3	-0,2	5,8	5,5	-0,3
OMS-2(MS)	5,2	5,4	0,2	4,55	4,65	0,1

pH_0 , pH_p – значення рН, виміряні через 15 с і у стані рівноваги; ΔpH_s – суспензійний ефект

Таким чином, у синтезованих зразках переважають або основні центри (OMS-2(SSt), OMS-2(MS)) або кислотні (OMS-2(Ref), OMS-2(SG)). Однак, судячи з значень pH_p , сила цих центрів істотно відрізняється. Після реакції зразків OMS-2 з озоном зберігається характер кривих $pH-\tau$, а отже, і знак суспензійного ефекту, однак у всіх випадках, крім OMS-2(Ref), значення pH_p зменшилися, що свідчить про збільшення кількості льюїсівських центрів із великим позитивним зарядом внаслідок реакції Mn^{3+} із озоном, тобто, здійснюється перехід $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$.

Тестування зразків OMS-2 в реакції з озоном. На рис. 1.28 представлені кінетичні криві зміни концентрації озону на виході з реактора ($C_{O_3}^k$) у часі для зразків OMS-2, синтезованих різними способами (криві 1-4).

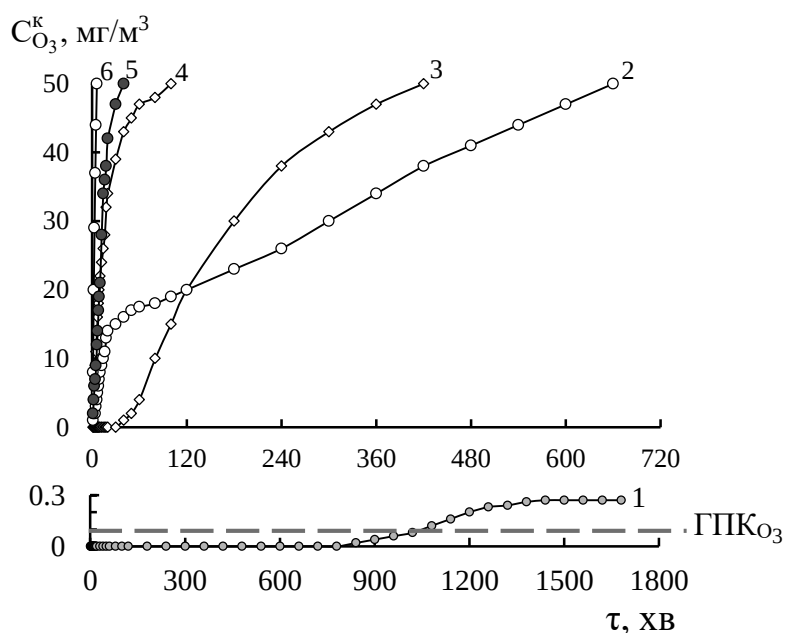


Рис. 1.28. Зміна $C_{O_3}^k$ у часі при розкладанні озону зразками: 1 – OMS-2(MS); 2 – OMS-2(SG); 3 – OMS-2(Ref); 4 – OMS-2(SSt); 5 – Mn_2O_3 ; 6 – $Mn_2O_3 + \beta-MnO_2$ ($C_{O_3}^n = 100 \text{ мг/м}^3$; $m_k = 0,5 \text{ г}$)

Для оцінки вкладу домішкових фаз Mn_2O_3 і $\beta-MnO_2$ використовували літературні дані з кінетики розкладання озону зразком, що містить 100 % Mn_2O_3 (крива 5) і зразком, що містить суміш (30 % Mn_2O_3 та 48,7 % $\beta-MnO_2$) (крива 6). Видно, що внесок цих фаз у кінетику розкладання озону синтезованими зразками криптомелану можна знехтувати, що підтверджує висновок вплив структурного

чинника на активність оксидів марганцю в реакції розкладання озону і більшу активність криптомелану.

Цілком очевидно, що профілі кінетичних кривих для різних зразків криптомелану відрізняються. Криві 2, 4 для зразків OMS-2(SG) та OMS-2(SSt) характеризуються різким збільшенням кінцевої концентрації озону на початковій ділянці, при цьому час досягнення 50 % розкладання озону ($\tau_{1/2}$) у 6 разів більший у разі OMS-2(SG). Криві 1, 3 для зразків OMS-2(MS) і OMS-2(Ref) характеризуються ділянкою, де концентрація озону на виході не виявляється. Тривалість (τ_0) такої ділянки є найбільшою у випадку OMS-2(MS). Крім того, за кривими 1 і 3 можна визначити час захисної дії каталізаторів ($\tau_{ГПК_{O_3}}$), яка найбільша (1050 хв.) для OMS-2(MS); на стаціонарній ділянці $C_{O_3}^k = 0,28$ мг/м³ та підтримується тривалий час.

У табл. 1.10 систематизовано найбільш важливі характеристики зразків криптомелану, а також параметри, що характеризують їхню каталітичну активність у реакції розкладання озону. РФА показав, що тільки два продукти OMS-2(MS) та OMS-2(SG) є чистими, два інших зразки, крім переважаючої фази криптомелану, містять домішки Mn_2O_3 та β - MnO_2 . Хоча внесок домішкових фаз у кінетику розкладання озону незначний (рис. 1.28), можна зробити висновок, що зі збільшенням вмісту фази криптомелану збільшується кількість озону, що розклався, – $Q_{досл}(O_3)$. При однаковому вмісті (100%) криптомелану більшу активність виявляє зразок OMS-2(MS), для якого розмір кристалітів менший. Отримані різними способами зразки OMS-2 мають деякі структурні відмінності – змінюється об'єм елементарної комірки та найбільше розширення встановлено для OMS-2(SSt). Зразки мають типову для криптомелану морфологію. Це волокнисті кристали, що утворюють мікросфери різної щільності упаковки: пухкі для OMS-2(MS) та щільно упаковані «їжако»-подібні сфери для OMS-2(Ref), OMS-2(SG), OMS-2(SSt).

Таблиця 1.10

**Узагальнені дані про властивості OMS-2, синтезованих різними методами,
та їх активності в реакції розкладання озону**

Зразок Властивість	OMS-2(MS)	OMS-2(SG)	OMS-2(Ref)	OMS-2(SSt)
Фазовий склад, %	$K_xMn_8O_{16}$ – 100	$K_xMn_8O_{16}$ – 100	$K_xMn_8O_{16}$ – 90,5 Mn_2O_3 – 9,5	$K_xMn_8O_{16}$ – 85,3 β - MnO_2 – 14,7
D, nm (криптомелан)	14	36	15	10
V, Å ³ (криптомелан)	276,527	275,476	275,095	277,03
S _{пит} (БЕТ), м ² /г	105,0	47,6	112,0	63,6
d _m , nm	34,9	16,9	34,0	17,8
pH _p	5,4	7,3	3,0	11,6
a, ммоль/г при φ = 65 %	1.08	0.84	1.72	1.59
τ _{ГПК} , хв	1050	-	30	-
τ _{1/2} , хв	-*	660	420	100
Q _{дос} ·10 ⁵ , мольО ₃	343,0*	86,6	54,4	10,8

* – дослід зупинили при $C_{O_3}^K = 0,28$ мг/м³

Зразок з пухкою упаковкою нановолокон найбільш активний в реакції розкладання озону. Два типи кінетичних кривих розкладання озону (рис. 1.28) обумовлені структурно-адсорбційними відмінностями. Зразки OMS-2(MS) і OMS-2(Ref) мають приблизно однакові значення S_{пит} та середнього діаметра пор (d_m) і ці параметри більші, ніж для другої пари зразків OMS-2(SG) і OMS-2(SSt).

Синтезовані зразки OMS-2 продемонстрували різні механізми протолізу молекул води та зміну pH суспензії у широкому діапазоні. Малоактивний зразок OMS-2(SSt) характеризується найбільшим значенням pH та наявністю основних центрів, які неактивні у реакції розкладання озону. За даними адсорбції парів води криптомелан характеризують як речовину з гідрофобними властивостями з максимальною величиною адсорбції 1,1 ммоль/г. Наші дослідження показали, що OMS-2, синтезовані різними методами, характеризуються великою

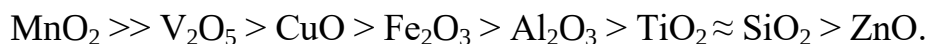
спорідненістю з молекулами води, а за відносної вологості повітря 65 % (умови тестування зразків на каталітичну активність) вони адсорбують різну кількість води (табл. 1.10). Більш активні зразки OMS-2(MS) та OMS-2(SG) адсорбують набагато менше води, ніж зразки OMS-2(Ref) та OMS-2(SSt), для яких конкуруюча адсорбція водяної пари буде більш ефективно знижувати їх активність у реакції розкладання озону.

Видно, що встановлення коректних кореляцій між будь-якою властивістю OMS-2 і каталітичною активністю в реакції розкладання озону ускладнюється тим, що при цьому інші параметри не залишаються сталими. Такого ж висновку можна дійти при аналізі літературних даних. Наведемо кілька прикладів. Збільшення активності поліморфних форм діоксиду мангану в ряду $\beta\text{-MnO}_2 < \gamma\text{-MnO}_2 < \alpha\text{-MnO}_2$ пов'язують зі структурою, але при цьому в такому ж порядку збільшується $S_{\text{пит}}$ з 13,8 до 80,7 м²/г. При однаковій структурі зменшення активності у ряді зразків $\alpha\text{-MnO}_2$ (nanofibers NFs) $> > \alpha\text{-MnO}_2$ (nanorods NRs) $> \alpha\text{-MnO}_2$ (nanotubes NTs) пов'язують з різною морфологією, але при цьому ряд інших параметрів суттєво змінилися: зменшились $S_{\text{пит}}$ з 80,7 до 33,8 м²/г та кількість кисневих вакансій з 11 до 3,1 %, а середній окисний стан (AOS) збільшився з 3,63 до 3,83. Зі збільшенням відношення K/Mn у зразках K- $\alpha\text{-MnO}_2$ (зменшення AOS від 3,76 до 3,37) каталітична активність істотно зростає, але при цьому такий важливий параметр, як $S_{\text{пит}}$ зменшується від 61,0 до 51,94 м²/г.

З урахуванням отриманих нами результатів і літературних даних можна зробити висновок, що каталітична активність криптомелану в реакції розкладання озону та інших редокс-процесах визначається сукупністю властивостей, серед яких структура, морфологія, розмір кристалітів і чистота продукту; вміст кисневих вакансій і AOS; величина питомої поверхні і пористість; наявність кислотних і основних центрів, їх співвідношення і сила; спорідненість до молекул води, гідрофільність і гідрофобність, pH суспензії.

1.4.7. Каталітичне окиснення SO_2 оксидами мангану

За даними авторів [93] оксиди металів мають різну активність по відношенню до SO_2 :



Найбільшу активність виявляє діоксид мангану, але відомо, що різноманіття поліморфних форм оксидів мангану є причиною відмінності їх каталітичної активності. Треба зазначити обмеженість літературних даних з кінетики окиснення SO_2 киснем в присутності оксидів мангану за умови температури навколишнього середовища. В більшості випадків вихідна крива $C_{SO_2}^k - \tau$ має типовий вигляд на першій ділянці деякий час $C_{SO_2}^k$ складає не більше 1% від початкової концентрації SO_2 ; на другій ділянці $C_{SO_2}^k$ зростає та досягає початкову концентрацію. Якщо на першій ділянці $C_{SO_2}^k$ не перевищує $ГПК_{SO_2} = 10 \text{ мг/м}^3$, то тривалість відповідає часу захисної дії. В табл. 1.11 узагальнені літературні дані про каталітичну активність оксидів мангану (промислових та синтезованих різними способами). Для порівняння з нашими експериментальними результатами наведені літературні дані були перераховані, а саме, кількість діоксиду сульфуру, що прореагувала до проскоку (Q_{br}) (I ділянка) та за весь час реакції (Q_t); концентрація SO_2 (ppm, мг/м^3):

$$C_{(\text{мг/м}^3)} = \frac{C_{\text{ppm}} \cdot M_{SO_2}}{22,4};$$

Ефективний час (τ') контакту газу з каталізатором знаходимо за формулою:

$$\tau' = \frac{3600}{\omega}, \text{с}$$

де ω – об'ємна швидкість газової суміші, год^{-1} .

З аналізу представлених даних впливають наступні висновки:

- тільки зразки $H-MnO_x$ і $Na-MnO_x$, синтезовані гель-методом виявили активність при 20°C ; решта зразків досліджувалась при температурі в області $150-325^\circ\text{C}$;
- в трьох наведених публікаціях умови тестування зразків відрізняються за температурою, початковою концентрацією SO_2 , об'ємною швидкістю газової суміші, ефективного часу контакту та масою зразка.

Таблиця 1.11

Адсорбційна ємність зразків оксидів мангану по відношенню до SO₂

Зразок	Спосіб отримання	S _{пит} , м ² /г ³	Макрокінетич ні параметри		Q, 100 × [SO ₂ /г сорбента] (оригінал)		Q · 10 ⁴ , моль SO ₂ /г сорбента (наш розрахунок)		Умови	Літ.
			ω, год ⁻¹	τ', с	Q _{br}	Q _t	Q _{br}	Q _t		
Піролюзит 1×1	Промисловий зразок	3,2	18000	0,2	<0,1	2,7	<0,15	4,2	C ^п _{so2} =250 ppm (714 мг/м ³) Т =325°C m=0,5 г	[94]
Криптомелан 2×2 (А)	Reflux метод (KMnO ₄ , MnSO ₄)	74,0	8000	0,45	59,0	71,0	92,0	110,9		
Криптомелан 2×2 (В)	O ₂ + MnSO ₄ +KOH, прожарювання при 600 °С в повітрі	32,0	8000	0,45	50,0	60,0	78,1	93,7		
Романешит 2×3	Прожарювання бірнесіта при 500 °С	7,2	3400 5100 11000	1,05 0,71 0,32	57,5 31,0 12	70 51 40	89,8 48,4 18,75	109,3 79,6 62,5		
Тодорокит 3×3 (А)	Гідротермальна обробка Mg-Bir при 150 °С	42	2700	1,33	53	81	65,6	126,5		
Тодорокит 3×3 (В)	Поставка з Engelhard	44	11000	0,32	1,5	48	2,3	75,0		
EMD-MnO ₂	Промисловий зразок; отриманий електролітичним	30,0	18000	0,2	3,5	8,7	5,4	13,6		

В межах однієї серії експерименту [94] можна зробити деякі узагальнення. Промислові зразки піролюзит (1×1), ЕМД- MnO_2 , Mn_2O_3 виявляють незначну адсорбційну ємність по відношенню до SO_2 . Криптомелан (2×2) отриманий методом зворотного холодильнику (reflux), поглинає більше SO_2 ($110,9 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{SO}_2/\text{г}$ сорбенту), ніж криптомелан, отриманий окисненням MnSO_4 киснем ($Q_t = 93,7 \cdot 10^{-4}$ моль $\text{SO}_2/\text{г}$).

Для романешита (2×3), отриманого прожарюванням бірнесита при 500°C , встановлено, що із зростанням об'ємної швидкості суміші від 3400 год^{-1} до 11000 год^{-1} (ефективний час контакту суміші зі зразком змінюється від 1,05 с до 0,32 с) адсорбційна ємність убуває.

Тодорокіт (3×3), отриманий гідротермальним способом, поглинає SO_2 , але порівняти значення Q_{br} , Q_t з іншими зразками неможливо, оскільки відрізняється значення об'ємної швидкості. Через різні макрокінетичні умови порівняти адсорбційну ємність (Q_{br} , Q_t) усіх зразків також неможливо.

Зразок Ag/Hol (Hol – голандит, 2×2), отриманий методом термічного розкладання AgMnO_4 при 970°C впродовж 7 днів, показав збільшення адсорбційної ємності майже у 5 разів зі зростанням температури від 150°C до 325°C . Тільки зразки H- MnO_x і Na- MnO_x , отримані золь-гель-методом показали високу адсорбційну ємність при 20°C .

Автори [94] встановили, що після взаємодії криптомелану з діоксидом сульфуру при 325°C голчаста морфологія, типова для криптомелану, змінюється – частинки утворюють щільні агрегати (рис. 1.29), про що свідчить також зменшення $S_{\text{пит}}$ з $74 \text{ м}^2/\text{г}$ до $4,6 \text{ м}^2/\text{г}$.

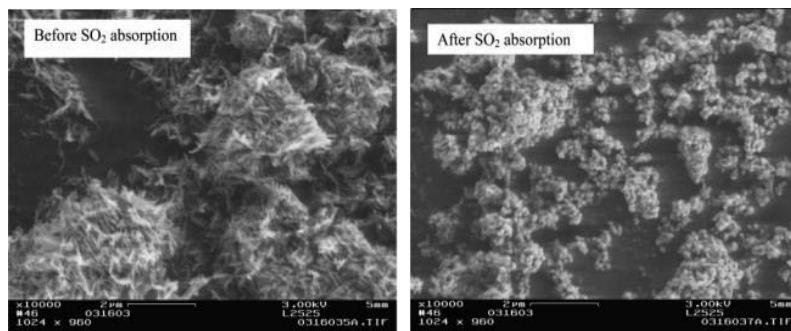
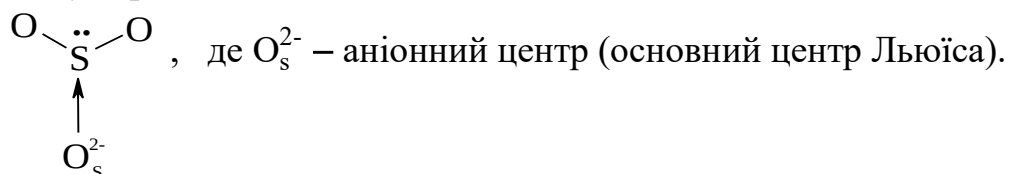
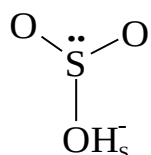


Рис. 1.29. СЕМ зображення вихідного зразка криптомелану та після взаємодії з SO_2 [94]

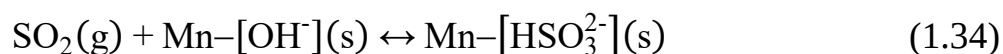
Окисненню діоксиду сульфуру до сірчаної кислоти передують стадії адсорбції [97, 98], яка відбувається на основному центрі Льюїса, та утворюється поверхневий сульфатний комплекс



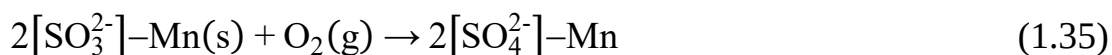
Не виключається взаємодія SO_2 з поверхневою OH_s^- -групою, яка призводить до утворення поверхневого бісульфат іону.



Механізм хемосорбції SO_2 на поверхневих центрах оксиду мангану(IV) представлено в роботі [96]:



В присутності кисню після стадій (1.32)–(1.34) відбуваються наступні реакції [99]:



1.4.8. Каталітичне окиснення діоксиду сульфуру в присутності криптомелану, отриманого різними способами [100]

Зразки криптомелану OMS-2(Refl-3) і OMS-2(Refl-4) були синтезовані за методикою 2 в 3 та 4 прийоми, а зразки OMS-2(MS) за методикою 4 (табл. 1.5).

Кінетику окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря у присутності зразків OMS-2 досліджували у термостатованій при 293 К проточній газовій установці з реактором із нерухомим шаром каталізатору, відносну вологість ГПС фГПС підтримували на рівні 76 %. Маса кожного досліджуваного зразка становила 0,5 г. Об'ємна швидкість потоку (ω) ГПС 1 л/хв, лінійна швидкість (U) ГПС

10,2 см/с. Газо-повітряну суміш з концентрацією SO_2 150 мг/м³ отримували змішуванням потоку очищеного повітря і потоку чистого SO_2 в спеціальному змішувачі. Початкову ($C_{\text{SO}_2}^{\text{п}}$) та кінцеву ($C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$) концентрації діоксиду сульфуру вимірювали за допомогою електрохімічного газоаналізатора 667EX08 (виробництва «Аналітприлад», Україна) з мінімальною визначаємою концентрацією SO_2 2 мг/м³.

Фазовий склад, структура. Дані XRD показують, що всі вихідні зразки та зразки після тривалої взаємодії з SO_2 в присутності кисню повітря і парів води, є кристалічними (рис. 1.30).

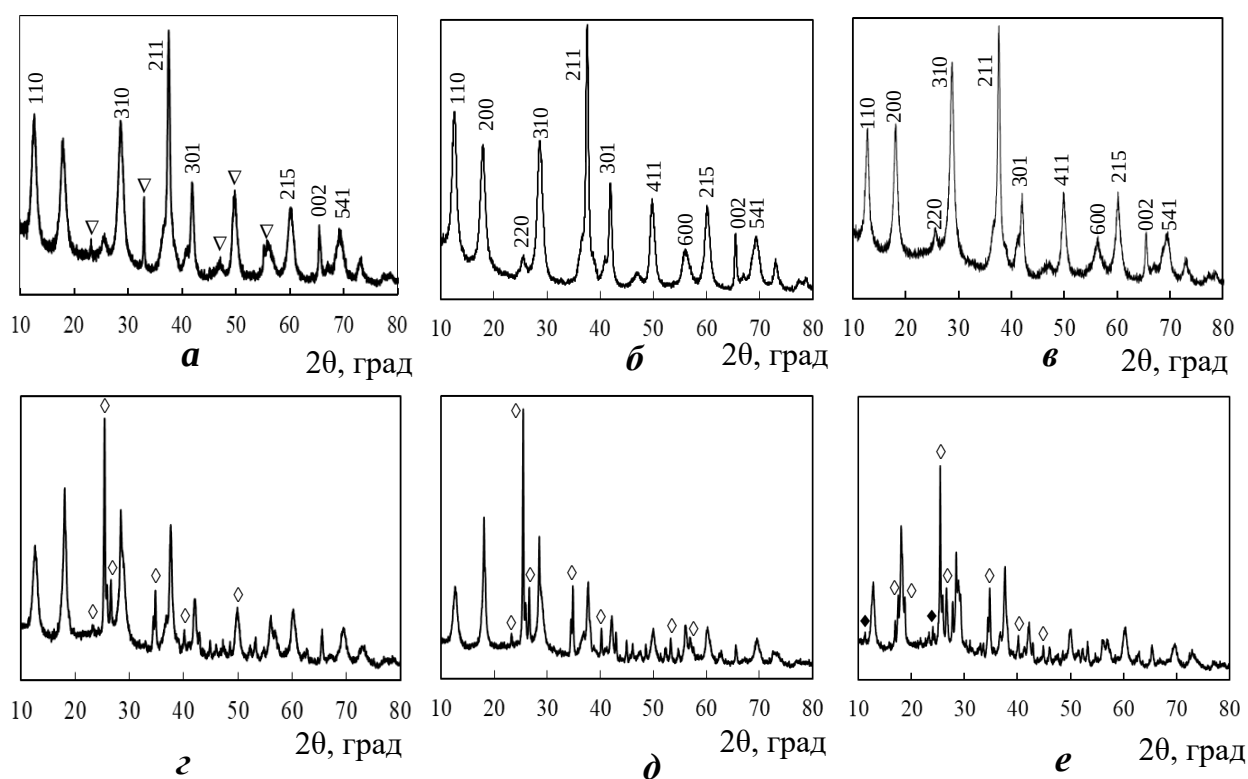


Рис. 1.30. Дифрактограми вихідних зразків криптомелану та після їх реакції з діоксидом сульфуру: а, г – OMS-2(Refl-3); б, д – OMS-2(Refl-4); в, е – OMS-2(MS) (∇ – Mn_2O_3 (Bixbyite); ◇ – MnSO_4 ; ◆ – KMnHSO_4)

Результати ідентифікації фаз, вміст фаз, розміри кристалітів зведені в табл. 1.12. Видно, що тільки зразок OMS-2(Refl-3) наряду з домінуючою фазою криптомелана (h k l: 411, 600, 215, 002, 541) [JPCDS 34-0168], містить домішкову фазу Mn_2O_3 (∇ – Bixbyite). Два інші зразки OMS-2(Refl-4) та OMS-2(MS) містять лише фазу криптомелану. Отримані зразки відрізняються розміром кристалітів. Для фази криптомелану розмір кристалітів знаходиться в межах 11-15 нм.

Фазовий склад і параметри фаз для вихідних зразків криптомелану та після їх реакції з SO₂ в повітряному середовищі

Зразок	До реакції з SO ₂		Після реакції з SO ₂	
	Фаза (вміст, мас. %)	D, нм	Фаза (вміст, мас. %)	D, нм
OMS-2(Refl-3)	K _x Mn ₈ O ₁₆ (90.5)	15	K _x Mn ₈ O ₁₆ (67.9)	10
	Mn ₂ O ₃ (9.49)	66	MnSO ₄ ·H ₂ O (31.6)	38
			Mn ₂ O ₃ (~0.6)	36
OMS-2(Refl-4)	K _x Mn ₈ O ₁₆ (100.0)	11	K _x Mn ₈ O ₁₆ (58.6)	10
			MnSO ₄ ·H ₂ O (41.4)	59
OMS-2(MS)	K _x Mn ₈ O ₁₆ (100.0)	14	K _x Mn ₈ O ₁₆ (57.9)	9
			KMn(HSO ₄) ₂ ·2H ₂ O (4.5)	-
			MnSO ₄ ·H ₂ O (37.6)	60

На дифрактограмах (рис. 1.30 *г, д, е*) зразків, що прореагували з SO₂, з'являються нові рефлекси (відзначені найінтенсивніші рефлекси), що вказує на утворення нової (або нових) фаз. Взаємодія зразків OMS-2 з діоксидом сульфуру супроводжується зменшенням вмісту фази криптомелану та домішкової фази біксбііту, а також зменшенням розмірів кристалітів.

На рис. 1.31 як приклад представлені ІЧ-спектри зразка OMS-2(Refl-3) до та після реакції з діоксидом сульфуру. Результати ідентифікації ІЧ-спектрів всіх досліджуваних зразків узагальнено у табл. 1.13. ІЧ-спектри вихідних зразків є типовими для криптомелану. Смоги поглинання в області 720–430 см⁻¹ належать коливанням Mn–O в октаедричній структурі MnO₆; слабкі смоги поглинання при 1047, 1052, 1045 та 876 см⁻¹ віднесені до коливань Mn–OH. Смоги поглинання валентних та деформаційних коливань молекул води дуже слабкі (на рис. 1.31 та табл. 1.13 не показані). В ІЧ-спектрах зразків OMS-2-SO₂ відсутні смоги поглинання, характерні для різних форм SO₂ на поверхні оксидів металів (фізично адсорбовані, моно- і бідентатно-хемосорбовані, сульфідні та бісульфідні). Ідентифіковані лише смоги поглинання, які притаманні сульфатам металів. Малоінтенсивні смоги при $\nu < 500$ см⁻¹ віднесені до коливань зв'язку

Mn–S. Звертаємо увагу, що зникли смуги поглинання фрагмента Mn–OH і зменшилася кількість смуг поглинання Mn–O.

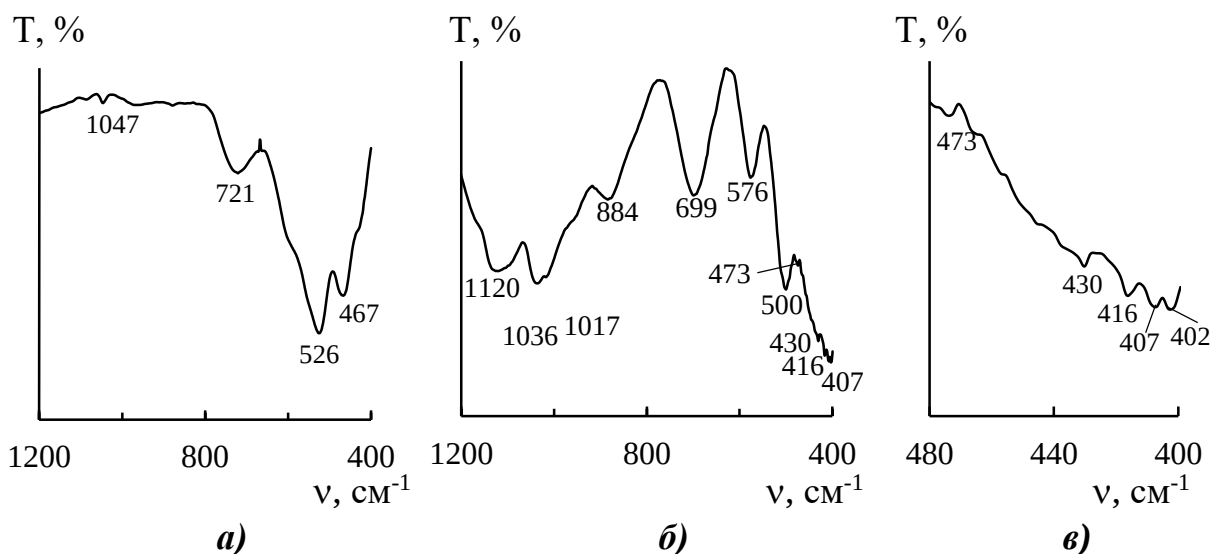


Рис. 1.31. ІЧ-спектри зразків OMS-2(Refl-3) до (а) та після (б, в) реакції з діоксидом сульфуру

Таблиця 1.13

Хвильові числа (ν , cm^{-1}) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах для зразків криптомелану до та після їх реакції з діоксидом сульфуру

Sample	$\nu_{\text{Mn-OH}}$	$\nu_{\text{Mn-O}}$	$\nu_{\text{S-O}}$ (сульфатная група)	$\nu_{\text{Mn-S}}$
OMS-2(Refl-3)	1047	721; 526; 467	-	-
OMS-2(Refl-3)-SO ₂	-	473	1120; 1036; 1017; 884; 699; 576; 500	430; 416; 407; 402
OMS-2(Refl-4)	1052	716; 668; 527; 468; 429	-	-
OMS-2(Refl-4)-SO ₂	-	430	1128; 1033; 1017; 880; 697; 574; 500	422; 416; 403
OMS-2(MS)	1045; 876	713; 529; 468; 433	-	-
OMS-2(MS)-SO ₂	-	468; 430	1080; 1047; 1015; 804; 649; 622; 601; 574; 491	445; 422; 418; 407

Морфологія. Відомо, що спосіб синтезу впливає на морфологію криптомелану. СЕМ зображення вихідних зразків (рис. 1.32 А, D, G)

демонструють типову для криптомелану морфологію — нановолокна (nanofibrous), що формують агломерати різної форми.

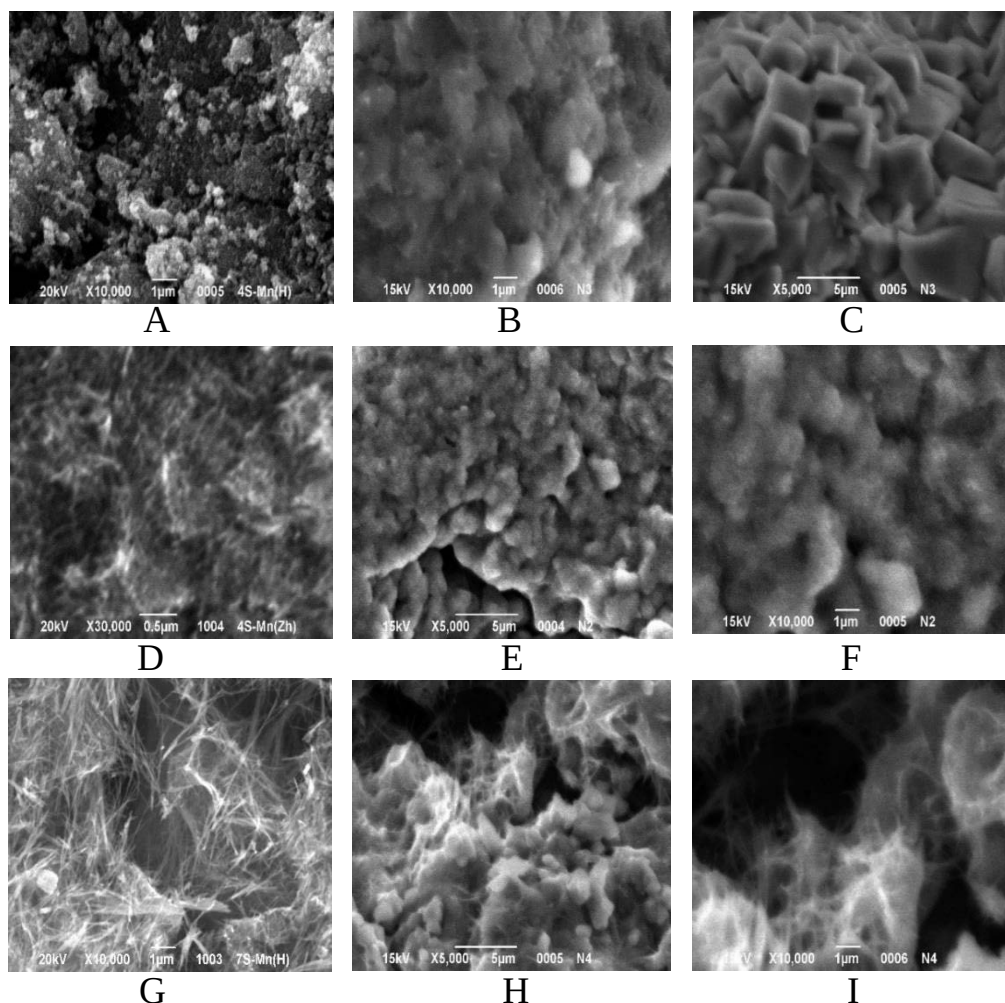


Рис. 1.32. СЕМ-зображення поверхні вихідних зразків криптомелану: А – OMS-2(Refl-3); D – OMS-2(Refl-4); G – OMS-2(MS) та після їх реакції з діоксидом сульфуру: В, С – OMS-2(Refl-3); Е, F – OMS-2(Refl-4); Н, I – OMS-2(MS)

Морфологія поверхні зразків суттєво змінюється після взаємодії криптомелану з діоксидом сульфуру. Так спостерігаються кристаліти пластинчасто-прямокутної форми, які щільно та хаотично (без переважної орієнтації) прилягають один до одного (рис. 1.32 В, С). На поверхні зразка OMS-2(Refl-4)-SO₂ (рис. 1.32 Е, F) видно окремі великі агломерати, утворені частинками округлої форми. Зразок OMS-2(MS)-SO₂ (рис. 1.32 Н, I) також характеризується неоднорідною морфологією: на фоні нановолокнистих кристалітів спостерігається велика кількість окремих кристалітів неправильної форми, а також ділянки поверхні з типовою для криптомелану морфологією.

Зазначені зміни морфології зразків криптомелану свідчать про формування нової кристалічної фази. За даними РФА (табл. 1.12) утворюється переважно фаза $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Елементний аналіз. Результати елементного аналізу (табл. 1.14) свідчать про значне зростання вмісту сульфуру в зразках криптомелану, які довготривало контактували з SO_2 в присутності кисню. Найбільшу кількість сульфуру містить зразок OMS-2(Refl-4), що корелює зі зростанням вмісту фази $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (табл. 1.12).

Таблиця 1.14

**Результати елементного аналізу (в перерахунку на оксидну сполуку)
вихідних зразків OMS-2 та після реакції їх з діоксидом сульфуру**

Зразок	Елемент	Сполука	Вміст, мас %	
			Вихідний	Після реакції з SO_2
OMS-2(Refl-3)	Mn	MnO_2	94,5	70,0
	S	SO_3	0,20	18,3
OMS-2(Refl-4)	Mn	MnO_2	93,97	60,34
	S	SO_3	0,63	35,88
OMS-2(MS)	Mn	MnO_2	90,00	68,02
	S	SO_3	0,74	27,09

Тестування в реакції окиснення діоксиду сульфуру. Зразки криптомелану, отримані різними способами, були досліджені в реакції з діоксидом сульфуру за умови $C_{\text{SO}_2}^{\text{п}} = 150 \text{ мг/м}^3$, $U = 10,2 \text{ см/с}$, $t = 20^\circ\text{C}$, $m_s = 0,5 \text{ г}$. Для порівняння також тестували промисловий зразок, який є поліфазовим і містить (в мас. %) біксбіт (30,0), піролюзит (48,7) та актенскіт (19,6). На рис. 1.33 представлені кінетичні криві зміни у часі кінцевої концентрації SO_2 ($C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$) при взаємодії зі зразками криптомелану, отриманого різними способами.

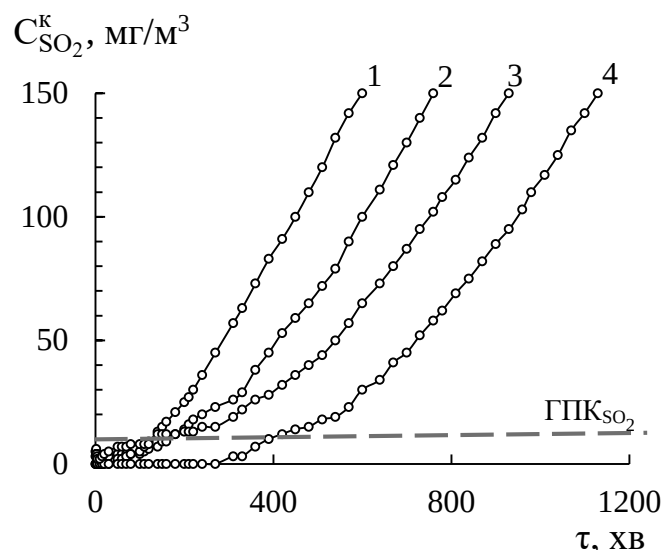


Рис. 1.33. Зміна $C_{SO_2}^k$ у часі для реакції діоксиду сульфуру зі зразками криптомелану, синтезованого різними способами: 1 – OMS-2(Refl-3); 2 – комерческий; 3 – OMS-2(MS); 4 – OMS-2(Refl-4) ($C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3$, $m_{зр} = 0.5 \text{ г}$)

Можна зробити наступні висновки. Профілі кінетичних кривих мають характерний вид: на початкових ділянках $C_{SO_2}^k = 0$, потім концентрація SO_2 наростає та досягає гранично-припустимої концентрації ($\text{ГПК}_{SO_2} = 10 \text{ мг/м}^3$). Весь цей проміжок часу характеризує час захисної дії зразків ($\tau_{\text{ГПК}}$), який залежить від фазового складу зразка та способу його отримання. Тривалість дослідів, яка визначає кількість моль SO_2 , що прореагувала, також залежить від фазового складу. Найбільшу тривалість має дослід за участю зразка криптомелану OMS-2(Refl-4) (крива 3).

Не зважаючи на присутність кисню в газо-повітряній суміші, кінетичні криві не мають стаціонарних ділянок і в кожному випадку через певний час досягається початкова концентрація діоксиду сульфуру ($C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3$).

Час захисної дії ($\tau_{\text{ГПК}}$, хв) зразків убуває в послідовності:

OMS-2(Refl-4) (390) > OMS-2(MS) (310) > промисловий (160) > OMS-2(Refl-3) (120).

Величина питомої кількості поглиненого SO_2 ($Q_{\text{досл}} \cdot 10^3$, моль $SO_2/\text{г}$) зменшується в такій же послідовності:

OMS-2(Refl-4) (3,56) > OMS-2(MS) (3,06) > промисловий (2,24) > OMS-2(Refl-3) (1,64).

Отримані результати підтверджуються даними РФА (табл. 1.12) – збільшується вміст фази $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а також даними елементного аналізу (табл. 1.14) – зростає вміст сульфуру в зразках.

Контрольні питання до глави 1

1. Які поліморфні форми оксиду мангану(IV) є найбільш розповсюдженими?
2. Які хімічні реакції покладені в основу синтезу оксидів мангану?
3. Перелічіть головні чинники, які впливають на склад та чистоту кінцевого продукту під час синтезу оксидів мангану.
4. В якій області температур відбуваються фазові трансформації оксидів мангану?
5. Які фактори впливають на каталітичну активність оксидів мангану?
6. Яким чином можна підвищити каталітичну активність оксидів мангану в редокс-реакціях?

Список використаної літератури до глави 1

1. Singh S. B., Tandon P. K. Catalysis: A Brief Review on Nano-Catalyst // J. Energy Chem. Eng. – 2014. – Vol. 2, No 3. – P. 106-115.
2. Волков С.В., Ковальчук Є.П., Оченко В.М., Решетник О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. – Київ: Наукова думка, 2008. – 425 с.
3. Донцова Т.А. Металооксидні наноматеріали та наноконпозиції екологічного призначення: дис. доктора тех. наук: 05.17.01 «Технологія неорганічних речовин». – Київ, 2021. – 391 с.
4. Кущевська Н.Ф., Терещенко О.Я., Папроцька О.А., Малишев В.В. Наноматеріали та нанотехнології / Навчальний посібник. – Київ: Університет «Україна», 2018. – 140 с.
5. Large-scale preparation and catalytic properties of one-dimensional $\alpha/\beta\text{-MnO}_2$ nanostructures / N. Sui, Y. Duan, X. Jiao, D. Chen // J. Phys. Chem. – 2009. – Vol. 113. – P. 8560-8565.
6. 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. – 7 p.

7. Kumar H., Sangwan M., Sangwan P. Synthesis and Characterization of MnO₂ Nanoparticles using Co-precipitation Technique // Inter. J. Chem. and Chem. Engin. – 2013. – Vol. 3, N 3. – P. 155-160.
8. Synthesis and characterization of single-crystalline nanorods of α -MnO₂ and γ -MnOOH / R. Yang, Z. Wang, L. Dai, L. Chen // Mater. Chem. and Phys. – 2005. – Vol. 93. – P. 149-153.
9. Musil M., Choi B., Tsutsumi A. Morphology and Electrochemical Properties of α -, β -, γ -, and δ -MnO₂ Synthesized by Redox Method // J. Electrochem. Soc. – 2015. – Vol. 162, N 10. – P. A2058-A2065.
10. 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.
11. 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.
12. 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
13. 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.
14. Self-assembled flower-like hierarchical spheres and nanobelts of manganese oxide by hydrothermal method and morphology control of them / D. Yan, P.X. Yan, G.H. Yue et al. // Chem. Phys. Letters. – 2007. – Vol. 440. – P. 134-138.
15. 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.
16. Fabrication of γ -MnO₂/ α -MnO₂ hollow core/shell structures and their application to water treatment / J. Cao, Q. Mao, L. Shi, Y. Qian // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 16210-16215.
17. 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.
18. Kanungo Sukriti 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.

19. Low-Temperature Synthesis of α - MnO_2 Hollow Urchins and Their Application in Rechargeable Li^+ Batteries / B. Li, G. Rong, Y. Xie, L. Huang, C. Feng // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45, N 16. – P. 6404-6410.
20. Controllable Synthesis of α - MnO_2 Nanostructures and Phase Transformation to β - MnO_2 Microcrystals by Hydrothermal Crystallization / X. Zhang, P. Yu, D. Wang, Y. Ma // *J. Nanosci. and Nanotech.* – 2010. – Vol. 10. – P. 898-904.
21. Chu X., Zhang H. Catalytic Decomposition of Formaldehyde on Nanometer Manganese Dioxide // *Modern Appl. Sci.* – 2009. – Vol. 3, N 4. – P. 177-181.
22. 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.
23. Controllable synthesis of α - and β - MnO_2 : cationic effect on hydrothermal crystallization / X. Huang, D. Lv, H. Yue, A. Attia, Y. Yang // *Nanotechnology* – 2008. – Vol. 19. – P. 225606-225613.
24. 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
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. Preparation of β - MnO_2 nanorods through a γ - MnOOH precursor route / G. Xi, Y. Peng, Y. Zhu, L. Xu, W. Zhang et al. // *Mater. Res. Bull.* – 2004. – Vol. 39. – P. 1641-1648.
29. Bose V. C., Biju V. Structure, cation valence states and electrochemical properties of nanostructured Mn_3O_4 // *Mater. Sci. Semiconductor Proces.* – 2015. – Vol. 35. – P. 1-92.
30. Xiao W., Wang D., Lou X. W. Shape-Controlled Synthesis of MnO_2 Nanostructures with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – P. 1694-1700.
31. Wang X., Li Y. Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide Nanowires/Nanorods // *Chem. Eur. J.* – 2003. – Vol. 9, N 1. – P. 300-306.

32. 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.
33. 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.
34. Synthesis, Characterization of Nano MnO₂ and its Adsorption Characteristics Over an Azo Dye / B.M. P. Kumar, S. Karikkat, R H. Krishna, T.H. Udayashankara et al. // Res. Rev. J. Mater. Sci. – 2014. – Vol. 2, N 1. – P. 27-31.
35. Synthesis of MnO₂ Nanoparticles confined in Ordered Mesoporous Carbon Using a Sonochemical Method / S. Zhu, H. Zhou, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara // Adv. Funct. Mater. – 2005. – Vol. 15, N 3. – P. 381-386.
36. One-Pot Synthesis of Highly Crystallined λ-MnO₂ Nanodisks Assembled from Nanoparticles: Morphology Evolutions and Phase Transitions / N. Wang, X. Cao, L. He, W. Zhang et al. // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112. – P. 365-369.
37. Microwave–Hydrothermal Crystallization of Polymorphic MnO₂ for Electrochemical Energy Storage / K. Chen, Y. D. Noh, K. Li, S. Komarneni, D. Xue // J. Phys. Chem. C. – 2013. – Vol. 117, N 20. – P. 10770-10779.
38. Visible light assisted synthesis of manganese oxide nanoparticles at room temperature / L. Balan, C. Matei Ghimbeu, L. Vidal, C. Vix-Guterl // Electronic Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry. – 2013. – P. 1-7.
39. Synthesis of a new hollandite-type manganese oxide with framework and interstitial Cr(III) / S. Ching, P. F. Driscoll, K. S. Kieltyka, M. R. Marvel, S.L. Suib // Chem. Commun. – 2001. – Vol. 23. – P. 2486-2487.
40. Julien C.M., Massot M., Poinsignon C. Lattice vibrations of manganese oxides. Part I. Periodic structures // Spectrochim. Acta Part A. – 2004. – Vol. 60. – P. 689-700.
41. Kolta G. A., Kerim F.M.A., Azim A.A.A. Infrared Absorption Spectra of some Manganese Dioxide Modifications and their Thermal Products // Z. anorg. allg. Chem. – 1971. – Vol. 384, N 3. – P. 260-266.
42. Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides / F. Buciuman, F. Patcas, R. Craciun, D. R.-T. Zahn // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 1. – P. 185-190.
43. Li Z., Xu J. Facile hydrothermal synthesis of flowerlike MnO₂ constructed by ultrathin nanosheets for supercapacitors // Biointerface Res. Appl. Chem. – 2016. – Vol. 6, N 1. – P. 1070-1074

44. Almquist C., Krekeler M., Jiang L. An investigation on the structure and catalytic activity of cryptomelane-type manganese oxide materials prepared by different synthesis routes // *Chem. Eng. J.* – 2014. – Vol. 252. – P. 249-262.
45. Structural and chemical disorder of cryptomelane promoted by alkali doping: Influence on catalytic properties / V.P. Santos, O.S.G.P. Soares, J.J.W. Bakker, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J. Gascon, F. Kapteijn, J.L. Figueiredo // *J. Catal.* – 2012. – Vol. 293. – P. 165-174.
46. Fe-doped cryptomelane synthesized by refluxing at atmosphere: structure, properties and photocatalytic degradation of phenol / H. Yin, X. Dai, M. Zhu, F. Li, X. Feng, F. Liu // *J. Hazard. Mater.* – 2015. – Vol. 296. – P. 221-229.
47. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition / J. Ma, C. Wang, H. He // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2017. – Vol. 201. – P. 503-510.
48. CO oxidation over gold supported on Cs, Li and Ti-doped cryptomelane materials / S.A.C. Carabineiro, V.P. Santos, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo // *J. Coll. Interface Sci.* – 2016. – Vol. 480. – P. 17-29.
49. Iron doped manganese oxide octahedral molecular sieve as potential catalyst for SO_x removal at FCC / C.M. Vasconcellos, M.L.A. Goncalves, M.M. Pereira, N.M.F. Carvalho // *Applied Catalysis A, Gen.* – 2015. – Vol. 498. – P. 69-75.
50. Structure and properties of Co-doped cryptomelane and its enhanced removal of Pb²⁺ and Cr³⁺ from wastewater / H. Li, F. Liu, M. Zhu, X. Feng, J. Zhang, H. Yin // *Environ. Sci.* – 2015. – Vol. 34. – P. 77-85.
51. Effects of Co and Ni co-doping on the physicochemical properties of cryptomelane and its enhanced performance on photocatalytic degradation of phenol / H. Sun, G. Qiu, Y. Wang, X. Feng, H. Yin, F. Liu // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 148. – P. 783-789.
52. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide for low-temperature catalytic combustion of dimethyl ether / M. Sun, L. Yu, F. Ye, G. Diao, Q. Yu, Z. Hao, Y. Zheng, L. Yuan // *Chem. Eng. J.* – 2013. – Vol. 220. – P. 320-327.
53. Adsorptive and Acidic Properties, Reversible Lattice Oxygen Evolution, and Catalytic Mechanism of Cryptomelane-Type Manganese Oxides as Oxidation Catalysts / J. Luo, Q. Zhang, J. Garcia-Martinez, S. L. Suib // *Jacs Articles.* – 2008. – P. 3198-3207.
54. Khaleel A., Kapoor P.N., Klabunde K.J. Nanocrystalline metal oxides as new adsorbents for air purification // *Nanostr. Materials.* – 1999. – Vol. 11, N 4. – P. 459-468.
55. Nanocrystalline Metal Oxides as Unique Chemical Reagents/Sorbents / E. Lucas, S. Decker, A. Khaleel, A. Seitz et al. // *Chem. Eur. J.* – 2001. – Vol. 7, N 12. – P. 2505- 2510.

56. Tremendous Effect of the Morphology of Birnessite-Type Manganese Oxide Nanostructures on Catalytic Activity / J. Hou, Y. Li, M. Mao, L. Ren et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – Vol. 6. – P. 14981–14987.
57. Effect of giant oxygen vacancy defects on the catalytic oxidation of OMS-2 nanorods / J. Hou, Y. Li, L. Liu, L. Ren et al. // J. Mater. Chem. A. – 2013. – Vol. 1. – P. 6736–6741.
58. Tuning the K^+ Concentration in the Tunnel of OMS-2 Nanorods Leads to a Significant Enhancement of the Catalytic Activity for Benzene Oxidation / J. Hou, L. Liu, Y. Li, M. Mao et al. // Environ. Sci. Technol. – 2013. – Vol. 47. – P. 13730–13736.
59. Surface oxygen vacancy induced α - MnO_2 nanofiber for highly efficient ozone elimination / G. Zhu, J. Zhu, W. Jiang, Z. Zhang, J. Wang, Y. Zhu, Q. Zhang // Appl. Catal. B, Environ. – 2017. – Vol. 209. – P. 729-737.
60. Tuning the K^+ concentration in the tunnels of α - MnO_2 to increase the content of oxygen vacancy for ozone elimination / G. Zhu, J. Zhu, W. Li, W. Yao, R. Zong, Y. Zhu, Q. Zhang // Environ. Sci. Technol. – 2018. – Vol. 52, N 15. – P. 8684-8692.
61. Ditshun A., Sahoo M. Production and control of ozone during welding of copper-base alloys // Weld. J. – 1983. – Vol. 62, N 8. – P. 41-46.
62. Горбань Л.Н. Аэрозоли как вредный производственный фактор (к вопросу об адекватности применяемых способов и средств защиты сварщиков уровню их профессионального риска) // “Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве”: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 57-63.
63. Явдошин И.Р., Походня И.К. Образование сварочного аэрозоля при дуговой сварке плавлением и его гигиеническая оценка // Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: Тр. 1-й международной науч.-практ. конф. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 38-56.
64. Кундиев Ю.И., Лубянова И.П. Роль железа в развитии патологических изменений в организме сварщиков // Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве: Тр. 1-й международной науч.-практ. конф. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 489-503.
65. Zeidler-Erdely P.C., Erdely A., Antonini J.M. Immunotoxicology of arc welding fume: Worker and experimental animal studies // J. Immunotoxicology. – 2012. – Vol. 9, N 4. – P. 411-425.
66. Miettinen M., Torvela T., Leskinen J.T.T. Physicochemical Characterization of Aerosol Generated in the Gas Tungsten Arc Welding of Stainless Steel // Ann. Occup. Hyg. – 2016. – P. 1-9.
67. Oyama S.T. Chemical and catalytic properties of ozone // Cat. Rev. : Sci. Eng. – 2000. – Vol. 42, N 3. – P. 279-322.

68. Bord A.J., Parsons R., Jordan J. Standard Potentials in Aqueous Solutions. – N.-Y.: Marcel Dekker, 1985. – 205 p.
69. Catalytic deep oxidation of NO by ozone over MnO_x loaded spherical alumina catalyst / F. Lin, Z. Wang, Q. Ma, Y. Yang et al. // Appl. Catal. B: Environ. – 2016. – Vol. 198. – P. 100-111.
70. Nawrocki J., Fijolek L. Catalytic ozonation – Effect of carbon contaminants on the process of ozone decomposition // Appl. Catal. B: Environ. – 2013. – Vol. 142-143. – P. 307-314.
71. Nawrocki J. Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. // Appl. Catal. B: Environ. – 2013. – Vol. 142-143. – P. 465-471.
72. A novel advanced oxidation process using iron electrodes and ozone in atrazine degradation: Performance and mechanism / S. Zhou, L. Bu, Z. Shi, C. Bi, Q. Yi // Chem. Eng. J. – 2016. – Vol. 306. – P. 719-725.
73. Comparison of UV/hydrogen peroxide, potassium ferrate(VI), and ozone in oxidizing the organic fraction of oil sands process-affected water (OSPW) / C. Wang, N. Klamerth, S.A. Messele, A. Singh et al. // Water Res. – 2016. – Vol. 100. – P. 476-485.
74. Production of nanocatalyst from natural magnetite by glow discharge plasma for enhanced catalytic ozonation of an oxazine dye in aqueous solution / M. Taseidifar, A. Khataee, B. Vahid, S. Khorram, S.W. Joo // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2016. – Vol. 15. – P. 1381-1169.
75. Ultrasound-enhanced magnetite catalytic ozonation of tetracycline in water / L. Hou, H. Zhang, L. Wang, L. Chen // Chem. Eng. J. – 2013. – Vol. 229. – P. 577-584.
76. Park J.-S., Choi H., Cho J. Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) during catalytic ozonation // Water Res. – 2004. – N 34. – P. 2285-2292.
77. 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.
78. Lin J., Kawai A., Nakajima T. Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone // Appl. Catal. B: Environ. – 2002. – Vol. 39, N 2. – P. 157-165.
79. Influence of calcination temperature on the performance of Pd–Mn/SiO₂–Al₂O₃ catalysts for ozone decomposition / Q. Yu, H. Pan, M. Zhao, Z. Liu et al. // J. Haz. Mater. – 2009. – Vol. 172, N 2-3 – P. 631-634.
80. Effect of preparation method on the performance of Pd-MnO_x/γ-Al₂O₃ monolithic catalysts for ground-level O₃ decomposition / C. Ren, L. Zhou, H. Shang, Y. Chen // Chin. J. Catal. – 2014. – Vol. 35, N 11. – P. 1883-1890.

81. Lian Z., Ma J., He H. Decomposition of high-level ozone under high humidity over Mn–Fe catalyst: The influence of iron precursors // *Catal. Commun.* – 2015. Vol. 59. – P. 156-160.
82. 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.
83. 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.
84. Jia J., Zhang P., Chen L. The effect of morphology of α -MnO₂ on catalytic decomposition of gaseous ozone / *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 6, N 15. – P. 5841-5847.
85. Nitric acid-treated birnessite-type MnO₂: An efficient and hydrophobic material for humid ozone decomposition / Y. Liu, W. Yang, P. Zhang, J. Zhang // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol. 442. – P. 640-649.
86. Facile synthesis of Fe-modified manganese oxide with high content of oxygen vacancies for efficient airborne ozone destruction / J. Jia, W. Yang, P. Zhang, J. Zhang // *Applied Catalysis A, General.* – 2017. – Vol. 546. – P. 79-86.
87. Higher Oxidation State Responsible for Ozone Decomposition at Room Temperature over Manganese and Cobalt Oxides: Effect of Calcination Temperature / W.-X. Tang, H.-D. Liu, X.-F. Wu, Y.-F. Chen // *Ozone: Sci. Engin.* – 2015. – Vol. 36, N 5. – P. 502-512.
88. Facile synthesis of Ag-modified manganese oxide 2 for effective catalytic ozone decomposition / X. Li, J. Ma, C. Zhang, R. Zhang, H. He // *J. Environ. Sci.* – 2019. – Vol. 80. – P. 159-168.
89. Tatibouet J.-M., Valange S., Touati H. Near-ambient temperature ozone decomposition kinetics on manganese oxide-based catalysts // *Appl. Catal. A, General.* – 2019. – Vol. 569. – P. 126-133.
90. Facile Synthesis of Activated Carbon-Supported Porous Manganese Oxide via in situ Reduction of Permanganate for Ozone Decomposition / C. Jiang, P. Zhang, B. Zhang, J. Li, M. Wang // *Ozone: Sci. Engin.* – 2013. – Vol. 35, N4. – P. 308-315.
91. Synthesis of doped MnO_x/diatomite composites for catalyzing ozone decomposition / Y. Rao, D. Zeng, X. Cao, G. Qin, S. Li // *Ceramics International.* – 2019. – Vol. 45, N 6. – P. 6966-6971.
92. Structural, morphological, and catalytic properties of cryptomelane / Rakitskaya T., Truba A., Volkova V., Yaremov P / In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their*

- Applications. Springer Proceedings in Physics.: Springer, Cham., 2020. – Vol. 246. – P. 59-77.
93. Chughtai A. R., Brooks M. E., Smith D. M. Effect of Metal Oxides and Black Carbon (Soot) on SO₂/O₂/H₂O Reaction Systems // Aerosol Sci. Technol. – 1993. – P. 121-132.
94. Li L., King D.L. High-Capacity Sulfur Dioxide Absorbents for Diesel Emissions Control // Ind. Eng. Chem. Res., 2005 –Vol. 44. – P. 168-177.
95. Li L., King D.L. Synthesis and Characterization of Silver Hollandite and Its Application in Emission Control // Chem. Mater, 2005. – Vol. 17. – P. 4335-4343.
96. Manganese Oxide Nanoarchitectures as Broad-Spectrum Sorbents for Toxic Gases / J. W. Long, J. M. Wallace, G. W. Peterson, K. Huyn. – ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016. – P. A-J.
97. Schneider W. F. Qualitative Differences in the Adsorption Chemistry of Acidic (CO₂, SO_x) and Amphiphilic (NO_x) Species on the Alkaline Earth Oxides // J. Phys. Chem. B, 2004. – Vol. 108. – P. 273-282.
98. Low M. J. D., Goodsel A. J., Takezawa N. Reactions of Gaseous Pollutants with Solids. I. Infrared Study of the Sorption of SO, on CaO // Environ. Sci. Techn. – 1971. – Vol. 5, N 12. – P. 1191-1195.
99. Heterogeneous Reactions of Sulfur Dioxide on Typical Mineral Particles / X. Zhang, G. Zhuang, J. Chen, Y. Wang et al. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – P. 12588-12596.
100. Structure and morphology of cryptomelane samples synthesized by different methods and their activity in the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen / T. Rakitskaya, A. Truba, A. Nazar, T. Kiose // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2021. – Vol. 716, N 1. – P. 103-111.

2. МЕТАЛОКСИДНІ НАНОКАТАЛІЗАТОРИ ФЕРУМУ

2.1. Способи отримання та фазові трансформації оксидних форм феруму

Для феруму (II, III) характерно утворення різноманітних форм (оксидів, гідроксидів і оксигідроксидів), десять з яких зустрічаються в природі [1]:

гетит (goethite) – α -FeOOH

акаганіт (akaganeite) – β -FeOOH

лепідокроцит (lepidocrocite) – γ -FeOOH

фероксігіт (feroxyhyte) – δ -FeOOH

феригідрит (ferrihydrite) – $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

гематит (hematite) – α -Fe₂O₃

маггеміт (maghemite) – γ -Fe₂O₃

магнетит (magnetite) – Fe₃O₄

вюстит (wüstite) – FeO

берналіт (bernalite) – Fe(OH)₃

На рис. 2.1 показана схема отримання та трансформації різних оксидних, гідроксидних та оксигідроксидних форм феруму.

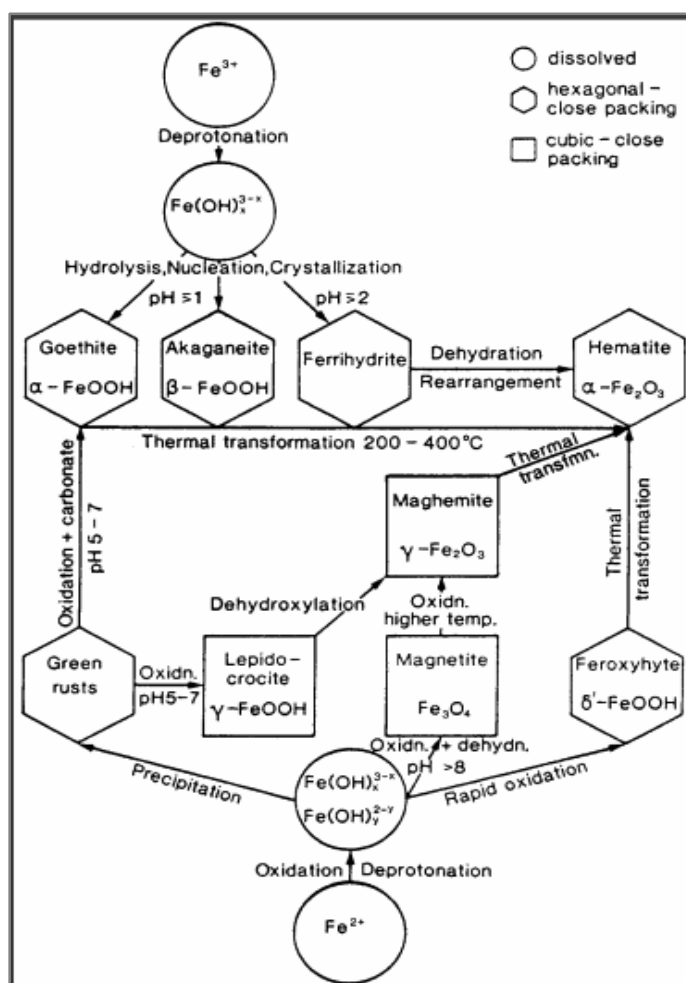


Рис. 2.1. Схематичне представлення шляхів формування та трансформації оксидних форм феруму [1]

Звертаємо увагу на умови здійснення відповідних трансформацій, а саме рН середовища та температуру прожарювання зразків, а також той факт, що з будь-якої форми шляхом термічної трансформації можна отримати фазу гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Наступна схема (рис. 2.2) також демонструє фазові трансформації, але більш детально для поліморфних оксигідроксидних форм феруму (FeO(OH)) [2].

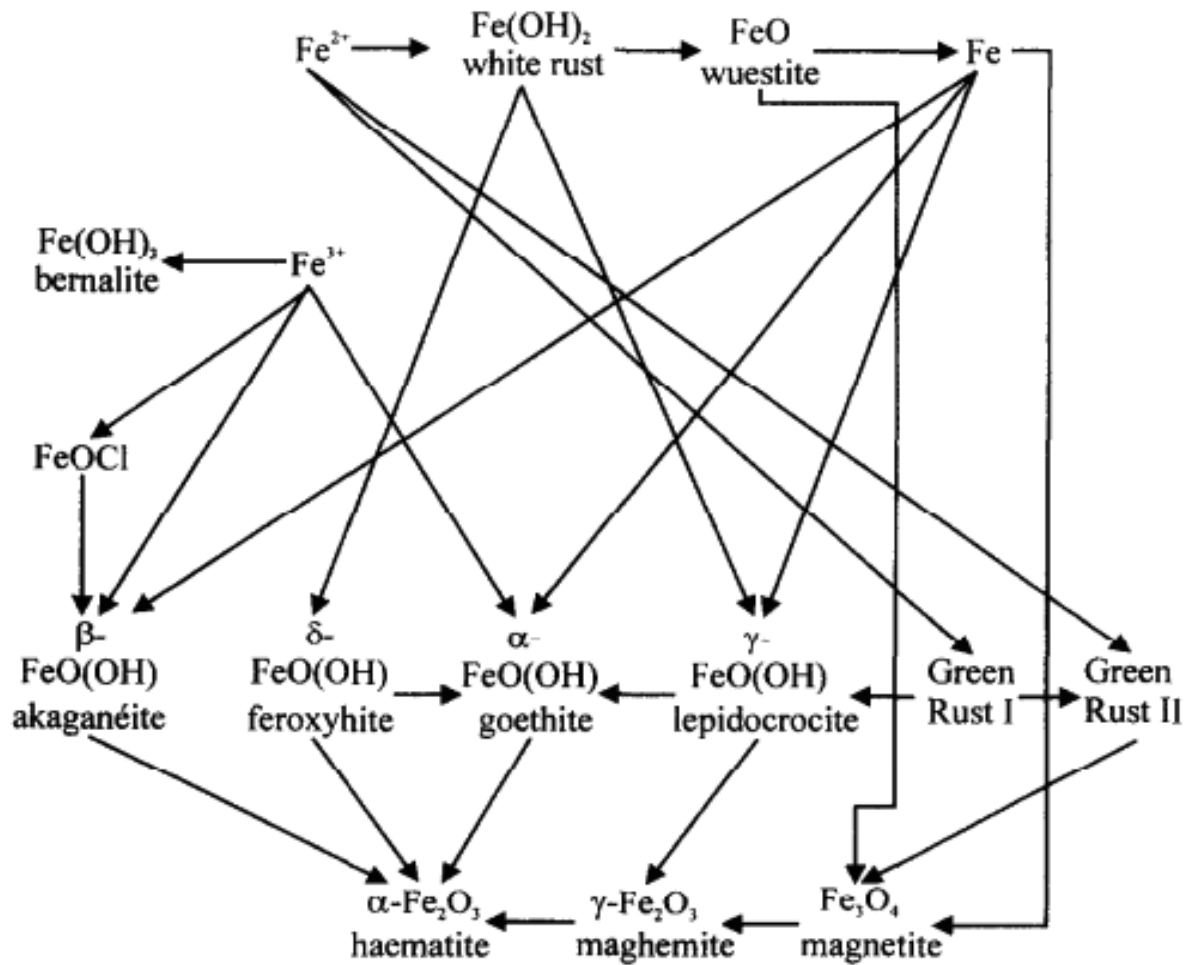
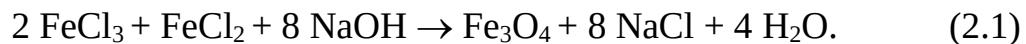


Рис. 2.2. Схематичне представлення фазових трансформацій оксидів та оксигідроксидів феруму [2] (green rust – зелена іржа; white rust – біла іржа)

Таким чином, зміна умов синтезу суттєво впливає на фазовий склад кінцевого продукту, його структурні, морфологічні та фізико-хімічні властивості, що впливатиме на каталітичну активність оксидних форм феруму в редокс-реакціях.

2.2. Методи отримання магнетиту та складних феритів

Одним з класичних методів отримання магнетиту є хімічна конденсація або метод співосадження, запропонований В. С. Елмор ще в 1938 році [3], в основі якого лежить реакція:



Для отримання магнетиту необхідного складу (31 % FeO – вюстит і 69 % γ -Fe₂O₃ – маггеміт) розчини FeCl₂·4H₂O і FeCl₃·6H₂O змішують у співвідношенні Fe³⁺/Fe²⁺ = 2 : 1. При температурі ~70°C та постійному перемішуванні додають надлишок 10 % розчину гідроксиду натрію. Для обмеження росту частинок і отримання високодисперсного осаду розчини необхідно інтенсивно перемішувати. Заміна гідроксиду натрію на гідроксид амонію (25%-вий) дозволяє створити більш м'які умови співосадження солей, що сприяє утворенню в ході реакції осаду FeO·Fe₂O₃ з певним співвідношенням оксидів:



Крім того, використання гідроксиду амонію дозволяє проводити реакцію соосадження при більш низьких температурах (25-40 °C). Повне осадження частинок магнетиту відбувається за умови надлишку основи.

В якості вихідних реагентів можна використовувати і інші солі феруму – сульфати, нітрати, карбоніли, ацетилацетонати тощо. Склад отриманих продуктів дуже сильно залежить від різних чинників: природи вихідних солей, значення рН, температури синтезу, наявності інертного середовища або відновлення тощо [4-7]. Так в роботі [5] описується отримання Fe₃O₄ частковим відновленням солей феруму(III) розчином йодиду калію і подальшим осадженням магнетиту гідроксидом амонію:



Крім того, в якості відновлюючого реагенту можна використовувати і органічні речовини, наприклад D-глюкозу [8] або сечовину, що дозволяє отримати гідрофільні магнетитові частинки для біологічного застосування.

Таким чином, суть методу хімічного осадження високодисперсного магнетиту полягає у швидкій нейтралізації солей дво- та тривалентного феруму надлишком водного розчину аміаку. Утворені в ході реакції осади складаються з частинок магнетиту з розмірами від 2 до 20 нм. Такі частинки мають гарні магнітні та адсорбційні властивості.

У випадку отримання складних феритів методом співосадження [9-12] іони двовалентного феруму Fe^{2+} можуть бути повністю або частково заміщені іонами інших металів, але з неодмінним дотриманням того ж співвідношення $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Me}^{2+}) = 2 : 1$ або $\text{Fe}^{3+}/\text{Me}^{2+} = 2 : 1$. У таких випадках можна застосовувати солі цинку (ZnCl_2), нікелю (NiCl_2), кобальту (CoCl_2) або мангану (MnCl_2), а в якості осаджувачів використовувати концентровані розчини лугів NaOH або KOH для досягнення найбільш повної кристалізації оксидів різних металів. Найбільш якісні осади феритів утворюються при додатковому прогріванні реакційної маси на водяній бані при температурі 80-90 °C протягом двох годин та інтенсивному перемішуванні. В ході реакції осадження відбувається так зване «дозрівання» осадів, що відзначається поступовою зміною забарвлення від темно-коричневого до чорного, характерного для магнетиту. В результаті можна отримати феррити різного складу: $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і ZnFe_2O_4 , $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і NiFe_2O_4 , $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і CoFe_2O_4 , $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і MnFe_2O_4 та інші. Спочатку інтерес до фериту різного складу був пов'язаний з тим, що при низьких температурах ці матеріали мали більш високі магнітні характеристики у порівнянні з магнетитом [13-16]. Крім того присутність іонів даних металів в складі частинок дисперсної фази підвищувало стійкість цих частинок до окиснення.

Для захисту частинок високодисперсних магнітних матеріалів від окиснення і запобігання їх коагуляції, як в процесі отримання, так і при переведенні частинок в колоїдний стан в дисперсійному середовищі успішно використовується метод отримання високодисперсних частинок безпосередньо в дисперсійному середовищі і стабілізація їх поверхнево-активними речовинами

(або полімерами) відразу після їх утворення. Умовою ефективної стабілізації частинок є сумісність феррофази, стабілізатора і дисперсійного середовища, при цьому найкращими стабілізаторами виявляються ті речовини, які добре розчиняються в дисперсійному середовищі. Це речовини з довгим вуглеводневим ланцюжком (C_{10} - C_{20}), особливо ті, які містять подвійні ненасичені зв'язки між атомами вуглецю або ароматичні групи, і в яких присутні функціональні групи ($-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-OSO_3H$). Стабілізація пояснюється зниженням поверхневої енергії диспергованих частинок і збільшенням абсолютної величини їх електрокінетичного потенціалу, а також за рахунок структурно-механічного та стеричного факторів.

У ряді робіт розглядається отримання оксидів феруму у вигляді плівок [17], полімерних смол [15] і полімерних матриць на основі полівінілового спирту або стиrolу [18, 19].

Для отримання порошків магнітних феритів з розміром зерна більше 1 мкм використовують так званий *керамічний (механохімічний) або твердофазний синтез*, який полягає в нагріванні ($> 1000^\circ C$) суміші вихідних речовин, переведених в мілкодисперсний стан розмелюванням в кульових млинах [21-24]. В результаті можна отримати досить великі частинки (200 нм і більше) з широким розподілом за розмірами.

Розроблено методи отримання наночасточок оксидів феруму різного складу при невисоких температурах. Перш за все необхідно відзначити *золь-гель-метод*, що дає вискодисперсні порошки необхідної чистоти і гомогенності. Таким шляхом були синтезовані наночасточки (менше 100 нм) фериту барію, допованого Co і Ti [25], і фериту стронцію, допованого Zn, Ti і Ir [26]. Більш дрібні частинки (8-15 нм) магнетиту і фериту кобальту були отримані за тим же методом авторами [27, 28].

Крім синтезу магнетиту з хімічно чистих реагентів в ряді робіт розглядається отримання наночасточок магнетиту із залишків залізної руди – мінеральних відходів залізовбагачувальних заводів [29, 30]. Суть методу полягає

в розкладанні залізної руди, що містить близько 26-30% Fe_2O_3 , дією соляної кислоти з утворенням FeCl_3 згідно реакції:



Подальшу взаємодію отриманого хлориду феруму(III) з металічним залізом дозволяє отримати розчин хлориду феруму(II):

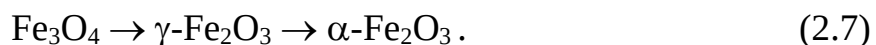


Подальше виділення Fe_3O_4 з розчину проводять за методикою співосадження.

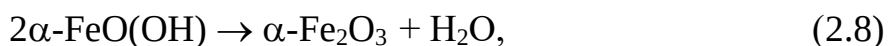
Незважаючи на те, що в більшості робіт розглядається отримання магнетиту як чистої фази, найчастіше при проведенні синтезу на повітрі виходить суміш фаз магнетиту (Fe_3O_4), гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), маггеміту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) і гетиту ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) [31-33]. Для отримання чистої фази магнетиту можна використовувати інертне середовище (N_2 , Ar) в процесі синтезу або проводити сушку в вакуумі.

2.3. Вплив температури на фазовий склад оксидних форм феруму

Виходячи із літературних даних про термічні перетворення чистих фаз Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-FeO(OH)}$ відомий ланцюг фазових перетворень магнетиту, що супроводжуються екзоефектами

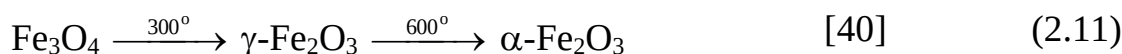


Проте температурні інтервали цих переходів залежать від багатьох факторів. При нагріванні порошків в кисневмісному середовищі протікають процеси дегідратації та дегідроксилування, які, як правило, супроводжуються ендоефектами [31, 34-37]. За даними [35] в інтервалі 25-140 °C з магнетиту і композицій на його основі відбувається дегідратація фізично адсорбованої води, в інтервалі 200-480 °C відщеплюється хімічно зв'язана вода і вода у порах, а дегідроксилування ковалентно-зв'язаних гідроксильних груп здійснюється в області 500-800 °C. Таким чином, не можна не враховувати той факт, що можливо перекривання (накладення) двох протилежних за природою термічних ефектів. Так, наприклад, фазова трансформація гетиту



що супроводжується дегідроксилюванням, характеризується ендоефектом при 355 °С. Автори [34] спостерігали трансформацію фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в шпінельну форму при 335-340 °С. Термічні перетворення в багатьох випадках ускладнюються дифузійними процесами, що призводить до лише часткового фазового переходу. Так за даними [38], при температурі 250 °С у присутності N_2 , CO_2 , NH_3 і парів води, які лімітують процеси окиснення, фаза Fe_3O_4 існує разом з фазою $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Істотний вплив на температуру фазових перетворень в ланцюжку (2.7) надає спосіб отримання магнетиту [34, 39-41] і розмір наночастинок [31, 35]. Наведемо кілька прикладів термічних ефектів при фазових переходах за схемою (2.7), що підтверджують вище сказане,



Таким чином можна зробити висновок, що фазовий склад оксидів феруму суттєво залежить від температурного режиму, при якому вони отримані.

2.4. Структурні та фізико-хімічні властивості ферумоксидних нанокаталізаторів

2.4.1. Рентгенофазовий аналіз

При розгляді фазових особливостей оксидів феруму і металзаміщених феритів слід враховувати методику синтезу і можливість утворення додаткових фаз. У табл. 2.1 узагальнені дані по рентгенофазовим характеристикам ($h\ k\ l$ для самого інтенсивного рефлексу; параметр a кристалічної решітки; розмір

наночасточок (D)) магнетиту (Fe_3O_4), гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), маггеміту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гетиту ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) та шпінелей різного складу, отриманих різними методами.

Таблиця 2.1

Рентгенофазові характеристики магнетиту (Fe_3O_4), гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), маггеміту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гетиту ($\alpha\text{-FeO(OH)}$)

Зразок	Метод	Рефлекс h k l	a , Å	D, нм	Літера- тура
Fe_3O_4 (кубічна)	стандарт	311	8,396	-	[ICPDS 19-0629]
	співосадження	311	8,394	50-60	[29]
	співосадження	311	8,380	58	[6]
	співосадження	311	8,407	20-24	[14]
	співосадження	311	-	50-70	[31]
	керамічний	311	8,351	42	[6]
	співосадження у присутності етиленгліколю	311	-	250-300	[44]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (кубічна)	стандарт	311	8,351	-	[ICPDS 39-1346]
	співосадження	311	8,347	~3	[16]
	співосадження	311	-	30-46	[31]
	співосадження + піроліз	311	-	27	[45]
	співосадження у присутності гліцерину	311	-	9	[46]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гексагональна структура)	стандарт	104	5,035	-	[ICPDS 33-0664]
	термічний	104	5,034	31	[47]
	гідротермальний	104	5,053	90	[48]
	співосадження в присутності етиленгліколю	104	-	250-400	[44]
	термічний	104	-	19	[49]
$\alpha\text{-FeO(OH)}$ (орторомбічна структура)	стандарт	110	4,608	-	[ICPDS 39-1346]
	осадження (Ar)	110	4,608	8	[47]
	співосадження	110	-	55-70	[31]

З табл. 2.1 видно, що однозначно ідентифікувати магнетит, маггеміт і металзаміщені ферити досить складно через близькі значення їх параметрів: для всіх зазначених фаз характерно наявність піку при $2\theta \sim 35^\circ$ (311), що підтверджує формування кубічних феритів шпінельної структури, параметр елементарної комірки ***a*** має близькі значення. Залежно від способу отримання окремих речовин параметр кубічної елементарної комірки дещо відрізняється. Так наприклад, для магнетиту, отриманого методом співосадження величина ***a*** змінюється в межах (8,380-8,407) Å [6, 14, 29], а при отриманні Fe₃O₄ керамічним методом ***a*** = 8,351 Å [6]. Використовуючи різні методи, можна отримати частинки різного діаметра. Так при отриманні магнетиту керамічним методом або методом співосадження можна отримати наночастинки з розміром 20-70 нм, а співосадження в органічному розчиннику дозволяє отримати агломерати розміром 250-300 нм. Як приклад, на рис. 2.3 представлені дифрактограми зразків деяких оксидних форм феруму (власні результати).

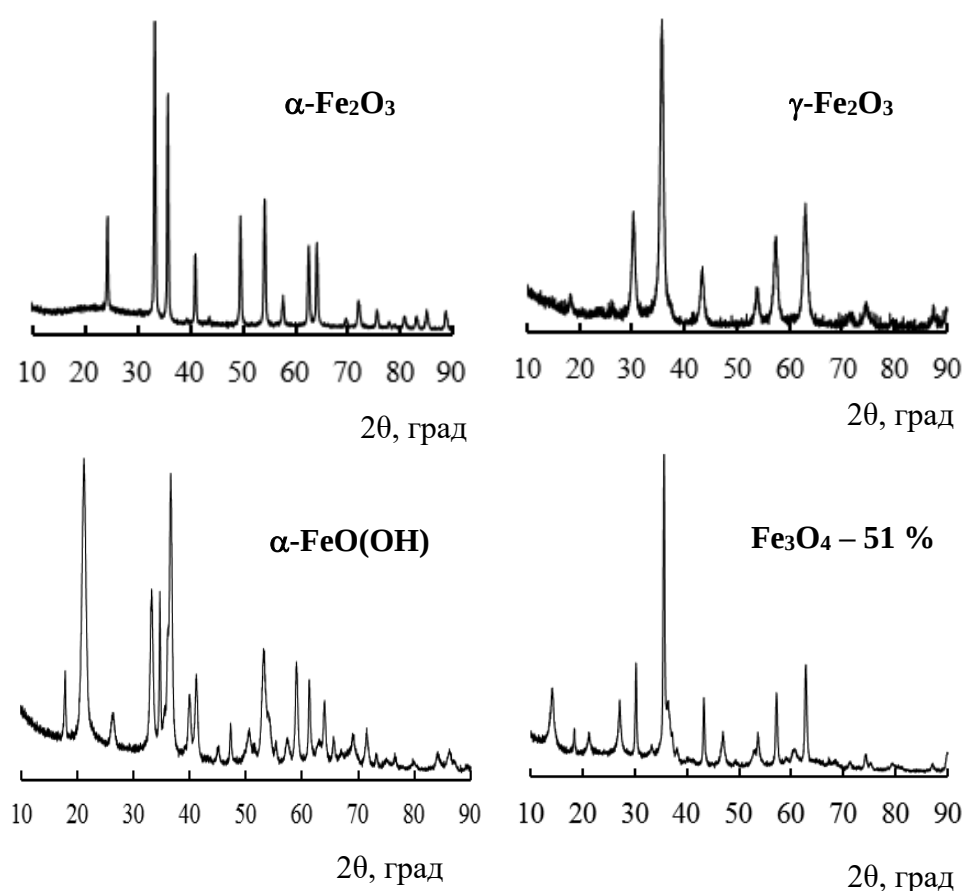


Рис. 2.3 . Дифрактограми оксидів феруму

Характерною ознакою присутності фаз гематиту та гетиту є інтенсивна смуга на рентгенограмах при $2\theta \sim 33^\circ$ (104) и $2\theta \sim 25^\circ$ (110), відповідно (рис. 2.3). Крім того, можна відзначити, що діаметр частинок, як і в разі Fe_3O_4 , істотно залежить від методу отримання і може складати від 19 до 400 нм для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [6, 47-49] та від 8 до 70 нм для $\alpha\text{-FeO(OH)}$ [31, 47].

2.4.2. ІЧ-спектри

В табл. 2.2 наведені частоти найбільш важливих для аналізу валентних коливань зв'язків Me–O в оксидах феруму різних модифікацій і шпінелей різного складу.

Таблиця 2.2

Характеристичні частоти валентних коливань зв'язку Fe–O в ІЧ-спектрах оксидів і шпінелей

Зразок	$\nu_{\text{валент}}, \text{см}^{-1}$ (Fe–O)	Література
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	408; 495; 609; 656	[47]
	< 400; 475; 525; 610пл.	[50]
	465; 539;	[49]
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	445; 540; 600пл.	[50]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	505; 708	[47]
	418; 560-585; 631; 691	[50]
	586; 632; 795; 892	[49]
$\alpha\text{-FeO(OH)}$	397; 477; 548; 678	[47]
$\beta\text{-FeO(OH)}$	420; 560; 658пл.	[50]
Fe_3O_4	440 (ν_2); 480пл.; 580 (ν_1)	[50]
	464 (ν_2); 578 (ν_1)	[29]
	372 (ν_2); 570 (ν_1)	[51]
	397 (ν_2); 582; 634 (ν_1)	[5]
	470 (ν_2); 576 (ν_1)	[52]

Примітка: ν_1 – коливання Fe–O в тетраедрі; ν_2 – коливання Fe–O в октаедрі.

Видно, що в ІЧ-спектрах оксидів феруму основні смуги, що характеризують коливання зв'язку Fe—O, спостерігаються в діапазоні 400-700 cm^{-1} [47, 49, 50].

2.4.3. Морфологія

Оксидні форми феруму характеризуються різноманіттям морфовидів, яке залежить від способу та умов синтезу цих сполук. Морфологічні особливості впливають на властивості оксидів феруму та особливо каталітичні, тому їх вивченню приділяють велику увагу. В цій частині огляду літературних даних узагальнені деякі відомості про морфологію наногематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Головні морфологічні признаки – пластинчасті, таблетчасті, рідше ромбоєдричні кристали. Морфологічні типи та форми утворень досить різноманітні. Серед них найбільш поширені нанодріт (nanowire), наностержні (nanorods), нанотрубки (nanotubes), порожнисті волокна (hollow fibers), нанокільця (nanorings), нанокубики (nanocubic), квіткоподібні (flowers-like) [53]. Також є опис кульових форм та тичкувато-голчастих утворень [54], утворення подібні дині (cantaloupe-like) [55], квіткове листя (floral leaves) [56], нанобісер (nanobeads), нанокрапки (nanodots), нанодиски (nanodisks), наносмужки (nanobelts) [57], веретено-подібні (spindle-like) та оливко-подібні (nanoolives) [58], подібні черв'яку (worm-like) та «їжаку»-подібні (urchin-like) [59] та інші. Зустрічається і такий опис як «гематитовий ліс», що являє собою шар із нанолусочок (nanoflakes) та нанолистя (nanoleaves), які вертикально ростуть з поверхні композитів [60].

Наведемо приклади деяких морфологічних типів та форм утворень, серед яких є такі, що подібні отриманим нами (п. 2.3.8). На рис. 2.4 представлені кульові форми та тичкувато-голчасті утворення $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а рисунки 2.5 та 2.6 демонструють утворення квітко-подібних наночасточок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Рисунок 2.7 показує утворення з наночастинок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, яке подібно квітковим листям.

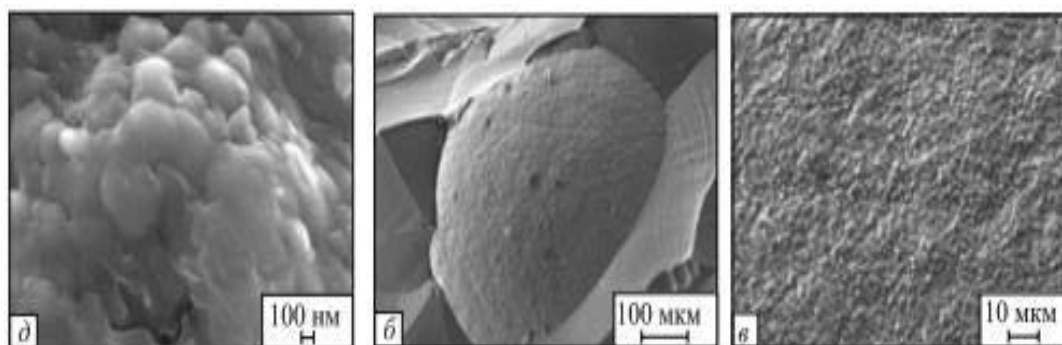


Рис. 2.4. Морфологія виділень (природні об'єкти) гематиту: *а* – індивіди кульової форми утворились внаслідок спірального росту пластинчастих кристаликів гематиту; *б*, *в*) – тичкувато-голчасті кристалики гематиту [54]

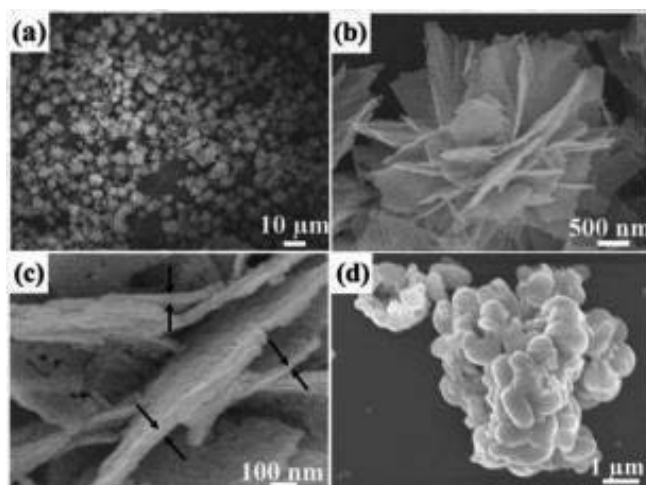


Рис. 2.5. СЕМ-зображення поверхні квітко-подібної наноструктури $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:
a – мале збільшення; *b*, *c* – велике збільшення;
d – компактна наноструктура $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [61]

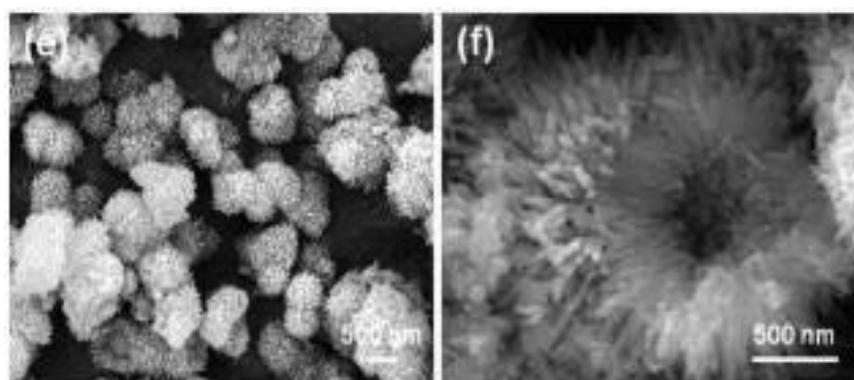


Рис. 2.6. СЕМ-зображення поверхні $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, квітко-подібній після прожарювання при 400°C [53]

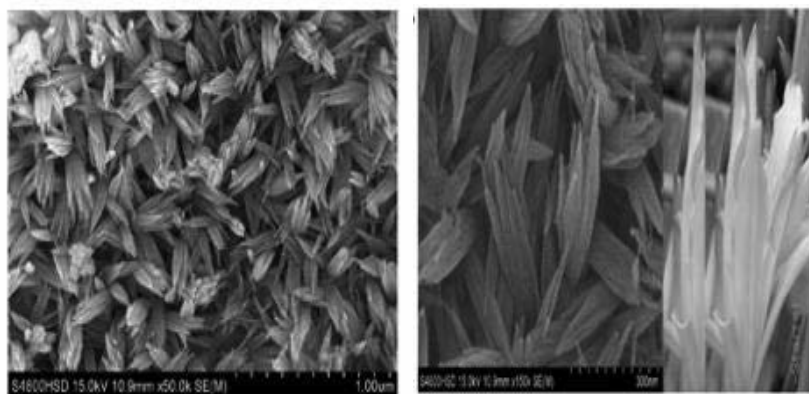


Рис. 2.7. СЕМ-зображення зразка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезованого методом осадження реагентом NH_4HCO_3 [56]

Рисунки 2.8 і 2.9 відображають утворення з пористою структурою. Рис. 2.9 демонструє, що $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ має форму нановолокон, які випадковим чином (відсутня переважна орієнтація кристалітів) орієнтовані (рис. А) та характеризується трьохмірною (3D) системою пор (рис. В), які утворюються завдяки зв'язуванню нановолокон між собою та розподілу на протязі всієї структури.

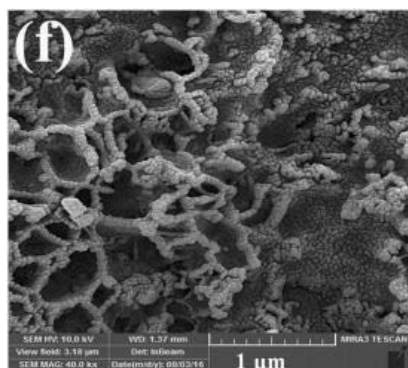


Рис. 2.8. СЕМ-зображення оксидного ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) композита з пористою структурою [62]

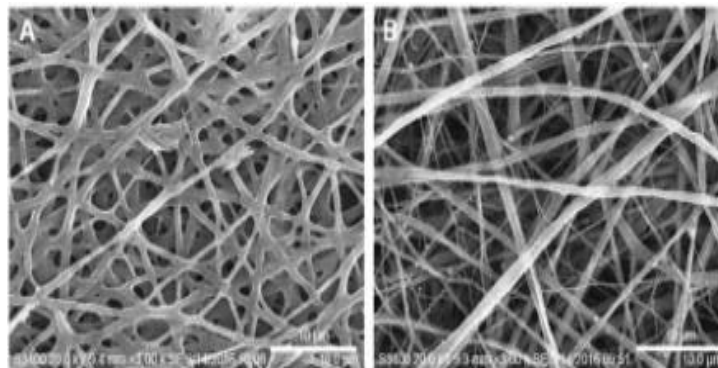


Рис. 2.9. СЕМ-зображення волокнисто-пористої структури $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [58]

Рис. 2.10 демонструє так звану морфологію «гематитового лісу», яка має шар нанолусочок і нанолистів, що ростуть вертикально з поверхні композита із металевих і металоксидних наночастинок. «Їжаку»-подібну морфологію гематиту, отриманого гідротермальним способом, показано на рис. 2.11.

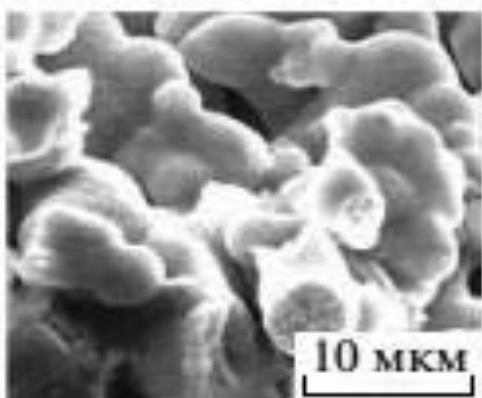


Рис. 2.10. СЕМ зображення нанокompозита із металa (Fe) та металоксида (Fe_2O_3) [60]

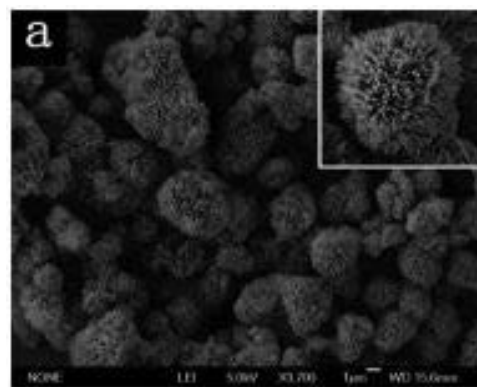


Рис. 2.11. СЕМ зображення гематиту, отриманого гідротермальним способом [63]

Таким чином, можна зробити висновок про різноманіття морфотипів наногематиту, що впливатиме на його адсорбційні та каталітичні властивості.

2.4.4. Загальні відомості про каталізатори розкладання озону

Застосування озону як реагента-окислювача пов'язане з певними труднощами: за відносно високої вартості озону коефіцієнт його використання – низький, тому для збільшення цього показника у реакціях озонування застосовують каталізатори [52, 64-71]. Але навіть у цьому випадку залишкова концентрація озону може перевищувати ГПК, тому для його розкладання застосовують термічні, реагентні та каталітичні методи [72]. Публікації за останні 10 років свідчать про те, що переваги мають каталітичні методи розкладання озону, а найбільш активні каталізатори є складними композиціями, що містять паладій [73-75], срібло [76, 77], оксиди мангану різної кристалічної структури [78, 79]. Високу активність проявляють і металокомплексні сполуки Mn(II) , Co(II) , нанесені на різні носії [80, 81].

Озон, що утворюється в процесі зварювання металів, одночасно зазнає як термічного, так і каталітичного розкладання компонентами твердої складової зварювального аерозолу (ТСЗА), а також витрачається на реакції з іншими газами, наприклад з NO [82].

В роботах [83-85] представлені деякі приклади прояву каталітичних властивостей наноструктурованих зразків ТСЗА в реакції розкладання озону при температурі навколишнього середовища та початковій концентрації озону ($C_{O_3}^n$) від 1 до 100 мг/м³.

До складу ТСЗА входять різні оксиди металів, тому інформація про їх каталітичні властивості в реакціях за участю озону буде корисною при обговоренні каталітичних властивостей порошкових та інкорпорованих у синтетичні волокна ТСЗА.

За даними [86] серед оксидних каталізаторів (E_xO_y) розкладання озону манган(IV) оксид очолює ряд активності $MnO_2 > NiO > Co_3O_4 > Fe_2O_3 \approx Ag_2O > CeO_2 \approx Cr_2O_3 > V_2O_5 \approx MgO > MoO_3 > CuO$. При цьому найактивніші каталізатори до CeO_2 включно характеризуються *p*-типом провідності, починаючи з Cr_2O_3 , оксиди відносяться до *n*-провідникам і є малоактивними в реакції. Серія оксидних каталізаторів була досліджена при $C_{O_3}^n = 0,5-2,1$ мг/м³ [87, 88], серед яких Fe_3O_4 забезпечує розкладання озону на 50-60 %; ступінь розкладання знижується у присутності $CuO-Fe_3O_4$ -каталізатора. Інші оксиди, наприклад Cr_2O_3 , CrO_3 , Ni_2O_3 , малоактивні у реакції розкладання мікроконцентрацій озону. Звертає увагу те, що активність оксидних каталізаторів, отриманих при високих (8-10 об. %) і низьких (0,5-2,1 мг/м³) концентраціях озону, не збігаються, тобто співвідношення $[E_xO_y]/[O_3]$ істотно впливає на кінетичні параметри реакції. Хоча каталізатори розкладання озону на основі MnO_2 є найактивнішими [76, 78, 79], в останні роки збільшилася кількість публікацій, присвячених каталізаторам на основі оксидів феруму – Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$ та $\alpha-FeO(OH)$, які застосовуються переважно в реакціях окиснення органічних сполук озоном [52, 71, 89-91] та пероксидом водню [92, 93]. У ряді випадків синтез вказаних каталізаторів здійснюється із залученням природного магнетиту [52] та мінеральних відходів [29, 30, 94]. Важливими факторами, що впливають на активність оксидних форм феруму, є природа поверхневих функціональних груп [52, 70, 71], величина питомої поверхні та розмір наночасточок [95].

2.4.5. Каталітичні властивості оксидних форм заліза, отриманих хімічним методом, в реакції розкладання озону

У реакціях газозного розкладання озону оксиди заліза вивчені недостатньо і за активністю, наприклад, α -Fe₂O₃, поступається MnO₂, NiO, Co₃O₄ [86]. Наноструктуровані зварювальні аерозолі містять у різному співвідношенні оксидні форми заліза у вигляді магнетиту, маггеміту, гематиту та гетиту, що суттєво впливає на їхню каталітичну активність у реакції розкладання озону. У зв'язку з цим доцільно синтезувати хімічним шляхом зазначені оксидні форми заліза і визначити їх активність реакції розкладання озону.

Методом осадження шляхом варіювання природи солей феруму(II) та феруму(III), осаджувального реагенту, температури сушіння та прожарювання отримали кілька серій зразків IS-Fe–VS-Fe, серед яких монофазні α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, α -FeO(OH) та суміші різного складу – Fe₃O₄, γ -FeO(OH), α -FeO(OH) і α -Fe₂O₃, α -FeO(OH). Умовне позначення зразків та короткий опис методики їх отримання узагальнено в табл. 2.3.

Фазовий склад, структура. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що всі зразки, крім VS-Fe, є кристалічними, проте кількість і положення рефлексів, а також їх інтенсивність залежать від природи прекурсорів феруму, способу отримання зразків та температури їх прожарювання. Результати ідентифікації фаз, вміст фаз, розміри кристалітів та об'єм елементарної комірки зведені у табл. 2.4. Ідентифікація зразків дає змогу визначити такі фази: гематит, α -Fe₂O₃ (JCPDS 33-0664), маггеміт, γ -Fe₂O₃ (JCPDS 39-1346), магнетит, Fe₃O₄ (JCPDS 19-0629) і гетит, α -FeO(OH) (JCPDS 29-0713).

За результатами розрахунків, наведеними в табл. 2.4, можна зробити наступні висновки. Зразки IIS-Fe-300, IVS-Fe-20, IVS-Fe-110 є монофазними; всі зразки, прожарені при 500 °C, містять тільки фазу α -Fe₂O₃. Зразки IIIS-Fe-110 і IVS-Fe-200 є поліфазними, а зразок VS-Fe-110 напіваморфний. Під час прожарювання відбувається фазова трансформація та утворення кристалічного α -Fe₂O₃ (гематиту).

Зразки оксидів феруму, синтезованих хімічним шляхом [85]

№ п/п	Умовне позначення зразка	Короткий опис методики	Література
1	IS-Fe-200	Метод осадження. Реагенти FeCl_3 , FeSO_4 та 25% водний розчин NH_3 : суміш залишали на 72 год; осад сушили при 200 °С протягом 5 год.	[96]
2	IS-Fe-500	Прекурсор по п. 1. прожарювали при 500 °С протягом 3 год.	
3	IIS-Fe-200	Реагенти $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та NH_4OH . Послідовність синтезу як у п. 1.	[96]
4	IIS-Fe-300	Прекурсор по п. 3 прожарювали при 300 °С протягом 3 год.	
5	IIS-Fe-500	Прекурсор по п. 3 прожарювали при 500 °С протягом 3 год.	
6	IIIS-Fe-110	Метод гідрогелю. Реагенти FeSO_4 і NH_4OH . Гель кип'ятили зі зворотним холодильником 4 год в потоці N_2 . Сушили при 110 °С.	[97]
7	IVS-Fe-20	Метод осадження. Реагенти $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH . Осад обробляли концентрованим розчином KOH та водяною парою. Осад сушили при 20 і 110 °С та прожарювали при 200, 300, 500 °С.	[98]
	IVS-Fe-110		
	IVS-Fe-200		
	IVS-Fe-300		
	IVS-Fe-500		
8	VS-Fe-110	Реагенти $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, гліцерин, сечовина. Розчин нагрівали при 110 °С впродовж 12 год. Осад сушили при 110 °С.	[99]
9	VS-Fe-500	Прекурсор по п.8 прожарювали при 500 °С.	

Фазовий склад і параметри фаз досліджуваних зразків оксидів феруму

Зразок	Фаза	Вміст фази, мас. %	Параметри гратки, Å	Розмір кристалітів, нм
IS-Fe-200	α -Fe ₂ O ₃	57,0	$a = 5,0359$ $c = 13,783$	6
	γ -Fe ₂ O ₃	11,5	$a = 8,3206$	8
	Fe ₃ O ₄	15,7	$a = 8,3618$	8
	α -FeO(OH)	15,7	$a = 4,6017$ $b = 9,9617$ $c = 3,0136$	11
IS-Fe-500	α -Fe ₂ O ₃	100,0	$a = 5,0324$ $c = 13,7531$	16
IIS-Fe-200	γ -Fe ₂ O ₃	100,0	$a = 8,3424$	7,2
IIS-Fe-300	γ -Fe ₂ O ₃	100,0	$a = 8,3431$	7,4
IIS-Fe-500	α -Fe ₂ O ₃	100,0	$a = 5,03377$ $c = 13,7489$	38
IIIS-Fe-20	Fe ₃ O ₄	51,0	$a = 8,3674$	34
	γ -FeO(OH)	36,4	$a = 3,0672$ $b = 12,5306$ $c = 3,8725$	9
	α -FeO(OH)	12,5	$a = 4,6164$ $b = 9,9750$ $c = 3,0217$	10
IVS-Fe-20	α -FeO(OH)	100,0	$a = 4,6175$ $b = 9,9500$ $c = 3,02252$	15
IVS-Fe-110	α -FeO(OH)	100,0	$a = 4,6183$ $b = 9,9511$ $c = 3,02260$	15
IVS-Fe-200	α -FeO(OH)	78,7	$a = 4,6130$ $b = 9,9561$ $c = 3,01703$	15
	α -Fe ₂ O ₃	21,3	$a = 5,0420$ $c = 13,794$	6
IVS-Fe-300	α -Fe ₂ O ₃	100,0	$a = 5,0420$ $c = 13,794$	11
IVS-Fe-500	α -Fe ₂ O ₃	100,0	$a = 5,03336$ $c = 13,7465$	30
VS-Fe-110	Напіваморфна суміш	-	-	-
VS-Fe-500	α -Fe ₂ O ₃	100,0	$a = 5,03328$ $c = 13,7490$	64

Спосіб отримання оксидних форм феруму впливає як на фазовий склад, так і на розмір кристалітів. Наприклад, розмір кристалітів фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у суміші оксидів (IVS-Fe-200) майже в 6 разів менший у порівнянні з монофазним продуктом (IIS-Fe-500). Розміри кристалітів фази Fe_3O_4 у зразках IS-Fe-200 та IIS-Fe-200, отриманих різними методами, відрізняються в 4 рази.

Тестування в реакції розкладання озону. Зразки тестували в реакції розкладання озону при $C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 1 \text{ мг/м}^3$. Кінетичні криві в координатах $C_{\text{O}_3}^{\text{к}} - \tau$ представлені за умови досягнення напівперетворення озону ($C_{\text{O}_3}^{\text{к}} = 0,5C_{\text{O}_3}^{\text{п}}$) (рис. 2.12 а) та при тривалості дослідів не більше 60 хв. (рис. 2.12 б).

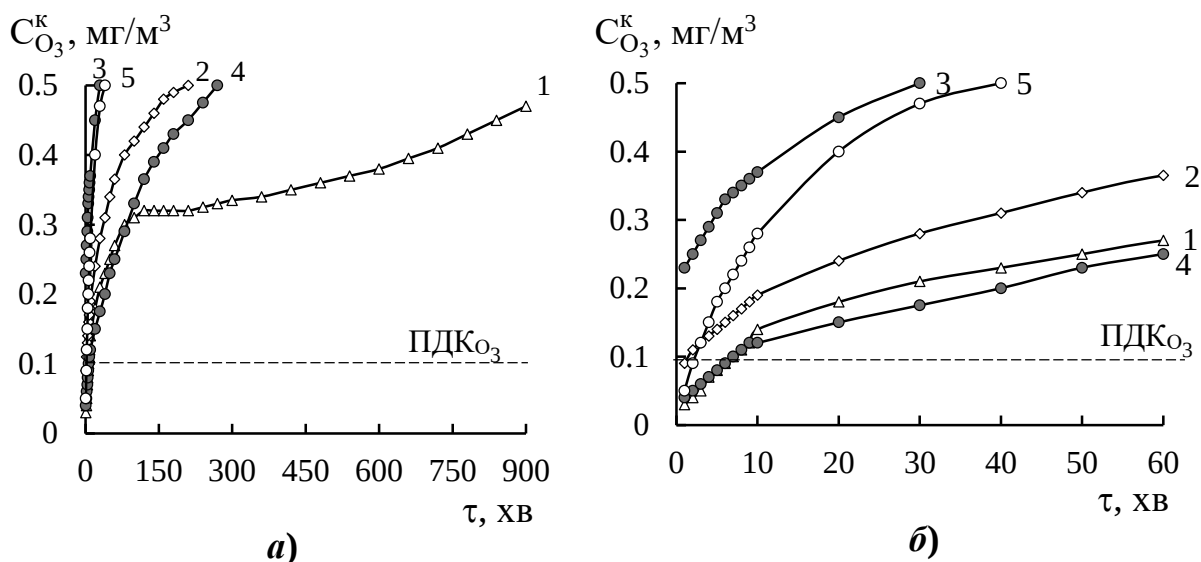


Рис. 2.12. Изменение $C_{\text{O}_3}^{\text{к}}$ во времени при разложении озона монофазными образцами: 1 – IIS-Fe-200; 2 – IVS-Fe-20; 3 – IIS-Fe-500 и их смесями: 4 – IIS-Fe-20; 5 – IS-Fe-200 ($C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 1 \text{ мг/м}^3$; $m_{\text{к}} = 0,5 \text{ г}$; $u = 3,2 \text{ см/с}$)

Дані про час захисної дії ($\tau_{\text{ГПК}}$), час напівперетворення озону ($\tau_{1/2}$) та константу швидкості ($k_{1/2}$), а також кількість озону ($Q_{\text{досл}}$), що вступив у реакцію, узагальнені табл. 2.5. Цілком очевидно, що фазовий склад оксидів феруму істотно впливає на кінетичні та стехіометричні параметри процесу. Зразок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не виявив захисні властивості, для інших зразків $\tau_{\text{ГПК}}$ не більше 7 хв. Тільки для зразка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (крива 1) спостерігається дуже повільне наростання концентрації озону на виході з реактора та $\tau_{1/2} > 900 \text{ хв}$. Видно, що активність

монофазних оксидів феруму зменшується в ряду $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-FeO(OH)} \gg \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. У разі сумішей оксидів можна відзначити, що зі зменшенням вмісту фази Fe_3O_4 з 51% (крива 4) до 16 % (крива 5) та появою у другому випадку фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (57 %) каталітична активність суттєво зменшується.

Таблиця 2.5

**Кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону
синтезованими зразками оксидів феруму ($C_{\text{O}_3}^{\text{II}} = 1 \text{ мг/м}^3$)**

Зразок	Фаза	$\tau_{\text{ГПК}},$ хв	$\tau_{1/2},$ хв	$k_{1/2} \cdot 10^3,$ с^{-1}	$Q_{\text{досл.}} \cdot 10^7,$ моль O_3
IIIS-Fe-500	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (100%)	-	30	0,38	2,9
IIIS-Fe-200	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (100%)	7	> 900	0,01	115,0
IVS-Fe-20	$\alpha\text{-FeO(OH)}$ (100%)	2	210	0,05	23,8
IIIS-Fe-20	Fe_3O_4 (51%); $\gamma\text{-FeO(OH)}$; $\alpha\text{-FeO(OH)}$	7	270	0,04	33,4
IS-Fe-200	Fe_3O_4 (16%); $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\alpha\text{-FeO(OH)}$	3	40	0,29	4,3

Отримані дані щодо активності синтезованих оксидів феруму підтверджують висновок про те, що активність твердої складової зварювального аерозолу в реакції розкладання озону визначається наявністю каталітично активних фаз Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-FeO(OH)}$, а фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ малоактивна [85]. При цьому спосіб синтезу наноструктурованих оксидних каталізаторів є одним з основних факторів, що визначають їхню активність.

2.4.6. Загальні відомості про взаємодію оксидних форм феруму з діоксидом сульфуру

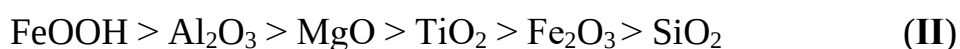
Аналіз літературних джерел з цього питання показав, що значна увага звернена на взаємодію SO_2 з оксидними формами феруму в аерозольному циклі

атмосфери [100, 101]. Деякі роботи присвячені дослідженню фотокаталітичного окиснення SO_2 [102, 103] на порошках деяких напівпровідників. Встановлено наступний ряд активності: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim \text{ZnO} \sim \text{CdS} > \text{TiO}_2$ [103].

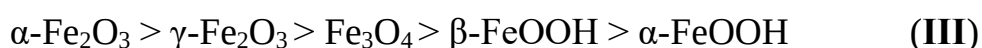
Автори [104] встановили, що швидкість фотоокиснення SO_2 в присутності поліморфних форм оксида феруму змінюється в межах двох порядків у ряді:



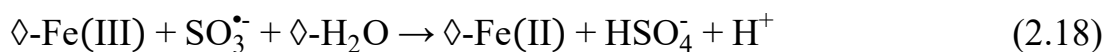
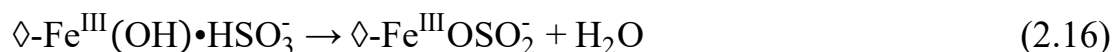
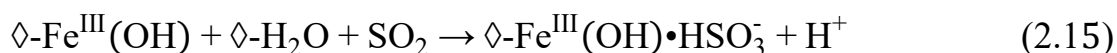
Гетерогенні реакції SO_2 на типових мінеральних матеріалах є необоротними та перебігають з утворенням сульфїт (SO_3^{2-}), бісульфїт (HSO_3^-) та сульфат (SO_4^{2-})-іонів. Реакційна здатність цих речовин убиває в такій послїдовності [105]:

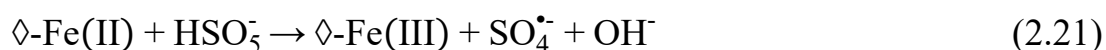


Дослідження методом спектроскопії адсорбції та окиснення SO_2 на оксидах феруму при кімнатній температурі дає таку послїдовність реакційної здатності [106]:



Механїзм окиснення SO_2 киснем найбільш детально вивчені в присутності йонів змінної валентності, серед яких найбільшу активність виявляють йони Mn(II) та Fe(III) [107]. У разі оксидів металів важливу роль відіграють кислотні та основні центри Льюїса. На кислотних (координаційно ненасичені атоми метала) L-центрах SO_2 слабкозв'язаний (фізична адсорбція), а на основних центрах Льюїса (атоми кисню) відбувається сильна взаємодія з подальшим утворенням сульфїтної та бісульфїтної форм [105, 106]. Утворення монодентатних бісульфїтних комплексів на поверхневих ОН-групах оксидів металів є однією з стадій окиснення SO_2 киснем. Далі представлені стадії окиснення SO_2 киснем в присутності $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [106]:





Незважаючи на те, що в роботі використовувалися «сухі» зразки, автори враховують в стадії (2.15) участь адсорбованої молекули води (повне видалення води зі зразків може статися при високій температурі або за допомогою процедури виморожування). Звертаємо увагу на те, що процес перебігає за радикально-ланцюговим механізмом за участю $\text{SO}_3^{\bullet-}$, $\text{SO}_5^{\bullet-}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ радикалів. Діоксид сульфуру безпосередньо не реагує з киснем. За стадією (2.19) молекула кисню взаємодіє з радикалом $\text{SO}_3^{\bullet-}$ та окиснює його до $\text{SO}_5^{\bullet-}$ -радикала, роль якого полягає в поверненні поверхневого Fe(III) в каталітичний цикл. Доказів того, що відбувається саме радикально-ланцюговий процес (треба довести наявність вказаних радикалів) в роботі немає. Автори беруть за основу один із механізмів окиснення SO_2 киснем в присутності йонів метала в розчинах [108-110].

2.4.7. Взаємодія поліморфних нанооксидних форм феруму з діоксидом сульфуру [111]

Зразки поліморфних нанооксидних форм феруму IS-Fe–VS-Fe були синтезовані за вказаними методиками (табл. 2.3). Кінетику окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря у присутності зразків IS-Fe–VS-Fe досліджували за відомою методикою (п.п. 1.4.8).

Фазовий склад, структура. На рис. 2.13 у якості прикладу представлені дифрактограми зразку VS-Fe ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) до та після реакції з діоксидом сульфуру. Дифрактограма зразка гематиту (табл. 2.4) після взаємодії з SO_2 (рис. 2.13 б) подібна дифрактограмі вихідного зразка, а розрахунки за методом Рітвельда показали наявність тільки фази гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) та зменшення розміру кристалітів цієї фази після реакції з SO_2 з 64 до 57 нм.

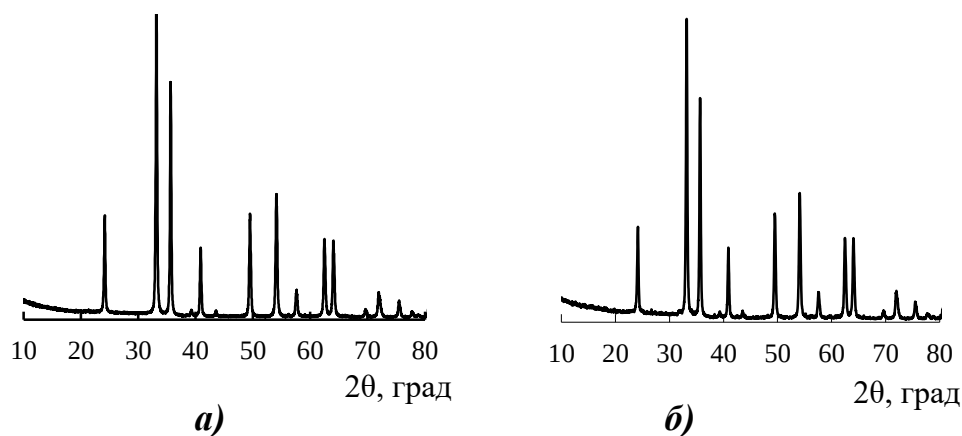


Рис. 2.13. Дифрактограми вихідного зразку VS-Fe-500 (а)
та зразка після реакції з SO₂ – VS-Fe-500-SO₂ (б)

Отримані ІЧ-спектри монофазних зразків γ -Fe₂O₃, α -FeO(OH), α -Fe₂O₃ і поліфазного зразку, що містить Fe₃O₄, α -FeO(OH) і γ -FeO(OH), узгоджуються з літературними даними та описані в роботах [96, 112]. На рис. 2.14 представлені ІЧ-спектри вихідних зразків гематиту, отриманих на основі різних прекурсорів (табл. 2.3), та після їх взаємодії з діоксидом сульфуру.

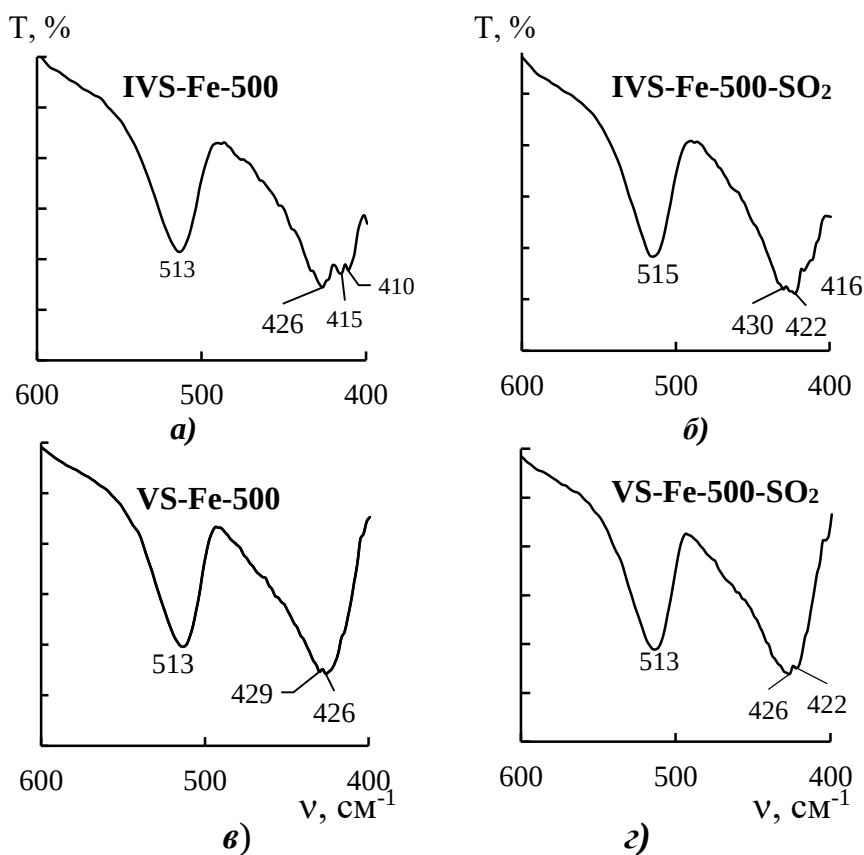


Рис. 2.14. ІЧ-спектри деяких зразків гематиту до (а, в) та після реакції з діоксидом сульфуру (б, г)

В табл. 2.6 узагальнені результати ідентифікації ІЧ-спектрів. Для фази α -Fe₂O₃ (гематит), незалежно від прекурсора, отримані ідентичні спектри з характерними смугами поглинання для Fe–O та смугами поглинання для деформаційних коливань Fe–OH. В спектрах зразків α -Fe₂O₃ після взаємодії з SO₂ з'являються дві нові смуги при 1138 та 1040 см⁻¹, які віднесені нами до коливань зв'язку S–O в моно- та бідентатних поверхневих сульфідних комплексах. У разі зразка IVS-Fe-500-SO₂ спостерігається зсув смуг поглинання зв'язку Fe–O в область більших значень хвильових чисел. Незначні зміни $\nu_{\text{Fe-O}}$ спостерігається в спектрі зразка VS-Fe-500-SO₂.

Таблиця 2.6

Хвильові числа (ν , см⁻¹) максимумів поглинання в ІЧ- спектрах зразків

Зразок	ν_{OH}	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu_{\text{Fe-O}}$	$\delta_{\text{Fe-OH}}$	$\nu_{\text{S-O}}$ (сульфідна група)
IVS-Fe-500	3383	1631	513; 426; 415; 410	910	—
IVS-Fe-500-SO ₂	3383	1631	515; 430; 422; 416	916	1138; 1040
VS-Fe-500	3393	1644	513; 429; 426	—	—
VS-Fe-500-SO ₂	3392	1644	513; 426; 422	—	1136; 1040

Морфологія. Оксидні форми феруму(III) характеризуються великою різноманітністю морфотипів, серед яких найчастіше зустрічаються нанодріт (nanowire), наностержні (nanorods), нанотрубки (nanotubes), квітко-подібні (flowers-like), «їжако»-подібні (urchin-like), нанодиски (nanodisks), наносмути (nanobelts), подібні до дині (cantaloupe-like), веретено-подібні (spindle-like) і оливко-подібні (nanoolives). В даному розділі представлені СЕМ-зображення вихідних зразків VS-Fe-110 (рис. 2.15) і VS-Fe-500 (рис. 2.16) та після їх взаємодії з діоксидом сульфуру. Ці зразки за результатами їх тестування в реакції з SO₂ (див. далі) поглинули найбільшу кількість моль SO₂.

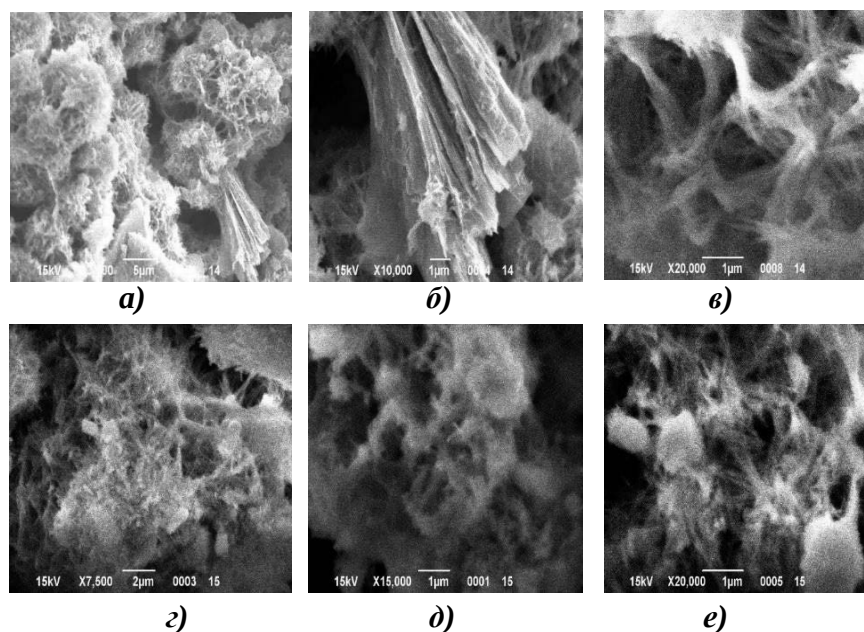


Рис. 2.15. СЕМ-зображення поверхні зразку VS-Fe-110 до (а, б, в) та після реакції з діоксидом сульфуру (з, д, е)

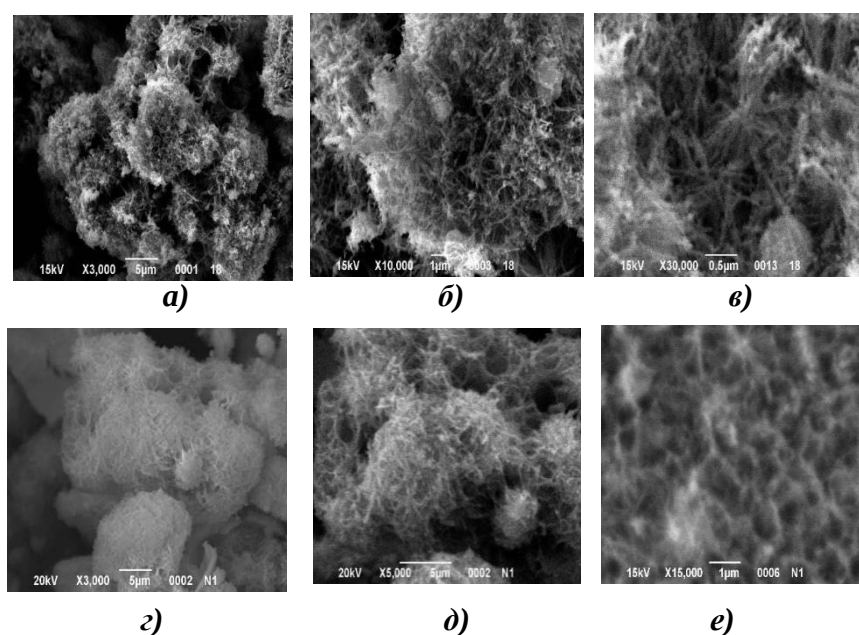


Рис. 2.16. СЕМ-зображення поверхні зразку VS-Fe-500 до (а, б, в) та після реакції з діоксидом сульфуру (з, д, е)

Поверхня напіваморфного зразка VS-Fe-110 має неоднорідну морфологію. Це головним чином сфери «їжако»-подібні, які формуються з голчастих кристалітів, та пластинчасті агрегати. (рис. 2.15 а). При збільшенні чітко видно пористу структуру (рис. 2.15 б, в), яка подібна до представленої в роботі

[113]. Після взаємодії з SO_2 морфологія поверхні зразка VS-Fe-110 переважно зберігається. Однак на поверхні агломератів, які складаються з голчастих кристалітів, з'являються дрібні кристалічні частинки (рис. 2.15 *з*); «їжако»-подібні сфери частково руйнуються (рис. 2.15 *д*): на фоні сполучень голчастих кристалітів з'являються агломерати у вигляді сфер та довгастої форми, подібної до дині; повністю зникають пластинчасті форми.

Зразок VS-Fe-500 отримано прожарюванням зразка VS-Fe-110 впродовж 3 годин. За даними РФА (табл. 2.4) він містить тільки фазу гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (100 %). Електронна мікроскопія поверхні зразка VS-Fe-500 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (рис. 2.16 *а, б, в*) вказує на те, що морфологія цього зразка має елементи, подібні прекурсор (VS-Fe-110) (рис. 2.15 *а, б, в*), але відсутні частинки пластинчастої форми. В цілому зображення більш чіткі навіть при збільшенні в 30000, 50000, 75000 рази. Поверхня кристалічного зразка VS-Fe-500 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) є неоднорідною. При збільшенні в 3000 разів (рис. 2.16 *а*) спостерігаємо агломерат, який складається з декількох «їжаку»-подібних сфер та нагадує «букет». Навіть при такому збільшенні чітко видно, що сфери складаються з голчастих кристаліків, що добре видно за умови подальшого збільшення в 10000 (рис. 2.16 *б*). На фоні хаотичного сплетіння голчастих кристалітів, ширина яких ≈ 20 нм, довжина до 2000 нм, добре визначається утворення, подібне дині (*в*), яке формується також шляхом сплетіння голчастих кристалітів.

Після взаємодії VS-Fe-500 з діоксидом сульфуру морфологія поверхні зразка неоднорідна та зазнає деяких змін. На відміну від прекурсор, «їжаку»-подібні сфери відокремлюються («букет» розпадається) (рис. 2.16 *з*), але руйнування незначні та чітко видно, що ці сфери складаються з голчастих кристалітів (рис. 2.16 *д*). Визначаються також фрагменти поверхні, яка має комірчасту структуру (рис. 2.16 *е*).

Таким чином, показано, що морфологія зразків оксидних форм феруму залежить від способу синтезу та змінюється після взаємодії з діоксидом сульфуру.

Тестування зразків оксиду феруму в реакції з діоксидом сульфуру

На рис. 2.17 наведені кінетичні криві, які характеризують зміну за часом концентрації SO_2 в ГПС на виході з реактора. Видно, що профілі кінетичних кривих залежать від фазового складу зразків. Можна виділити три групи зразків. Перша група зразків IS-Fe-500 (крива 1), IIS-Fe-300 (крива 2) і IIS-Fe-500 (крива 3) практично не реагує з діоксидом сульфуру. Друга група зразків IVS-Fe-20 (крива 5), IVS-Fe-110 (крива 6), IVS-Fe-500 (крива 8), – малоактивні – кінцева концентрація SO_2 ($C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$) стрімко зростає та досягає початкову концентрацію SO_2 майже за однаковий проміжок часу. Третя група зразків IIIS-Fe-110 (крива 4), IVS-Fe-200 (крива 7), VS-Fe-110 (крива 9) та VS-Fe-500 (крива 10) – найбільш активні, вони демонструють характерну кінетику, а саме, на початковій ділянці деякий час $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}} < \text{MPC}_{\text{SO}_2}$ (10 мг/м³), що відповідає часу захисної дії зразка ($\tau_{\text{ГПК}}$), а потім концентрація SO_2 наростає та досягає початкову. В жодному випадку не спостерігається встановлення стаціонарного режиму, коли $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ є сталою.

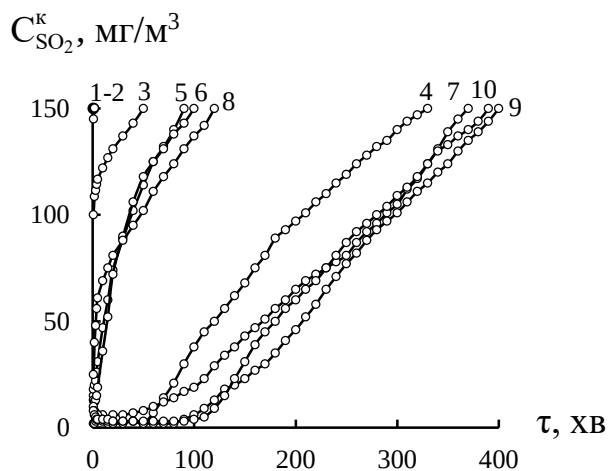


Рис. 2.17. Зміна $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ у часі в реакції діоксиду сульфуру зі зразками оксидних форм феруму, отриманих різними способами: 1 – IS-Fe-500; 2 – IIS-Fe-300; 3 – IIS-Fe-500; 4 – IIIS-Fe-110; 5 – IVS-Fe-20; 6 – IVS-Fe-110; 7 – IVS-Fe-200; 8 – IVS-Fe-500; 9 – VS-Fe-110; 10 – VS-Fe-500
($C_{\text{SO}_2}^{\text{п}} = 150$ мг/м³; $m = 0,5$ г; $U = 10,2$ см/с; $t = 20$ °C)

В табл. 2.7 узагальнені дані про фазовий склад зразків і розмір кристалітів, а також результати, що стосуються дослідження кінетики реакції – ефективний

час контакту ГПС зі зразком (τ' , с), час напівперетворення SO_2 ($\tau_{1/2}$, хв), час захисної дії зразка ($\tau_{\text{ГПК}}$, хв) та кількість моль SO_2 , яку поглинув зразок ($Q_{\text{експ}}$). Видно, що найкращі показники ($\tau_{\text{ГПК}}$, $Q_{\text{експ}}$) мають зразки VS-Fe-110 (напіваморфна суміш) та VS-Fe-500 (кристалічна речовина).

Таблиця 2.7

Фазовий склад оксидів феруму, їх адсорбційні та захисні властивості по відношенню до SO_2

Зразок	Фаза	τ' , с	$\tau_{1/2}$, хв	$\tau_{\text{ГПК}}$, хв	$Q_{\text{експ}} \cdot 10^4$	
					МОЛЬ SO_2	МОЛЬ $\text{SO}_2/\text{Г}$
IS-Fe-500°C	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,019	-	-	0	0
IIS-Fe-300°C	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,019	-	-	0	0
IIS-Fe-500°C	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,019	-	-	0,09	0,18
IIIS-Fe-110°C	Fe_3O_4	0,049	160	60	3,71	7,42
	$\gamma\text{-FeO(OH)}$					
	$\alpha\text{-FeO(OH)}$					
IVS-Fe-20°C	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	0,069	20	-	0,53	1,06
IVS-Fe-110°C	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	0,069	20	2	0,55	1,1
IVS-Fe-200°C	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	0,049	230	60	4,91	9,82
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$					
IVS-Fe-500°C	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,059	15	-	0,65	1,3
VS-Fe-110°C	напіваморфна суміш	0,049	250	110	5,56	11,12
VS-Fe-500°C	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,049	230	120	5,20	10,4

Для зразків серії IVS-Fe-20, IVS-Fe-110, IVS-Fe-200 та IVS-Fe-500 можна спостерігати вплив температури сушіння на фазовий склад та активність в реакції з SO_2 . Так монофазні зразки IVS-Fe-20 і IVS-Fe-110 (фаза $\alpha\text{-FeO(OH)}$) та IVS-Fe-500 (фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) є малоактивними в реакції з SO_2 (друга група зразків).

В той же час зразок IVS-Fe-200, який містить фазу α -FeO(OH) (78,7%) та фазу α -Fe₂O₃ (21,3%), майже в 10 разів більше поглинає SO₂ (табл. 2.6).

Окремо розглянемо кінетику взаємодії SO₂ зі зразками, які містять тільки фазу α -Fe₂O₃, отриману із різних прекурсорів шляхом термічної трансформації (рис. 2.18).

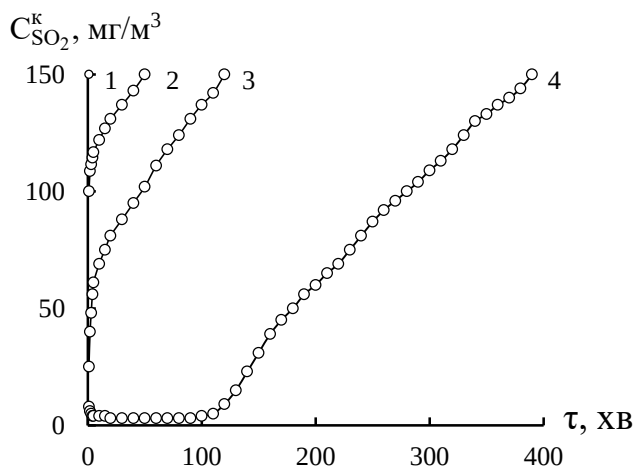
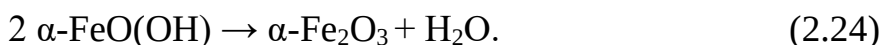
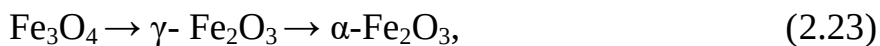


Рис. 2.18. Зміна $C_{SO_2}^k$ у часі в реакції діоксиду сульфуру зі зразками α -Fe₂O₃, отриманих із різних прекурсорів шляхом термічної трансформації:

1 – IS-Fe-500; 2 – IIS-Fe-500; 3 – IVS-Fe-500; 4 – VS-Fe-500

($C_{SO_2}^n = 150$ мг/м³; $m = 0,5$ г; $U = 10,2$ см/с; $t = 20$ °C)

Для зразка IS-Fe-500 (крива 1) прекурсором є суміш оксидів феруму, яка складається з α -Fe₂O₃ (57%), γ -Fe₂O₃ (11,5%), Fe₃O₄ (15,7%) та α -FeO(OH) (15,7%) (табл. 2.4). Для цих фаз характерні такі перетворення:



Кінцевим продуктом є гематит α -Fe₂O₃. Цей зразок не активний в реакції з діоксидом сульфуру.

Зразок IIS-Fe-500 (крива 2) отримано із фази маггеміту (100%) :



Він поглинає всього $0,18 \cdot 10^{-4}$ моль SO₂/г.

Зразок IVS-Fe-500 (крива 3) отримано із фази α -FeO(OH) (100%) за реакцією (2.24); він поглинає $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль SO₂/г. Зразок VS-Fe-500 (крива 4) отримано прожарюванням напіваморфного зразка оксидної форми феруму:



Цей зразок гематиту та його прекурсор (напіваморфна маса) характеризуються близькими значеннями $\tau_{\text{ГПК}}$ і $Q_{\text{експ}}$ (табл. 2.7).

Таким чином, природа прекурсору фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ впливає на активність її в реакції з діоксидом сульфуру. Аналогічне явище спостерігаємо у разі розкладання озону зразками $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, отриманих із різних прекурсорів.

Із аналізу даних табл. 2.7 можна визначити наступні ряди активності:

– за часом захисної дії ($\tau_{\text{ГПК}}$, хв)

$$\begin{aligned} \text{VS-Fe-500}(120) &> \text{VS-Fe-110}(110) > \text{IVS-Fe-200}(60) = \\ &= \text{IIS-Fe-110}(60) >> \text{IVS-Fe-110}(2); \end{aligned}$$

– за величиною питомої кількості поглиненого SO_2 ($Q_{\text{експ}} \cdot 10^4$, моль $\text{SO}_2/\text{г}$)

$$\begin{aligned} \text{VS-Fe-110}(11,1) &> \text{VS-Fe-500}(10,4) > \text{IVS-Fe-200}(9,8) > \text{IIS-Fe-110}(7,4) > \\ &> \text{IVS-Fe-500}(1,3) \approx \text{IVS-Fe-110}(1,1) \approx \text{IVS-Fe-20}(1,06) >> \text{IIS-Fe-500}(0,18). \end{aligned}$$

Зразки IS-Fe-500 і IIS-Fe-300 не поглинали діоксид сульфуру ($Q_{\text{експ}} = 0$).

Контрольні питання до глави 2

1. Які поліморфні форми оксидів феруму є найбільш розповсюдженими?
2. Перелічіть головні чинники, які впливають на склад та чистоту кінцевого продукту під час синтезу оксидів феруму.
3. Які хімічні реакції покладені в основу синтезу оксидів феруму?
4. В якій області температур відбуваються фазові трансформації оксидів феруму?
5. Які фактори впливають на каталітичну активність оксидів феруму в редокс-реакціях?

Список використаної літератури до глави 2

1. Jambor J.L., Dutrizac J.E. Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide // Chem. Rev. – 1998. – Vol. 98. – P. 2549-2585.

2. Weckler B., Lutz H.D. Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite (α), akaganeite (β), lepidocrocite (γ), and feroxyhite (δ) // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1998. – Vol. 35. – P. 531-544.
3. Elmore W. C. Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structure // *Phys. Rev.* – 1938. – Vol. 54. – P. 309.
4. Effect of preparation conditions on physicochemical, surface and catalytic properties of cobalt ferrite prepared by coprecipitation / G.A. El-Shobaky, A.M. Turkey, N.Y. Mostafa, S.K. Mohamed // *J. Alloys and Compounds.* – 2010. – N 493. – P. 415-422.
5. Khalil M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors // *Arab. J. Chem.* – 2015. – N 15. – P. 1-11.
6. Apesteguy J.C. Kurlyandskaya G.V., Celis J.P. Magnetite nanoparticles prepared by co-precipitation method in different conditions // *Mater. Chem. Phys.* – 2015. – N 161. – P. 243-249.
7. Niobium substituted magnetite as a strong heterogeneous Fentoncatalyst for wastewater treatment / S.R. Pouran, A.R. Abdul Aziz, W.M. A.W. Daud, Z. Embongn // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – N 351. – P. 175-187.
8. Facile one-step fabrication of magnetite particles under mild hydrothermal conditions / D.S. Keerthana, K. Namratha, K. Byrappa, H.S. Yathirajan // *J. Magnetism and Magnetic Materials.* – 2015. – N 378. – P. 551-557.
9. Streckova M., Hadraba H., Bures R. Chemical synthesis of nickel ferrite spinel designed as an insulating bilayer coating on ferromagnetic particles // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – N 270. – P. 66-76.
10. Hashemian S., Dehghanpor A., Moghahed M. Nano spinels as potential sorbent for adsorption of brilliant green // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. – Vol. 24. – P. 308-314.
11. Lang L.L., Xu J., Li Z.Z. Study of the magnetic structure and the cation distributions in Mn Co spinel ferrites // *Physica B.* – 2015. – N 462. – P. 47-53.
12. Luadthong Ch., Itthibenchapong V., Viriya-Empikul N. Synthesis, structural characterization, and magnetic property of nanostructured ferrite spinel oxides (AFe_2O_4 , A = Co, Ni and Zn) // *Mater. Chem. Phys.* – 2013. – N 143. – P. 203-208.
13. Room temperature Mössbauer characterization of ferrites with spinel structure / J. Wang, H.-Y. Wu, C.-Q. Yang, Y.-L. Lin // *Mater. Character.* – 2008. – N 59. – P. 1716-1720.

14. Gonzalez-Sandoval M.P., Beesley A.M., Miki-Yoshida M. Comparative study of the microstructural and magnetic properties of spinel ferrites obtained by co-precipitation // J. Alloys and Compounds. – 2004. – N 369. – P. 190-194.
15. Montemayor S.M., García-Cerda L.A., Torres-Lubián J.R. Preparation and characterization of cobalt ferrite by the polymerized complex method // Mater. Letters. – 2005. – N 59. – P. 1056-1060.
16. Calero-Ddelc V.L., Rinaldi C. Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) nanoparticles // J. Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 314. – P. 60-67.
17. NuLi Y.-N., Qin Q.-Z. Nanocrystalline transition metal ferrite thin films prepared by an electrochemical route for Li-ion batteries // J. Power Sources. – 2005. – N 142. – P. 292-297.
18. García-Cerda L.A., Escareño-Castro M.U., Salazar-Zertuche M. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-cobalt ferrite nanocomposites // J. Non-Crystalline Solids. – 2007. – N 353. – P. 808-810.
19. Santa Maria L.C., Costa M.A.S., Soares J.G.M. Preparation and characterization of manganese, nickel and cobalt ferrites submicron particles in sulfonated crosslinked networks // Polymer. – 2005. – N 46. – P. 11288-11293.
20. Xu J., Ji D. H., Li Z. Z. Magnetic moments of Ti cations in Ti-doped $\text{Ni}_{0.68}\text{Fe}_{2.32}\text{O}_4$ spinel ferrites // J. Alloys and Compounds. – 2015. – N 619. – P. 228-234.
21. Birgani A.N., Niyafar M., Hasanpour A. Study of cation distribution of spinel zinc nano-ferrite by X-ray // J. Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – N 374. – P. 179-181.
22. Mounkachi O., Hamedoun M., Belaiche M. Synthesis and magnetic properties of ferrites spinels $\text{Mg}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ // Physica B. – 2012. – N 407. – P. 27-32.
23. Benito G., Morales M.P., Requena J. Barium hexaferrite monodispersed nanoparticles prepared by the ceramic method // J. Magnetism and Magnetic Mater. – 2001. – N 234. – P. 65-72.
24. Ding J., Tsuzuki T., McCormick P.G. Ultrafine $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder synthesised by mechanochemical processing // J. Magnetism and Magnetic Mater. – 1998. – Vol. 177-181. – P. 931-932.
25. Magnetic properties of $\text{BaFe}_{11.6-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ particles produced by sol-gel and spray-drying / G. Mendoza-Suarez, J. C. Corral-Huacuz, M. E. Contreras-Garcia, H. Juarez-Medina // J. Magnetism and Magnetic Mater. – 2001. – Vol. 234, N 1. – P. 73-79.
26. Magnetic properties and formation of Sr ferrite nanoparticle and Zn, Ti/Ir substituted phases / Q. Fang, Y. Liu, P. Yin, X. Li. // J. Magnetism and Magnetic Mater. – 2001. – Vol. 234, N 3. – P. 366-370.

27. Sol-gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and their magnetic properties / O. M. Lemine, K. Omri, B. Zhang et al. // *Superlattices and Microstructures*. – 2012. – Vol 52, N 4. – P. 793-799.
28. Higher crystallinity superparamagnetic ferrites: Controlled synthesis in lecithin gels and magnetic properties/ S. Li, V.T. John, S.H. Rachakonda, G.C. Irvin, G.L. McPherson, C.J. O'Connor // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 85, N 8. – P. 5178-5180.
29. Synthesis of magnetite nanoparticles from mineral waste / R. Kumar, R. Sakthivel, R. Behura et al. // *J. Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 645. – P. 398-404.
30. Giri S.K., Das N.N., Pradhan G.C. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engin. Aspects*. – 2011. – N 389. – P. 43-49.
31. Chen Y.H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite // *J. Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 553. – P. 194-198
32. Makie P., Persson P., Osterlund L. Adsorption of trimethyl phosphate and triethyl phosphate on dry and water pre-covered hematite, maghemite, and goethite nanoparticles // *J. Coll. Interface Sci.* – 2013. – Vol. 392. – P. 349-358.
33. Can M.M., Coskun M., Firat T. A comparative study of nanosized iron oxide particles; magnetite (Fe_3O_4), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), using ferromagnetic resonance // *J. Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 542. – P. 241-247.
34. Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method / L. Zhao, H. Zhang, Y. Xing et al. // *J. Solid State Chem.* – 2008. – Vol. 181. – P. 245-252.
35. Kwon J.H., Wilson L.D., Sammynaiken R. Synthesis and characterization of magnetite and activated carbonbinary composites // *Synthetic Metals*. – 2014. – Vol. 197. – P. 8-17.
36. Gnanaprakash G., Mahadevan S., Jayakumar T. Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles // *Mater. Chem. Phys.* – 2007. – N 109. – P. 168-175.
37. A comparative study about the effects of isomorphous substitution of transition metals (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) on the UV/Fenton catalytic activity of magnetite / Y. Zhong, X. Liang, W. Tan et al. // *J. Molec. Catal. A: Chem.* – 2013. – Vol. 372. – P. 29-34.
38. Xu W.-Q., Yin Y.-G., Liz G.-Y., Chen S. Roles of spine1 and maghemite phases in the oxidative dehydrogenation of butene over iron complex oxides. I.

- Preparation of monophasic iron oxides and ferrite spinels and analysis of their mixtures // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1992. – Vol. 89. – P. 117-129.
39. Przepiera K., Wisniewski M., Dabrowski W. Investigations of the thermal transformations of precipitated mixed transition metal hydroxides // *J. Thermal Anal.* – 1993. - Vol. 40. – P. 1131-1138.
 40. Gotič M., Koščec G., Musič S. Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite // *J. Mol. Struct.* – 2009. – Vol. 924-926. – P. 347-354.
 41. Nasrazadani S., Raman A. The application of infrared spectroscopy to the study of rust system – II. Study cation deficiency in magnetite (Fe_3O_4) produced during its transformation to maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) // *Corrosion Sci.* – 1993. – Vol. 34, N 8. - P. 1355-1365.
 42. Schimanke G., Martin M. In situ XRD study of the phase transition of nanocrystalline maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) to hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) // *Solid State Ionics.* – 2000. – Vol. 136-137. – P. 1235-1240.
 43. Babay S., Mhiri T., Toumi M. Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prepared by one-step coprecipitation route // *J. Mol. Struct.* – 2015. – Vol. 1085. – P. 286-293.
 44. Xu G., Li L., Tao Z. Magnetite Fe_3O_4 nanoparticles and hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ uniform oblique hexagonal microdisks, drum-like particles and spindles and their magnetic properties // *J. Alloys and Compounds.* – 2014. – Vol. 629. – P. 36-42.
 45. A study of dielectric, optical and magnetic characteristics of maghemite nanocrystallites I. M. Mirza, K. Ali, A.K. Sarfraz, A. Ali, A. Haq // *Mater. Chem. Physics.* – 2015. – Vol. 164. – P. 183-187.
 46. Synthesis and characterization of porous maghemite as an anode for Li-ion batteries / M. Golmohammad, F. Golestanifard, A. Mirhabibi, E.M. Kelder // *Ceramics Internat.* – 2016. – Vol. 42. – P. 4370-4376
 47. Adsorption of Trimethyl Phosphate on Maghemite, Hematite, and Goethite Nanoparticles / P. Mäkie, G. Westin, P. Persson, L. Österlund // *J. Phys. Chem.* – 2011. – Vol. 115. – P. 8948-8959.
 48. Wang X., Gao L., Zheng H. Fabrication and electrochemical properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles // *J. Crystal Growth.* – 2004. – Vol. 269. – P. 489-492.
 49. Darezereshki E. One-step synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles by direct thermal-decomposition of maghemite // *Materials Letters.* – 2011. – Vol. 65. – P. 642-645.
 50. Структурные особенности Zn-Mn-Феррита, синтезированного методом распылительного / М.И. Ивановская, А.И. Толстик, Д.А. Котиков, В.В. Паньков // *Ж. физ. хим.* – 2009. – Т. 83, № 12. – С. 2283-2288.

51. Evidence from infrared spectra for the magnetic moment directions of CR cations in the spinel ferrites / G.D. Tang, Z.F. Shang, X.Y. Zhang, Z.Z. Li // *Physica B.* – 2015. – N 63. – P. 26-29.
52. Production of nanocatalyst from natural magnetite by glow discharge plasma for enhanced catalytic ozonation of an oxazine dye in aqueous solution / M. Taseidifar, A. Khataee, B. Vahid, S. Khorram, S.W. Joo // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2015. – Vol. 404-405. – P. 218-226.
53. Probing the morphology-device relation of Fe₂O₃ nanostructures towards photovoltaic and sensing applications / S. Agarwala, Z. H. Lim, E. Nicholsonb, G. W. Ho // *The Royal Soc. Chem.* – 2011. – Vol. 4. – P. 194-205.
54. Сингенетичні напівсферичні концентрично-зональні включення гематиту у кварці заноришових пегматитів волині / Д. К. Возняк, С. С. Остапенко, О. А. Вишневський, Ю. А. Галабурда. – *Записки Українського мінералогічного товариства.* 2010, т. 7. – 18-27 с.
55. Zhu Lu-Ping. Template-Free Synthesis of Monodispersed and Single-Crystalline Cantaloupe-like Fe₂O₃ Superstructures / L.-P. Zhu, H.-M. Xiao, S.-Y. Fu. // *Crystal Growth and Design.* – 2007. – Vol. 7, N 2. – P. 177-182.
56. Reclamation of Acid Pickling Waste: Preparation of Nano α -Fe₂O₃ and Its Catalytic Performance / X. Li, X. You, B. Lu, X. Wu et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 53. – P. 20085-20091.
57. Controllable synthesis of hollow α -Fe₂O₃ nanostructures, their growth mechanism, and the morphology-reserved conversion to magnetic Fe₃O₄/C nanocomposites / Y. Huo, Y. Zhu, J. Xie, G. Cao et al. // *The Royal Soc. Chem.* – 2013. – Vol.3. – P. 19097-19103.
58. Enhanced osteoinduction of electrospun scaffolds with assemblies of hematite nanoparticles as a bioactive interface / S. Ma, Z. Wang, Y. Guo, P. Wang et al. // *Intern. J. Nanomedicine.* – 2019. – Vol. 14. – P. 1051-1068.
59. Single-crystalline, wormlike hematite photoanodes for efficient solar water splitting / J. Y. Kim, G. Magesh, D. H. Youn, Ji-W. Jang et al. // *Scientific Reports.* – 2013. – P. 1-8.
60. Гетерофазное активирование процессов роста одномерных наноструктур гематита при окислении пластически деформированных порошков железа / В. А. Котенев, В. А. Жорин, М. Р. Киселев, В. В. Высоцкий. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2015. – Т.51, № 5. – С. 512-516.
61. Wang L., Fei T., Lou Z., Zhang T. Three-Dimensional Hierarchical Flowerlike α -Fe₂O₃ Nanostructures: Synthesis and Ethanol-Sensing Properties // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2011. – Vol. 3. – P. 4689-4694.

62. Sangsefidi F. S., Salavati-Niasari M. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ceramic nanocomposite oxide: characterization and investigation of the effect of morphology on its electrochemical hydrogen storage capacity // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2018. – P. 1-31.
63. Zeng S., Tang K., Li T., Liang Z. Hematite with the Urchin-like Structure: Its Shape-Selective Synthesis, Magnetism, and Enhanced Photocatalytic Performance after TiO_2 Encapsulation // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – P. 274-283.
64. Lin F., Wang Z., Ma Q., Yang Y., Whiddon R., Zhu Y., Cen K. Catalytic deep oxidation of NO by ozone over MnO_x loaded spherical alumina catalyst // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2016. – Vol. 198. – P. 100-111.
65. Nawrocki J., Fijołek L. Catalytic ozonation – Effect of carbon contaminants on the process of ozone decomposition // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2013. – Vol. 142-143. – P. 307-314.
66. Nawrocki J. Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2013. – Vol. 142-143. – P. 465-471.
67. Zhou S., Bu L., Shi Z., Bi C., Yi Q. A novel advanced oxidation process using iron electrodes and ozone in atrazine degradation: Performance and mechanism // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 306. – P. 719-725.
68. Wang C., Klammerth N., Messele S.A., Singh A., Belosevic M., El-Din M.G. Comparison of UV/hydrogen peroxide, potassium ferrate(VI), and ozone in oxidizing the organic fraction of oil sands process-affected water (OSPW) // *Water Res.* – 2016. – Vol. 100. – P. 476-485.
69. Gopi T., Swetha G., Shekar S.C., Krishna R., Ramakrishna C., Saini B., Rao P.V.L. Ozone catalytic oxidation of toluene over 13X zeolite supported metal oxides and the effect of moisture on the catalytic process // *Arabian J. Chem.* – 2019. – Vol, N 8. – P. 4502-4513.
70. Hou L., H. Zhang, Wang L., Chen L. Ultrasound-enhanced magnetite catalytic ozonation of tetracycline in water // *Chem. Eng. J.* – 2013. – Vol. 229. – P. 577-584.
71. Park J.-S., Choi H., J. Cho. Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) during catalytic ozonation // *Water Res.* – 2004. – N 34. – P. 2285-2292.
72. 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.
73. Lin J., Kawai A., Nakajima T. Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2002. – Vol. 39, N 2. – P. 157-165.

74. Yu Q., Pan H., Zhao M., Liu Z., Wang J., Chen Y., Gong M. Influence of calcination temperature on the performance of Pd–Mn/SiO₂–Al₂O₃ catalysts for ozone decomposition // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 172, N 2–3. – P. 631-634.
75. Ren C., Zhou L., Shang H., Chen Y. Effect of preparation method on the performance of Pd-MnOx/γ-Al₂O₃ monolithic catalysts for ground-level O₃ decomposition // Chin. J. Catal. – 2014. – Vol. 35, N 11. – P. 1883-1890.
76. Ma J., Wang C., He H. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition // Appl. Catal. B: Environ. – 2016. – Vol. 201. – P. 503-510.
77. Lian Z., Ma J., He H. Decomposition of high-level ozone under high humidity over Mn–Fe catalyst: The influence of iron precursors // Catal. Commun. – 2015. – Vol. 59. – P. 156-160.
78. 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.
79. Wang M., Zhang P., Li J., Jiang C. The effects of Mn loading on the structure and ozone decomposition activity of MnO_x supported on activated carbon // Chinese J. Catal. – 2014. – Vol. 3. – P. 335-341.
80. Антиозонантна активність моно- та біметальних комплексів 3d-металів з саліцилальмінопропільними групами, іммобілізованими на нанокремнеземі / Т.Л. Ракитська, А.С. Труба, Є.О. Радченко, О.А. Голуб // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т. 7, № 1. – С. 65-72.
81. Rakitskaya T., Truba A., Radchenko E., Golub A. Manganese(II) complexes with Schiff bases immobilized on nanosilica as catalysts of the reaction of ozone decomposition // Nanoscale Res. Lett. – 2015. – Vol. 10. – 472 (9 p.)
82. The effects of welding parametrs on ultraviolet light emissions ozone and Cr^{IV} formation in mig welding / J.H. Dennis, S.B. Mortazavi, M.J. French, P.J. Hewitt, C.R. Redding // Ann. Occup. Hyg. – 1997. – Vol. 41, N 1. – P. 95-104.
83. Rakitskaya T., Truba A., Ennan A., Volkova V. Nanostructured polyphase catalysts based on the solid component of welding aerosol for ozone decomposition // Nanoscale Res. Lett. – 2015. – Vol. 10. – 473 (10 p).
84. Rakitskaya T.L., A.S. Truba, A.A. Ennan, V.Y. Volkova Welding aerosols, both in powder form and incorporated in synthetic fibrous materials, as catalysts of ozone decomposition // Adv. Mater. Res. – 2016. – Vol. 1138. – P. 7-12.
85. Озон. Физико-химические свойства и каталитические способы разложения : монография / Т.Л. Ракитская, А.С. Труба, А.А. Эннан. – Одесса : Астропринт, 2020. – 224 с.

86. Oyama S.T. Chemical and catalytic properties of ozone // *Cat. Rev. – Sci. Eng.* – 2000. – Vol. 42, N 3. – P. 279-322.
87. Schwab G.-M.B., Hartmann G. Der katalytische Ozonzerfall. II. Über den Einfluß der Wertigkeit des Metallions im katalysator und die Oxydationswirkung des Ozons // *Z. Phys. Chem. NF.* – 1956. – Bd. 6, N 1–2. – S. 72-82.
88. Ellis W.D., Tometz P.V. Room-temperature catalytic decomposition of ozone // *Atmospheric Environ.* – Pergamon Press, 1972. – Vol.6. – P. 707-714.
89. Zhang T., Li C., Ma J., Tian H., Qiang Z. Surface hydroxyl groups of synthetic α -FeOOH in promoting $\cdot\text{OH}$ generation from aqueous ozone: Property and activity relationship // *Appl. Catal. B: Environ.* 2008. – Vol. 82, N 1–2. – P. 131-137.
90. Zhang T., Ma J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite // *J. Molec. Catal. A: Chem.* – 2008. – Vol. 279, N 1. – P. 82-89.
91. Zhang T., J. Lu, Ma J., Qiang Z. Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water // *Water Research.* – 2008. – Vol. 42, N 6-7. – P. 1563-1570.
92. Munoz M., Pedro Z.M., Casas J.A., Rodriguez J.J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2015. – Vol. 176-177. – P. 249-265.
93. Kharisov B.I., Dias R., Kharissova O.V. Ferrite nanoparticles in the catalysis // *Arabian J. Chem.* – 2014. – Vol. 104, N 7. – P. 1234-1246.
94. Wu S., Sun A., Zhai F., Wang J., Xu W., Zhang Q., Volinsky A.A. Fe_3O_4 magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation // *Materials Letters.* – 2011. – Vol. 65. – P. 1882-1884.
95. Minella M., Marchetti G., Laurentiis E., Malandrino M., Maurino V., Minero C., Vione D., Hann K. Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2014. – Vol. 154-155. – P. 102-109.
96. Synthesis and catalytic properties of iron oxides in the reaction of low-temperature ozone decomposition / T.L. Rakitskaya, A.S. Truba, A.A. Ennan, V.N. Baumer, V.Y. Volkova // *Acta Phys. Pol. A.* – 2018. – Vol. 133, N 4. – P. 1079-1083.
97. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles at 100 °C and its magnetic characterization / T. Ozkaya, M. S. Toprak, A. Baykal, H. Kavas, B. Aktaş // *J. Alloys and Compounds.* – 2009. – Vol. 472, N 1-2. – P. 18-23.

98. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т. 5. – Перевод с нем. / Под редакцией Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 360 с.
99. Golmohammad M., Golestanifard F., Mirhabibi A., Kelder E.M. Synthesis and characterization of porous maghemite as an anode for Li-ion batteries // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42, N 3. – P. 4370-4376.
100. Adams J.W., Rodriguez D., Cox R.A. The uptake of SO₂ on Saharan dust: a flow tube study // *Atmos. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 5. – P. 2679-2689.
101. Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe(II) in remote marine aerosols / G. Zhuang, Z. Yi, R. A. Duce, P. R. Brown // *Nature Publ. Group*. – 1992. – Vol. 355. – P. 537-539.
102. Faust B.C., Hoffmann M.R., Bahnemann D.W. Photocatalytic Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Suspensions of α -Fe₂O₃ // *J. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 93. – P. 6371-6381.
103. DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO₂ and NO₂ on mineral dust / M. Ullerstam, M. S. Johnson, R. Vogt, E. Ljungstrom // *Atmos. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 3. – P. 2043-2051.
104. Leland J.K., Bard A.J Photochemistry of Colloidal Semiconducting Iron Oxide Polymorphs // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91, N 19. – P. 5076-5083.
105. Heterogeneous Reactions of Sulfur Dioxide on Typical Mineral Particles / X. Zhang, G. Zhuang, J. Chen, Y. Wang et al. // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 12588-12596.
106. Heterogeneous Uptake and Oxidation of SO₂ on Iron Oxides / H. Fu, X. Wang, H. Wu, Yong Yin et al. // *J. Phys. Chem. C* – 2007. - Vol. 111. – P. 6077-6085.
107. Martin L.R., Good T.W. Catalyzed oxidation of sulfur dioxide in solution: the iron-manganese synergism // *Atmospheric Environ.* – 1991. – Vol. 25A, N10. – P. 2395-2399.
108. Ермаков А.Н., Пурмаль А.П. Каталитический механизм «некаталитического» автоокисления сульфита // *Кинетика и катализ*. – 2001. – Т. 42, № 4. – с. 531-542.
109. Ермаков А.Н., Пурмаль А.П. Катализ окисления HSO₃⁻/HSO₃²⁻ ионами марганца // *Кинетика и катализ*. – 2002. – Т. 43, № 2. – с. 273-284.
110. Ермаков А.Н., Ларин И.К., Угаров А.А., Пурмаль А.П. О катализе ионами железа окисления SO₂ в атмосфере // *Кинетика и катализ*. – 2003. – Т. 44, № 4. – с. 524-537.
111. Synthesis, phase transformations of polymorphous nanooxidic forms of iron and their interaction with sulfur dioxide / T.L. Rakitskaya, A.S. Truba, A.P. Nazar, T.A. Kiose // *Acta Phys. Pol. A*. – 2022. – Vol. 141, N 4. – P. 281-285.

112. Rakitskaya T. L., Truba A.S., Ennan A.A., Volkova V.Y. Aerosols Containing Nanostructured Polyphase Magnetite: Physicochemical and Catalytic Properties. In: «Nanostructured Materials: Synthesis, Properties and Applications» – New York: Nova Science Publishers Inc., 2019. – C. 327-375.
113. Sangsefidi F. S., Salavati-Niasari M. Fe₂O₃-CeO₂ ceramic nanocomposite oxide: characterization and investigation of the effect of morphology on its electrochemical hydrogen storage capacity //ACS Appl. Energy Mater. – 2018. – Vol. 1, N 9. – P. 4840-4848.

3. ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОКАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ КАРБОНУ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

3.1. Актуальність та проблематика дослідження

Монооксид карбону – це газ без кольору і запаху, тому його часто називають «невидимим кілером». У різних країнах норми знаходження СО в повітрі не є однакові. Так, в Україні ГПК (гранично-припустима концентрація) в повітрі робочої зони складає 20 мг/м^3 (16 ppm), а середньодобова для населених пунктів – 1 мг/м^3 (0,06 ppm). Стандарт OSHA (Occupational Safety and Health Administration, USA) містить такі середньодобові норми: робоча зона – 35 мг/м^3 (43,75 ppm), житлові приміщення – $0,625\text{--}6,25 \text{ мг/м}^3$ (0,5–5 ppm); смертельна доза 500 мг/м^3 (400 ppm) при вдиханні протягом 3 годин.

Джерела надходження СО в атмосферу можна розділити на дві категорії: промислові джерела (в результаті різних технологічних процесів) і стихійні (в результаті пожеж та інших надзвичайних ситуацій). У кожному випадку є потреба застосування засобів захисту органів дихання від СО та інших супутніх токсичних газів. При цьому застосовуються два типи пристроїв: і) пристрої (CBRN defence), призначені для тривалого використання в робочій зоні, що захищають органи дихання працівників від газів хімічного (C) і біологічного походження (B), радіологічної (R) і ядерної (N) небезпеки; ii) пристрої, що забезпечують евакуацію людей із зони стихійного лиха. Застосування першого типу пристроїв має забезпечувати очищення повітря до ГПК і нижче. Застосування другого типу пристроїв повинно забезпечити значне зниження концентрації СО та інших газів протягом 10-15 хвилин (час, достатній для евакуації людей з небезпечної зони). У цьому випадку вимоги до кінцевої концентрації СО в просторі під маскою визначаються концентрацією СО в небезпечній зоні і можуть відрізнятися в залежності від стандарту. Так, в європейському стандарті EN403 прописано таку вимогу: при $C_{CO} = 2500 \text{ ppm}$ (3125 мг/м^3) концентрація СО в просторі під маскою не повинна перевищувати

200 ppm (250 мг/м³) протягом 10 хвилин. Відповідно до стандарту ANSI/ISEA 110-2003) (ANSI – American National Standards Institute; ISEA – International Safety Equipment Association), маска при пожежній евакуації (fire escape) повинна бути активна мінімум 15 хвилин при $C_{CO} = 3090$ ppm (3863 мг/м³) і відносній вологості повітря (RH) 90%; концентрація CO в просторі під захисною маскою не повинна перевищувати 200 ppm (250 мг/м³).

Відомо, що монооксид карбону перетворюється в малотоксичний CO₂ тільки в присутності каталізаторів, тому питання розробки універсальних засобів захисту органів дихання тісно пов'язаний з успіхами в розробці ефективних низькотемпературних каталізаторів окиснення монооксиду карбону, які забезпечували б стабільне очищення при підвищеній вологості повітря і температурі навколишнього середовища, задовольняли б санітарно-хімічним, гігієнічним та органоліптичним вимогам, що пред'являються до засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД). Проблемними є питання, пов'язані з технологією отримання каталізаторів з відтворюваними властивостями, а також технологічністю вбудовування каталізатора в протигазовий фільтр. Питання вартості каталізатора визначають його конкурентоспроможність на світовому ринку. Очевидно, цим пояснюється той факт, що з безлічі запатентованих каталізаторів низькотемпературного окиснення CO (КНО-CO) лише деякі є комерційними і застосовуються для спорядження ЗІЗОД. Нажаль, інформація про КНО-CO, що розробляються для ЗІЗОД в Україні та інших країнах колишнього Радянського Союзу, практично випала з поля зору зарубіжних дослідників.

3.2. Фізико-хімічні аспекти розробки низькотемпературних каталізаторів Ваккер-типу окиснення монооксиду карбону

3.2.1. Вимоги до каталізаторів респіраторного призначення

Питання уловлювання і знешкодження таких поширених токсичних речовин, як CO, PH₃ та O₃ пов'язані з розробкою каталізаторів, перспективи застосування яких залежать від вмісту в їхньому складі благородних металів та

обумовлені вимогами надійної, ефективної роботи за температури навколишнього середовища, атмосферного тиску, підвищеного вмісту у повітрі парів води та низької вхідної концентрації токсичних речовин (15-30 ГПК), що є вигідним не тільки з енергетичної точки зору, але й важливим при використанні каталізаторів у засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД), установках санітарного очищення повітря, де низька температура – необхідна умова експлуатації таких пристроїв. Незважаючи на численні патенти та авторські свідоцтва щодо каталізаторів (рідкофазні металокомплексні, оксидні та металеві) окиснення або відновлення токсичних газоподібних речовин, на початок наших робіт у цій галузі (1976 р.) лише деякі з них були реалізовані в ЗІЗОД. Це каталізатор типу гопкаліт для спорядження протигазів від монооксиду карбону та окиснювальна маса на основі біхроматів калію та срібла для протигазів від фосфіну [1, 2]. Асортимент каталізаторів для ЗІЗОД і, особливо, полегшених, на сьогоднішній день також залишається дуже обмеженим [3, 4]. Це зумовлено, головним чином, специфічними вимогами до таких каталізаторів, сформульованими з урахуванням нашого досвіду в галузі розробки каталізаторів респіраторного призначення [3-7]: – забезпечення стабільного очищення повітря від токсичних газоподібних речовин до ГДК і нижче за вхідних характеристик повітряного потоку, що постійно змінюються (якісний та кількісний склад; температура; вологість); – висока активність каталізатора за умови оптимального часу контакту з газом, що очищається (у полегшеному респіраторі – не більше 0,04 с, в установках – не більше 2 с) і високої відносної вологості ГПС; – проста, дешева та екологічно безпечна технологія приготування каталізатора; – технологічність каталізатора під час конструювання засобів захисту органів дихання, тобто його хороша пристосованість до різних геометричних форм; – невелика маса та низький аеродинамічний опір; – відповідність санітарно-хімічним та токсикологічним нормам, що пред'являються до ЗІЗОД. Окреслене коло вимог до каталізаторів, що застосовуються в системах життєзабезпечення (протигази, респіратори, автономні дихальні апарати та ін.), ставить перед

дослідниками, технологами, конструкторами та іншими учасниками складного процесу створення нового продукту низку завдань: розробка високоефективних низькотемпературних каталізаторів; конструювання легкозамінних каталітичних пристроїв (змінні фільтри, картриджі, коробки тощо); здійснення комплексних технічних заходів для реалізації того чи іншого рішення. З точки зору сформульованих вимог, цілком очевидно, що каталізatori рідкофазного окиснення фосфіну, монооксиду карбону [8, 9] і розкладання озону [10, 11] не могли використовуватися в ЗІЗОД, а багато відомих металевих, оксидних і оксидно-металевих каталізаторів теж не відповідали перерахованим вище вимогам, оскільки для підвищення активності зазначених каталізаторів у присутності парів води до їх складу вводять благородні метали (срібло, платина, паладій) і оксид срібла (Ag_2O) у кількості від 1 до 10 мас. %, а для поглинання контактних отрут – хемосорбенти. За таких умов обмежуються можливості варіювання активності, ускладнюється не тільки склад каталізатора, але й технологія його отримання [12, 13]. У 70-х роках увага дослідників була звернена на вивчення стану металокомплексів на поверхні різних носіїв і були вперше запропоновані нанесені (закріплені) металокомплексні каталізatori (НМКК або ЗМКК), призначені для здійснення реакцій полімеризації, гідрування, гідроксилування, ізомеризації та ін. [14, 15]. Незважаючи на дуже низьку активність НМКК (комплекси $\text{Pd}(\text{II})$ і $\text{Cu}(\text{II})$ на різних носіях – Al_2O_3 , SiO_2 , молекулярних ситах та ін.) у реакціях окиснення монооксиду карбону, нами, як перспективні для використання у ЗІЗОД, були визначені саме нанесені металокомплексні каталізatori. НМКК поєднують у собі найкращі властивості гомогенних та гетерогенних каталізаторів та мають суттєві переваги завдяки можливості: 1) варіювання активності каталізатора за рахунок зміни природи носія та поверхневих лігандів, природи центрального атома та числа лігандів у координаційній сфері; 2) формування не тільки моноядерних, але й гетероядерних металокомплексних сполук; 3) зменшення вмісту, а в деяких випадках, наприклад у каталізаторах окиснення фосфіну і розкладання озону,

виключення зі складу благородного металу Pd(II); 4) спрощення технології виробництва каталізаторів [16].

3.2.2. Роль носія

В якості носіїв металокомплексних сполук вивчені оксидні (SiO_2 , Al_2O_3), вуглецеві (активоване вугілля (AB), вуглецеві волокнисті матеріали (BBM)), а також природні сорбенти, серед яких каркасні (цеоліти: клиноптилоліт (Кл), морденіт (Морд)), шаруваті (монтморилоніт (Монт)), а також дисперсні (трепел (Тр), діатоміт). Цікавим представником природних сорбентів є базальтовий туф (БТ), що містить у своєму складі цеоліти – Кл, Морд, шаруватий алюмосилікат – Монт, а також α -кварц та оксиди металів [17-20]. На відміну від поширеної думки доведено, що носій не є інертною підкладкою – носії суттєво впливають на склад, а отже, каталітичну активність поверхневих металокомплексів. При визначенні ролі носіїв у формуванні поверхневих комплексів треба враховувати їх фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості, виділивши при цьому загальні та специфічні властивості природних матеріалів (схема 3.1) [21].

Істотний вплив на процес поверхневого комплексоутворення виявляють кислотні властивості поверхні (сумарний вміст і сила кислотних центрів, протолітичні властивості поверхневих функціональних груп), адсорбційно-десорбційні властивості щодо іонів металів та місця їх локалізації у структурі носія, а також термодинамічна активність адсорбованої води. Для природних матеріалів, що виступають в якості носіїв металокомплексних сполук, крім перерахованих загальних властивостей, треба брати до уваги деякі специфічні характеристики, а саме, мінералогічний, фазовий склад і співвідношення фаз, кристалічність, співвідношення Si/Al. Слід зазначити, що текстурні властивості носіїв відіграють істотну роль тільки в тому випадку, коли молекули PH_3 , CO, SO_2 та O_3 безпосередньо активуються носієм. Наприклад, активність хлоридів Cu(II) та Hg(II), закріплених на BBM, у реакції окиснення фосфіну залежить від сумарного об'єму мікро- і мезопор та істотно зростає при їх сумарному об'ємі (V_Σ) $> 0,7 \text{ см}^3/\text{г}$ [4].

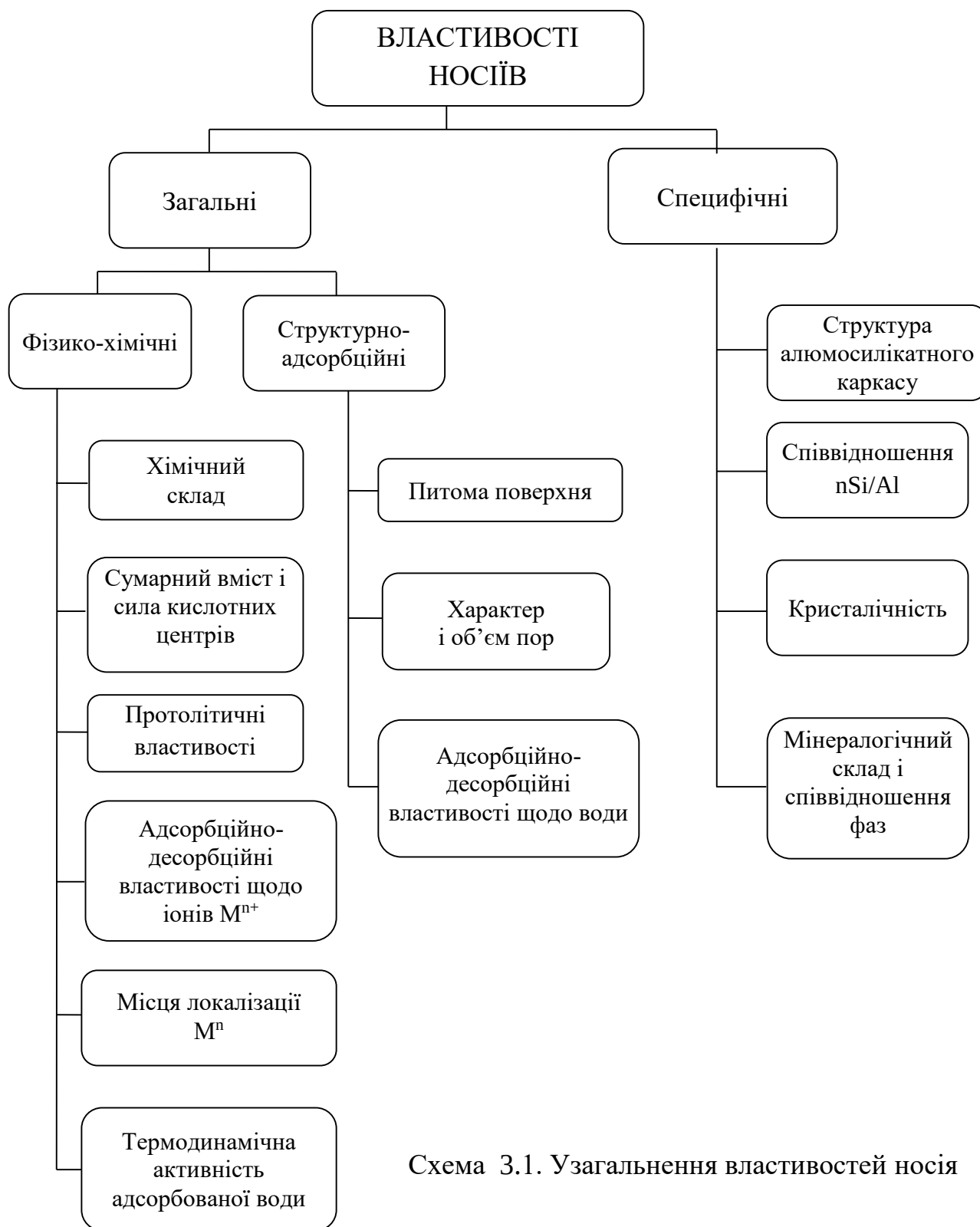


Схема 3.1. Узагальнення властивостей носія

В іншому випадку можна отримати більш активні металокомплексні каталізатори на носіях з меншою питомою поверхнею. Таке протиріччя можна пояснити, якщо виходити з того, що склад поверхневих комплексів, а отже, і

активність нанесених металокомплексних каталізаторів може залежати від фізико-хімічних властивостей носія, а саме, активності води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$), лігандів (a_{L^-}), іонів водню ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$). З урахуванням цих термодинамічних параметрів кількісно описано вплив різних носіїв на активність паладій-мідних комплексів у реакції окиснення CO [3].

3.2.3. Загальні відомості про вплив носіїв неорганічного походження на активність каталізаторів Ваккер-типу

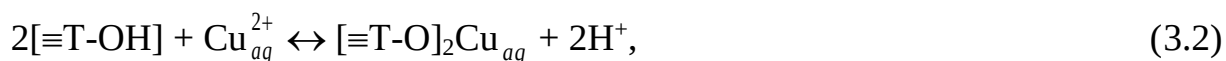
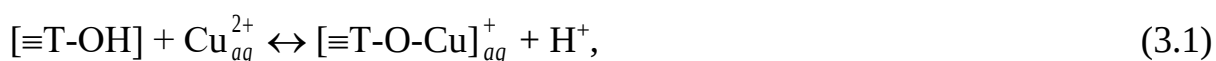
В роботі [3] узагальнено небагатий на той час власний і зарубіжний досвід розробки низькотемпературних каталізаторів окиснення монооксиду карбону і застосування їх в індивідуальних і колективних засобах захисту органів дихання. Проаналізовано фактори, що впливають на активність і захисні властивості низькотемпературних каталізаторів окиснення CO киснем (KHO-CO), в яких активною складовою є метали, оксиди металів та металокомплексні сполуки. Визначено критерії, якими необхідно керуватися при виборі каталізатора для спорядження ЗІЗОД. Детально вивчено кінетику окиснення CO киснем в присутності комплексів паладію(II) і купруму(II), нанесених методом імпрегнування на SiO_2 , Al_2O_3 і трепел. Теоретичні аспекти розробки закріплених металокомплексних каталізаторів окиснення монооксиду карбону киснем, базовими компонентами яких є солі паладію(II) і купруму(II), пов'язані із з'ясуванням складу активних форм паладію і купруму, а також ролі носія і води в таких композиціях [3, 22-35] .

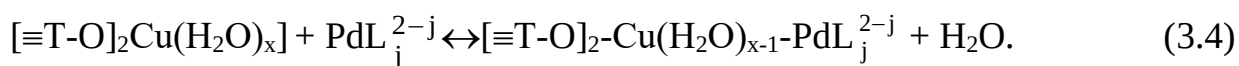
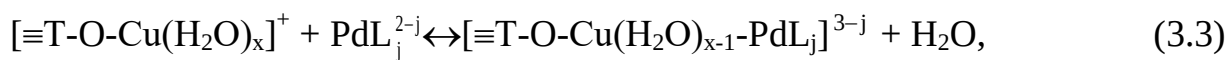
Багато дослідників визначили перебування паладію у вигляді Pd^{2+} , Pd^+ , Pd^0 [31-34], а купруму – у вигляді гетерогенної нанофази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [28-30, 32]. При цьому робилися спроби знайти кореляції між співвідношенням різних форм паладію, вмістом гідроксохлоридної форми купруму і активністю каталізатора. Вплив природи носія і вмісту води на активність каталізатора Ваккер-типу обговорювалося в багатьох публікаціях [26, 36-39], однак пояснення базується тільки на фізичних уявленнях: блокування молекулами води активних центрів

поверхні каталізатора; збільшення внутрішньодифузійного гальмування за рахунок конденсації водяної пари в порах носія. Це безсумнівно важливі результати, однак, в більшості випадках, активні компоненти каталізатора, особливо при їх низьких концентраціях, знаходяться в своїх стійких ступенях окислення Pd(II) і Cu(II), а купрум(II) не гідролізований [3].

Була запропонована фізико-хімічна модель, яка базується на уявленнях про аналогію механізму формування комплексів Pd(II) і Cu(II) у водному розчині і на поверхні носіїв. Носій, на думку авторів [3], не є інертним, він впливає на термодинамічну активність адсорбованої води (a_{H_2O}), яка визначається структурою і фізико-хімічними властивостями носія. Крім того, на формування поверхневих комплексів Pd(II) і Cu(II) впливають активності іонів водню ($a_{H_3O^+}$) та лігандів (a_{L^-}). Найкращий каталітичний ефект досягається в разі бромід-іонів (a_{Br^-}). Запропоновано кількісний критерій – узагальнюючий термодинамічний параметр (УТП) = $\lg a_{H_2O}/a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}$, за допомогою якого можна врахувати вплив природи носія на склад поверхневих комплексів, а отже на їх каталітичну активність [3].

Рациональність запропонованої фізико-хімічної моделі була також підтверджена на прикладах носіїв, які представляють собою природні сорбенти, а саме, цеолітів, бентонітів, трепелів і поліфазного базальтового туфу [21-27]. Істотно доповнило уявлення про формування поверхневих купрум-паладійових комплексів вивчення впливу носія на конкурентну адсорбцію і міцність зв'язування комплексних форм паладію(II) і купруму(II) з його поверхнею [40-44]. Враховуючи ці результати формування мідно-паладієвого комплексу на кислотно-модифікованих алюмосилікатних поверхнях можна представити таким чином:





де $\text{T} = \text{Al}, \text{Si}$.

Оскільки Cu(II) характеризується більшою спорідненістю до поверхні алюмосилікатів, ніж Pd(II) , реакції (3.3) і (3.4) відображають формування поверхневих біметалевих комплексів, в яких комплексний фрагмент PdL_j слабо зв'язується з поверхневим купрумом(II) через молекули (або молекулу) води. Було встановлено, що саме такі комплекси характеризуються найбільшою активністю в реакції окиснення CO [45-47]. Не виключена можливість зв'язування з поверхнею носія і частини паладію(II). В цьому випадку активність каталізатора знижується. Для комплексного фрагмента PdL_j , зв'язаного через молекулу води з поверхневим купрумом(II), характерні рівноваги, подібні до тих, що спостерігаються у водному розчині, і цим пояснюється істотний вплив природи і термодинамічної активності лігандів (a_{L^-}), іонів водню ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) і води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) на каталітичну активність нанесених на різні носії купрум-паладієвих комплексів [3, 21].

На рис. 3.1 показана залежність константи швидкості окиснення CO в стаціонарному режимі (k_1) від узагальнюючого термодинамічного параметра $\text{УТП} = \lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$ у випадку використання каталізаторів $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$, в яких у якості носія використовується клиноптилоліт, модифікований 3М HNO_3 протягом 0,5 години – 3Н-Кл-0,5 (крива 1), базальтовий туф, оброблений 3М HNO_3 протягом 6 годин – 3Н-БТ-6 (крива 2) і бентоніт, модифікований 3М HNO_3 протягом 1 години – 3Н-Бент-1 (крива 3).

Для носіїв, що характеризуються складною структурою, формування активних купрум-паладієвих комплексів відбувається в одній і тій же області значень УТП, тобто на цих носіях здійснюються однакові реакції комплексоутворення і формуються активні комплекси однакового складу.

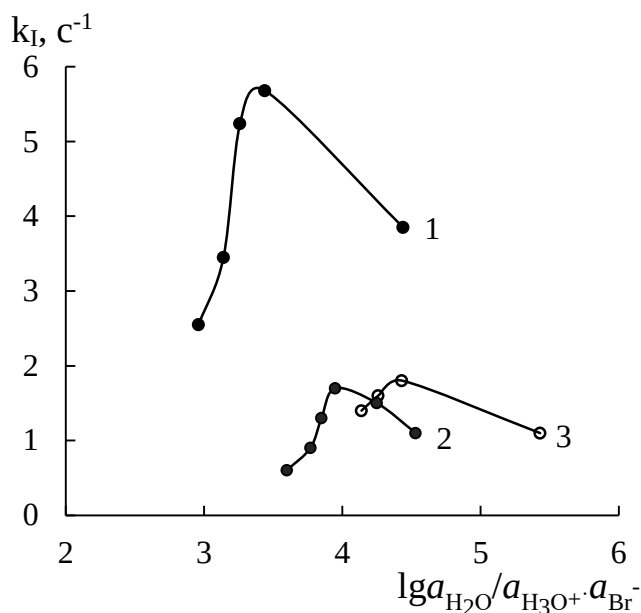


Рис. 3.1. Вплив $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$ на константу окиснення CO в стаціонарному режимі (k_I) у присутності каталізаторів $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr}/\bar{\text{S}}$
 $\bar{\text{S}}$: 1 – 3Н-КЛ-0,5; 2 – 3Н-БТ(1)-6; 3 – 3Н-Бент(Д)-1

Слід зазначити, що крива 1 отримана при вмісті Pd(II) і Cu(II) в два рази більшому, ніж для кривих 2 і 3. Викладений підхід, з нашої точки зору, є раціональним і, завдяки йому, можливе прогнозування зміни каталітичної активності нанесених на різні носії купрум-паладієвих комплексів.

3.3. Вплив фізико-хімічних, структурно-адсорбційних та морфологічних характеристик природних та модифікованих різними способами носіїв на активність Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів окиснення моно оксиду карбону

3.3.1. Способи модифікування природних зразків кліноптилоліту, трепелу та бентоніту

У роботі використовували зразки природного та модифікованого цеоліту – кліноптилоліту (Сокирницьке родовище, Закарпатська обл.) ТУ У14.5-00292540.001-2001, дисперсного кремнезему – трепелу (Коноплянське родовище, Кіровоградська обл., партії I, II, ТУ У 14.2-00374485-004; Могилів-Подільське родовище, Вінницька обл.) та шаруватого силікату типу 2:1 – бентоніту (Дашуковське родовище – П-Бент(Д) (ТУ У 14.2-00223941-006:2010). У табл. 3.1 наведено хімічний склад (за головними компонентами) природних матеріалів у перерахунку на оксидні форми.

Таблиця 3.1

Хімічний склад матеріалів у перерахунку на оксиди

Природний матеріал	Родовище	Хімічний склад, мас. %			SiO ₂ /Al ₂ O ₃
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Клиноптилоліт П-Кл	Сокирницьке (Закарпатська обл.) ТУ У 14.5-00292540.001-2001	71,5	13,1	0,9	5,5
Трепел П-Тр(К-І)	Коноплянське (Кіровоградська обл.) ТУ У 14.2-00374485-04:2005	75,8-88,4	3,6-10	1,1-7,8	9-21
Трепел П-Тр(М-П)	Могилів-Подільське (Вінницька обл.)	92,0	3,0	0,9	31
Бентоніт П-Бент(Д)	Дашуковське (Черкаська обл.) ТУ У 14.2-00223941-006:2010	49,6	13,5	7,2	3,7

У табл. 3.2. узагальнені методики отримання зразків, які використовували в якості носіїв ($\bar{S}$) металокомплексних сполук.

Методика отримання металокомплексних каталізаторів.

Металокомплексні каталізатори складу $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KHal/\bar{S}$ ($Hal = Cl, Br, I$; ($\bar{S}$ – носії, умовні позначення яких наведені в табл. 3.2) отримували методом імпрегнування носія масою 10 г за вологосмністю водним розчином, що містить у заданих співвідношеннях компоненти каталізатора, а саме солі металів та галогенід-іони. Вологу масу витримували в закритій чашці Петрі за умови 20-25 °С протягом 20-24 годин, потім сушили в термошафі в повітряному середовищі при 110 °С до сталої маси. Зразки охолоджували в ексікаторі до кімнатної температури.

Таблиця 3.2

Перелік зразків природних і модифікованих форм сорбентів та їх позначення

№ з/п	Природні та модифіковані зразки	Умовне позначення
Кліноптилоліт		
1	Природний кліноптилоліт сушили при 110 °С впродовж 3 годин	П-Кл
2	Природний кліноптилоліт кип'ятили 1 годину у дистильованій воді, а потім промивали гарячою водою і сушили при 110 °С впродовж 3 годин	H ₂ O-Кл
3	Природний кліноптилоліт прожарювали при 300 °С впродовж 1 год.	300-Кл
4	Природний кліноптилоліт прожарювали при 1000 °С впродовж 1 год.	1000-Кл
Загальне позначення зразків серії 3Н-Кл-τ (τ = 0,5; 1; 3; 6; 9)		
5	Кліноптилоліт кип'ятили 0,5 годин безперервно у 3М HNO ₃ при співвідношенні Т:Р=1:2, потім відмивали до рН≈ 5,0 і сушили при 110 °С впродовж 3 год.	3Н-Кл-0,5
6	Кліноптилоліт кип'ятили 1 год. безперервно у 3М HNO ₃ . Далі, як у п.5	3Н-Кл-1
7	Кліноптилоліт кип'ятили 3 год. безперервно у 3М HNO ₃ . Далі, як у п.5	3Н-Кл-3
8	Кліноптилоліт кип'ятили 6 год. безперервно у 3М HNO ₃ . Далі, як у п.5	3Н-Кл-6
9	Кліноптилоліт кип'ятили 9 год. безперервно у 3М HNO ₃ . Далі, як у п.5	3Н-Кл-9
Загальне позначення зразків серії $\bar{X}$Н-Кл-0,5 ($\bar{X}$=0,25; 0,5; 1; 3)		
10	Кліноптилоліт кип'ятили 0,5 год. безперервно у 0,25М HNO ₃ . Далі, як у п.5	0,25Н-Кл-0,5
11	Кліноптилоліт кип'ятили 0,5 год. безперервно у 0,5М HNO ₃ . Далі, як у п.5	0,5Н-Кл-0,5
12	Кліноптилоліт кип'ятили 0,5 год. безперервно у 1М HNO ₃ Далі, як у п.5	1Н-Кл-0,5
13	Кліноптилоліт кип'ятили 0,5 год. безперервно у 3М HNO ₃ Далі, як у п.5	3Н-Кл-0,5

Продовження табл. 3.2		
№ з/п	Природні та модифіковані зразки	Умовне позначення
Трепел (Коноплянське родовище, партія I)		
14	Природний трепел сушили при 110 °С впродовж 3 год.	П-Тр(К-I)
15	Трепел кип'ятили 1 год. у дистильованій воді. Потім промивали гарячою водою і сушили при 110 °С впродовж 3 годин	H ₂ O-Тр(К-I)
16	Трепел кип'ятили 1 год. у 3М HNO ₃ при співвідношенні Т:Р=1:2, потім відмивали до рН≈ 5,0. Далі, як в п.14.	3Н-Тр(К-I)-1
17	Трепел прожарювали протягом 1 год. при температурах 300 і 1000 °С	300-Тр(К-I) 1000-Тр(К-I)
Трепел (Коноплянське родовище, партія II)		
18	Природний трепел сушили при 110 °С впродовж 3 год.	П-Тр(К-II)
19	Трепел кип'ятили 1 год. у дистильованій воді. Далі, як в п.14.	H ₂ O-Тр(К-II)
20	Трепел кип'ятили 1 год. у 3М HNO ₃ при співвідношенні Т:Р=1:2, потім відмивали до рН≈ 5,0. Далі, як в п.14.	3Н-Тр(К-II)-1
21	Трепел прожарювали протягом 1 години при температурах 300 і 1000 °С	300-Тр(К-II) 1000-Тр(К-II)
Трепел (Могилів-Подільське родовище)		
22	Природний трепел сушили при 110 °С впродовж 3 год.	П-Тр(М-II)
23	Трепел кип'ятили 1 год. у дистильованій воді. Далі, як в п.14.	H ₂ O-Тр(М-II)
24	Трепел кип'ятили 1 год. у 3М HNO ₃ при співвідношенні Т:Р=1:2, потім відмивали до рН≈ 5,0. Далі, як в п.14.	3Н-Тр(М-II)-1
25	Трепел прожарювали протягом 1 години при температурах 300 і 1000 °С	300-Тр(М-II) 1000-Тр(М-II)
Бентоніт		
26	Природний бентоніт сушили при 110 °С впродовж 3 годин	П-Бент(Д)
27	Природний бентоніт кип'ятили 1 годину у дистильованій воді, а потім промивали гарячою водою і сушили при 110 °С впродовж 3 годин	H ₂ O-Бент(Д)
28	Природний бентоніт прожарювали при 300 °С впродовж 1 год.	300-Бент(Д)

Продовження табл. 3.2		
№ з/п	Природні та модифіковані зразки	Умовне позначення
Загальне позначення зразків серії 1Н-Бент(Д)-τ (τ = 0,5; 1; 3; 4; 6)		
29	Бентоніт кип'ятили 0,5 годин безперервно у 1М HNO ₃ при співвідношенні Т:Р=1:2, потім відмивали до рН≈ 5,0 і сушили при 110 °С впродовж 3 год.	1Н-Бент(Д)-0,5
30	Бентоніт кип'ятили 1 годину безперервно у 1М HNO ₃ . Далі, як у п.29	1Н-Бент(Д)-1
31	Бентоніт кип'ятили 3 години безперервно у 1М HNO ₃ . Далі, як у п.29	1Н-Бент(Д)-3
32	Бентоніт кип'ятили 4 години безперервно у 1М HNO ₃ . Далі, як у п.29	1Н-Бент(Д)-4
33	Бентоніт кип'ятили 6 годин безперервно у 1М HNO ₃ . Далі, як у п.29	1Н-Бент(Д)-6
Загальне позначення зразків серії $\bar{X}$Н-Бент(Д)-1 ($\bar{X}$ = 0,25; 0,5; 1; 3; 6)		
34	Бентоніт кип'ятили 1 годину безперервно у 0,25М HNO ₃ . Далі, як у п.29	0,25-Бент(Д)-1
35	Бентоніт кип'ятили 1 годину безперервно у 0,5М HNO ₃ . Далі, як у п.29	0,5-Бент(Д)-1
36	Бентоніт кип'ятили 1 годину безперервно у 1М HNO ₃ . Далі, як у п.29	1-Бент(Д)-1
37	Бентоніт кип'ятили 1 годину безперервно у 3М HNO ₃ . Далі, як у п.29	3-Бент(Д)-1
38	Бентоніт кип'ятили 1 годину безперервно у 6М HNO ₃ . Далі, як у п.29	6-Бент(Д)-1
Інтеркаляції полігідроксокатіону Al₁₃ – пілар-глини (Al-PILC)		
39	Інтеркаляція полігідроксокатіону Al ₁₃ – пілар-глини (Al-PILC) відбувається шляхом часткового гідролізу розчину солей алюмінію з використанням в якості основи гідроксиду натрію. Відповідний об'єм 0,2 М NaOH по краплях додавали до 0,2 М розчину AlCl ₃ ·6H ₂ O, щоб отримати молярне відношення OH/Al = 2,0. Даний розчин витримували протягом 7 діб при кімнатній температурі і перед використанням в процесі піларизації нагрівали при 60 °С протягом 2 год. Потім 2 г Na-монтморилоніту розчиняли в 200 мл дистильованої води, щоб отримати суспензію глини 1,0 мас. %. Суспензію перемішували при	Al-PILC

	кімнатній температурі протягом 2 год. Піларизуючий розчин по краплях додавали (50 мл/год) до суспензії глини для того, щоб отримати співвідношення Al/монтморилоніт 20 ммоль/г. Під час додавання піларизуючого розчину суспензію глини перемішували. Суміш витримували при постійному перемішуванні протягом 2 год. при кімнатній температурі, потім промивали дистильованою водою до повного видалення хлорид-іонів, центрифугували і сушили на повітрі, а потім прожарювали при 500 °С протягом 2 год.	
--	---	--

3.3.2. Узагальнення впливу структурних, морфологічних та фізико-хімічних властивостей різних за генезисом природних та модифікованих зразків вітчизняних кліноптилоліту та трепелу на активність купрум-паладієвих каталізаторів окиснення СО

Кліноптилоліт. За даними РФА підтверджено поліфазність природного цеоліту, який, крім домінуючої фази кліноптилоліту (> 70 мас. %), містить фази α -кварцу, β -кристобаліту, морденіту та гетиту. Аналіз наведених на рис. 3.2 дифрактограм та всіх інших модифікованих зразків здійснювали за трьома базовими рефlekсами для кліноптилоліту при $2\theta^\circ$ (d, Å): 9,865 (8,966); 22,146 (3,963) та 30,070 (2,972). Встановлено, що в результаті модифікування кліноптилоліту різними способами тільки зразок 1000-Кл (рис. 3.2, (3)) зазнає повного руйнування кристалічної структури (зникають зазначені вище базові рефlekси) та трансформації з утворенням нових фаз альбіту та анортиту, а також часткового поліморфного перетворення фази α -кварцу на β -кристобаліт.

Для інших форм модифікованого кліноптилоліту отримано наступні результати. Найбільш чутливим до структурних змін, які відбуваються при активації кліноптилоліту та закріпленні купрум-паладієвих комплексів, є перше базове відбиття. Критерієм структурних змін є параметр Δd_1 , який характеризує зсув першого базового відбиття модифікованих зразків відносно зразка П-Кл, та Δd_2 – для зразків Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$ відносно кожного носія. Стискування кристалічної комірки ($\Delta d_1 < 0$) встановлено для кислотно-модифікованих зразків 3Н-Кл-т і

$\bar{\text{X}}\text{H-Kл-0,5}$, що обумовлено втратою іонообмінних катіонів. Найбільше стискування кристалічної решітки спостерігається для зразків 0,5H-Kл-0,5 та 1H-Kл-0,5.

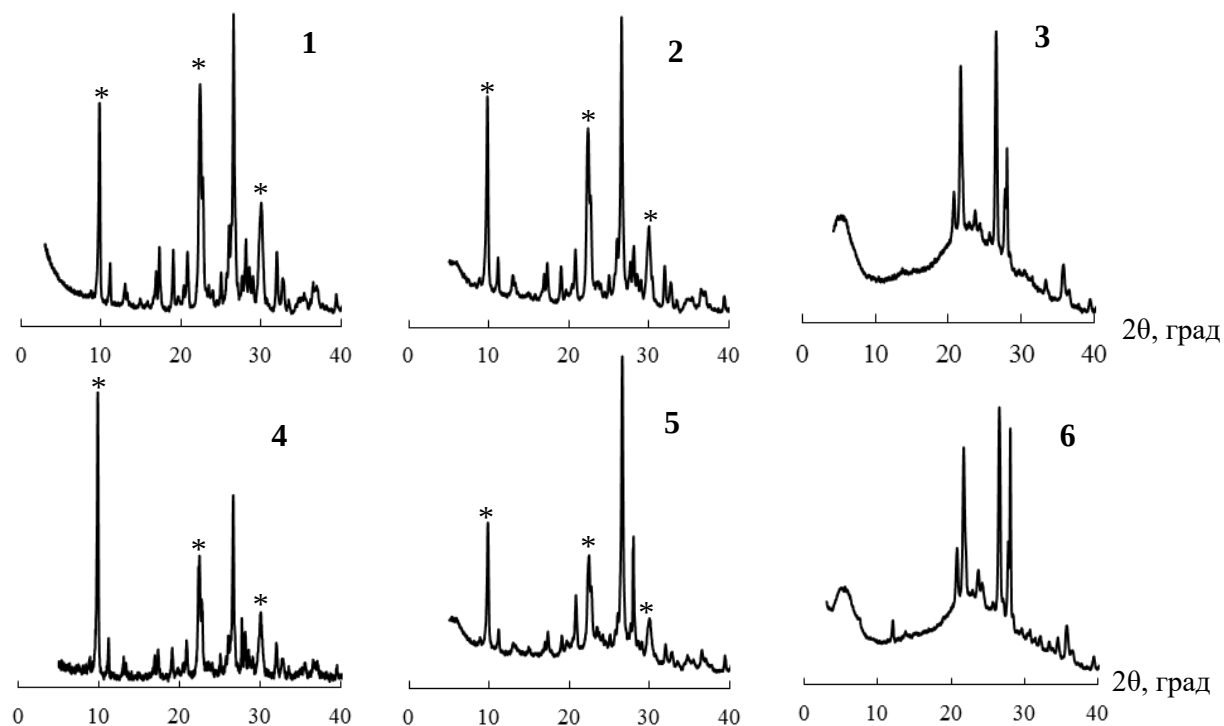


Рис. 3.1. Дифрактограми зразків: П-Кл (1); 3H-Kл-0,5 (2); 1000-Kл (3); Pd(II)-Cu(II)/П-Кл (4); Pd(II)-Cu(II)/3H-Kл-0,5 (5); Pd(II)-Cu(II)/1000-Kл (6) (* – базові рефлекси кліноптилоліту)

Розширення кристалічної комірки ($\Delta d_1 > 0$, $\Delta d_2 > 0$) спостерігали для зразків $\text{H}_2\text{O-Kл}$, 300-Kл та при закріпленні сполук Pd(II) та Cu(II) на носії 300-Kл, 3H-Kл-т і $\bar{\text{X}}\text{H-Kл-0,5}$, що вказує на локалізацію цих компонентів переважно в структурі 8-або 10-члених цеолітових порожнин. Модифіковані форми кліноптилоліту змінюють відносну кристалічність (I_R). Найбільше зниження величини I_R спостерігається для носія 3H-Kл-0,5 (84 %) та каталізатора Pd(II)-Cu(II)/3H-Kл-0,5 (56 %), що видно із дифрактограм (2, 5) (рис. 3.2).

Електронна мікроскопія (СЕМ) показала, що при модифікуванні відбуваються морфологічні зміни в зразках П-Кл, 3H-Kл-0,5 та Pd(II)-Cu(II)/3H-Kл-0,5 (рис. 3.3). Поверхня кислотного-модифікованого зразка стає більш шорсткою, з'являються дірки різного розміру, тріщини. В зразках каталізатора відбувається подрібнення кристалів кліноптилоліту (вони

нагадують лускату форму) та часткове або повне руйнування кремнеземних глобул.

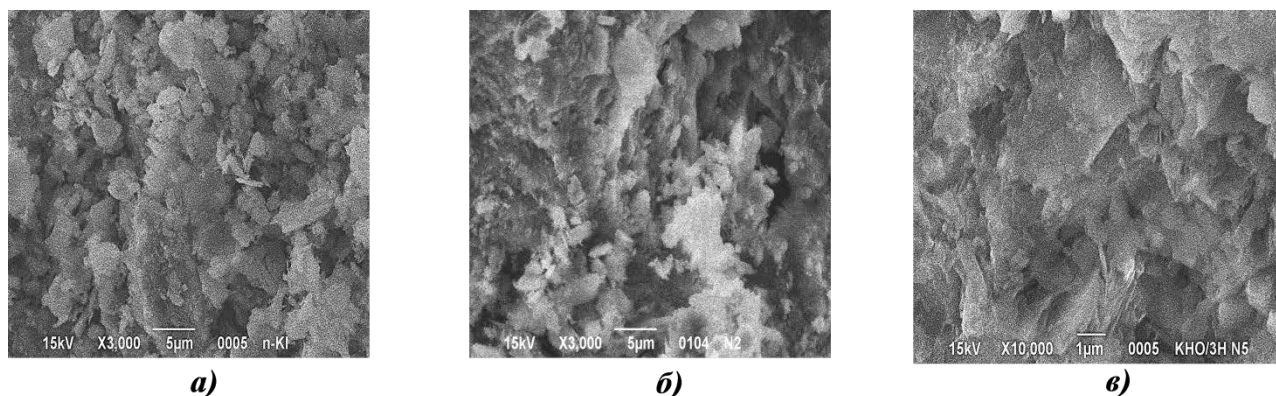


Рис. 3.3. СЕМ-знімки поверхні П-Кл (а); 3Н-Кл-0,5 (б), Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5 (в)

ІЧ-спектральні дослідження показали, що незалежно від способу модифікування кліноптилоліту, а також у разі закріплення купрум-паладієвих комплексів цеолітова структура не руйнується, крім зразка 1000-Кл, але спостерігаються зміни в області коливань бренстедівської ОН-групи у фрагменті $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$ та ОН-групи в асоційованих молекулах води, а також в області асиметричних валентних коливань структурної каркасної групи Si-O-Al .

Як приклад, на рис. 3.4 представлені фрагменти ІЧ-спектрів зразків П-Кл (1) та 3Н-Кл-т (2 – 6). Смуги поглинання цих структурних груп у зразках 300-Кл, 3Н-Кл-т та $\bar{\text{X}}\text{H}$ -Кл-0,5 зазнають високочастотного зсуву, що свідчить про: і) появу додаткових місткових ОН-груп, кислотність яких відрізняється; іі) зміну енергії водневих зв'язків в асоційованих молекулах води; ііі) деалюмінівання зразків під дією кислоти. В спектрах зразків $\text{Pd}(\text{II})\text{-Cu}(\text{II})/\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ = П-Кл, H_2O -Кл, 300-Кл, 3Н-Кл-т, $\bar{\text{X}}\text{H}$ -Кл-0,5) по відношенню до кожного носія спостерігається низькочастотний зсув смуги поглинання валентних коливань ОН-груп в асоційованих молекулах води (найбільший зсув $\Delta\nu = -50 \text{ cm}^{-1}$ у разі 3Н-Кл-0,5) та низькочастотний зсув смуг поглинання валентних коливань як місткової ОН-групи, так і асиметричних валентних коливань структурної групи Si-O-Al . Наведені зміни в спектрах свідчать про формування купрум-паладієвих комплексів саме на цих центрах поверхні кліноптилоліту.

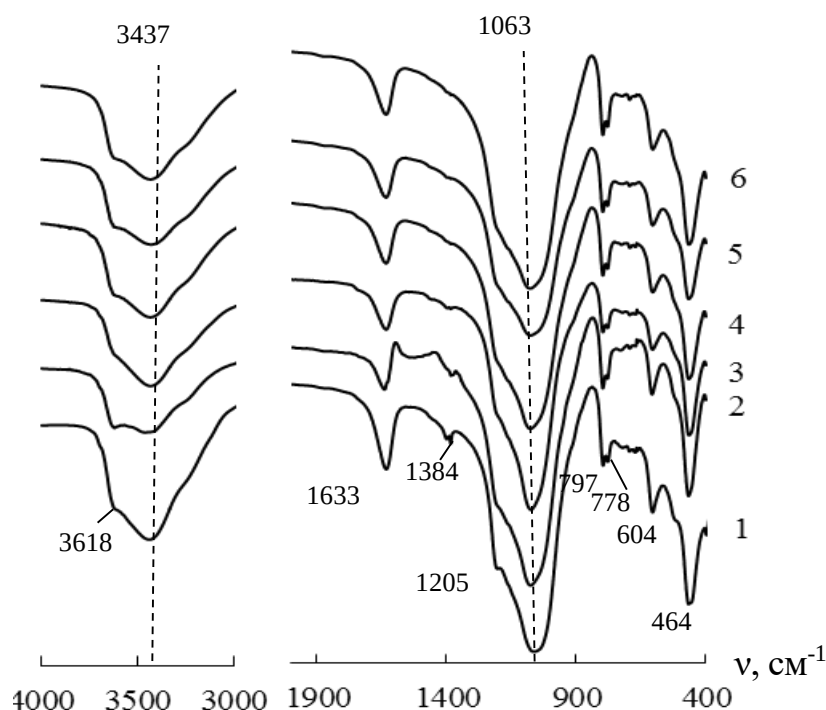


Рис. 3.4. ІЧ-спектри зразків кліноптилоліту: 1 – П-Кл; 2 – 3Н-Кл-0,5; 3 – 3Н-Кл-1; 4 – 3Н-Кл-3; 5 – 3Н-Кл-6; 6 – 3Н-Кл-9

Дослідження адсорбції-десорбції парів води зразками природного та модифікованого кліноптилоліту, а також каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ на їх основі дають важливу інформацію про структурно-адсорбційні параметри зазначених зразків, термодинамічну активність адсорбованої води, яку враховували для визначення складу поверхневих купрум-паладієвих комплексів. На рис. 3.4 представлено приклади типових ізотерм адсорбції-десорбції парів води зразками П-Кл (1), 3Н-Кл-0,5 (2), 1000-Кл (3).

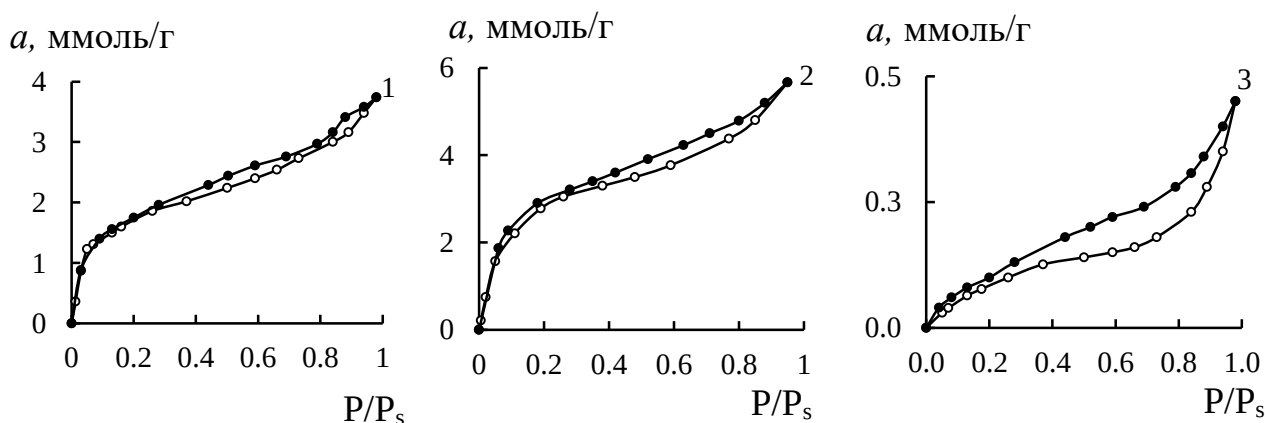


Рис. 3.5. Ізотерми адсорбції(○)-десорбції(●) парів води зразками природного та модифікованого кліноптилоліту: 1 – П-Кл; 2 – 3Н-Кл-0,5; 3 – 1000-Кл

Ізотерми адсорбції парів води для всіх досліджуваних зразків, крім 1000-Кл і Pd(II)-Cu(II)/1000-Кл, мають однакову форму та відносяться до IV-типу, петля капілярно-конденсаційного гістерезису відноситься до НЗ-типу. Основна кількість парів води адсорбується зразками при $P/P_s < 0,3$, що вказує на наявність мікро-мезопористої структури. Зразки, прожарені при 1000 °С, стають гідрофобними – у 10 разів зменшується максимальна адсорбція води, змінюється тип ізотерм, пориста структура руйнується. Отримані результати за умови $P/P_s < 0,3$ корелюють з лінійним рівнянням Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ). Основні характеристики (a_m , $S_{\text{пит}}$) та термодинамічна активність води ($a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$) за умови величини адсорбції $a = 3,0$ ммоль/г для усіх зразків узагальнено у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

**Структурно-адсорбційні характеристики зразків природного,
модифікованого кліноптилоліту, каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$ та
термодинамічна активність води**

Зразок	a_m , ммоль/г	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	Зразок	a_m , ммоль/г	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$
П-Кл	1,53	100	0,84	Pd(II)-Cu(II)/П-Кл	1,41	91	0,78
H ₂ O-Кл	2,11	137	0,90	Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Кл	1,45	94	0,68
300-Кл	2,86	186	0,90	Pd(II)-Cu(II)/300-Кл	1,54	99	0,72
1000-Кл	0,10	6	-	Pd(II)-Cu(II)/1000-Кл	0,08	6	-
3Н-Кл-0,5	2,04	133	0,24	Pd(II)-Cu(II)/3Н-Кл-0,5	2,06	134	0,22
3Н-Кл-1	3,03	197	0,55	Pd(II)-Cu(II)/ 3Н-Кл-1	1,72	112	0,51
3Н-Кл-3	3,18	207	0,66	Pd(II)-Cu(II)/ 3Н-Кл-3	1,78	116	0,60
3Н-Кл-6	3,25	211	0,66	Pd(II)-Cu(II)/ 3Н-Кл-6	1,76	115	0,51
3Н-Кл-9	3,35	218	0,63	Pd(II)-Cu(II)/ 3Н-Кл-9	1,86	122	0,46
0,25Н-Кл-0,5	1,72	110	0,72	Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Кл-0,5	1,70	110	0,66
0,5Н-Кл-0,5	1,72	112	0,64	Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Кл-0,5	1,70	110	0,62
1Н-Кл-0,5	1,89	123	0,56	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Кл-0,5	1,78	115	0,62

Наведені результати свідчать про те, що незалежно від способу модифікування кліноптилоліту, крім 1000-Кл, ємність моношару a_m (відповідно площа питомої поверхні, $S_{\text{пит}}$) збільшуються по відношенню до П-Кл та закономірно зростають зі збільшенням часу контакту зразка з 3М HNO_3 та концентрації нітратної кислоти; величини a_m , $S_{\text{пит}}$ зразків $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{S}$ є меншими по відношенню до кожного носія; термодинамічна активність адсорбованої води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) модифікованих форм носія та композицій на їх основі по відношенню до П-Кл знижується; для зразка 1000-Кл величина адсорбції суттєво зменшується, а через руйнування пористої структури $S_{\text{пит}}$ становить усього 6 м²/г.

Термохімічні дослідження показали, що, крім 1000-Кл, дегідратація природного та модифікованих різними способами зразків кліноптилоліту та каталізаторів $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{S}$ відбувається одноступінчасто з втратою фізично адсорбованої води при T_m в області 100-150 °С. Втрата маси зразків в області 300-1000 °С відбувається за рахунок дегідроксилювання поверхні та поверхневих реакцій за участю металокомплексних сполук. Для зразка 1000-Кл загальна втрата маси становить всього 0,1 мас. %. Для всіх зразків визначено залишковий питомий вміст води ($m_{\text{пит}}$) при 110 °С, який у разі каталізаторів $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{S}$ перевищує ємність моношару по воді. Шляхом вимірювання рН суспензії та визначення знаку суспензійного ефекту ($\Delta p\text{H}_c$) встановлено, що на поверхні П-Кл домінують основні центри Льюїса ($\Delta p\text{H}_c > 0$). Незалежно від способу модифікування кліноптилоліту, крім 1000-Кл, рН суспензії знижується з 7,95 (П-Кл) до 4,13 (3Н-Кл-0,5). У разі зразка 1000-Кл $p\text{H}_c = 11,03$.

Кінетичні дослідження (рис. 3.6) свідчать про те, що зміна фізико-хімічних та структурних характеристик зразків кліноптилоліту, модифікованих різними способами, впливає на каталітичну активність композицій $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{S}$ в реакції окиснення СО киснем повітря, яка за певних умов перебігає зі встановленням стаціонарного режиму.

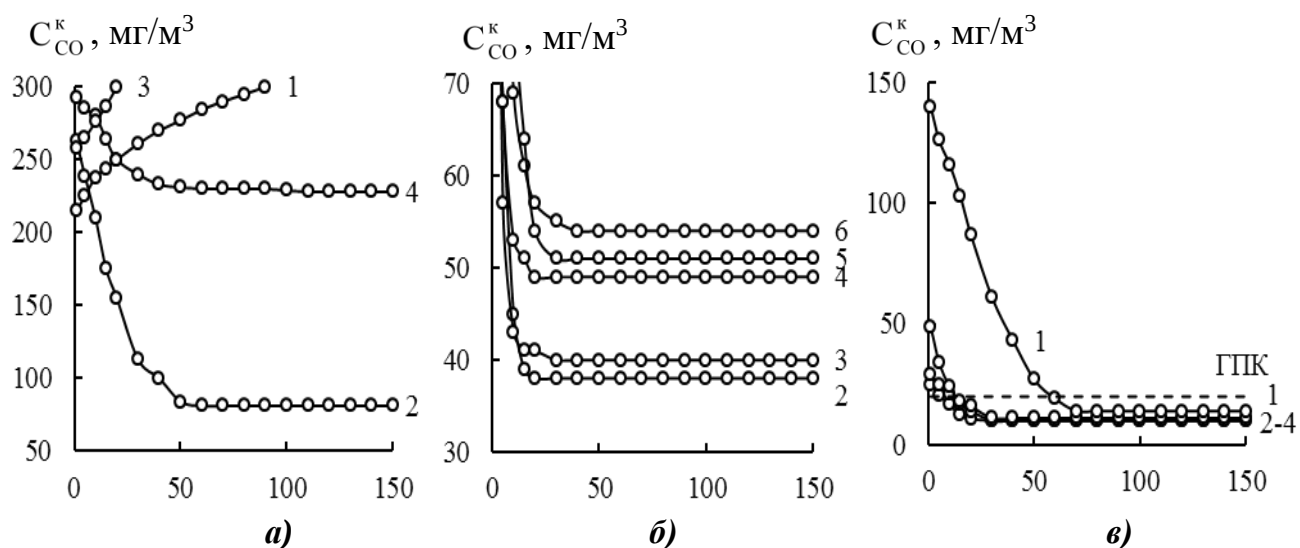


Рис. 3.6. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення СО киснем в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$

$\bar{S}$: 1 – П-Кл; 2 – H_2O -Кл; 3 – 300-Кл; 4 – 1000-Кл (рис. 3.6а);

$\bar{S}$: 2 – 3Н-Кл-0,5; 3 – 3Н-Кл-1; 4 – 3Н-Кл-3; 5 – 3Н-Кл-6; 6 – 3Н-Кл-9 (рис. 3.6б);

$\bar{S}$: 1 – 0,25Н-Кл-0,5; 2 – 0,5Н-Кл-0,5; 3 – 1Н-Кл-0,5; 4 – 3Н-Кл-0,5 (рис. 3.6в)

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г (рис. 3.6 а, б);

$C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г (рис. 3.6 в)

За міру активності зазначених композицій обрано ступінь конверсії СО у стаціонарному режимі ($\eta_{ст}$, %) та отримано наступні ряди активності по відношенню до П-Кл. Для зразків першої серії 1000-Кл (0) = П-Кл (0) << H_2O -Кл (24,0) < 300-Кл (73,0); для зразків другої серії (3Н-Кл-τ): 3Н-Кл-0,5 (87,3) > 3Н-Кл-1 (86,6) > 3Н-Кл-3 (84,0) > 3Н-Кл-6 (83,0) > 3Н-Кл-9 (82,0) >> П-Кл (0) ($C_{KBr} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г); для зразків третьої серії ($\bar{X}$ Н-Кл-0,5): 3Н-Кл-0,5 (96,6) = 1Н-Кл-0,5 (96,6) > 0,5Н-Кл-0,5 (96,3) > 0,25Н-Кл-0,5 (95,3) ($C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

Таким чином, найбільш дієвим методом модифікування кліноптилоліту є кислотно-термальний, а найвищу каталітичну активність купрум-паладієві комплекси виявляють на носії 3Н-Кл-0,5.

Досліджено кінетику окиснення СО киснем повітря в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KHal/3Н-Кл-0,5$ ($KHal = KCl, KBr, KI$) за умови варіювання вмісту Pd(II), Cu(II), KHal (рис. 3.7).

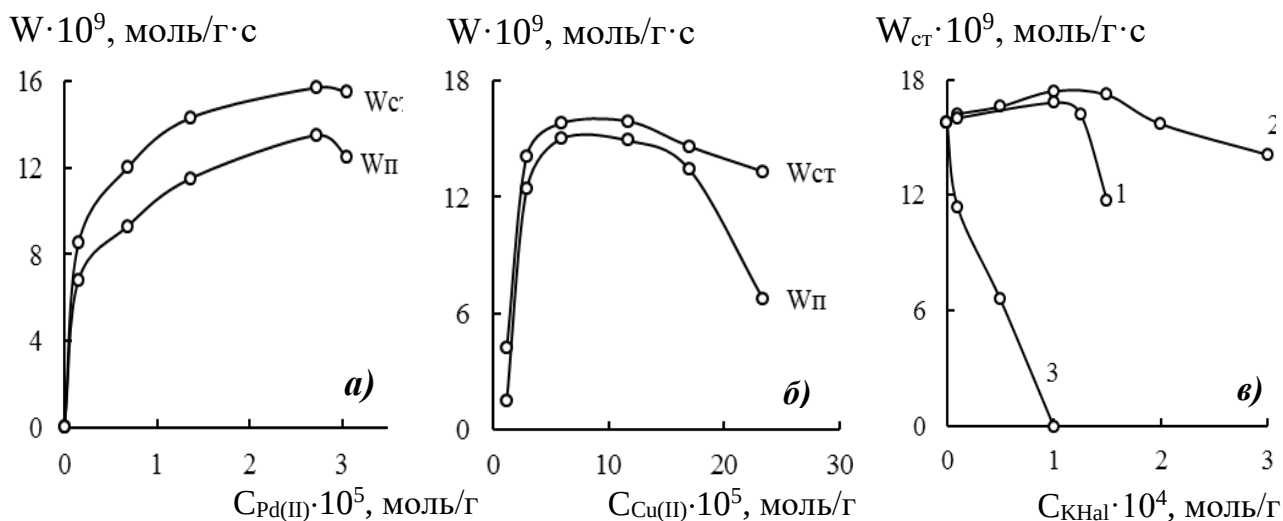


Рис. 3.7. Залежність початкової ($W_{п}$) та стаціонарної ($W_{ст}$) швидкості реакції

від $C_{Pd(II)}$ (а), $C_{Cu(II)}$ (б) та C_{KHal} (в): 1 – KCl; 2 – KBr; 3 – KI

($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г)

Встановлено, що максимальний синергетичний ефект Pd(II) та Cu(II) досягається за умови $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г і $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г; природа галогенід-іонів суттєво впливає на каталітичну активність купрум-паладієвих комплексів, яка убиває в послідовності $Br^- > Cl^- \gg I^-$; на основі сукупності отриманих результатів встановлено оптимальний склад каталізатора, який забезпечує окиснення CO в межах 50-300 мг/м³ до концентрації менше ГПК робочої зони (20 мг/м³): $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$, $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

Трепел. На рис. 3.8 представлено дифрактограми зразків П-Тр(К-II), П-Тр(М-II) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі. Найбільш інтенсивні відбиття в зразку П-Тр(К-II) належать фазі α -кварцу ($2\theta = 26,626^\circ$), а у випадку П-Тр(М-II) – фазі кальциту ($2\theta = 29,396^\circ$). Аналіз дифрактограм здійснювали за методом Рітвельда. Отримано наступні результати. В зразках трепелу з різних родовищ визначаються однакові кристалічні фази: α -кварц, β -кристобаліт, α -тридиміт, кальцит, але вміст (мас. %) цих фаз суттєво відрізняється. Для П-Тр(К-I): α -кварц (31,9) $\approx$ β -кристобаліт (30,8) $>$ α -тридиміт (22,2) $>$ кліноптилоліт (9,1) $>$ кальцит (4,3) $>$ мікроклін (1,7); П-Тр(К-II): β -кристобаліт

(36,0) > α -тридиміт (29,2) > α -кварц (23,4) > кліноптилоліт (7,5) > кальцит (2,13) > мікроклін (1,5); П-Тр (М-П): кальцит (47,3) > β -кристобаліт (35,5) > α -тридиміт (16,2) > α -кварц (0,6). Крім того, профіль дифрактограм в області 2θ від 10 до 20 – (протяжне гало) вказує на наявність аморфного кремнезему (опалу).

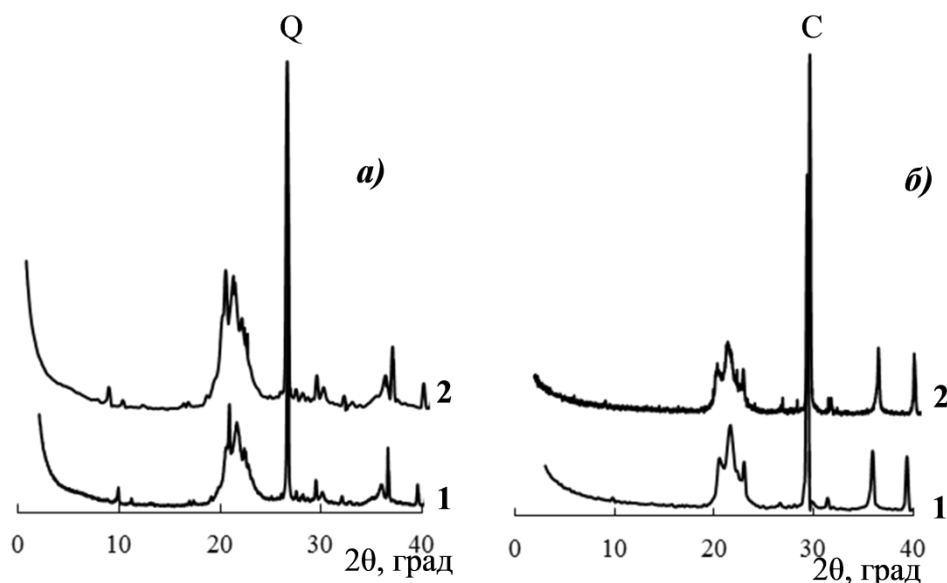


Рис. 3.8. Дифрактограми природних трепелів (1) та Pd(II)-Cu(II)-композицій (2) на їх основі: а – П-Тр(К-П); б – П-Тр(М-П) (Q – α -кварц; С – кальцит)

При закріпленні купрум-паладієвих композицій вміст фаз змінюється незначно, крім зразка П-Тр(М-П), у разі закріплення на якому солей Pd(II) та Cu(II), вміст фази кальциту знижується на 7%, що може бути пов'язане з утворенням карбонатів відповідних металів.

ІЧ-спектральні дослідження природних зразків трепелу (рис. 3.9) підтверджують їх поліфазність: визначаються структурні групи кристалічних (α -кварц, β -кристобаліт, α -тридиміт) та аморфної (опал) кремнеземних форм в області від 1100-1300 cm^{-1} та при 790 і 475 cm^{-1} , а також кальциту (1400-1430 cm^{-1}). Слід зазначити, що в ІЧ-спектрі зразка П-Тр(М-П), в якому домінує фаза кальциту, смуга при 1430 cm^{-1} є більш інтенсивною, ніж смуга, віднесена до асиметричних валентних Si-O-Si-коливань (1101 cm^{-1}), що підтверджує належність трепелу цього родовища до карбонатних. При закріпленні солей паладію(II) та купруму(II) зміни відбуваються в області коливань ОН-груп.

Суттєве зниження інтенсивності смуги при 1430 см^{-1} у разі носія П-Тр(М-П) вказує на утворення карбонатів Pd(II) і Cu(II).

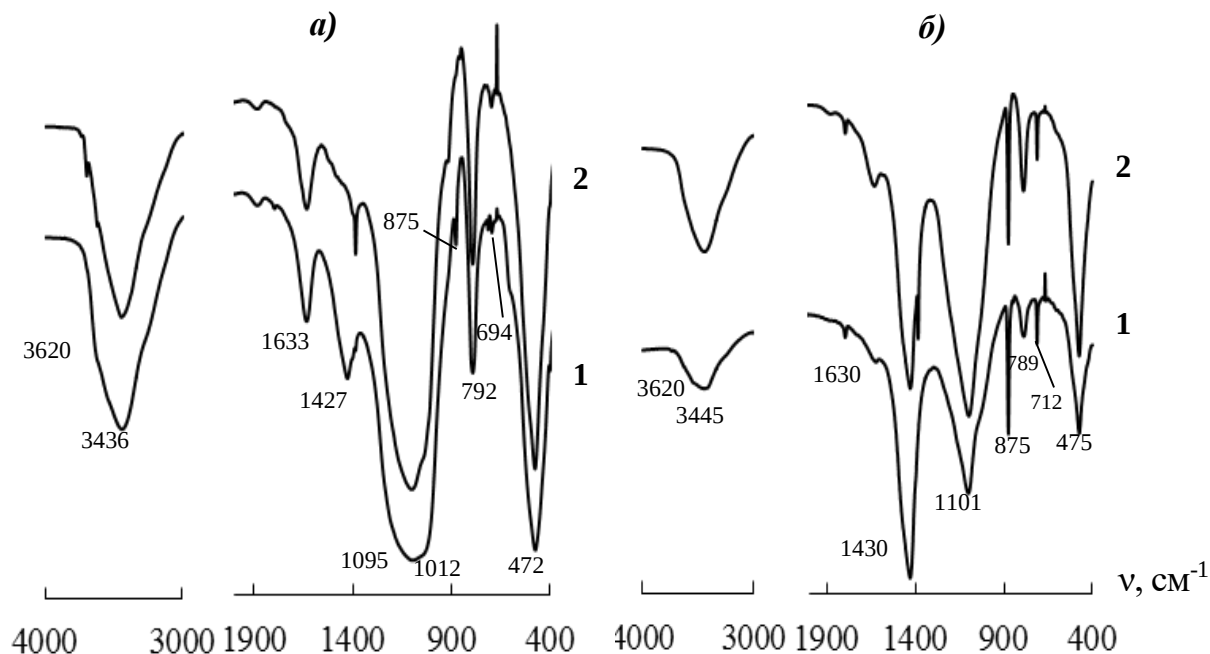


Рис. 3.9. ІЧ-спектри носіїв (1) та Pd(II)-Cu(II)-композицій (2) на їх основі:
а – П-Тр(К-І); б – П-Тр(М-П)

Дослідження адсорбції-десорбції парів води зразками П-Тр(К-І), П-Тр(К-ІІ) і П-Тр(М-П) (рис. 3.10) виявили деякі відмінності на початкових ділянках ізоTERM, але загальним є різке зростання величини адсорбції при $P/P_s > 0,7$, що обумовлено капілярною конденсацією парів води.

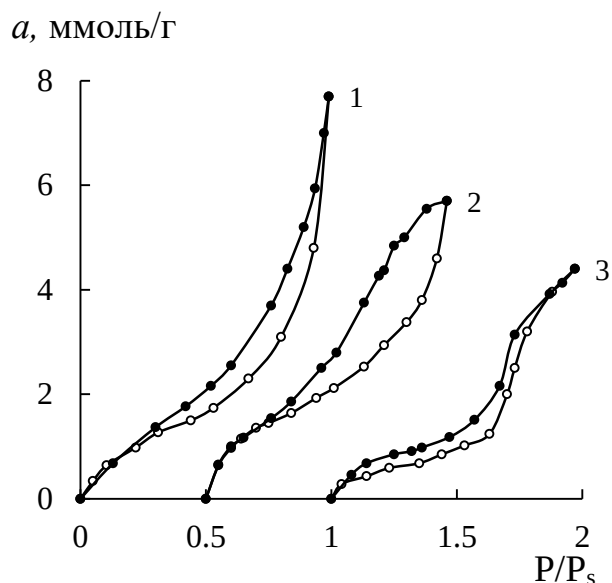


Рис. 3.10 Ізотерми адсорбції(○)-десорбції(●) парів води зразками природних трепелів: 1 – П-Тр(К-І); 2 – П-Тр(К-ІІ); 3– П-Тр(М-П).

За умови $P/P_s < 0,3$ ізотерми опрацьовано за допомогою рівняння БЕТ та отримано наступні результати (табл. 3.4): ємність моношару (a_m), площа питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$) зростають у такій послідовності П-Тр(М-П) < П-Тр(К-І) < П-Тр(К-ІІ), в той же час в цій послідовності термодинамічна активність адсорбованої води убуває. Закріплення купрум-паладієвих комплексів на різних зразках П-Тр викликає зростання a_m , $S_{\text{пит}}$ та зменшення термодинамічної активності води.

Таблиця 3.4

Структурно-адсорбційні характеристики зразків природних трепелів, Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів на їх основі та термодинамічна активність води

Зразок	a_m , ммоль/Г	$S_{\text{пит}}$, м ² /Г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	Зразок	a_m , ммоль/Г	$S_{\text{пит}}$, м ² /Г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$
П-Тр(К-І)	0,92	60	0,22	Pd(II)-Cu(II)/ П-Тр(К-І)	1,47	96	0,09
П-Тр(К-ІІ)	1,29	84	0,10	Pd(II)-Cu(II)/ П-Тр(К-ІІ)	1,33	87	0,17
П-Тр(М-П)	0,47	30	0,52	Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-П)	0,76	49	0,33

Дослідження термохімічних властивостей природних трепелів з двох родовищ України свідчать про те, що дегідратація зразків П-Тр(К-І) і П-Тр(К-ІІ) відбувається однаково: ендоефект при 100 °С характеризує втрату фізично адсорбованої води. Загальна втрата маси для цих зразків становить 7,6 і 8,0 %, відповідно. Для карбонатного трепелу П-Тр(М-П) (рис. 3. 11б) спостерігаються два ендоефекти: при 100 °С – втрата фізично адсорбованої води; при 980 °С – розкладання кальциту, що позначається на збільшенні абсолютної втрати маси до 24 %.

При закріпленні сполук Pd(II) і Cu(II) максимум другого ендоефекту знижується на 80 °С, температура першого ендоефекту для всіх трьох зразків не змінюється. Водні суспензії природних трепелів мають лужне середовище, рівноважне значення рН суспензії ($pH_{\text{ст.}}$) збільшується: П-Тр(К-ІІ) (8,15) < П-Тр(К-І) (8,75) < П-Тр(М-П) (9,15). Від’ємне значення суспензійного ефекту

($\Delta p H_c < 0$) вказує, що дисоціація молекул води відбувається на кислотних центрах Льюїса за основним механізмом: $T^+ + H_2O \leftrightarrow T-OH + H^+$.

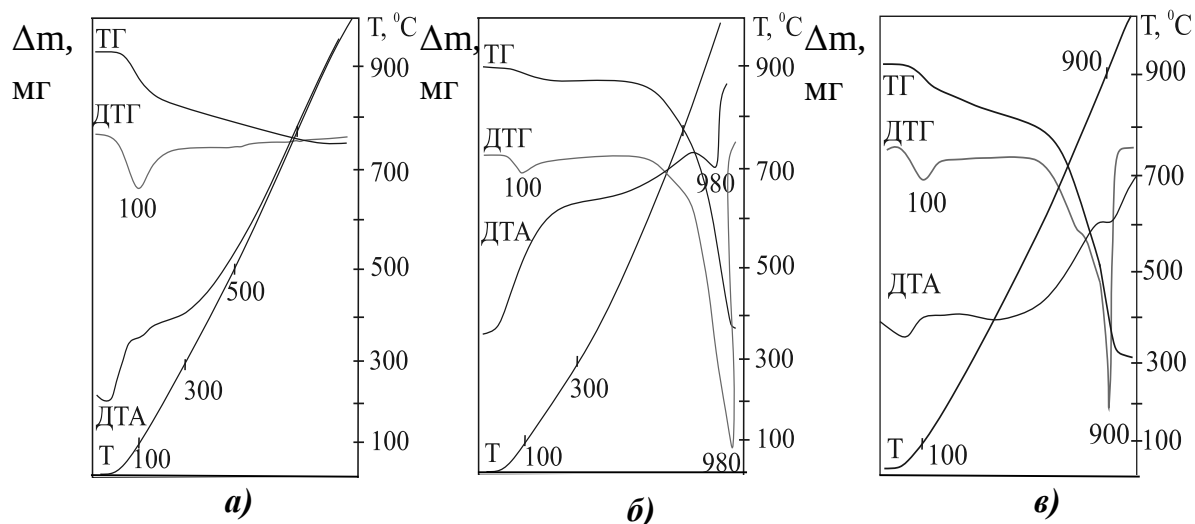


Рис. 3.11. Дериватограми зразків П-Тр(К-I) (а); П-Тр(М-II) (б);
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(М-II) (в)

Дослідження кінетики окиснення СО киснем в присутності каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/П-Тр (рис. 3.12) показали, що перші два каталізатори в стаціонарному режимі забезпечують очистку повітря від СО до ГПК робочої зони; каталізатор на основі П-Тр(М-II) не виявив таких властивостей. Недоліком каталізаторів на основі природних трепелів є досить низький ступінь конверсії СО впродовж 10 – 50 хв. на початку реакції, тому виникає необхідність підвищення активності каталізатора за рахунок модифікування природних зразків трепелу.

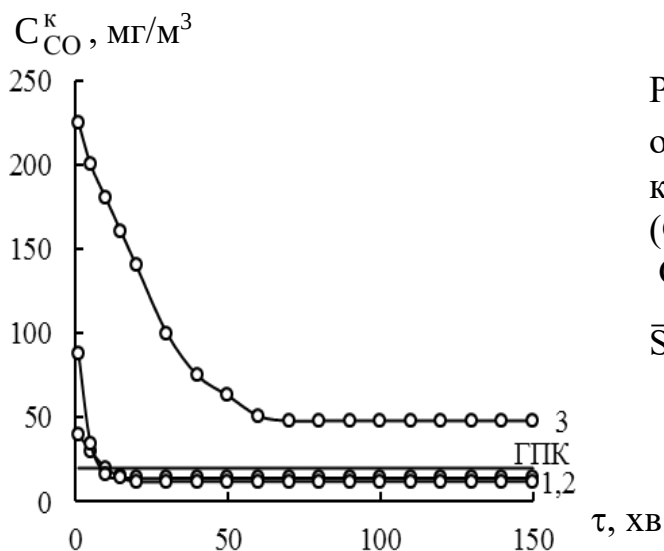


Рис. 3.12. Зміна C_{CO}^k у часі при окисненні СО киснем в присутності композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ ($C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)
 $\bar{S}$: 1 – П-Тр(К-I), 2 – П-Тр(К-II),
3 – П-Тр(М-II)

На рис. 3.13 наведено приклади дифрактограм модифікованих зразків трепелу, які зазнають найбільших змін. За результатами РФА встановлено, що в модифікованих зразках некарбонатного трепелу $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-I}, \text{K-II})$, $3\text{H-Tr}(\text{K-I}, \text{K-II})$ -1 і $1000\text{-Tr}(\text{K-I}, \text{K-II})$ кремнеземні фази $\alpha\text{-SiO}_2$, β -кристобаліт і α -тридиміт не зазнають структурних змін.

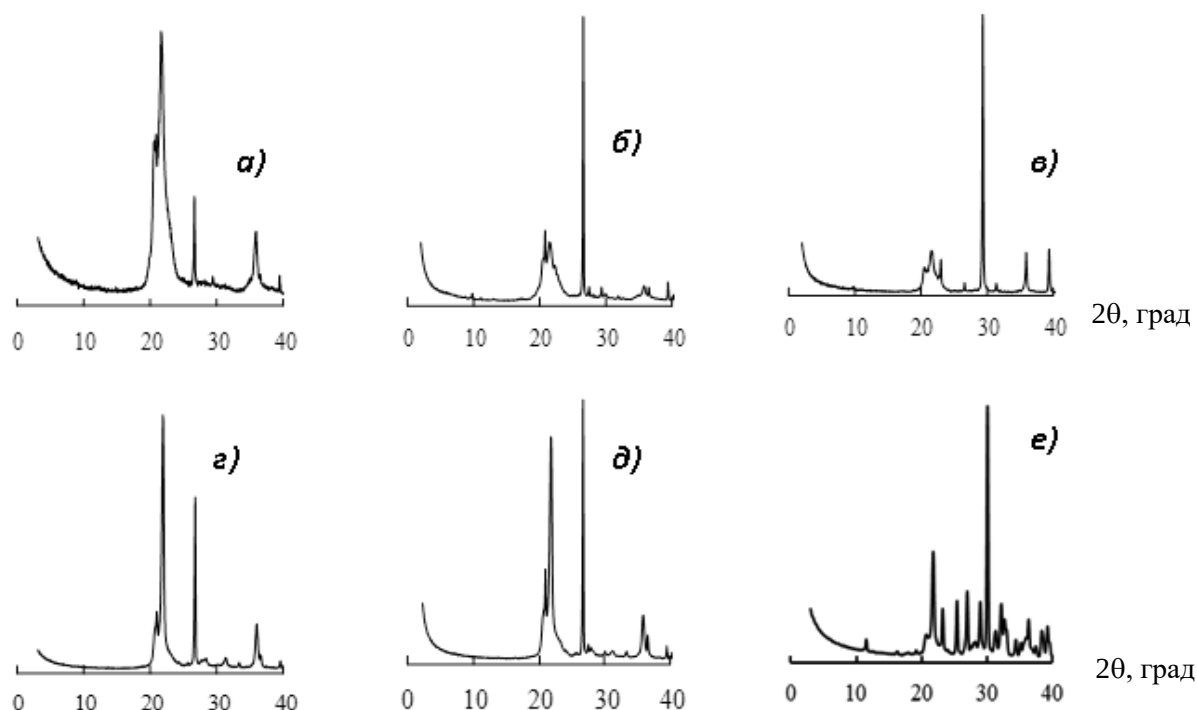


Рис. 3.13. Дифрактограми модифікованих зразків трепелу:

$a - \text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-I})$; $b - \text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-II})$; $c - \text{H}_2\text{O-Tr}(\text{M-II})$; $d - 1000\text{-Tr}(\text{K-I})$;
 $e - 1000\text{-Tr}(\text{K-II})$; $f - 1000\text{-Tr}(\text{M-II})$

Змінюється вміст цих фаз та розміри кристалітів. Найбільші коливання вмісту встановлено для фаз α -кварцу та α -тридиміту: в зразку $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-I})$ суттєво убуває вміст $\alpha\text{-SiO}_2$, а вміст α -тридиміту зростає до 55,6 %; навпаки, в зразку $\text{H}_2\text{O-Tr}(\text{K-II})$ вміст $\alpha\text{-SiO}_2$ майже не змінюється (20-25-%); вміст фази α -тридиміту в модифікованих зразках $\text{Tr}(\text{K-II})$ збільшується до 39,7 % тільки у зразку $1000\text{-Tr}(\text{K-II})$. Фаза кальциту цілком зникає в зразках $3\text{H-Tr}(\text{K-I}, \text{K-II})$ -1 та $1000\text{-Tr}(\text{K-I}, \text{K-II})$. У разі карбонатного трепелу суттєвих змін зазнає зразок $1000\text{-Tr}(\text{M-II})$ – відбувається повне розкладання кальциту, в результаті реакцій з кремнеземними компонентами утворюються нові фази, а саме, воластоніт

(CaSiO_3 ; 45,2 %) та β -ларніт (Ca_2SiO_4 ; 24,9 %); зменшується вміст β -кristобаліту (12,2 %), α -тридиміту (15,2 %) та цілком зникає фаза α - SiO_2 .

За допомогою сканівної електронної мікроскопії (СЕМ) (рис. 3.14) встановлено, що зразки природного (П-Тр(К-II)) та модифікованого трепелу H_2O -Тр(К-II) мають глобулярні (переважно) та листові утворення. Кулеподібні з ребристою поверхнею тіла характерні для опал-кristобаліт-тридимітової фази. У разі каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O}$ -Тр(К-II) відбувається часткове або повне руйнування глобул з утворенням кристалітів пластинчастих форм та порожнин різного розміру між ними.

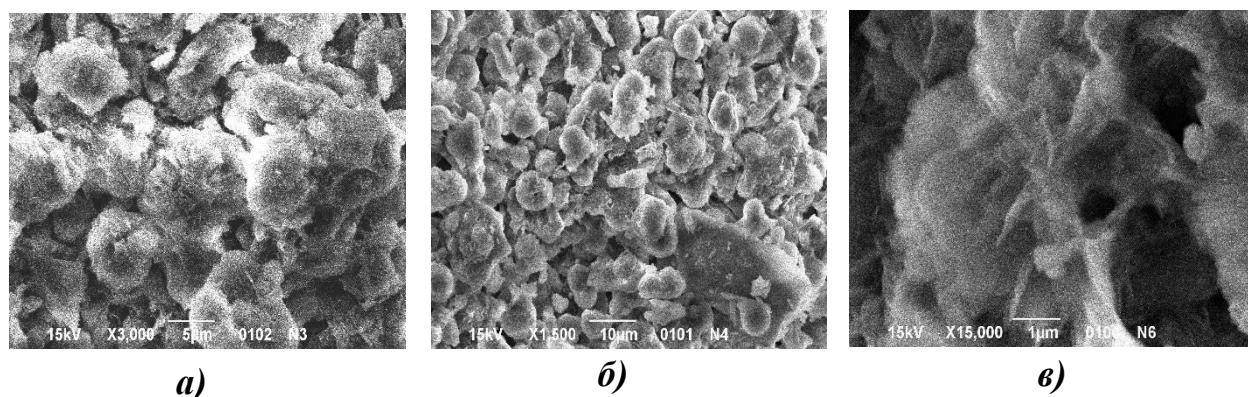


Рис. 3.14. СЕМ-знімки зразків: *а* – П-Тр(К-II); *б* – H_2O -Тр(К-II);
в – $\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O}$ -Тр(К-II)

ІЧ-спектри модифікованих зразків некарбонатного трепелу H_2O -Тр(К-I, К-II), 3Н-Тр(К-I, К-II)-1 і 1000-Тр(К-I, К-II) мало відрізняються від наведених на рис. 3.8 та вказують на те, що структура кремнеземних фаз не руйнується, але після кислотної та термічної обробки зникають смуги поглинання карбонатної та Fe-Fe-ОН-груп. В ІЧ-спектрах зразків Pd(II)-Cu(II)/S встановлено високочастотний зсув ($\Delta\nu = 9\text{--}11\text{ см}^{-1}$) смуги поглинання валентних коливань ОН-групи в молекулах води та зміни в області коливань бренстедівської ОН-групи у фрагменті Si-(OH)-Al . У разі карбонатного трепелу суттєві зміни спостерігаються в ІЧ-спектрі зразка 1000-Тр(М-II) (рис. 3.15). З'являються нові смуги поглинання, що вказують на фазові трансформації та появу нових фаз воластоніта та β -ларніта.

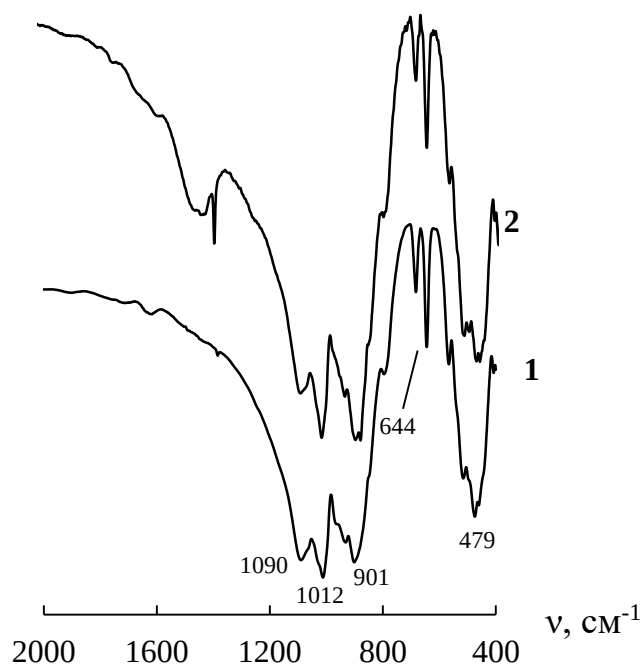


Рис. 3.15. ІЧ-спектри зразків:

1 – 1000-Tr(М-II); 2 – Pd(II)-Cu(II)/1000-Tr(М-II)

Дослідження адсорбції-десорбції парів води показало, що модифікування трепелів, крім 1000-Tr(К-I, К-II, М-II), призводить до незначної зміни параметрів a_m і $S_{\text{пит}}$ відносно П-Tr (табл. 3.4). Термодинамічна активність адсорбованої води в зразках є низькою та не змінюється при закріпленні сполук Pd(II) і Cu(II). Для термічно модифікованих зразків 1000-Tr майже в 20 разів знижується величина адсорбції парів води; величина $S_{\text{пит}}$ знаходиться в межах 6-13 м²/г.

Модифіковані зразки трепелу, крім 1000-Tr(К-I, К-II, М-II), не змінюють своїх термохімічних властивостей – дегідратація супроводжується одним ендоефектом при 100 °С для некарбонатних трепелів (К-I, К-II) та двома ендоефектами для карбонатного трепелу (М-II): перший при 80-100 °С і другий при 900-980 °С.

Модифікування викликає суттєву зміну кислотних властивостей зразків трепелу. Так, рівноважне значення рН суспензій H₂O-Tr(К-I, К-II, М-II), 1000-Tr(К-I, К-II, М-II) є набагато більшим за 7, а для зразка 3Н-Tr(К-I, К-II, М-II)-1 рН_с << 7.

Доведено, що купрум-паладієві комплекси, закріплені на модифікованих носіях $\text{H}_2\text{O-Tr(K-I, K-II, M-II)}$, $3\text{H-Tr(K-I, K-II, M-II)-1}$ та $300\text{-Tr(K-I, K-II, M-II)}$ по відношенню до $\text{II-Tr(K-I, K-II, M-II)}$, підвищують каталітичну активність та забезпечують ступінь перетворення CO у стаціонарному режимі від 88 до 99 % (рис. 3.16). Але тільки каталізатори на основі модифікованих зразків некарбонатного трепелу (К-I, К-II) у стаціонарному режимі забезпечують вимогу $C_{\text{CO}}^{\text{к}} < \text{ГПК}_{\text{CO}}$; з них тільки каталізатор $\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O-Tr(K-I)}$ відповідає цій умові також на початку реакції.

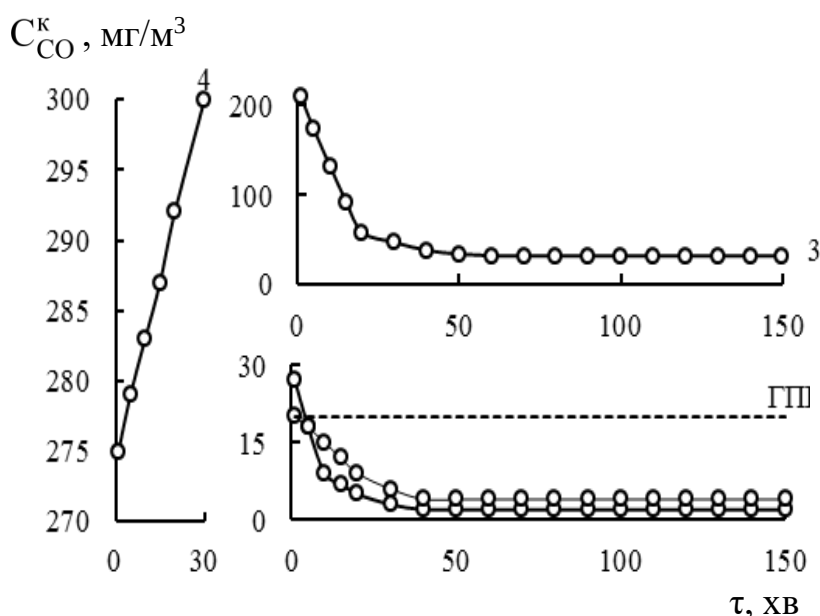


Рис. 3.16. Зміна $C_{\text{CO}}^{\text{к}}$ у часі в реакції окиснення CO киснем в присутності Pd(II)-Cu(II) -каталізаторів на модифікованих формах трепелів:

1 – $\text{H}_2\text{O-Tr(K-I)}$; 2 – $\text{H}_2\text{O-Tr(K-II)}$; 3 – $\text{H}_2\text{O-Tr(M-II)}$; 4 – 1000-Tr(K-I)

($C_{\text{Pd(II)}} = 3,05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г)

Каталізатори на основі зразків $1000\text{-Tr(K-I, K-II, M-II)}$ повністю втрачають активність у реакції окиснення CO киснем. Каталітична активність купрум-паладієвих комплексів, закріплених на $\text{H}_2\text{O-Tr(K-I, K-II)}$, залежить від природи галогенід-іонів та убиває в такій послідовності: $\text{Br}^- > \text{Cl}^- \gg \text{I}^-$.

3.3.3. Узагальнення впливу фізико-хімічних та структурно-адсорбційних властивостей природного та модифікованих зразків бентоніту (Дашуковське родовище) на активність купрум-паладієвих каталізаторів окиснення монооксиду карбону

На рис. 3.17 представлені приклади дифрактограм зразків бентоніту після їх модифікування різними способами та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі. У табл. 3.5 узагальнені результати, які демонструють зміни в структурі всіх зразків після їх модифікування. Зразки 300-Бент(Д) і H₂O-Бент(Д) не змінюють фазовий склад.

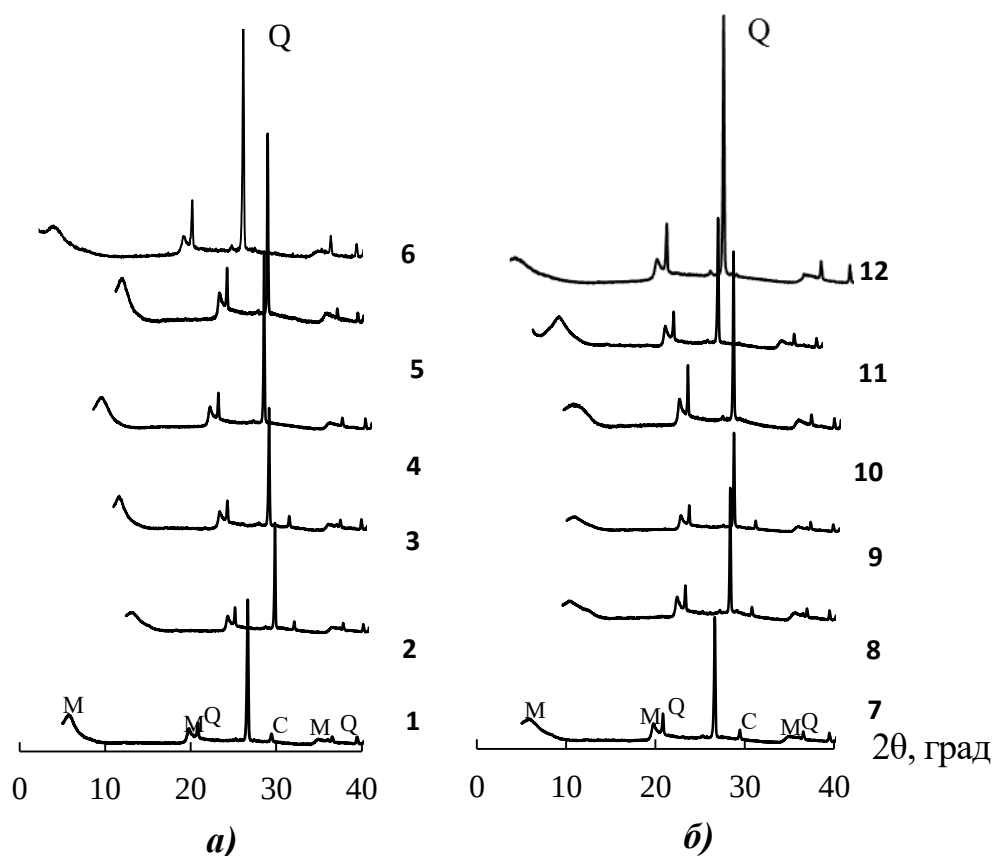


Рис. 3.17. Дифрактограми зразків П-Бент(Д) (1), 300-Бент(Д) (2), H₂O-Бент(Д) (3), 1Н-Бент(Д)-0,5 (4), 0,5Н-Бент(Д)-1 (5), Al-PILC (6) (рис. 3.17а) та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі (рис. 3.17 б): 7 – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д); 8 – Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д); 9 – Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Бент(Д); 10 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-0,5; 11 – Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Бент(Д)-1; 12 – Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC

Для всіх інших модифікованих зразків (М-Бент(Д)) встановлено закономірності зміни фазового складу та характеристик базової фази монтморилоніту. В зразках 1Н-Бент(Д)-0,5 і 0,5Н-Бент(Д)-1 та в наступних за

ними після кислотної обробки фаза кальциту відсутня. Відбувається гомогенізація модифікованих зразків за фазовим складом. Найбільш чутливим до будь-якої дії є перше відбиття (001), яке характеризує базальну відстань в структурі монтморилоніту.

Встановлено, що величина $\Delta d = d_{001} - 9,6$, Å, різниця між базальною відстанню та товщиною алюмосилікатного пакету, залежить від способу модифікування бентоніту, але загальним як для носіїв, так і композицій Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$ є зменшення величини Δd відносно П-Бент(Д), що свідчить про стискування алюмосилікатних пакетів (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Вплив способів модифікування П-Бент(Д) на рентгеноспектральні характеристики та розмір кристалітів фази монтморилоніту

Зразок	Δd , Å	D, нм	Зразок	Δd , Å	D, нм
П-Бент(Д)	5,787	14	Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	4,745	30
300-Бент(Д)	5,347	65	Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д)	4,970	49
H ₂ O-Бент(Д)	5,446	15	Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Бент(Д)	4,867	26
1Н-Бент(Д)-0,5	4,771	24	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-0,5	2,898	56
1Н-Бент(Д)-1	5,115	49	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	3,064	56
1Н-Бент(Д)-3	4,979	56	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-3	4,173	43
1Н-Бент(Д)-4	5,142	23	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-4	4,683	52
1Н-Бент(Д)-6	4,722	23	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-6	4,442	30
0,25Н-Бент(Д)-1	5,482	56	Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Бент(Д)-1	5,239	43
0,5Н-Бент(Д)-1	5,224	33	Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Бент(Д)-1	4,891	49
1Н-Бент(Д)-1	5,115	49	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	3,064	56
3Н-Бент(Д)-1	4,979	39	Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1	3,667	36
6Н-Бент(Д)-1	4,860	39	Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1	2,856	20
Al-PILC	7,754	18	Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC	6,191	19

Незалежно від способу та розроблених умов модифікування зразків кристалічна структура фази Монт не зазнає змін, про що свідчать сталі характеристики відбиття (060) ($d_{060} = 1,500$ Å). У разі інтеркаляції катіону Al₁₃

величина Δd як для пілар-глини Al-PILC, так і для композиції Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC, суттєво зростає по відношенню до П-Бент(Д), що вказує на міжшарове розширення. Розмір кристалітів фази Монт (носій та композиції) залежить від способу модифікування бентоніту: для П-Бент(Д), H₂O-Бент(Д) і Al-PILC – найменші значення D, а для зразка 300-Бент(Д) – найбільший розмір кристалітів, для інших зразків – в межах 20-56 нм.

ІЧ-спектральні дослідження (рис. 3.18) підтверджують гомогенізацію зразків за фазовим складом після кислотної обробки та інтеркаляції катіону Al₁₃. Кількість та положення смуг, що характеризують структурні групи Al–Al–OH, Al–Fe³⁺–OH, Si–O–Si та Si–O–Al фази Монт не змінюються, але інтенсивність цих структурних груп, крім Si–O–Si, убиває у разі кислотної обробки, що свідчить про втрату катіонів Al³⁺ та Fe³⁺. У разі інтеркаляції Al₁₃ згадані смуги зазнають високочастотний зсув.

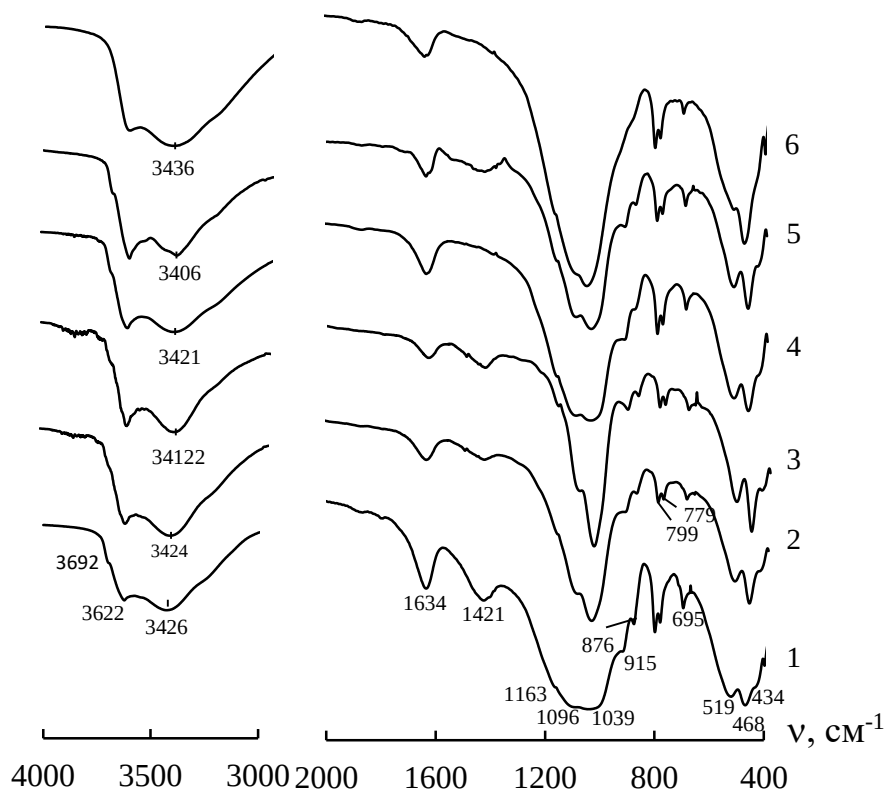


Рис. 3.18. ІЧ-спектри зразків П-Бент(Д) (1), 300-Бент(Д) (2), H₂O-Бент(Д) (3), 1Н-Бент(Д)-0,5 (4), 0,5Н-Бент(Д)-1 (5), Al-PILC (6)

Закріплення купрум-паладієвого комплексу відбувається не тільки на структурних групах фази Монт, але й на поверхні α -кварцу, аморфного SiO_2 та кальциту у разі його присутності, що викликає нерегулярну зміну інтенсивностей зазначених вище смуг структурних груп монтморилоніту.

Встановлено, що незалежно від способу модифікування зразків П-Бент(Д), крім інтеркаляції Al_{13} , ізотерми адсорбції-десорбції парів води відповідними носіями та Pd(II)-Cu(II) -композиціями на їх основі мають профілі схожі з вихідними зразками (рис. 3.19), а початкові ділянки ізотерм описуються рівнянням БЕТ у лінійній формі. Ізотерми адсорбції-десорбції парів води (рис. 3.19) вказують на зниження величини адсорбції зразками Al-PILC та $\text{Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC}$ по відношенню до вихідного зразка бентоніту. Петлі гістерезису для модифікованих зразків мають менший розмір, особливо для Al-PILC , та замикаються при значеннях P/P_s більших, ніж для зразка природного бентоніту. Все це вказує на суттєві структурні зміни в інтеркальованих зразках бентоніту.

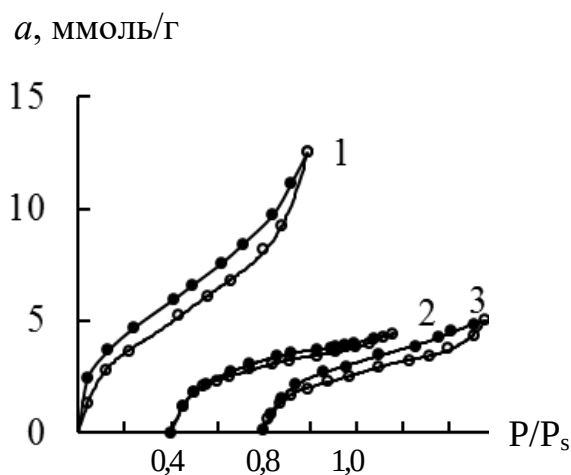


Рис. 3.19. Ізотерми адсорбції-десорбції* парів води зразками:
1 – П-Бент(Д); 2 – Al-PILC ;
3 – $\text{Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC}$
* кожна наступна крива зсунута на 0,4 P/P_s

У всіх випадках розраховані параметри рівняння a_m і $C(Q_1)$, а також $S_{\text{пит}}$ (табл. 3.6). Для зразків $\bar{\text{X}}\text{H-Бент(Д)-1}$ із збільшенням концентрації HNO_3 адсорбційні параметри зростають, але залишаються меншими, ніж для вихідного зразка П-Бент(Д). Для композиції $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{S}$ значення a_m і $S_{\text{пит}}$ убивають по відношенню до кожного носія. Вперше для всіх модифікованих зразків Бент(Д) визначено термодинамічну активність адсорбованої води, яку необхідно враховувати при визначенні впливу носія на каталітичну активність композицій.

**Структурно-адсорбційні характеристики зразків М-Бент(Д)
та Pd(II)-Cu(II)-композицій на їх основі**

Зразок	a_m , ммоль/г	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	Зразок	a_m , ммоль/г	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$a_{\text{H}_2\text{O}}$
П-Бент(Д)	3,11	202	0,06	Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д)	2,34	152	0,14
300-Бент(Д)	2,77	180	0,14	Pd(II)-Cu(II)/300-Бент(Д)	2,45	160	0,10
H ₂ O-Бент(Д)	3,40	221	0,10	Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Бент(Д)	2,76	180	0,12
1Н-Бент(Д)-0,5	3,10	201	0,10	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-0,5	2,69	175	0,12
1Н-Бент(Д)-1	2,43	158	0,10	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	2,44	159	0,17
1Н-Бент(Д)-3	2,35	153	0,10	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-3	2,32	151	0,18
1Н-Бент(Д)-4	2,24	146	0,10	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-4	2,22	144	0,14
1Н-Бент(Д)-6	2,12	138	0,12	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-6	1,91	124	0,12
0,25Н-Бент(Д)-1	2,20	143	0,11	Pd(II)-Cu(II)/0,25Н-Бент(Д)-1	2,05	133	0,12
0,5Н-Бент(Д)-1	2,32	151	0,09	Pd(II)-Cu(II)/0,5Н-Бент(Д)-1	2,21	144	0,13
1Н-Бент(Д)-1	2,43	158	0,10	Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	2,44	159	0,17
3Н-Бент(Д)-1	2,51	163	0,13	Pd(II)-Cu(II)/3Н-Бент(Д)-1	2,31	150	0,20
6Н-Бент(Д)-1	2,78	181	0,12	Pd(II)-Cu(II)/6Н-Бент(Д)-1	2,29	149	0,21
Al-PILC	2,03	132	0,13	Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC	1,71	111	0,19

Встановлено, що способи модифікування бентоніту, крім інтеркаляції Al_{13} (рис. 3.20), та закріплення сполук Pd(II) і Cu(II) не впливають на механізм дегідратації поверхні. Для каталітичних композицій Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$ розраховано питомий вміст води ($m_{\text{пит}}$), що залишається після сушіння їх при 110 °С. Величина $m_{\text{пит}}$ залежить від значення температури першого ендоефекту: чим більша T_{M_1} , тим більший залишковий питомий вміст води в каталітичній композиції. У разі інтеркальованих зразків Al-PILC та Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC спостерігається лише один ендоефект; значення T_{M_1} для зразка Al-PILC таке ж саме як для зразка природного бентоніту; закріплення сполук Pd(II) і Cu(II) приводить до зниження T_{M_1} на 50 °С відносно носія. Відсутність другого ендоефекту, який обумовлений дегідроксилюванням поверхні, вказує на те, що всі поверхневі групи бентоніту були задіяні в процесі інтеркаляції Al_{13} .

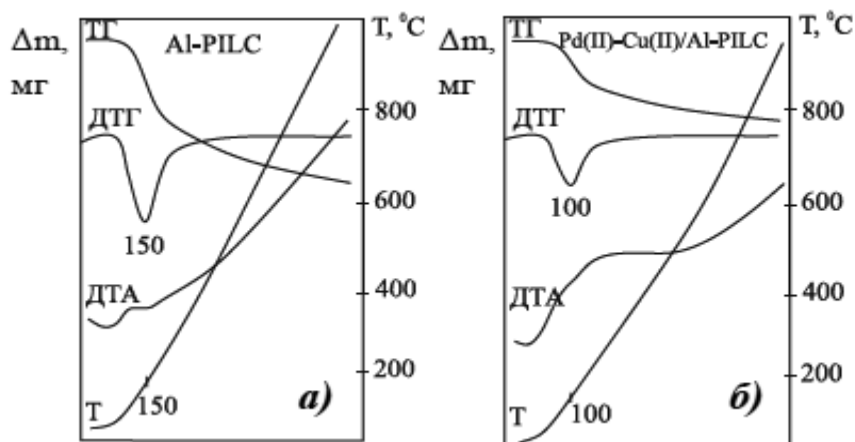


Рис. 3.20. Дериватограми зразків Al-PILC (рис. 3.20 а)
та Pd(II)-Cu(II)/Al-PILC (рис. 3.20 б)

Вимірювання рН суспензій модифікованих зразків бентоніту (табл. 3.7) показало, що механізм протолізу (3.5)–(3.8) та значення рН суспензії в стаціонарних умовах ($pH_{ст}$) залежать від природи бентоніту та умов його модифікування.



Так, для зразків $\bar{X}H$ -Бент(Д)-1 рН суспензії убуває від 8,97 (П-Бент(Д)) до 4,91 (6Н-Бент(Д)-1), що впливатиме на склад комплексів Pd(II) та Cu(II), а таким чином на їх активність. Особливістю зразка Al-PILC є відносно низьке значення $pH_{ст}$ (6,03), яке близьке до $pH_{ст}$ зразка 1Н-Бент(Д)-6. Кінетичні дослідження (рис. 3.21а) свідчать про те, що термічна обробка бентоніту (крива 2) не впливає на активність закріплених купрум-паладієвих комплексів: стаціонарний режим реакції не досягається. У разі носія H_2O -Бент(Д) каталітична активність сполук Pd(II) і Cu(II) суттєво змінюється: процес відбувається зі встановленням стаціонарного режиму, в якому ступінь окиснення CO складає 73% ($C_{CO}^k = 80 \text{ мг/м}^3$), тобто процес – істинно-каталітичний, але гідротермальна обробка бентоніту недостатня для забезпечення очищення повітря від CO до ГПК.

Характеристики кислотності поверхні зразків бентонітів

Зразок	pH_0	$pH_{ст}$	ΔpH_c
П-Бент(Д)	9,02	8,97	-0,05
300-Бент(Д)	8,67	8,57	-0,10
H ₂ O-Бент(Д)	8,80	8,63	-0,17
1Н-Бент(Д)-0,5	5,05	4,91	-0,14
1Н-Бент(Д)-1	5,18	5,10	-0,08
1Н-Бент(Д)-3	5,21	5,15	-0,06
1Н-Бент(Д)-4	5,51	5,46	-0,05
1Н-Бент(Д)-6	5,70	5,62	-0,08
0,25Н-Бент(Д)-1	8,51	8,31	-0,20
0,5Н-Бент(Д)-1	7,94	7,81	-0,13
1Н-Бент(Д)-1	5,18	5,10	-0,08
3Н-Бент(Д)-1	5,10	5,05	-0,05
6Н-Бент(Д)-1	5,06	4,91	-0,15
Al-PILC	5,71	6,03	0,32

Найбільш дієвим методом зміни фізико-хімічних і структурних характеристик бентоніту є його кислотна обробка. Видно (рис. 3.21 б, в), що композиції на основі кислодно-модифікованих форм бентоніту забезпечують істинно-каталітичне окиснення СО киснем. Максимальний каталітичний ефект (рис. 3.21 б) спостерігається у випадку 1Н-Бент(Д)-0,5, який характеризується мінімальним значенням $pH_{ст}$. Для цього випадку ступінь перетворення СО становить 78 % . Слід зазначити, що зі збільшенням часу контакту бентоніту з 1М HNO₃ активність каталізаторів змінюється у ряді: П-Бент(Д) << 1Н-Бент(Д)-0,5 > 1Н-Бент(Д)-1 > 1Н-Бент(Д)-3 $\approx$ 1Н-Бент(Д)-4 $\approx$ 1Н-Бент(Д)-6. По мірі збільшення концентрації нітратної кислоти, якою модифікували зразки бентоніту, зростають усі кінетичні та стехіометричні параметри реакції. Звертаємо увагу на те, що

тільки зразок $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/6H-Бент(Д)-1$ при заданих співвідношеннях компонентів композиції забезпечує високу ступінь окиснення CO (96 %), за якою $C_{CO}^k < ГПК_{CO}$ (рис. 21 в).

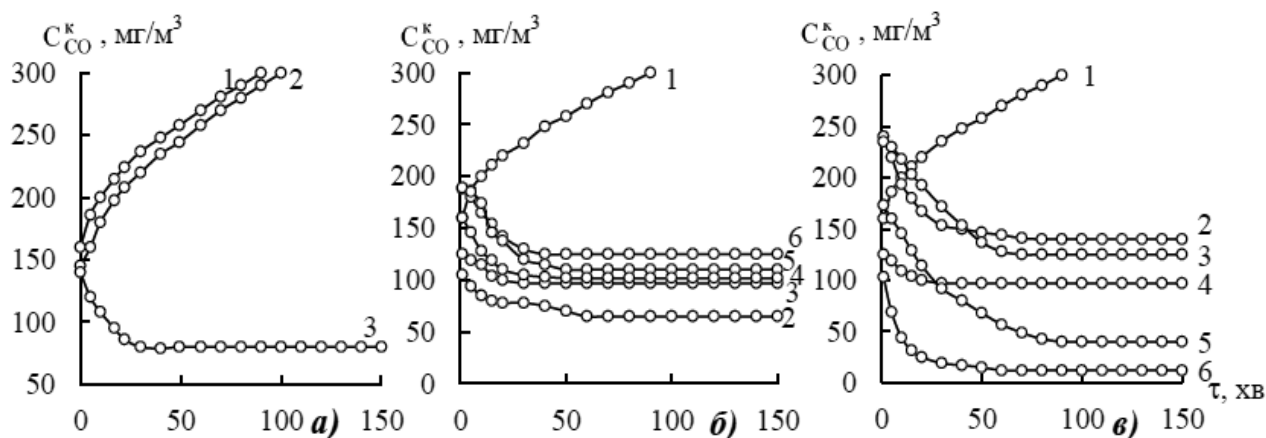


Рис. 3.21. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення CO киснем в присутності композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$

($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³)

$\bar{S}$: 1 – П-Бент(Д); 2 – 300-Бент(Д); 3 – H_2O -Бент(Д) (рис. а);

$\bar{S}$ – Н-Бент(Д)-τ: 2 – 1Н-Бент(Д)-0,5; 3 – 1Н-Бент(Д)-1; 4 – 1Н-Бент(Д)-3; 5 – 1Н-Бент(Д)-4; 6 – 1Н-Бент(Д)-6 (рис. б);

$\bar{S}$ – $\bar{X}H$ -Бент(Д)-1: 2 – 0,25Н-Бент(Д)-1; 3 – 0,5Н-Бент(Д)-1; 4 – 1Н-Бент(Д)-1; 5 – 3Н-Бент(Д)-1; 6 – 6Н-Бент(Д)-1 (рис. в)

На рис. 3.22 представлені результати зміни концентрації CO за часом в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності композицій $Pd(II)-Cu(II)/\bar{S}$, де $\bar{S}$ = П-Бент(Д) (1), 6Н-Бент(Д)-1 (2), Al-PILC (3) з масою 1 г.

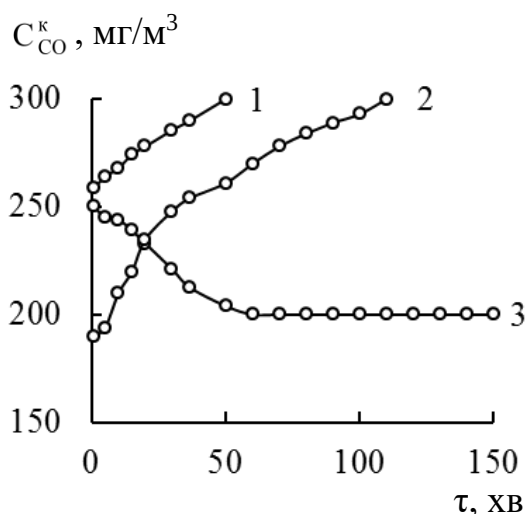


Рис. 3.22. Зміна C_{CO}^k у часі в ході окиснення CO киснем в присутності композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$, де $\bar{S}$ = П-Бент(Д) (1), 6Н-Бент(Д)-1 (2), Al-PILC (3)

($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³, $m_k = 1$ г)

Видно, що модифікація природного бентоніту шляхом інтеркаляції Al_{13} сприяє формуванню купрум-паладієвої композиції з високою каталітичною активністю за умови ефективного часу контакту ГПС з каталізатором 0,095 с. У стаціонарному режимі ступінь перетворення CO складає 33%, в той час, коли дві інші композиції не виявили каталітичної активності – стаціонарний режим відсутній, через 50 та 100 хв. $C_{CO}^k = C_{CO}^n$.

3.3.4. Кінетичний метод оцінювання міцності зв'язків Pd(II) і Cu(II) з поверхнею носія

Одним із чинників регулювання активності Pd(II)-Cu(II)-композицій є співвідношення слабких, середньої сили та міцних зв'язків іонів металів з адсорбційними центрами поверхні, через різноманіття та неоднорідність яких паладій(II) та купрум(II) мають різні ізотерми адсорбції та спорідненість до поверхні бентонітів різного походження. Оскільки адсорбція паладію(II) різними природними матеріалами суттєво залежить від pH середовища, наявності галогенід-іонів, то дослідження процесів десорбції з використанням аналітичних методів [48] майже не виконувалися. Для оцінки десорбції паладію(II) і купруму(II) із композицій Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$ запропоновано використовувати кінетичний метод, суть якого є зіставлення результатів по окисненню CO киснем в присутності контрольного та модельних зразків з даними по впливу $C_{Pd(II)}$ і $C_{Cu(II)}$ на кінетичні параметри реакції.

Слід наголосити, що i) слабкі зв'язки іонів металів руйнуються під час десорбції водою кімнатної температури, зв'язки середньої сили – нітратною кислотою (кімнатна температура), міцні зв'язки – десорбцією кип'ячою HNO_3 , але в деяких випадках навіть за останніх умов іони металів повністю не десорбуються [48]; ii) окиснення CO в стаціонарному режимі здійснюється тільки за умови сумісної присутності Pd(II) і Cu(II) в зразках каталітичних композицій та їх певному співвідношенні.

Результати дослідження впливу десорбції Pd(II) (рис. 3.23 а) і Cu(II) (рис. 3.23 б) на кінетику окиснення монооксиду карбону киснем свідчать про наступне. Десорбція Pd(II) водою веде до зниження активності композиції по відношенню до контрольного зразка $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/1H-Бент(Д)-1$: в стаціонарному режимі підвищується C_{CO}^k , знижуються $W_{ст}$ та $\eta_{ст}$.

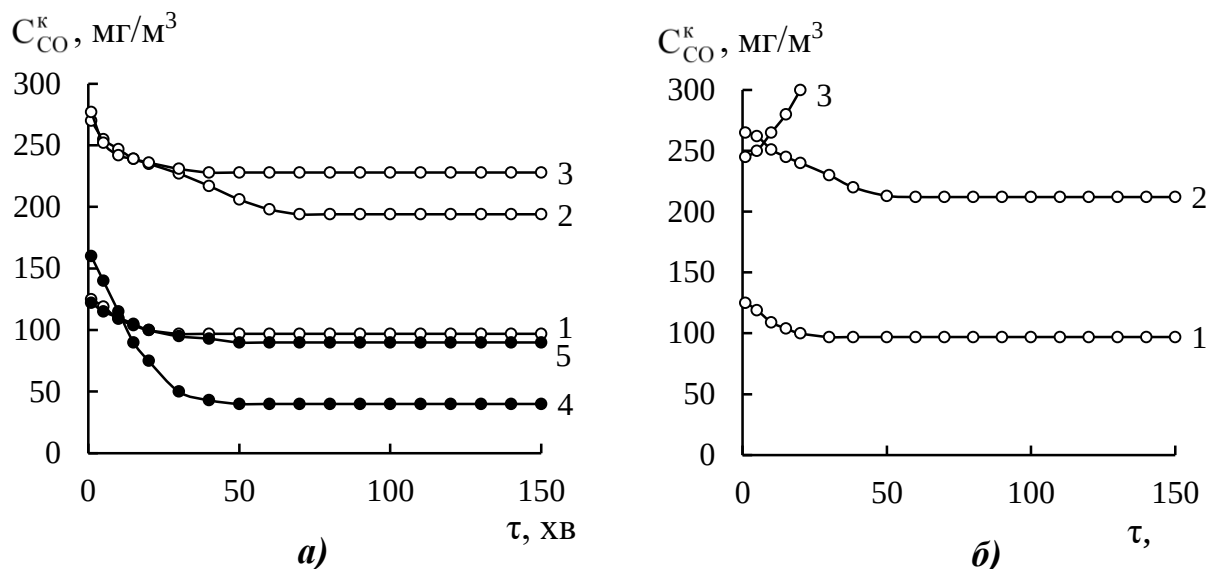


Рис. 3.23. Зміна активності зразка $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/1H-Бент(Д)-1$ при окисненні CO киснем в залежності від умов десорбції Pd(II) (а) і Cu(II) (б): 1 – контрольний зразок; 2 – десорбція водою при 293K; 3 – десорбція HNO_3 при 373K протягом 30 хв; 4 – контрольний зразок $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H-Бент(Д)-1$; 5 – десорбція Pd(II) водою при 293K

Після десорбції Pd(II) кип'ячою HNO_3 зразок виявляє каталітичні властивості (стаціонарний режим зберігається), ступінь окиснення CO знизилась до 24 % (табл. 3.8); повного видалення Pd(II) не спостерігається (рис. 3.23 а, крива 3). Десорбція Cu(II) водою відбувається частково, тому спостерігається зниження $\eta_{ст} = 29$ % (табл. 3.8).

Як показує рис. 3.23 б купрум(II), на відміну від Pd(II) майже повністю десорбується кип'ячою HNO_3 (крива 3): стаціонарний режим відсутній, через 20 хв. концентрація CO на виході з реактору досягає початкову (300 мг/м³).

**Результати тестування контрольних та модельних зразків
 $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ ($\bar{S}$ – 1Н-Бент(Д)-1; 3Н-Бент(Д)-1)
 в реакції окиснення монооксиду карбону киснем
 ($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г)**

Умови десорбції	$W_{ст} \cdot 10^9$, моль/г·с	k_I , с ⁻¹	C_{CO}^k , мг/м ³	$\eta_{ст}$, %
<i>Контрольний зразок $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/1H$-Бент(Д)-1</i>				
-	10,8	1,8	97	68
Десорбція Pd(II)				
H ₂ O (20 °C)	6,36	0,7	194	35
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	4,32	0,5	228	24
Десорбція Cu(II)				
H ₂ O (20 °C)	5,28	0,6	212	29
HNO ₃ (1:1) (100 °C)	-	-	300	-
<i>Контрольний зразок $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H$-Бент(Д)-1</i>				
-	15,6	3,2	40	87
Десорбція Pd(II)				
H ₂ O (20 °C)	12,6	1,9	93	69

По відношенню до контрольного зразка частка слабких зв'язків паладію(II) з поверхнею носія складає 52 % і більша, ніж частка слабких зв'язків купруму(II) (43 %), що забезпечує високу каталітичну активність купрум-паладієвих комплексів. Щодо міцних зв'язків, то вони повністю руйнуються у разі Cu(II), а та частина паладію(II), яка не десорбується навіть кип'ячою HNO₃, мало активна в реакції окиснення СО киснем. Отримані результати знаходяться у відповідності з даними [48] для зразків на основі бентоніту Горбського родовища. У наступній експериментальній серії ми оцінили частку слабо зв'язаного з поверхнею носія паладію(II) в контрольному зразку $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/3H$ -Бент(Д)-1 (рис. 3.23 а, табл. 3.8). Контрольні зразки відрізняються формою кислотного-модифікованого бентоніту і як видно (криві 1 і 4) вони мають різну каталітичну активність. Після десорбції Pd(II) водою ступінь окиснення СО знижується і з урахуванням концентрації СО частка слабо

зв'язаного з поверхнею паладію(II) ($\chi_{\text{Pd(II)}}$) становить 81%. Якщо скористатися залежністю $k_I = f(C_{\text{Pd(II)}})$, то $\chi_{\text{Pd(II)}} = 70\%$. Така розбіжність пояснюється тим, що функція $k_I = f(C_{\text{Pd(II)}})$ не є строго прямо пропорційною.

Таким чином, з підвищенням концентрації нітратної кислоти, яку використовували для модифікування бентоніту, зростає частка паладію(II), слабо зв'язаного з поверхнею носія.

3.4. Загальна характеристика активованих волокнистих матеріалів, каталізаторів та носіїв каталізаторів для знешкодження газоподібних токсичних речовин

За формою знаходження активного компонента каталізатори низькотемпературного окиснення монооксиду карбону поділяються на металеві, оксидні та металокомплексні [3]. Серед металокомплексних каталізаторів провідне місце займають каталізатори Ваккер-типу, до складу яких входять сполуки паладію(II) та купруму(II), закріплені на носіях різного походження, а саме Al_2O_3 , АВ (активоване вугілля), SiO_2 , природні алюмосилікати та активовані вуглецеві волокнисті матеріали (ВВМ) [3, 49]. За рахунок варіювання природи прекурсорів Pd(II), Cu(II), їх співвідношення та зміни структурно-адсорбційних і фізико-хімічних характеристик носіїв, відбувається корегування активності каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону (КНО-СО). У разі використання таких каталізаторів в промислових засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД), вони повинні забезпечувати очистку повітря від СО до концентрації, що не перевищує гранично-припустиму (ГПК) для робочої зони (20 мг/м^3).

Активовані вуглецеві волокнисті матеріали є перехідною формою [50]. ВВМ мають унікальні властивості: висока питома поверхня, гомогенна мікропориста структура, різноманіття поверхневих функціональних груп; співвідношення яких, можна варіювати шляхом хімічної та термічної обробки [50-54] та таким чином змінювати активність каталізаторів. До переваг ВВМ

треба віднести відсутність зовнішньо- та внутрішньо- дифузійного гальмування адсорбційних та каталітичних процесів, низькі значення перепаду тиску, що є сприятливим для вивчення кінетики газофазних реакцій та у разі використання цих матеріалів в ЗІЗОД. Технологія отримання ВВМ є досить енерговитратною, що обумовлює високу вартість цих матеріалів. Але, незважаючи на це, дослідження показали їх ефективність при розробці каталізаторів окиснення фосфіну [4, 55, 56], розкладання озону [57-65], окиснення монооксиду карбону [52, 53, 66, 67] та як адсорбенти й каталізatori окиснення діоксиду сульфуру [68-70]. Аналіз літературних джерел показав, що використання ВВМ в якості носіїв каталізаторів окиснення монооксиду карбону є дуже обмеженим, що гальмує розробку полегшених ЗІЗОД для робітників різних галузей промисловості.

В цьому розділі узагальнені сучасні результати дослідження структурних, морфологічних та фізико-хімічних властивостей ВВМ різного походження. Висвітлені адсорбційні та каталітичні властивості. Представлені власні результати дослідження морфології, текстури, фізико-хімічних та каталітичних властивостей композиції Pd(II)-Cu(II)/ВВМ. В якості ВВМ використовується нетканий матеріал марки Карбопон В-Актив-200-65-А (ТУ ВУ 400031289. 104-2013).

3.4.1. Класифікація вуглецевих матеріалів і способи отримання вуглецевих волокнистих матеріалів

Кожна із зазначених форм карбону має специфічні властивості та області застосування (рис. 3.24). Ми зосередимо свою увагу тільки на вуглецевих волокнистих матеріалах (ВВМ), які вперше були детально охарактеризовані в монографії [71]. Дослідження показали, що перспективність використання ВВМ в якості адсорбентів та носіїв каталізаторів визначають наступні важливі структурно-адсорбційні та фізико-хімічні характеристики: величина питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$) та розміри пір; наявність поверхневих функціональних груп кислотної та основної природи й співвідношення між ними; спорідненість до

молекул води та іонів металів [11, 50, 55, 69-75].

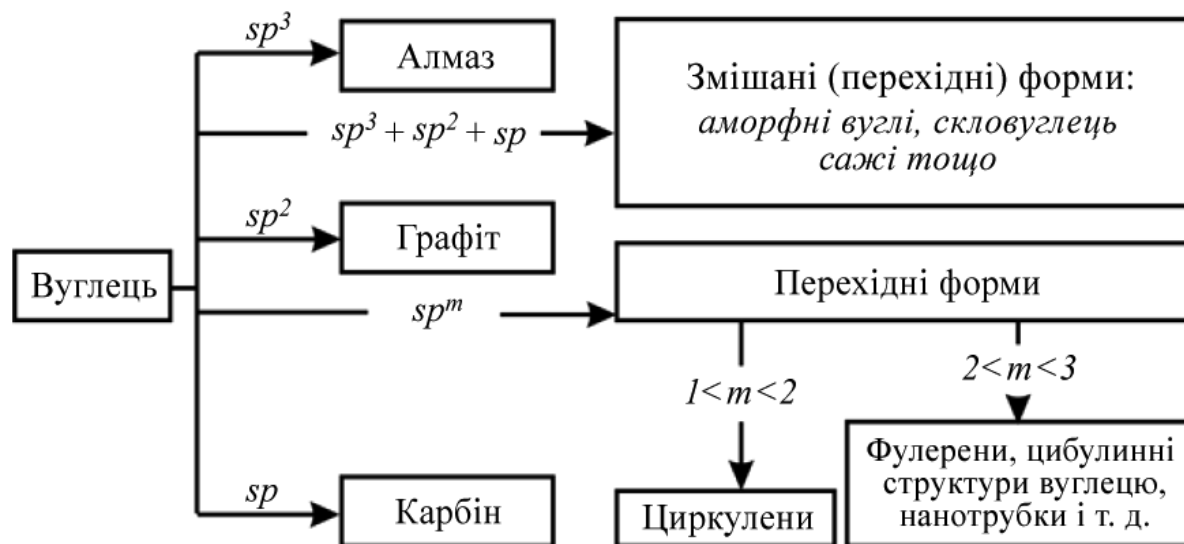


Рис. 3.24. Класифікаційна схема алотропних форм карбону [3]

Регулювання зазначених параметрів ВВМ відбувається шляхом варіювання прекурсорів, технології отримання та активації. В якості прекурсорів найчастіше використовують органічні волокна, волокна нафтових та вугільних пеків і фенолформальдегідних смол, а також, гідратцелюлозу. Технологія ВВМ є досить складною та енергозатратною: отримання безпосередньо волокон; піроліз; високотемпературна обробка, а саме карбонізація (800 - 1500 °С) та графітизація (1500 - 3000 °С), в результаті якої відбувається остаточне формування вуглецевих волокон. Для використання ВВМ в якості адсорбентів, каталізаторів і носіїв каталізаторів вони потребують активації, в результаті якої зростають $S_{\text{пит.}}$ і об'єм мікропор та змінюється хімія поверхні. На стадії активації ВВМ використовують O_2 , CO_2 , водяну пару при різних температурах та тривалості цієї процедури [71]. Останнім часом розроблено метод електрохімічної активації вуглецевих волокон, який вважається більш ефективним [72].

Залежно від функціонального призначення ВВМ, відбувається подальше регулювання структурних та фізико-хімічних властивостей шляхом обробки озоном [76-79], нітратною кислотою [51, 73], гідроксидом калію [80] та амоніаком [68, 70, 81, 82].

3.4.2. Структурні, морфологічні, фізико-хімічні характеристики ВВМ та способи їх регулювання

3.4.2.1. Текстура та морфологія ВВМ, розмір та розподіл пір по розмірам, об'єм пір та питома площа поверхні

Пориста структура вуглецевих матеріалів взагалі та вуглецевих волокнистих матеріалів зокрема, визначається природою прекурсору (вихідна сировина), умовами карбонізації та активації. Активовані вуглецеві волокнисті матеріали та гранульоване активоване вугілля можуть мати близькі значення $S_{\text{пит}}$, але вони суттєво відрізняються за структурою та розміром пор (рис. 3.25).

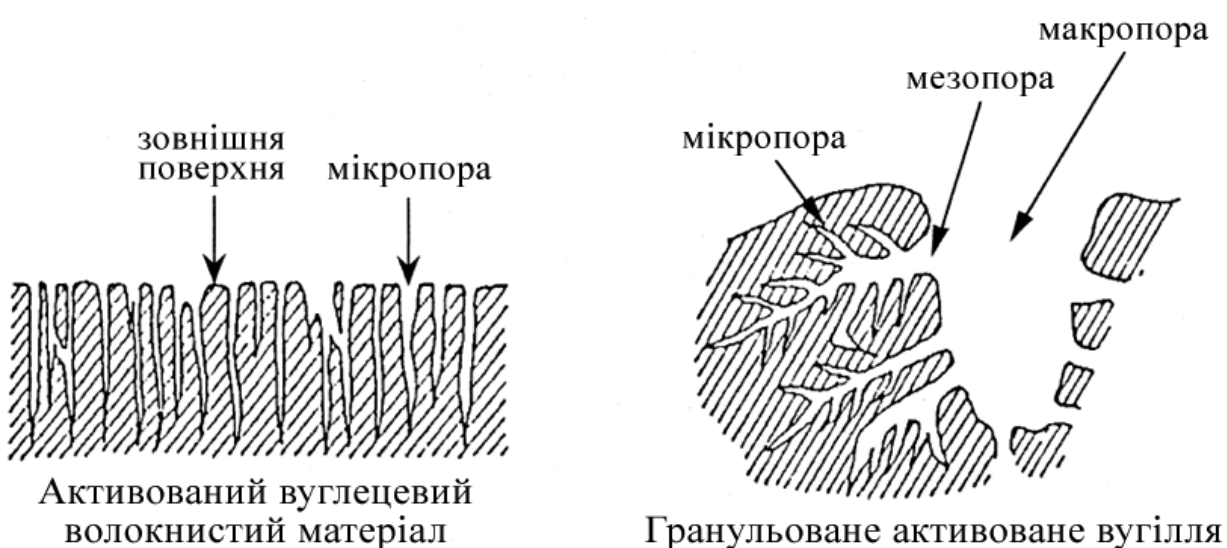


Рис. 3.25. Ілюстрація пористої структури ВВМ та АВ [38]

У разі АВ пориста структура характеризується сукупністю мікро-, мезо-, макропор, які мають наступні розміри: мікропори $r < 1,5$ нм, мезопори $1,5 < r < 100$ нм, макропори $r > 100 \div 200$ нм. В табл. 3.9 наведено дані, які демонструють текстурні, морфологічні (діаметр волокон) та хімічний склад ВВМ, отриманих із різних прекурсорів. Зазначені показники знаходяться у відповідності з даними для ВВМ інших виробників [51]. Показано, що хімічна активація комерційного продукту (вуглецеві волокна на основі ПАН), гідроксидом калію у співвідношенні 1:1 в сукупності зі зміною температури від 600 до 800 °С призводить до зростання величини $S_{\text{пит}}$ від 271 до 2023 м²/г [80].

Деякі характеристики ВВМ, отриманих на основі поліакрилонітрила (ПАН), целюлози та фенольної смоли [83]

Параметр	Прекурсор		
	ПАН	Целюлоза	Фенольна смола
Діаметр волокна, $\mu\text{м}$	6-11	15-18	9-11
Загальна площа поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$	700-1200	1000-1500	1500-2500
Зовнішня площа поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$	1,5-2,0	0,2-0,7	-
Діаметр пір, нм	2-3	1,0-1,6	1,5-3,0
Елементний аналіз, мас. %			
С	88-91	92,0-94,5	-
Н	0,7-0,9	0,6-0,8	-
N	2,5-5,5	-	-
O	2,5-8,8	2,9-3,5	-

При співвідношенні 1:1 морфологія зразків не змінюється (рис. 3.26 а, б, в). Якщо вміст КОН збільшити до співвідношення 3:1, то морфологія порушується (рис. 3.26 г), замість волокон утворюються агрегати різної форми.

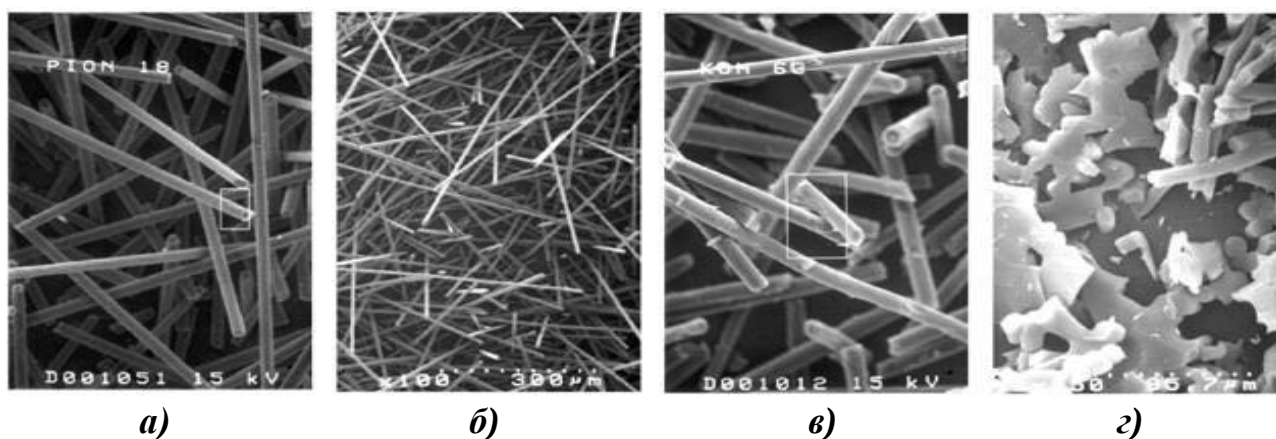


Рис. 3.26. СЕМ-зображення активованих вуглецевих волокон на основі ПАН:

- а, б) – волокна зі 43% випалу та активовані парою;
- в) – активовані КОН у співвідношенні 1:1 (52 % випалу);
- г) – активовані КОН у співвідношенні 3:1 (57 % випалу) [80]

Активацію ВВМ здійснюють нітратною кислотою методом зворотного холодильника для регулювання шляхом окиснення кисневмісних поверхневих груп (кисневі комплекси на поверхні). Наприклад, використовують 15% HNO_3 та впродовж 1 год. кип'ять, а потім відмивають дистильованою водою. Автори [52] повідомляють, що після обробки ВВМ (Виробник AW1101, KoTHmex, Taiwan Carbon TechnologyCo), дещо зростає величина $S_{\text{пит}}$ з 880 до 950 $\text{м}^2/\text{г}$, об'єм пір стає 0,58 $\text{см}^3/\text{г}$, більшість пор має розмір менше, ніж 2 нм. На прикладі результатів авторів [51] продемонструємо вплив умов термічного та хімічного модифікування ВВМ на основі ПАН (Виробник Toho Rayon) на величину $S_{\text{пит}}$ та вміст основних груп.

Модифіковані зразки ВВМ, характеристики яких представлено в табл. 3.10, отримано наступним чином:

1. НТ/600 і НТ/800 – комерційний зразок прожарювали протягом 1 год. в атмосфері N_2 ;
2. ON – комерційний зразок кип'ятили в 40% HNO_3 протягом 4 год.; сушили при 120 $^{\circ}\text{C}$ та прожарювали протягом 15хв. при 800 $^{\circ}\text{C}$;
3. АМ – вихідний зразок обробляли в потоці NH_3 впродовж 15 хв. і прожарювали при 800 $^{\circ}\text{C}$;
4. ONA – зразок отриманий по п. 2 обробляли NH_3 при 250 $^{\circ}\text{C}$ впродовж 2 год.;
5. АО – зразок обробляли сумішшю повітря/ NH_3 при 450 $^{\circ}\text{C}$ впродовж 2 год.; прожарювали впродовж 15хв. при 800 $^{\circ}\text{C}$.

Як бачимо, підвищення температури прожарювання та хімічне модифікування по п.п. 2-5 призводить до зменшення $S_{\text{пит}}$. У разі зразків, модифікованих за п.п. 2 і 4 (ON, ONA) зменшення $S_{\text{пит}}$ є катастрофічним. Для цих двох зразків також суттєво зменшується сумарний вміст основних груп ($A_{\text{осн}}$). Максимальний вміст основних груп спостерігається для зразка АМ, що за даними [51] обумовлює найбільшу кількість поглиненого SO_2 (267 $\text{мг SO}_2/\text{г}$).

**Характеристики модифікованих вуглецевих волокнистих
матеріалів на основі ПАН [51]**

Параметр	Модифіковані зразки ВВМ					
	НТ/600	НТ/800	АМ	АО	ОН	ОНА
$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	1240	1129	1152	1087	207	12
$A_{\text{осн}}, \mu\text{моль/г}$	575	800	825	750	450	389

3.4.2.2. Природа поверхневих функціональних груп ВВМ

Поверхнева хімія ВВМ (природа функціональних груп, їх співвідношення та перетворення) відіграє провідну роль у формуванні каталізаторів, як металевих так і металокомплексних. Узагальнюючі дані про природу функціональних груп і їх властивості, які базуються на результатах великої кількості досліджень, представлено в роботі [50]. Взагалі можна визначити поверхневі групи кислотної, основної та нейтральної природи. Рис. 3.27 демонструє ті кисневмісні поверхневі групи, які відповідають за кислотну функцію ВВМ: фенольні (I), карбоксильні (II), лактонні (III) та ангідриди (IV).

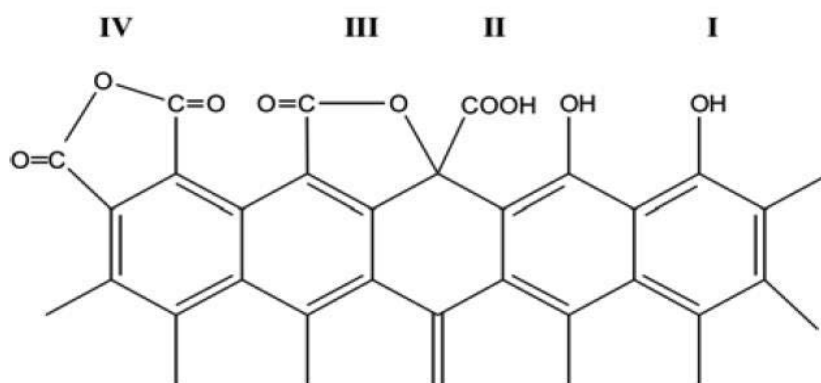


Рис. 3.27. Схема кислотних груп на поверхні ВВМ [50]

Кислотність зазначених груп зростає в такій послідовності $I \ll II \ll III \approx IV$. Йони водню цих груп беруть участь в йоно-обмінних процесах з йонами металів і обумовлюють, на нашу думку, різну спорідненість йонів металів до вуглецевої

поверхні. До нейтральних поверхневих груп, тобто таких, які не іонізують в водному розчині, віднесені карбонільні (V) та естерні (VI) групи (рис. 3.28).

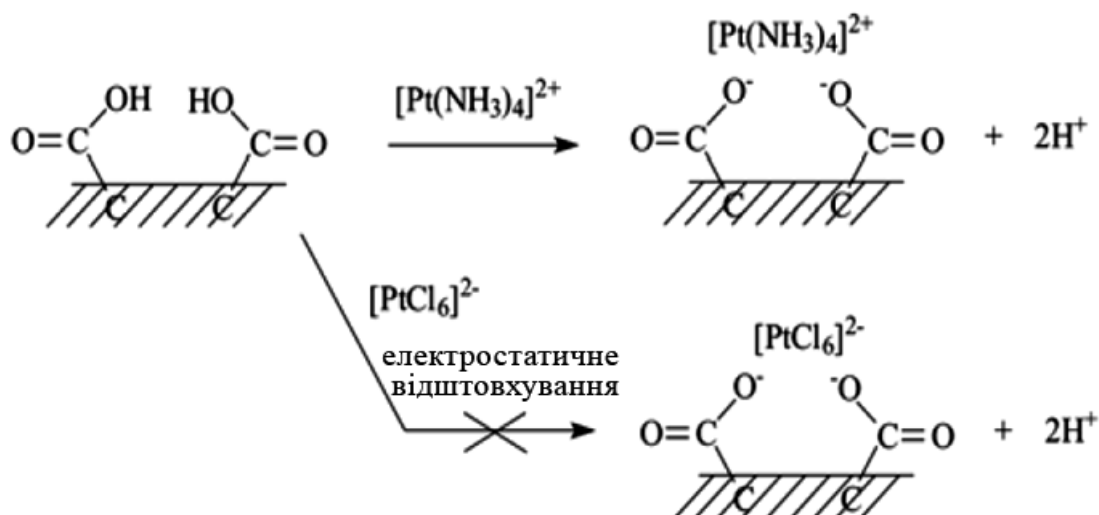


Рис. 3.28. Схема нейтральних груп на поверхні ВВМ [50]

Автори [84] вказують на три типи крайових карбонільних груп (рис. 3.29): (А) – ароматичний карбоніл; розкладання цієї карбонільної групи викликає руйнування гексагональної сітки; (В) і (С) – бензилкарбонільні групи; при їх розкладанні утворюються вільні валентності, які можуть бути локалізовані та формувати бензеновий тип зв'язку у випадку (В), або делокалізовані шляхом сполучення, як у випадку (С).

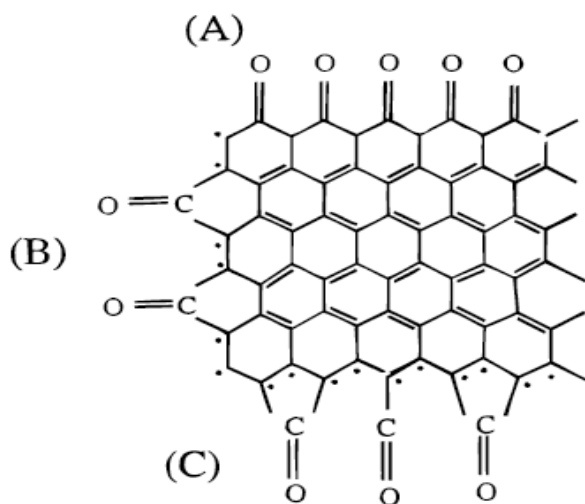
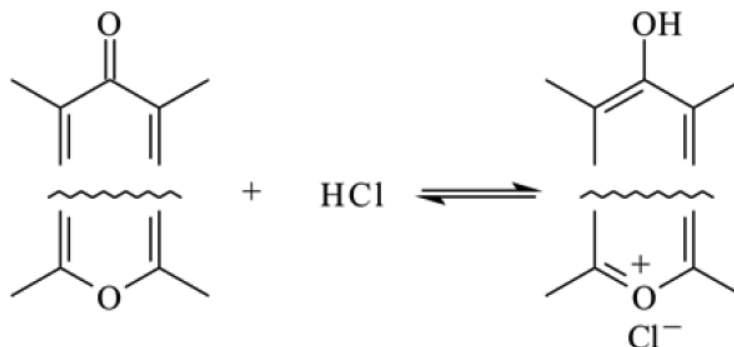


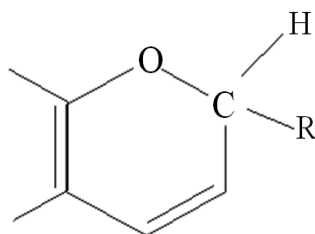
Рис. 3.29. Схематична діаграма, яка демонструє три типи карбонільних груп в ВВМ [84]

До поверхневих основних центрів віднесені ті, що адсорбують йон водню та поглинають в цей час кисень. Вони обов'язково у своєму складі мають атом кисню та є слабкими основами. Чіткого розуміння природи цих центрів і на цей

час немає [50]. Головним чином дотримуються уявлень Х. П. Бояма [85]. На цій схемі хвиляста лінія означає, що карбонільна та піранова групи зв'язані не спільним бензольним кільцем, а через резонансну систему π -електронів по краях графітових площин, які знаходяться одна над другою.



Структури хромелового типу також віднесені до основних, що пояснює утворення перекисних сполук під час адсорбції кислоти в присутності кисню [86].



Основні центри можуть бути зв'язані з вільними радикалами або продуктами заміщення лактонів. До їх складу можуть входити етерні містки між сусідніми шарами, пероксидні форми, а також групи, які містять азот, сульфур, галогени та інші гетероатоми. Так, рис. 3.30 демонструє типові поверхневі функціональні групи ВВМ на основі поліакрилонітрилу, а також основні центри – азотпіридинового кільця [83].

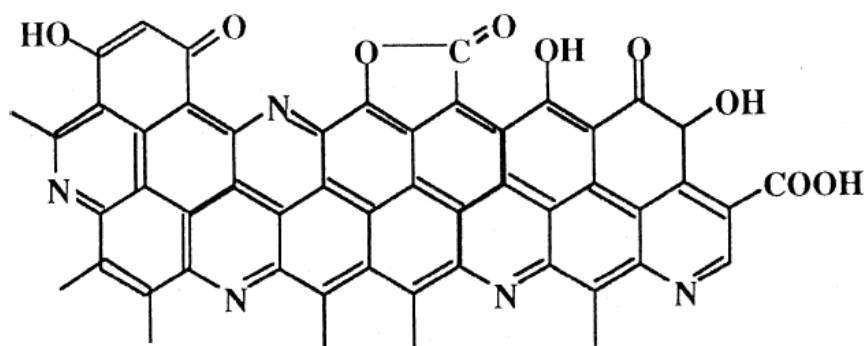


Рис. 3.30. Поверхневі функціональні групи ВВМ на основі ПАН [83]

3.4.2.3. Термічна стійкість поверхневих функціональних груп та їх перетворення

Аналіз кисневмісних груп на поверхні вуглецевих матеріалів успішно здійснюють методом термопрограмованого розкладання [50, 53, 54, 87, 88]. Відповідно до даних [88] перетворення функціональних груп, залежно від оточення, може відбуватися наступним чином – при температурі 350 °C (рис. 3.31).

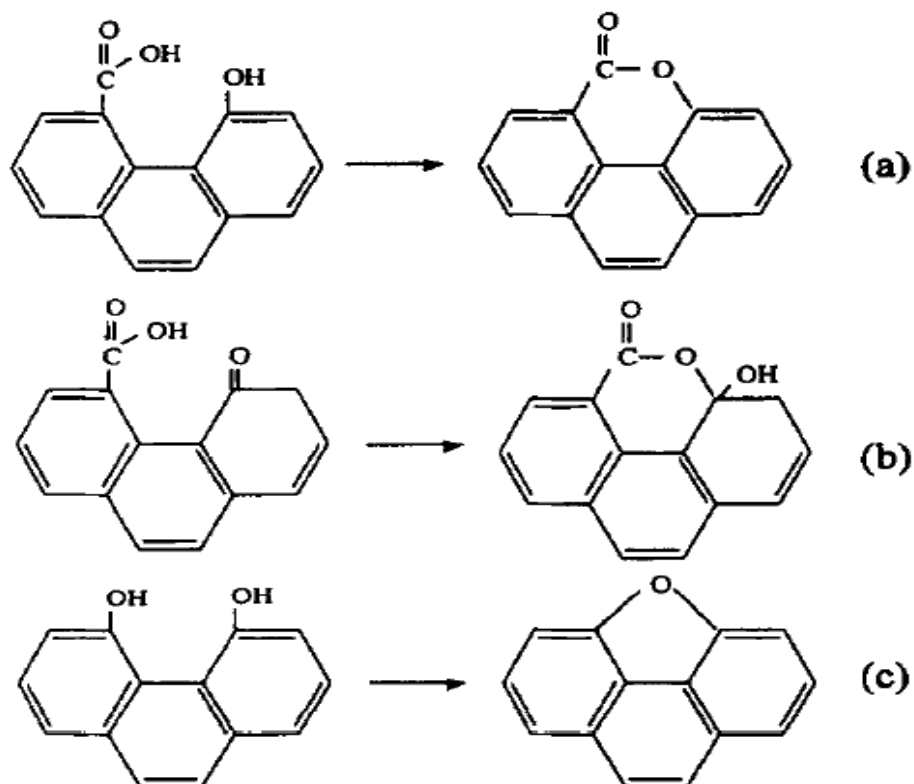


Рис. 3.31. Можливі перетворення поверхневих функціональних груп вуглецевих матеріалів:

- a) утворення лактоної групи між ароматичною карбоксильною кислотою та сусідньої OH -групи;
- b) утворення лактолей ароматичною карбоксильною та карбонільною групою;
- c) утворення етерного містка між кільцями (задіяні дві OH -групи) [88].

Узагальнена схема (рис. 3.32) показує взаємозв'язок між термічною стійкістю та кислотністю функціональних груп вуглецевих матеріалів.

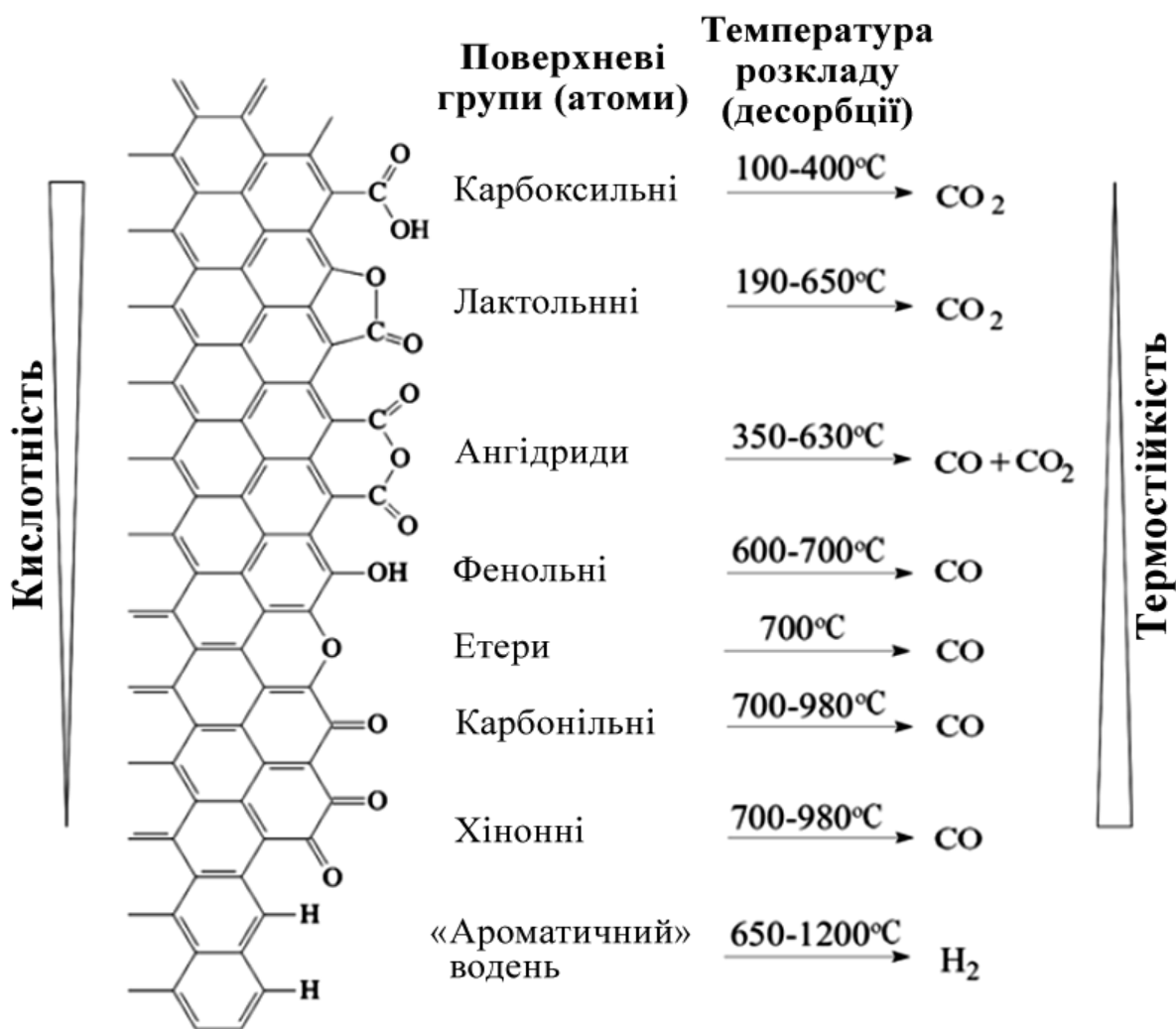


Рис. 3.32. Температурні діапазони та головні продукти термодесорбції поверхневих сполук карбону з киснем та воднем [50]

Видно, що термічна стійкість поверхневих груп зростає зі зменшенням їх кислотності. Термічна деструкція різних функціональних груп призводить до утворення активних центрів, наприклад, адсорбції діоксиду сульфуру [54].

В діапазоні 600-800 °C розкладаються карбоксильні та лактонні групи (видаляється CO₂); при 1000 °C руйнуються фенільні, етерні та карбонільні групи з видаленням CO; при температурі ≥ 1200 °C видаляються окремі атоми карбону, крім того, зникають деякі активні центри, що, на думку авторів [54], призводить до зменшення величини адсорбції діоксиду сульфуру (рис. 3.33).

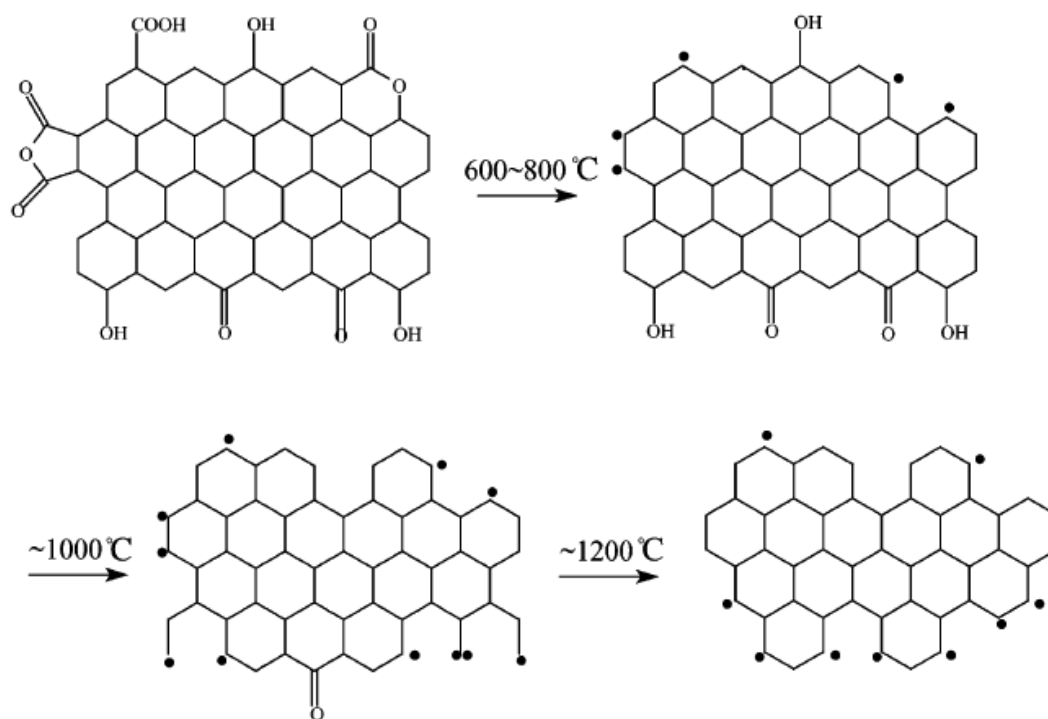


Рис. 3.33. Активні центри, які генеруються шляхом температурної обробки кисневмісних функціональних груп [54]

3.4.2.4. Вплив температури на параметри кристалічної структури ВВМ

Метод РФА є найбільш продуктивним для дослідження реальної структури вуглецевих матеріалів із графітоподібною структурою. Більшість таких досліджень здійснено для синтетичного графіту та квазіграфітових форм вугілля з різним ступенем розупорядкованості вуглецевого каркасу. На дифрактограмі порошкового графіту виявляються рефлекси 002; 100; 101; 102; 004; 103. Найбільшу інтенсивність мають рефлекси 002 (20-25 °С) та 004 (20 – 55 °С) [50, 89].

Відомості про дослідження вуглецевих волокнистих матеріалів методом РФА досить обмежені [89-92]. Ці дослідження дають наступне уявлення про структуру ВВМ. Волокно має області когерентного розсіювання кристалів, розмір яких змінюється в межах від 2 до десятків нм (табл. 3.11). Простір між упорядкованими областями заповнено аморфним вуглецем.

**Кристалічні характеристики зразків ВВМ на основі
промислового зразка Т300 [92]**

Зразок*	2 θ , град	d_{002} , Å	L_c , нм **
T-0	25,00	3,552	1,75
T-14	25,49	3,490	2,48
M40-g	25,67	3,466	3,00

* T-0 – вихідний промисловий зразок Т300; T-14 – промисловий зразок Т300, прожарений у вакуумі впродовж 1 год. при 1400 °С; M40-g – графітові волокна.

** Розраховано за формулою Шеррера.

Охарактеризуємо область когерентного розсіювання. Ці області є результатом графітизації волокон, яка призводить до утворення шаруватої структури. Досконалість такої структури залежить від природи прекурсору, умов стабілізації та температурної обробки. Так, найбільш досконалу структуру мають волокна, які отримані із мезофазного пека [44]. Критерієм графітизації волокон може бути зменшення міжшарової відстані (рефлекс 002) включно до 3,35 Å, характерної для кристала графіта (рис. 3.34).

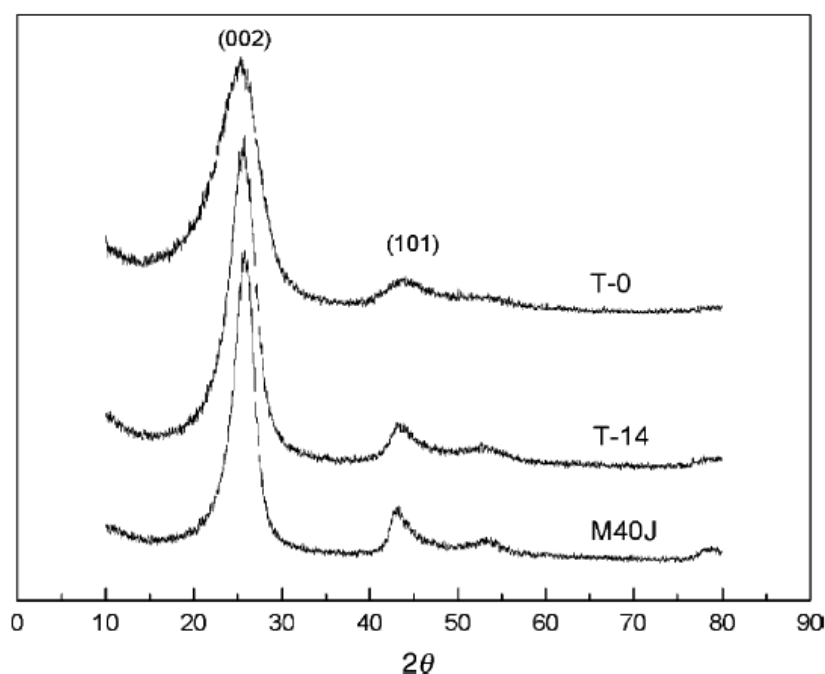
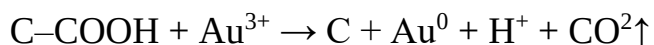


Рис. 3.34. Дифрактограми зразків вуглецевих волокнистих матеріалів
на основі ПАН [92]

В роботі [92] досліджено вплив температурної обробки промислового зразка ВВМ марки Т300 (Торейка), отриманого на основі ПАН, на кристалічні характеристики волокон. З отриманих дифрактограм видно, що профілі рефлексів при 20 = 25,0 °С і 43,0 °С змінюється. Для зразка Т-0 ці рефлекси широкі, а для Т-14 – гострі та подібні рефлексам для графітового волокна марки М40g (Японія). З підвищенням температури обробки волокна, збільшуються розміри кристалітів L_c (напрям, перпендикулярний графеновим сіткам) та зменшується міжплощинна відстань d₀₀₂, що корелює з даними [89].

3.4.2.5. Редокс-властивості вуглецевих матеріалів

Електрохімічні властивості ВМ відіграють важливу роль при отриманні нанесених каталізаторів на основі перехідних металів. Хімічна теорія редокс-процесів за участю ВМ пояснює редокс-властивості наявністю різних за природою поверхневих функціональних груп. Так, вважають, що альдегідні та гідроксінонні групи відновлюють йони перехідних металів до нульвалентного стану; хітонні та пероксидні групи виявляють окисні властивості [50]. Розглядається також участь карбоксильних груп у ролі відновника, що призводить до декарбоксилювання поверхневої групи та відновлення Au³⁺ до Au⁰ [53]:



У цьому випадку розмір наночастинок Au⁰ складає > 9 нм і такі каталізатори малоактивні в реакції окиснення монооксиду карбону. При отриманні каталізаторів Ваккер-типу, закріплених на ВМ, для окиснення СО в більшості випадках разом з Pd²⁺ спостерігали відновлені форми Pd⁺, Pd⁰ [33, 39, 67, 68 93]. Із співвідношенням різних форм паладію пов'язують різну активність каталізаторів Ваккер-типу в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону.

3.4.2.6. Адсорбційні властивості ВВМ

Унікальні структурні та хімічні властивості поверхні ВВМ забезпечують їх широке використання в процесах адсорбції йонів металів, газоподібних токсичних речовин та пари води.

Адсорбція йонів металів є складним процесом і, залежно від властивостей ВВМ та йонів металів, може включати наступні стадії: фізичну адсорбцію; йонний обмін; редокс-реакцію; комплексоутворення за участю π -систем вуглецевої матриці. Така сукупність стадій характерна для адсорбції комплексів платинової групи [90, 94, 95].

Можна зробити деякі загальні висновки про вплив різних чинників на адсорбцію йонів металів:

- неоднозначність впливу питомої поверхні ВВМ на величину адсорбції йонів металів: спостерігаються випадки збільшення величини адсорбції йонів металів із зростанням $S_{\text{пит}}$ [95, 96], а також випадки зворотної залежності [75, 97];
- адсорбція йонів металів збільшується зі зростанням вмісту карбоксильних поверхневих груп та загальної кислотності поверхні [90, 95, 97];
- для більшості йонів перехідних металів адсорбція супроводжується перебігом поверхневої редокс-реакції, в результаті якої йони металів частково або на 100% відновлюються до нульвалентного стану [90, 95, 96];
- ступінь вилучення йонів металів і їх відновлення в значній мірі залежить від рН розчину та присутності аніонів, здатних утворювати з ними комплексні сполуки [75, 95];
- неоднорідність поверхневих функціональних груп, здатних до йонного обміну, обумовлює різну міцність зв'язку йонів металів з поверхнею: зв'язки слабкі, середньої сили та дуже міцні [50, 98];
- ряди селективності йонів тяжких металів визначаються природою вуглецевого волокнистого матеріалу [99];

ВВМ (на основі гідратцелюлози) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} *$

ОВВМ (окиснення H_2SO_4) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$

ОВВМ (окиснення HNO_3) $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$

* Zn^{2+} і Pb^{2+} не адсорбуються ВВМ.

Перелічені закономірності адсорбції йонів металів мають суттєвий вплив на формування різних форм каталізаторів та їх активність в редокс-реакціях за участю газоподібних токсичних речовин.

Адсорбційні властивості ВВМ по відношенню до газів-токсикантів найбільш детально вивчено у разі діоксиду сульфуру [68-70, 74]. Дослідження показали, що на поверхні вуглецевих волокнистих матеріалів може відбуватися фізична, хімічна адсорбція SO_2 , а в присутності кисню та пари води - каталітичне окиснення SO_2 до H_2SO_4 .

Автори [100] дослідили адсорбцію фосфіну в статичних умовах при 298К. Максимальна адсорбція складає 1,15 ммоль/г. Ізотерма десорбції фосфіну має характерний профіль – вона не є замкненою при $p \rightarrow 0$, що свідчить про наявність хімічно зв'язаних із поверхнею ВВМ молекул фосфіну. Частка хемосорбованого фосфіну складає близько 10%.

3.4.3. Захисні властивості каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KBr/ВВМ}$

Оптимізація маси каталізатора. При початкових концентраціях монооксиду карбону 50, 100, 200, 300 мг/м³ та сталій лінійній швидкості ГПС ($U = 2,1$ см/с) варіювали ефективний час контакту каталізатора з ГПС ($\tau_{\text{еф}}$) шляхом зміни маси каталізатора від 0,5 до 2,0 г (ефективна маса від 0,17 до 0,85 г) (рис. 3.35, табл. 3.12).

Кінетика реакції окиснення СО при різних $\tau_{\text{еф}}$ та $C_{\text{СО}}^{\text{п}}$ (рис. 3.35 а-д) демонструє схожість кінетичних кривих, що свідчить про однаковий механізм перебігу реакції. З представлених даних випливає, що при кожній $C_{\text{СО}}^{\text{п}}$ зі збільшенням ефективного часу контакту ГПС з каталізатором зменшується кінцева концентрація монооксиду карбону у стаціонарному режимі.

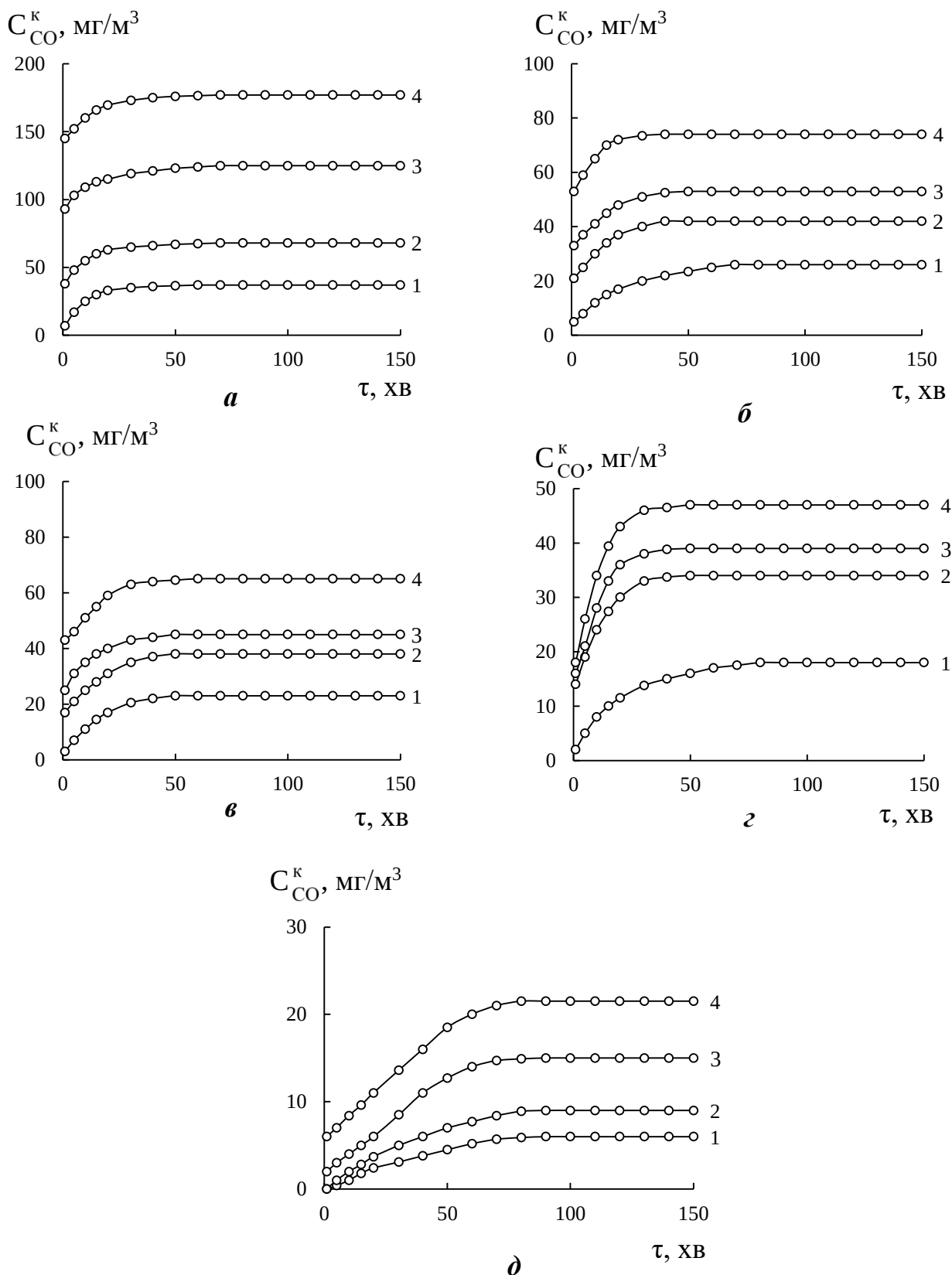


Рис. 3.35. Зміна C_{CO}^k у часі в присутності одношарового (*a*), 2-х шарового (*б*), 3-х шарового (*в*), 4-х шарового (*г*) та 5-ти шарового (*д*) каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BVM$ при різних C_{CO}^n в ГПС, мг/м³: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300 ($U = 2,1$ см/с; $t = 20$ °C)

Таблиця 3.12

**Вплив ефективної маси каталізатора Pd(II)-Cu(II)/BBM на його активність
в реакції окиснення СО киснем при різній початковій концентрації
монооксиду карбону в ГПС**

m, г	m _{эф} , г	h, см	τ _{эф} , с	W·10 ⁷ , моль/(г·с)		C _{CO} ^к _{ст} , мг/м ³	η _{ст} , %
				W _н	W _{ст}		
C _{CO} ^п = 50 мг/м ³							
0,5	0,17	0,19	0,09	1,52	0,46	37	26
1,0	0,34	0,38	0,18	0,79	0,42	26	48
1,5	0,51	0,57	0,27	0,55	0,32	23	54
2,0	0,68	0,76	0,36	0,42	0,28	18	64
2,5	0,85	0,95	0,45	0,35	0,31	6	88
C _{CO} ^п = 100 мг/м ³							
0,5	0,17	0,19	0,09	2,19	1,13	68	32
1,0	0,34	0,38	0,18	1,39	1,02	42	58
1,5	0,51	0,57	0,27	0,98	0,73	38	62
2,0	0,68	0,76	0,36	0,76	0,58	34	66
2,5	0,85	0,95	0,45	0,70	0,64	9	91
C _{CO} ^п = 200 мг/м ³							
0,5	0,17	0,19	0,09	3,78	2,65	125	38
1,0	0,34	0,38	0,18	2,95	2,59	53	74
1,5	0,51	0,57	0,27	2,06	1,82	45	78
2,0	0,68	0,76	0,36	1,62	1,42	39	81
2,5	0,85	0,95	0,45	1,40	1,31	15	93
C _{CO} ^п = 300 мг/м ³							
0,5	0,17	0,19	0,09	5,47	4,34	177	41
1,0	0,34	0,38	0,18	4,36	3,99	74	75
1,5	0,51	0,57	0,27	3,02	2,76	65	78
2,0	0,68	0,76	0,36	2,49	2,23	47	84
2,5	0,85	0,95	0,45	2,08	1,96	22	93

На підставі отриманих даних (рис. 3.35) побудували наступні залежності, що відображають вплив початкової концентрації СО на C_{CO}^к у стаціонарному режимі при різному ефективному часі контакту (рис. 3.36) та вплив ефективного часу контакту на C_{CO}^к в стаціонарному режимі при різних C_{CO}^п (рис. 3.37).

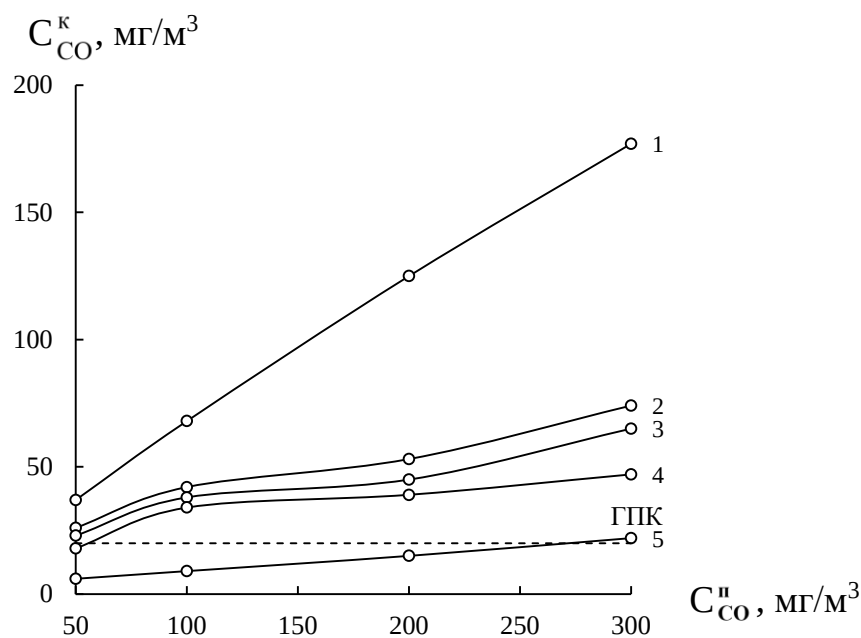


Рис. 3.36. Залежність $C_{CO}^к$ у стаціонарному режимі окиснення монооксиду карбону киснем в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BVM$ від початкової концентрації CO в ГПС при різному ефективному часі контакту $\tau_{эф}$, с: 1 – 0,09 (1 шар); 2 – 0,18 (2 шари); 3 – 0,27 (3 шари); 4 – 0,36 (4 шари); 5 – 0,45 (5 шарів) ($U = 2,1$ см/с; $t = 20$ °C)

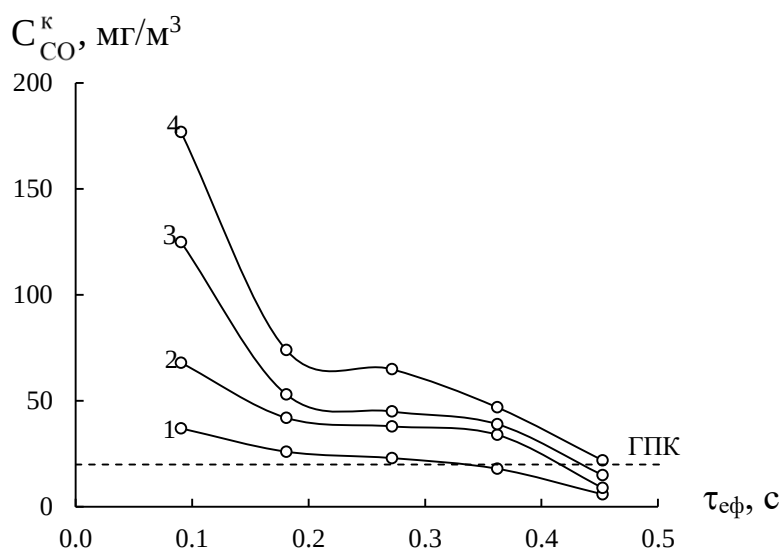


Рис. 3.37. Залежність $C_{CO}^к$ у стаціонарному режимі окиснення монооксиду карбону киснем в присутності каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BVM$ від ефективного часу контакту каталізатора с ГВС при різних $C_{CO}^п$, мг/м³: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300 ($U = 2,1$ см/с; $t = 20$ °C)

Встановлено, що при всіх початкових концентраціях монооксиду карбону очистка повітря до ГПК забезпечується тільки у разі використання 5-ти шарового каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BBM$ при $\tau_{ef} = 0,45$ с та $m_{ef} = 0,85$ г. При $C_{CO}^n = 50$ мг/м³ 4-х шаровий каталізатор забезпечує очистку повітря від СО до ГПК при $\tau' = 0,36$ с ($m_{ef} = 0,68$ г) (табл. 3.12).

3.5. Засоби захисту органів дихання від СО, що випускаються серійно

Головним елементом захисного пристрою є картридж (патрон, каністра), який переважно має плоскоциліндричну форму (рис. 3.38)



Рис. 3.38. Картриджі компанії 3М і MIRA SAFETY (Україна) для ЗІЗОД від СО

Розміри і маса патрона залежать від застосовуваного каталізатора, а також призначення патрона: і) використання в пристроях для евакуації людини з небезпечної забрудненої монооксидом карбону зони; ii) використання в універсальних ЗІЗОД від газів хімічного походження, в тому числі СО (С), біологічних факторів, в тому числі вірусів (В), радіологічної (R) і ядерної (N) небезпеки, тобто застосування в CBRN-картриджах (міжнародна класифікація).

Розробкою і виробництвом ЗІЗОД різного функціонального призначення займається більше 25 великих компаній світу, проте лише деякі випускають ЗІЗОД та інші пристрої від СО (табл. 3.13). До них відносяться: 3M Company – Occupational Health and Environmental Safety Division (<http://www.mmm.com/occsafety>); North Safety Products (North) (<http://www.northsafety.com>); Moldex-Metric, Inc. (<http://www.moldex.com>);

Таблиця 3.13

**Відомості про масу (об'єм) каталізатора та вартість ЗІЗОД від
монооксиду карбону**

Виробник ЗІЗОД	Каталізатор	Маса кат-ра, г	Об'єм кат-ра, см ³	Вартість ЗІЗОД, дол. США
Parat 5500 Parat 7520 Parat 7530 (Dräger, Німеччина)	Гопкаліт Гопкаліт Гопкаліт	173 - -	205 205 205	170
Sundstrom® (SR77®) (Швеція)	Гопкаліт АВ Молекулярні сита	84 58 40	-	170
W65 Seef-Rescuer Resperation (MSA, USA)	Гопкаліт	-	-	412
3М-6000 (3М-Corporation, USA)	3М Nanogold catalyst (0.57 % Au/TiO ₂ /AY)	27,5	125	169
DURAM MASK (Австрія)	-	-	-	255
EvacuLife (Австрія)	-	-	-	Картридж – 42 ЗІЗОД – 245
CBRN-Filter BK450A1B2E2K1Hg NOCO (Україна)	Гопкаліт	-	-	90
Gas Mask Canister N5 (general tape) ST-LD-65 (Xian Personal Protective Equipmen Co, Ltd, Китай)	Гопкаліт	-	-	39
Fire Escape Mask Hongyi Suzhou technology Co, Ltd, Китай Модель TZL630	Гопкаліт	-	-	-
Газопилезахисна маска «Платан» (ФХІЗНСіЛ, Україна)	КНО-СО/М-Кл	50	21	100
Саморятівник «Супровідник» (ФХІЗНСіЛ, Україна)	КНО-СО/МТ	97	115	200

Allegro Industries (<http://www.allegrosafety.com>); Mine Safety Appliances Company (MSA) (<http://www.msanet>) і Modern Safety Techniques (MST) (sales@westernsafety.com). Серед європейських фірм виділяється Draeger Safety, Inc (<http://www.draeger.net>), а також китайські компанії (Xi'an Personal Protective Equipment Co, Ltd; Hongyi Suzhou Technology Co, Ltd; Carus corporation та інші). Існують різноманітні конструктивні рішення (поєднання картриджів з іншими елементами ЗІЗОД), аналіз яких не є метою цієї роботи. Тут представлені приклади ЗІЗОД, які розроблені ФХІЗНСІЛ і в яких застосовуються каталізатори КНО-СО/М-Кл (рис. 3.39) і КНО-СО/МТ (рис. 3.40).



Рис. 3.39. Загальний вид газопилезахисної напівмаски «Платан» (ТУ У 28.2-01530125-0,38:2015)

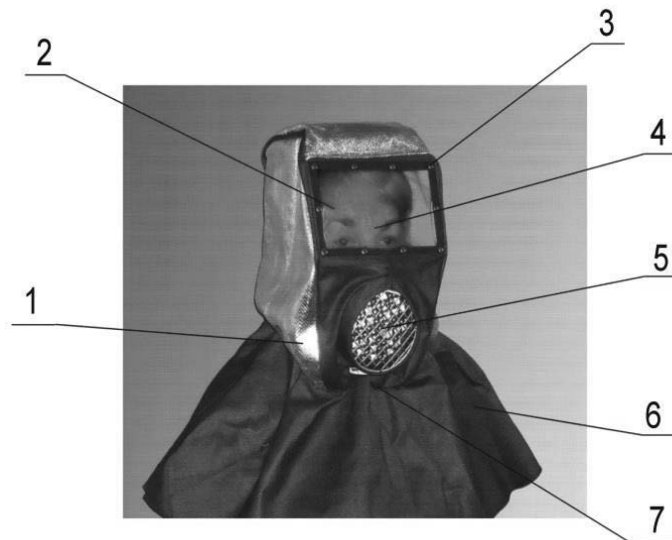


Рис. 3.40. Зовнішній вигляд саморятувальника термозахисного термокомпенсуючого «Супровідник» ФХІЗОСІЛ МОН України та НАН України: 1 – вогнестійкий шолом; 2 – ілюмінатор; 3 – підшоломник з термокомпенсатором і гумовою напівмаскою 4; 5 – фільтруючо-сорбуючий елемент (каталізатор КНО-СО/МТ); 6 – пелерина; 7 – шийний обтюратор

Для запобігання отруєння каталізаторів КНО-СО/М-Кл і КНО-СО/МТ в патронах реалізується попередня триступенева очистка повітря від аеродисперсних частинок (протипиловий фільтр), аміаку (Екофіл 1), кислих газів і парів води (Екофіл 2). У табл. 3.13 представлено порівняльні дані про масу або об'єм каталізатора, масу патронів (картриджів) і орієнтовну вартість деяких захисних пристроїв.

Таким чином, видно, що провідні виробники для спорядження ЗІЗОД використовують переважно гопкаліт, що обумовлює велику вагу патронів і збільшення ваги всього пристрою. В цьому плані розроблені нами засоби захисту «Платан» для промислових цілей і «Супровідник» для застосування в надзвичайних ситуаціях мають переваги. Маса каталізатора в них складають 50 і 97 г, відповідно, що забезпечує високий ступінь захисту від СО.

Контрольні питання до глави 3

1. Наведіть гранично-припустимі концентрації монооксиду карбону для робочої зони для робочої зони та житлових приміщень. Стандарти України та США.
2. Типи пристроїв для захисту органів дихання від СО та вимоги до них.
3. Назвіть головні вимоги до каталізаторів респіраторного призначення.
4. Назвіть загальні та специфічні властивості носіїв, що впливають на формування каталізаторів.
5. Запишіть в загальному вигляді стадії формування біметальних купрум-паладієвих комплексів на поверхні носія.
6. Розкрийте фізичний зміст узагальнюючого термодинамічного параметра (УТП).
7. Назвіть алотропні форми карбону.
8. Загальна технологічна схема отримання ВВМ та активації.
9. Охарактеризуйте пористу структуру ВВМ та активованого вугілля.
10. Охарактеризуйте поверхневі функціональні групи ВВМ.

11. Наведіть приклади можливих перетворень поверхневих функціональних груп ВВМ.
12. Прокоментуйте взаємозв'язок між термічної стійкістю та кислотністю функціональних груп ВВМ.
13. Охарактеризуйте параметри кристалічної структури ВВМ.
14. За рахунок якої реакції відбувається утворення наночастинок металів на вуглецевій поверхні.
15. Загальна характеристика адсорбційних центрів ВВМ.
16. Наведіть типову кінетичну криву, яка демонструє зміну кінцевої концентрації монооксиду карбону у часі в процесі.

Список використаної літератури до глави 3

- 1 Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Абрамова Н.Н., Ракитский А.С. Каталитическое окисление фосфина // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве»: Тр. 1-й Междунар. науч.- практ. конф. – Одесса:, 2002. – С. 200-217.
- 2 Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературное каталитическое окисление монооксида углерода кислородом // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве»: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса:, 2002. – С. 180-199.
- 3 Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 192 с.
- 4 Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. – Одеса: Астропринт, 2012. – 208 с.
- 5 Эннан А.А., Ракитская Т.Л. Улавливание и нейтрализация токсичных газообразных веществ в сварочном производстве // Автомат. сварка. – 2000. – № 1. – С. 48-52.
- 6 Эннан А.А., Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н., Редько Т.Д., Литвинская В.В., Федорова Г.Ф., Воложин Л.М. Респиратор для работников фосфорной промышленности // Безопасность труда в пром-сти. – 1989. – № 3. – С. 40-41.
- 7 Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Литвинская В.В. Низкотемпературное разложение озона углеродными волокнистыми материалами // Журн. приклад. химии. – 1993. – Т. 66, № 9. – С. 2141-2144.

- 8 Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1972. – 336 с.
- 9 Сокольский Д.В., Дорфман Я.А., Ракитская Т.Л. Протонно-апротонный катализ (в растворах). – АлмаАта: Наука КазССР, 1975. – 245 с.
- 10 Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Васильева Е.К., Гранатюк И.В. Механизмы окисления озоном ионов переходных металлов в водных растворах. Одесса: Деп. УкрИНТЭИ № 1254-Ук, 1994.
- 11 Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю. Каталитическое разложение озона металлокомплексными соединениями // Изв. высш. учеб. завед. Химия и хим. технология. – 1999. – Т. 42, № 4. – С. 3-18.
- 12 Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Бандурко А.Ю., Раскола Л.А. Низкотемпературное каталитическое разложение озона // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. пр-ве»: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 237-254.
- 13 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. 7, вип. 7-8. – С. 13-22.
- 14 Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на оксидных носителях в катализе. – Новосибирск: Наука СО, 1980. – 191 с.
- 15 Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 360 с.
- 16 Ракитская Т.Л. Теоретичні основи розробки нанесених металокомплексних каталізаторів // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2015. – Т.20, вип. 1(53). – С. 6-35.
- 17 Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Захария А.Н. Адсорбция меди(II) природным и кислотомодифицированным цеолитом – базальтовым туфом // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 6. – С.183-186.
- 18 Ракитская Т.Л., Резник Л.И., Киосе Т.А., Эннан А.А., Хитрич В.Ф. Рентгенофазовое исследование закрепленного на базальтовом туфе Pd(II)-Cu(II)-катализатора // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – Т.12, вип.2. – С. 99-110.
- 19 Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготех. ресурсосбер. – 2009. – № 6. – С.18-23.
- 20 Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Резник Л.И. Природные и химически модифицированные базальтовые туфы. Фазовый состав и каталитическая активность поверхностных Cu(II)-Pd(II)-комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом // Хімія, фізика та

- технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 215-222.
- 21 Ракитская Т.Л., Труба А.С., Кiose Т.А., Раскола Л.А. Механизмы формирования на пористых носителях комплексов d-металлов и их каталитическая активность в редокс-реакциях // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2015. – Т. 20, вип. 2(54). – С. 27-48.
 - 22 Ракитская Т.Л., Паина В.Я., Эннан А.А. Состав и каталитическая активность гидроксобромидных комплексов палладия(II) в реакциях окисления монооксида углерода // Координац. химия. – 1987. – Т. 13, вып. 10. – С. 1393–1397.
 - 23 Rakitskaya TL, Kiose TA, Voloschuk A.G, Oleksenko L.P., Volkova V.Ya., Reznik L.I. Effect exerted by acid modification of basalt tuff on catalytic activity of fixed acido complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with air oxygen // Russ. J. Appl. Chem. – 2009. – Vol. 82, № 2. – P. 210-214.
 - 24 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P. and Gerasiova V.G. The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Complexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation // Russ. J. Phys. Chem. – 2016. – Vol. 90, № 6. – P. 1128–1135.
 - 25 Rakitskaya, T.L., Kiose, T.A., Golubchik, K.O., Ennan, A.A., Volkova, V.Y. Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen // Chem. Central J. – 2017. – Vol. 11, № 1. – P. 1-10.
 - 26 Rakitskaya TL, Kiose TA, Zryutina A. M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshouk G.V. and V.Ya. Volkova Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 200. – P. 299-304.
 - 27 Rakitskaya T.L., Dzhyga G.M., Kiose T.A., Oleksenko, L. P., & Volkova, V. Y. Pd(II), Cu (II), and pillared clay based nanocatalysts for low-temperature CO oxidation // SN Appl. Sci. – 2019. – N 1 – 291.
 - 28 Park E. D. and Lee J. S. Effects of Copper Phase on CO Oxidation over Supported Wacker-Type Catalysts. // J. Catal. – 1998. – Vol. 180. – P. 123-131.
 - 29 State of active components on the surface of the PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ catalyst for the low-temperature oxidation of carbon monoxide / D. N. Titov, A. V. Ustyugov, O. P. Tkachenko et al. // Kinet. Catal. – 2012. – Vol.53, N 2. – P. 272-284.
 - 30 Du X., Li H., Yu J., Xiao X., Shi, Z., et al. Realization of high effective Pd–Cu–Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation by pre-synthesizing the active copper phase of Cu₂Cl(OH)₃ // Catal. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 5, N 8. – P. 3970-3979.

- 31 Shen C., Li H., Yu J., Wu G., Mao D. and Lu G. A First-Principles DFT Study on the Active Sites of Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation // Chem. Cat. Chem.,- 2013. – Vol. 5, N 10. – P. 2813-2817.
- 32 Bruk L., Titov D., Ustyugov A. et al. The Mechanism of Low-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide by Oxygen over the PdCl₂-CuCl₂/γ-Al₂O₃ // Nanocatalyst. Nanomaterials. – 2018. – Vol. 8, N 4. – P. 217.
- 33 Park E. D., Choi S. H. and Lee J. S. Active States of Pd and Cu in Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104, N 23. – P. 5586-5594.
- 34 Effect of preparation conditions on the formation of the active phase of carbon fiber catalytic systems for the low-temperature oxidation of carbon monoxide / V. Z. Radkevich, K. Wilson, S. G. Khaminets and T. L. Sen'ko // Kinet. Catal. – 2014. – Vol. 55, N 2. – P. 252-267.
- 35 Highly water-resistant carbon nanotube supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for low temperature CO oxidation / F. Zhou, X. Du, J. Yu et al. // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, N 71. – P. 66553-66563.
- 36 Koh D. J., Song J. H., Ham S. W., Nam I. S. et al. Low temperature oxidation of CO over supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts // Korean J. Chem. Engin. – 1997. – Vol. 14, N 6. – P. 486-490.
- 37 Kim K. D., Nam I. S., Chung J. S. et al Supported PdCl₂-CuCl₂ catalysts for carbon monoxide oxidation 1. Effects of catalyst composition and reaction conditions. // Appl. Catal. B: Environ. – 1994. – Vol. 5, N 1-2. – P. 103-115.
- 38 Котарева И. А., Ошанина И. В., Кузьмичева Г. М. и др. Выбор носителя для приготовления катализатора низкотемпературного окисления монооксида углерода // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 72-77.
- 39 Park E. D., Lee J. S. Effect of Surface Treatment of the Support on CO Oxidation over Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts. // J. Catal. – 2000. – Vol. 193, N 1. – P. 5-15.
- 40 Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen / T.L. Rakitskaya, T.A. Kiose, V.O. Vasylechko, V.Ya. Volkova, G.V.Gryshhouk // Chem. Metals Alloys. – 2011. – Vol. 4, N 3-4. – P. 213-218.
- 41 Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Киосе Т.А., Захария А.Н., Китайская В.В. Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотномодифицированным клиноптилолитом // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т.15, № 2-3. – С. 85-91.
- 42 Rakitskaya T. L., Vasylechko V. O. , Kiose T. A., Gryschouk G. V., Dzhiga A. M. Catalytic activity of Pd(II) and Cu(II) complexes anchored with natural and pre-modified bentonite on the oxidation of carbon monoxide. Chemistry of metals and alloys. – 2015. – Vol.8, N.1-2. – P. 32-38.
- 43 Rakyts'ka T. L., Vasylechko V. O., Kiose T. O., Dzhyga G. M., Gryshchouk G. V., Volkova V. Y. Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on

- bentonites. Adsorption Science and Technology. – 2017. – Vol. 35, N. 5-6. – P. 482-489.
- 44 Адсорбционно-десорбционные свойства природного и модифицированного трепела относительно Cu(II) и Pd(II) – компонентов катализаторов окисления монооксида углерода / Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, К.О. Голубчик, А.Л. Кара // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2017. – Т. 22, вип. 4(64). – С. 80-93.
- 45 Киосе Т.А. Хімічно-модифіковані базальтові туфи. Отримання, властивості та використання: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2011. 185 с.
- 46 Джига Г.М. Модифіковані сполуками Pd(II) та Cu(II) бентоніти в реакціях окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2018. 226 с.
- 47 Голубчик Х.О. Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. Отримання, властивості та використання: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2019. 255 с.
- 48 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Y., Gryshchouk G.V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. // Chem. Metals Alloys. – 2011. – Vol. 4, N 3–4. – P. 213-218.
- 49 Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Эннан А.А., Джига А.М., Волкова В.Я., Голубчик К.О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения. III. Нанесенные металлокомплексные катализаторы // Вестник ОНУ. Химия. – 2013. – Т. 18, № 4(48). – С. 5-12.
- 50 Романенко А. В., Симонов П.А. Углеродные материалы и их физико-химические свойства. – М.: Калвис, 2007. – 128 с.
- 51 Treatments to enhance the SO₂ capture by activated carbon fibres / J. Muniz, J. E. Herrero, A. B. Fuertes // Appl. Catal. B: Environ. – 1998. – Vol. 18. – P. 171-179.
- 52 Structured Au/FeO_x/C Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation / D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, I. Yuranov et al. // J. Catal. – 2002. – Vol. 210. – P. 149-159.
- 53 Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation / D. Bulushev, I. Yuranov, E. Suvorova et al. // J. Catal. – 2004. – Vol. 224. – P. 8-17.
- 54 Influence of CO-evolving groups on the activity of activated carbon fiber for SO₂ removal / Kaixi Li, Licheng Ling, Chunxiang Lu et al. // Fuel Processing Technol. – 2001. – Vol. 70. – P. 151-158.
- 55 Ракитская Т. Л., Литвинская В. В., Абрамова Н. Н., Редько Т. Д., Попова Н. А. Влияние адсорбционно-структурных характеристик углеродного

- волокнистого материала на активность катализатора окисления фосфина // Журн. приклад. химии. – 1987. – Т. 60, № 6. – С. 1415-1417.
- 56 Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Редько Т.Д., Абрамова Н.Н. Технологические особенности производства катализаторов низкотемпературного окисления фосфина // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. – № 6. – С. 16-19.
- 57 Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Абрамова Н. Н., Ракитский А.С. Каталитическое окисление фосфина // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве»: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса:, 2002. – С. 200-217.
- 58 Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Бандурко А. Ю., Литвинская В. В. Разработка материалов и катализаторов для средств защиты органов дыхания от озона // Безопасность труда в пром-сти. – 1993. – № 6. – С. 19-20.
- 59 Ракитская Т. Л., Бандурко А. Ю., Эннан. А. А., Литвинская В. В. Кинетика низкотемпературного разложения озона углеродными волокнистыми материалами // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35, № 5. – С. 763-765.
- 60 Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Бандурко А. Ю. Углеродные волокнистые материалы для респиратора «Снежок ГП-Озон» // Автомат. сварка. – 1995. – № 7. – С. 62-64.
- 61 Ракитская Т. Л., Бандурко А. Ю., Богинская О. В. Низкотемпературное разложение микроконцентраций озона углеродными волокнистыми материалами // Журн. приклад. химии. – 1996. – Т. 69, № 1. – С. 167-169.
- 62 Rakitskaya T. L., Bandurko A. Y., Ennan A. A., Paina V. Y. Catalysts for sanitary air cleaning from ozone // Catalysis Today. – 1999. – Vol. 53, N. 4. – P. 703-713.
- 63 Rakitskaya T. L., Bandurko A. Y., Ennan A. A., Paina V. Y., Litvinskaya V. V. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials // Advances Environ. Research. – 2000. – Vol. 3, N. 4. – P. 472-487.
- 64 Rakitskaya T. L., Bandurko A. Y., Ennan A. A., Paina V. Y., Rakitskiy A. S. Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition // Microporous Mesoporous Mater. – 2001. – Vol. 43, No 2. – P. 153-160.
- 65 Озон. Физико-химические свойства и каталитические способы разложения : [монография] / Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, А. А. Эннан. – Одесса: Астропринт, 2019. – 224 с.
- 66 Радкевич В. З., Сенько Т. Л., Хаминец С. Г. и др. Каталитические системы на основе углеродных носителей для низкотемпературного окисления СО // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, вып. 4. – С. 570-576.

- 67 Радкевич В. З., Вильсон К., Хаминец С. Г. и др. Влияние условий приготовления на формирование активной фазы углеволоконистых каталитических систем низкотемпературного окисления СО // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55, вып. 2. – С. 263-278.
- 68 Catalytic removal of SO₂ over ammonia-activated carbon fibers / Kaixi Li, Licheng Ling, Chunxiang Lu et al. // Carbon. – 2001. – Vol. 39. – P. 1803-1808.
- 69 Dynamic adsorption on activated carbons of SO₂ traces in air I. Adsorption capacities / C. Martin, A. Perrard, J.P. Joly et al. // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 2235-2246.
- 70 Davini P. Flue gas desulphurization by activated carbon fibers obtained from polyacrylonitrile by product // Carbon. – 2003. – Vol. 41. – P. 277-284.
- 71 Ермоленко И.Н. Элементсодержащие угольные волокнистые материалы / И.Н. Ермоленко, И.П. Люблинер, Н.В. Гулько. – Минск: Наука и техника, 1982. – 272 с.
- 72 Губанов А. А. Разработка процесса электрохимической модификации поверхности углеродного волокна с целью увеличения прочности углепластиков Москва: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.03.; 05.17.06 Москва, 2015. 148 с.
- 73 Dynamic behaviour of activated carbon catalysts during ozone decomposition at room temperature / C. Subrahmanyam, D. Bulushev, L. Kiwi-Minsker // Applied Catalysis B: Environmental. – 2005. – Vol. 61. – P. 98-106.
- 74 Removal of SO₂ by activated carbon fibers in the presence of O₂ and H₂O / V. Gaur, R. Asthana, N. Verma // Carbon. – 2006. – Vol. 44. – P. 46-60.
- 75 Гимаема А.Р. Закономерности сорбции ионов тяжелых металлов на активированном углеродном волокне и его модифицированных образцах: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Уфа, 2012. – 123 с.
- 76 Атякшева Л. Ф., Емельянова Г. И. Влияние температурно-временных факторов на направление процесса окисления углеродных материалов озоном // Вест. Моск. ун-та. Химия. – 1983. – Т. 24, вып. 6. – С. 462-466.
- 77 Атякшева Л. Ф., Емельянова Г. И., Лазарева Т. С. и др. Влияние низкотемпературной обработки углеродного волокна озоном на межслоевую прочность углепластиков // Мех. композиц. матер. – 1988. – Т. 1. – С. 166-168.
- 78 Атякшева Л. Ф., Емельянова Г. И. Каталитическое разложение озона на поверхности активированной углеродной ткани // Журн. физ. хим. – 1989. – Т. 63, вып. 10. – С. 2606-2609.
- 79 Взаимодействие озона с микроволокнистыми материалами / А.И. Климук, Л. А. Обвинцева, В. Л. Кучаев и др. // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2008. – Т. LII, вып. 5. – С. 102-111.
- 80 PAN-based activated carbon fiber composites for sulfur dioxide conversion: influence of fiber activation method / I. Martin-Gullon, R. Andrews, M. Jagtoyen et al. // Fuel. – 2001. – Vol. 80. – P. 969-977.

- 81 Removal of SO₂ from O₂-containing flue gas by activated carbon fiber (ACF) impregnated with NH₃ / L. Xu, J. Guo, F. Jin et al. // Chemosphere. – 2006. – Vol. 62. – P. 823-826.
- 82 Carbon materials as catalyst supports for SO₂ oxidation: catalytic activity of CuO–AC / H-H. Tseng, M-Y. Wey, C-H. Fu // Carbon. – 2003. – Vol. 41. – P. 139-149.
- 83 Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers / I. Mochida, Y. Koraia, M. Shirahama et al. // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 227-239.
- 84 Remarkable Catalytic Activity of Calcined Pitch Based Activated Carbon Fiber for Oxidative Removal of SO₂ as Aqueous H₂SO₄ / I. Mochida, K. Kuroda, S. Miyamoto et al. // Energy and Fuels. – 1997. – Vol. 11. – P. 272-276.
- 85 Oberflächenoxyden des Kohlenstoffs / H. P. Boehm, E. Diehl // Angew.Chem. – 1964. – B. 76, №17. – P. 742-751.
- 86 The ion-and electron exchange properties of activated carbon in relation to its beaviours as a catalyst and adsorbent / V. A. Garten, D. E. Weiss // Rev. Appl.Chem. – 1957. – Vol. 7. – P. 69-118.
- 87 Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons / S. Haydar, C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-Garcia et al. // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 1297-1308.
- 88 Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons / G. de la Puente, J. J. Pis, J. A. Menendez et al. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. – 1997. – Vol. 43. – P. 125-138.
- 89 Фитцер Э. Углеродные волокна и углекомполиты. – М.: Мир, 1988. – 336 с.
- 90 Модифицированные сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы / Л. А. Земскова, И. В. Шевелёва // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2004. – Т. XLVIII, вип. 5. – С. 53-57.
- 91 PAN-based activated carbon fibres: Production, characterization and applications / P. Bajaj, A. Dhawan // Indian J. Fibre and Textile Research. – 1997. – Vol. 22. – P. 222-235.
- 92 Influence of heat treatment on physical–chemical properties of PAN-based carbon fiber / S. Wang, Z. Chen, W. Ma et al. // Ceramics Intern. – 2006. – Vol. 32. – P. 291-295.
- 93 Yamamoto Y., Matsuzaki T., Ohdan K. and Okamoto Y. Structure and Electronic State of PdCl₂–CuCl₂ Catalysts Supported on Activated Carbon. // J. Catal. – 1996. – Vol. 161, N 2. – P. 577–586.
- 94 Тарковская И.А., Тихонова Л.П. Сорбция ионов цветных и благородных металлов из водных растворов модифицированными углеродными тканями // Химия и технол. воды. – 1995. – Т. 17, вип. 2. – С. 175-179.
- 95 Адсорбция хлорокомплексов палладия, платины и золота углеродными волокнами различной структуры / С. А. Симонова, А. В. Щукарев, А. А. Лысенко и др. // Хим. волокна. – 2008. – Вип. 4. – С. 1-7.
- 96 Исследование процесса сорбции ионов хрома (III) и хрома (VI) из воды

- активированными углеродными адсорбентами / Э. Р. Валинурова, А. Р. Гимаева, Ф. Х. Кудашева // Вестник Башкирского ун-та. – 2009. – Т. 14, вып. 2. – С. 385-388.
- 97 Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами / А. Р. Гимаева, Э. Р. Валинурова, Д. К. Игдавлетова и др. // Вестник Башкирского ун-та. – 2011. – Т. 11, вып. 3. – С. 350-356.
- 98 Адсорбция палладия, платины и золота углеродными волокнами различной структуры / В. А. Лихолубов. // Вестник Рос. ак. наук. – 2008. – Т. 28. – С. 237-251.
- 99 Модифицированные углеродные волокна. Использование их для извлечения металлов и органических примесей из водных сред / Э.Р. Валинурова, Г.Ф. Шаймухаметова, А.А. Кожанова и др. // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2018. – Т. 61, вып. 8. – С. 104-108.
- 100 Модифицированные углеродные волокна. Использование их для извлечения металлов и органических примесей из водных сред / Э. Р. Валинурова, Г. Ф. Шаймухаметова, А. А. Кожанова и др. // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2018. – Т. 61, вып. 11. – С. 103-108.

ДЛЯ ПОДАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ ПОДАТОК

ДЛЯ ПОДАТОК

ДЛЯ ПОДАТОК

Навчальне видання

**РАКИТСЬКА Т. Л.
ТРУБА А. С.
КЮСЕ Т. О.**

НОВІТНІ МАТЕРІАЛИ В ТЕХНОЛОГІЯХ ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Навчальний посібник

ISBN 978-966-289-667-1



9 789662 896671

Підписано до друку 09.11.2022 р. Формат 60х84/16.
Папір офсетний. Гарнітура Times. Цифровий друк.
Ум. друк. арк. 10,46. Наклад 300. Замовлення № 1122-074.
Віддруковано з готового оригінал-макета.

Видавництво та друк: ОЛДІ+
65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглєзі, 6/1
Свідоцтво ДК № 7642 від 29.07.2022 р.

Тел.: +38 (098) 559-45-45,
+38 (095) 559-45-45, +38 (093) 559-45-45
Для листування: 65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглєзі, 6/1
E-mail: office@oldiplus.ua

