

**Л. П. Олексенко, О. М. Заславський,**  
член-кореспондент НАН України **М. С. Слободяник**

## **Використання твердофазних полізарядних наносистем на основі мангану в реакціях каталітичного окиснення**

*Полізарядні мангановмісні твердофазні наносистеми були отримані на поверхні носіїв ERI, ZSM-5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> термічним розкладанням ацетату і нітрату мангану. Їх структурні та електронні особливості залежно від типу прекурсорів і носія були досліджені методами рентгенографії, електронографії, ТЕМ, ЕСДВ, ДТА–ДТГ, ТВВ. Показана перспективність використання твердофазного манганового полізарядного електрода в реакції окиснення СО. Його окиснювальна здатність зв'язана з електронним станом катіонів мангану і особливостями кристалохімічної будови шпінелі Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.*

Метали, атоми яких мають незавершену d-орбіталь, проявляють як окисні, так і відновні властивості залежно від заряду їх іонів і співвідношення електрохімічних потенціалів гальванічної пари.

Системи на основі d-металів є перспективними матеріалами для створення високоефективних каталізаторів доокиснення СО, що мають прийти на зміну традиційним металам платинової групи [1]. Одним з таких металів є манган, який утворює твердофазні сполуки, до складу яких іон мангану входить, проявляючи ступені окиснення 2+, 3+, 4+.

Метою даної роботи було отримання твердофазних систем, в яких іон мангану був би одночасно присутнім у різних ступенях окиснення, та дослідження структурних і електронних характеристик таких систем залежно від умов їх отримання та здатності до окисно-відновних перетворень.

Зразки для дослідження готували на поверхні носіїв SiO<sub>2</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та цеолітів ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 42) і ERI (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6), що відрізнялись між собою за хімічною природою, силікатним модулем, питомою поверхнею та каналною структурою. Джерелом іонів мангану були солі Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O й Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, які в умовах синтезу зазнавали термічного розкладу при швидкості нагріву 2,5 град/хв. Процес термічного розкладу солей досліджувався методами ДТА та термогравіметрії на дериватографі Паулік–Паулік–Ердей. Масовий вміст металу на поверхні носія становив 10%. Структурні особливості отриманих мангановмісних наночастинок досліджувалися методом рентгенографії на дифрактометрі ДРОН-3 у фільтрованому мідному опроміненні та трансмісійної електронної мікроскопії з використанням електронографії на мікроскопі SELMI ПЭМ-125К при прискорюючій напрузі 100 кВ. Електронний стан іонів мангану встановлювали за спектрами дифузного відбиття електронів, що отримували на спектрометрі UV VIS “Specord M-40”. Здатність твердофазних полізарядних наносистем до окисно-відновних перетворень визначали методом термопрограмованого відновлення воднем та досліджували при використанні модельної газової суміші СО + О<sub>2</sub>, склад якої до і після контакту з твердофазною окиснювальною системою визначався методом газової хроматографії.

У результаті проведеного дослідження було встановлено, що на поверхні носіїв утворюються мангановмісні наночасточки різної природи, яка залежить від типу носія і характеру прекурсорів.

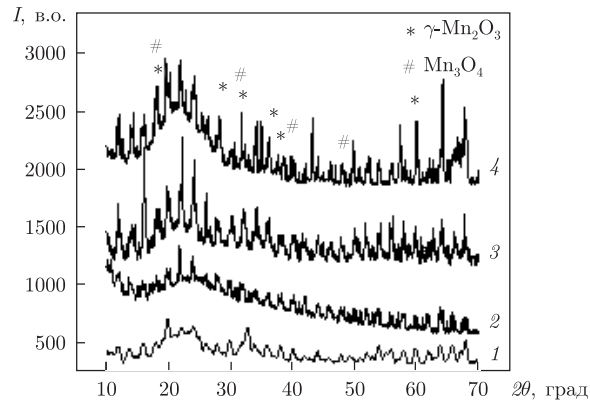


Рис. 1. Дифрактограми 10% Mn-систем: 1 – Mn-ERI; 2 – Mn-ZSM-5; 3 – Mn-SiO<sub>2</sub>; 4 – Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

За даними термогравиметрії та ДТА повне розкладання прекурсорів і формування структури цих часточок відбувається в температурному інтервалі до 500 °С.

На поверхні зразків, що були отримані термічним розкладанням ацетату мангану, методом рентгенографії (рис. 1) ідентифікується гетерогенна система, що складається з оксидів мангану Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> й Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> кристалізується в ромбоєдричній ґратці з параметрами  $a = 0,580$  нм;  $b = 0,636$  нм;  $c = 0,974$  нм, а Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\gamma$ -модифікації з параметрами кристалічної ґратки  $a = 0,810$  нм;  $c = 0,940$  нм.

Натомість, при використанні як прекурсорю нітрату мангану в поверхневому шарі зразків зафіксовані оксиди мангану MnO<sub>2</sub> й Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. MnO<sub>2</sub> утворюється в найбільш стійкій  $\beta$ -модифікації з параметрами тетрагональної кристалічної ґратки  $a = 0,4388$  нм;  $c = 0,2865$  нм. Оксид мангану Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> також утворюється в гексагональній  $\gamma$ -модифікації з параметрами кристалічної ґратки  $a = 0,810$  нм;  $c = 0,940$  нм.

Кількісне співвідношення іонів мангану в різних ступенях окиснення визначається також типом носія. На рис. 2, а, в наведено електронні спектри дифузного відбиття наночасточок мангану залежно від типу носія і характеру прекурсорю. В спектрах зразків, отриманих з ацетату мангану, виявлено смуги поглинання при 19800–20000 см<sup>-1</sup>, 28600 см<sup>-1</sup> та 39200–39700 см<sup>-1</sup>. Смуги поглинання при 20000 см<sup>-1</sup> відповідають  $d-d$ -переходу ( ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ ) октаєдрично координованих катіонів мангану Mn<sup>3+</sup> [2]. Смуга поглинання при 28600 см<sup>-1</sup> обумовлена переходом  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_g$  октаєдрично координованих катіонів Mn<sup>2+</sup> [3]. Більш високий рівень поглинання в спектральній області до 22500 см<sup>-1</sup> у зразках, отриманих термічним розкладанням нітрату мангану (див. рис. 2, в), свідчить про більший вміст його катіонів у вищих ступенях окиснення.

Для іонів мангану, нанесених на поверхню Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> й SiO<sub>2</sub>, спостерігається значне селективне поглинання в спектральній області, вищій за 20000 см<sup>-1</sup>. При зменшенні розміру часточок підвищується локалізація вільних носіїв заряду, що призводить до зменшення не-селективного поглинання [4]. У випадку мангановмісних наночасточок, які нанесено на ERI та ZSM-5, рівень характеристичного поглинання в області, більшій за 20000 см<sup>-1</sup>, значно вищий, ніж для наночасточок, нанесених на поверхню Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> й SiO<sub>2</sub>, що свідчить про більш високий ступінь їх дисперсності.

Цей висновок цілком підтверджується результатами електронно-мікроскопічних досліджень. Оксиди мангану на поверхні носія ZSM-5 розподілені рівномірно, середній розмір часточок дорівнює 10 нм. На поверхні ERI утворюються оксидні острівці, максимальний

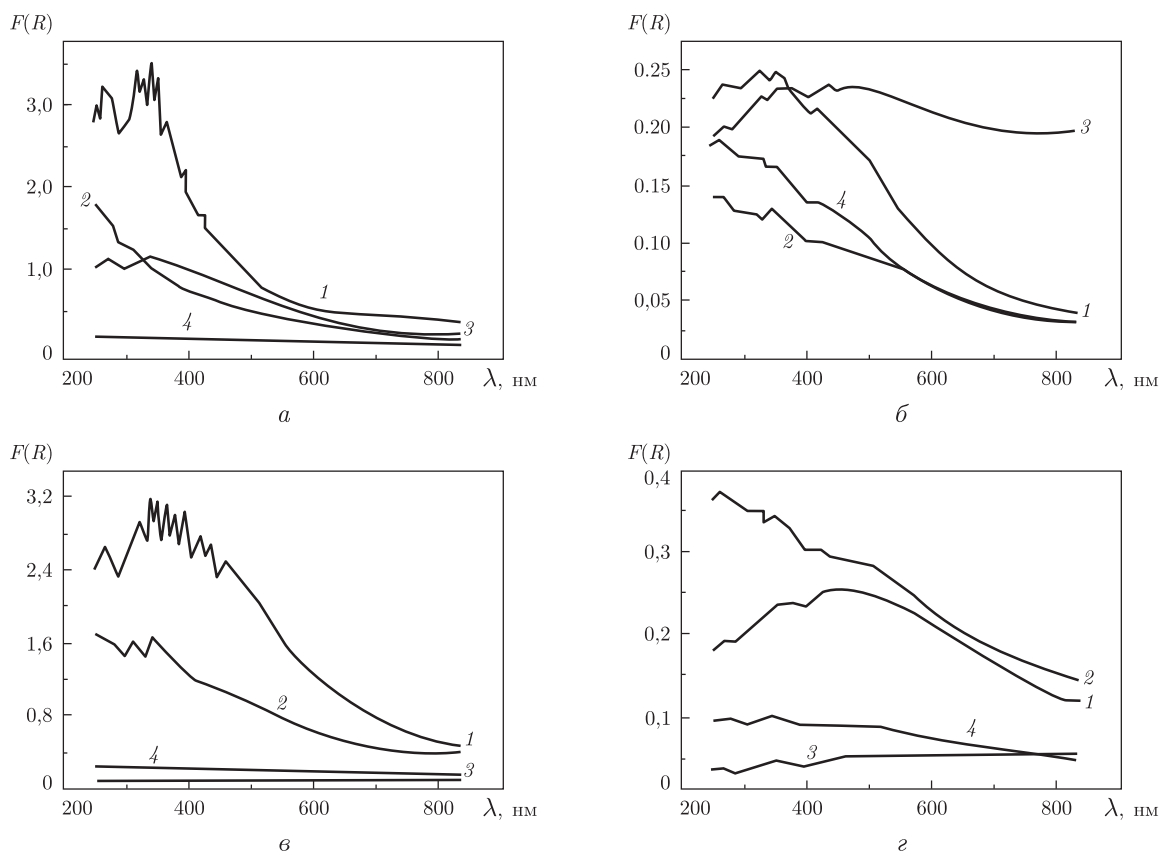
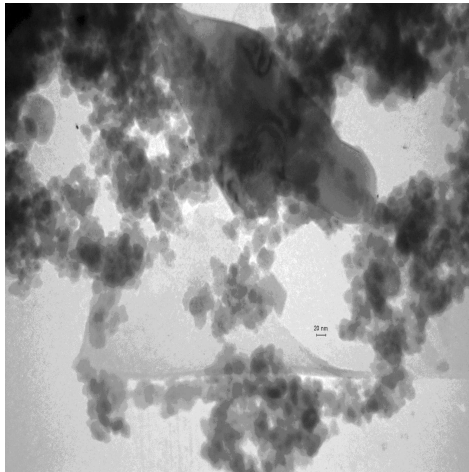


Рис. 2. ЕСДВ 10% Mn-систем до каталізу (а, д) і після каталізу (б, е) на носіях: 1 — ZSM-5; 2 — ERI; 3 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4 —  $\text{SiO}_2$ .  
а, б — прекурсор  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; в, г — прекурсор  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

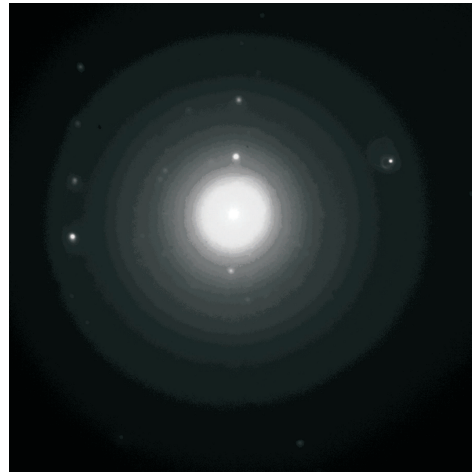
розмір яких може досягати 74 нм, у той час як середній розмір мангановмісних часточок становить 20 нм. На поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  спостерігається плямиста структура, яка насамперед виникає внаслідок взаємодії оксидів мангану та алюмінію. На підтвердження цього припущення свідчать електронोगрами від цих зразків. На них зафіксована правильна система точок у формі шестикутника, яка є характерною для алюмінієвих шпінелей з гексагональною кристалічною ґраткою. На поверхні  $\text{SiO}_2$  мангановмісні фази утворюють рівномірно розподілені квазімонокристалічні угруповання розміром від 25 до 80 нм (рис. 3, а), від яких отримано точкові електронोगрами (див. рис. 3, б).

Наявність на поверхні носіїв катіонів мангану в різному координаційному оточенні і, як наслідок цього, в різному ступені окиснення і з різною міцністю зв'язків з аніонами скелетного оксигену буде обумовлювати різну окиснювальну здатність нанесених мангановмісних твердофазних систем. Ця залежність чітко прослідковується при порівняльному аналізі спектрів термопрограмованого відновлення зразків воднем, результати обробки яких представлені у табл. 1 й 2.

Можна зробити припущення, що при мінімальних температурах 225–263 °С у зразках, отриманих при розкладанні нітрату мангану, відбувається відновлення діоксиду мангану. В температурних межах 300–360 °С відновлюється оксид мангану  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , який не зв'язаний із скелетним оксигеном носіїв. При більш високих температурах відновлюється оксид  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , що сильніше зв'язаний з носієм.



*a*



*б*

Рис. 3. ТЕМ-зображення (*a*) та електронограма (*б*) системи 10% Mn–SiO<sub>2</sub>

Така сама закономірність спостерігається і для зразків, отриманих термічним розкладанням ацетату мангану. При температурах 370 °С відбувається відновлення оксиду мангану Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що знаходиться у високодисперсному стані і не взаємодіє з поверхнею носіїв. При більш високих температурах (400–500 °С) відбувається одночасне відновлення оксиду мангану Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та менш дисперсних і сильніше зв'язаних з носієм наночастинок оксиду Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При температурах, вищих за 500 °С, відбувається відновлення Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, більш сильно зв'язаних з носієм.

Таблиця 1. Характеристики ТПВ–Н<sub>2</sub> спектрів полізарядних наносистем, отриманих термічним розкладанням Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O на різних носіях

Носій	Температура максимумів відновлення різних форм катіонів, °С			Вміст форм, %		
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
	< 400	400–500	> 500			
ERI	370	407; 473		59	26; 15	
ZSM-5	375	407; 476		50	34; 16	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	379	407	580	48	34	18
SiO <sub>2</sub>	393	433	550	16	51	33

Таблиця 2. Характеристики ТПВ–Н<sub>2</sub> спектрів полізарядних наносистем, отриманих термічним розкладанням Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> на різних носіях

Носій	Температура максимумів відновлення різних форм катіонів, °С		Вміст форм, %	
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
	< 400	400–500		
ERI	225; 310	420	49,5 + 32,6 = 82,1	17,9
ZSM-5	227; 311; 324	417	10,4 + 41,9 + 17,8 = 70,1	29,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	244; 291; 303	413	12,1 + 42,3 + 10,9 = 34,7	34,7
SiO <sub>2</sub>	263; 293; 362	441	36,6 + 10,3 + 5,3 = 52,2	47,8

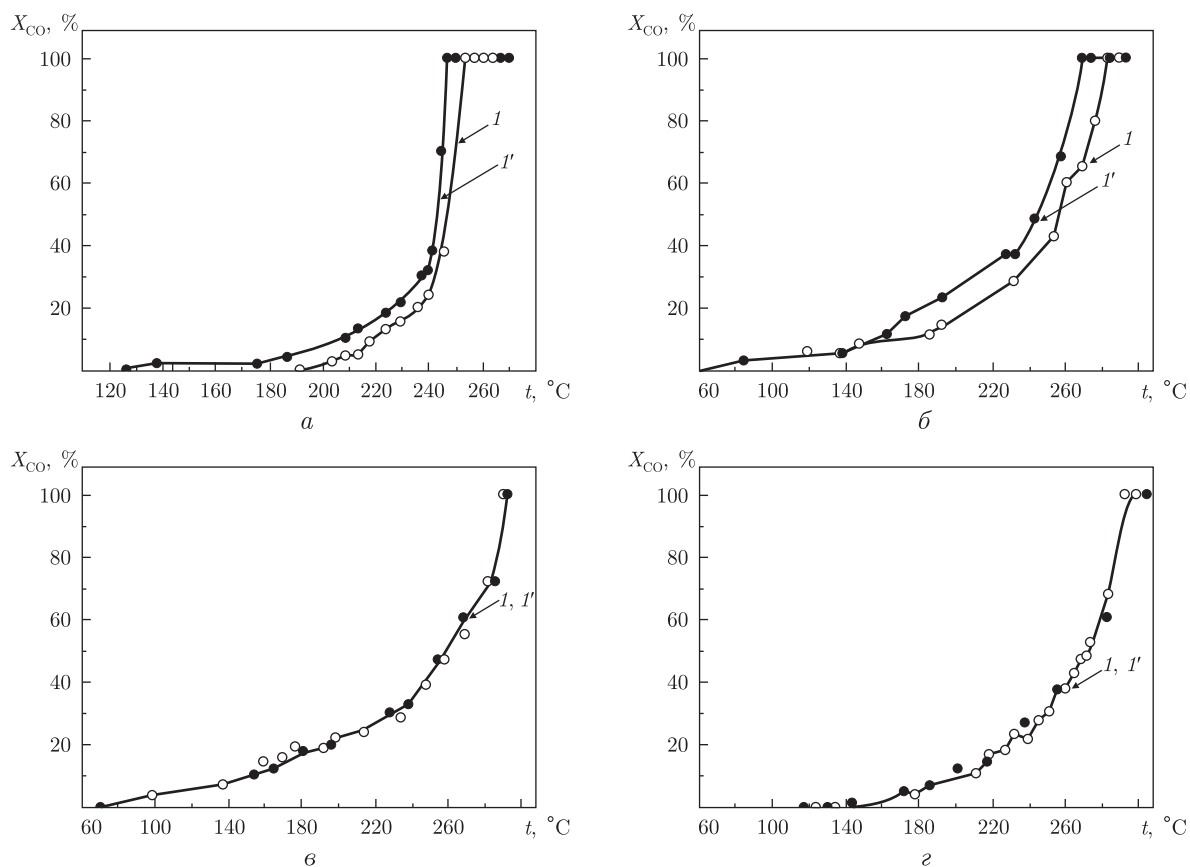


Рис. 4. Активність в окисненні CO систем (прекурсор  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ): а — 10% Mn-ZSM-5; б — 10% Mn-ERI; в — 10% Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; з — 10% Mn-SiO<sub>2</sub>.

Криві: 1 — підвищення температури; 1' — зниження температури

Входження тризарядного катіона мангану в структуру оксидів  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  з різною здатністю до відновлення підтверджують дані електронної мікроскопії і електронографії, що свідчать про взаємодію  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  з матеріалом носія, яке приводить до утворенням манган-алюмінієвих шпінелей.

Виходячи з отриманих даних, можна зробити висновок, що найбільшу окиснювальну здатність будуть проявляти твердофазні мангановмісні системи, які містять найбільшу кількість катіонів  $\text{Mn}^{4+}$ , а також  $\text{Mn}^{3+}$ , що не зв'язані з скелетним киснем носіїв, тобто нанесені термічним розкладанням нітрату мангану на носії ZSM-5 та ERI. Це узгоджується з результатами окиснення CO на Mn-вмісних каталізаторах, що представлені на рис. 4.

Порівняльний аналіз спектрів дифузійного відбиття (див. рис. 2) показує, що після проходження реакції окиснення  $\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2$ , кількість катіонів мангану, які знаходяться у вищих степенях окиснення, зменшується.

При контакті газової суміші з твердофазними полізарядними мангановмісними наносистемами виникає гальванічна пара. Електродний потенціал мангановмісних систем у відповідності до рівняння Нернста тим більший, чим більша різниця між ступенями окиснення катіонів мангану і співвідношення між їх окисненою ( $\text{Mn}^{4+}$ ) і відновленою ( $\text{Mn}^{2+}$ ) формами.

Оксид мангану  $MnO$  кристалізується в просторовій групі  $O_h^5-Fm3m$  [5]. Кубічна кристалічна ґратка складається з чотирьох формульних одиниць. Координаційне число мангану та кисню — 6.

Оксид мангану  $Mn_2O_3$  кристалізується в просторовій групі з більш низькою симетрією  $T_h^7-Ja3$  [5, 6]. Кристалічна ґратка лишається кубічною, але складається вже з шістнадцяти формульних одиниць. Ця структура виникає з попередньої внаслідок вилучення деякої кількості аніонів кисню і невеликого зміщення катіонів мангану. Позиції шістьох атомів кисню лишаються незмінними. Вони продовжують займати 6 з 8 вершин куба, що оточує катіон мангану. Катіони мангану, зберігаючи координаційне число 6, диференціюються за своїм типом. Катіони  $Mn(I)$  знаходяться всередині куба, в якому атоми кисню займають усі вершини, крім двох, що з'єднані просторовою діагоналлю.

Катіони  $Mn(II)$  також знаходяться всередині куба з атомів кисню, але в ньому вільними лишаються дві вершини, з'єднані діагоналлю грані. Координаційне число кисню зменшується до чотирьох.

Утворення неперервного ряду твердих розчинів між двома ізоморфними структурами  $MnO$  та  $Mn_2O_3$ , в яких манган займає проміжний ступінь окиснення між  $2+$  та  $3+$ , призводить до зниження симетрії  $Mn_2O_3$  з кубічної до гексагональної (при низькому вмісті катіонів  $Mn^{2+}$ ) та утворення тетрагонально і ромбоєдрично викривлених структур шпінелі, які є характерними для сполук з нефіксованою кількістю полізарядних катіонів типу  $Mn_2^{3+}Mn^{2+}O_4$ .

Електродний процес у твердофазному полізарядному мангановмісному електроді призводить до перерозподілу кількості катіонів мангану в різних ступенях окиснення і приєднання електронів, що вивільнюються з газового електроду внаслідок процесу окиснення  $C^{2+} - 2e \rightarrow C^{4+}$ . Катіони мангану змінюють свої кристалографічні позиції і координаційне оточення у викривлених оксигенових кубах з аніонними вакансіями. Це спричинює зміни відносної кількості компонентів  $MnO$  й  $Mn_2O_3$  у неперервному ряді їх твердих розчинів, що має незмінну структуру шпінелі.

У ступені окиснення  $4+$  манган утворює оксид  $MnO_2$ , який кристалізується в просторовій групі  $D_{4h}^{14}-P4/mnm$  [5, 7]. Координаційне число мангану в тетрагональній ланцюговій кристалічній ґратці лишається 6, а координаційне число кисню зменшується до 3. Зменшення ступеня окиснення катіонів мангану до  $3+$  або до  $2+$  в результаті процесу відновлення веде до зменшення кількості компонента  $MnO_2$  у гетерогенній системі  $MnO_2-Mn_3O_4$ . Катіони  $Mn^{3+}$  й  $Mn^{2+}$  залучаються до катіонного мотиву шпінелі  $Mn_3O_4$ , не змінюючи її кристалічної структури, але збільшуючи її відносний вміст у гетерогенній оксидній наносистемі.

1. *Попова Н. М.* Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. – Москва: Химия, 1991. – 176 с.
2. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. – Москва: Мир, 1987. – 2. – 445 с.
3. *Марданова Н. М., Ахвердиев Р. Б., Талышинский Р. М. и др.* Окисление монооксида углерода на катализаторе (Cu, Cr, Mn)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  различного генезиса // Кинетика и катализ. – 1996. – 37, № 1. – С. 90–95.
4. *Кочубей Д. И., Кривенцов В. В., Кустова Г. Н. и др.* Исследование термоактивации алюмомарганцевого катализатора дожигания методами ИК-, УФ-спектроскопии и EXAFS // Там же. – 1998. – 39, № 2. – С. 294–301.
5. *ASTM Diffraction date cards of X-ray diffraction data.* American Society for testing and materials. – Philadelphia, 1946. – 1996.
6. *Чухров В. Ф., Горшков А. И., Дриц В. А.* Кристаллохимическая систематика марганцевых минералов с туннельными структурами // Изв. АН СССР. – Сер. геол. – 1986. – № 3. – С. 3–18.

7. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. – Москва: Мир, 1987. – Т. 2. – 696 с.

Київський національний університет

ім. Тараса Шевченка

Національний університет біоресурсів

і природокористування, Київ

Надійшло до редакції 16.05.2011

**L. P. Oleksenko, A. M. Zaslavskii,**

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik**

### **Application of multicharged solid-state phase nanosystems based on Mn in reactions of catalytic oxidation**

*Multicharged Mn-containing solid-state phase nanosystems are obtained at the carriers surface of ERI, ZSM-5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> by thermal decomposition of acetate and nitrate of manganese. Their structure and electronic peculiarities depending on the type of precursors and carriers are investigated by methods of XRD, electronography, TEM, ESDR, DTA-DTG, and by thermoprogrammed reducing by hydrogen. The perspectives of applications of a manganese solid-state multicharged electrode in the CO oxidation are shown. Its oxidation ability is connected with the electronic state of manganese cations and peculiarities of the crystallochemical structure of spinel Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.*