

УДК 546.714-31:546.302:546.214

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

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

### **КРИПТОМЕЛАН, МОДИФІКОВАНИЙ ІОНАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ: СТРУКТУРА ТА КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ**

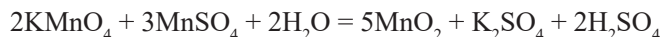
За реакцією відновлення  $\text{KMnO}_4$  хлоридом  $\text{Mn(II)}$  або сульфатом  $\text{Mn(II)}$  методом зворотного холодильника (reflux method) синтезовані зразки криптомелану (OMS-2) та криптомелану модифікованого іонами перехідних металів (M/OMS-2;  $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ). Зразки охарактеризовані методами РФА, ІЧ-спектроскопії та протестовані в реакції розкладання озону. Каталітична активність зразків M/OMS-2 залежить від природи іону металу та змінюється наступним чином  $\text{Co/OMS-2} > \text{OMS-2} > \text{Cu/OMS-2} > \text{Fe/OMS-2}$ .

**Ключові слова:** криптомелан, перехідні метали, озон

Криптомелан ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ) або октаедричне молекулярне сито (OMS-2), завдяки наявності мангану в степенях окиснення +4 і +3, виявляє каталітичні властивості в багатьох редокс-реакціях. Підвищення каталітичної активності OMS-2 відбувається за рахунок введення іонів перехідних металів. Найбільш вивчені каталітичні властивості M/OMS-2 в реакціях окиснення органічних сполук (ацетальдегід, формальдегід) [1-3], окиснення  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  [4,5], розкладання  $\text{N}_2\text{O}$  [6]. Каталізатори M/OMS-2 отримують методами двократного імпрегнування [7,9], гідротермальним [6,10], механо-хімічним (твердофазним) методами [8] та кип'ятінням зі зворотним холодильником (reflux method) [5]. Оксиди мангану різної кристалічної структури активні в реакції розкладання озону [11,12]. Аналіз робіт, присвячених розкладанню озону за допомогою різних типів  $\text{MnO}_2$  показав, що дослідження виконані за різних умов тестування каталізаторів, тому неможливо зробити коректне порівняння їх активності [13]. Кількість каталізаторів M/OMS-2 (M-іони перехідних металів) розкладання озону обмежена. В роботі [14] досліджена кінетика розкладання озону зразками OMS-2-Ас (прекурсор ацетат мангану  $\text{Mn(Ас)}_2$ ) та M/OMS-2-Ас ( $\text{M} = \text{Ce}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ ), за умови відносної вологості озono-повітряної суміші 45 та 90%. Порівняно зі зразком OMS-2-Ас тільки зразок  $\text{Ce/OMS-2-Ас}$  виявив кращі каталітичні властивості та з підвищенням відносної вологості повітря з 45 до 90% ступінь перетворення озону знизилась всього на 10%. В той час зразки  $\text{Co/OMS-2}$  та  $\text{Fe/OMS-2}$  зі зростанням відносної вологості повітря майже втратили свою активність.

Відомо [15-17], що активність каталізаторів розкладання озону суттєво залежить не тільки від природи перехідного металу, але й від співвідношення  $\text{M/O}_3$  та розміру кристалітів.

Мета роботи – дослідити вплив модифікування криптомелану іонами металів  $\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$  на структуру, розмір кристалітів та каталітичну активність в реакції низькотемпературного розкладання озону.

**Методика експерименту***Синтез криptomелану (OMS-2)*

Розчин 11,8 г  $\text{KMnO}_4$  у 200 мл води додавали до розчину 17,6 г  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 60 мл дистильованої води та 6 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$ . Отриману суміш кип'ятили зі зворотним холодильником на водяній бані протягом 24 годин. Отриманий продукт фільтрували, промивали дистильованою водою та сушили спочатку на повітрі протягом ночі, а потім в сушильній шафі при  $120^\circ\text{C}$ .

*Синтез зразків M/OMS-2*

11,8  $\text{KMnO}_4$  розчиняли у 200 мл  $\text{H}_2\text{O}$  та додавали до розчину 16,2 г  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  у 60 мл  $\text{H}_2\text{O}$  та 6 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$ . Потім до цього розчину додають 60 мл 0,4 М розчину відповідної солі: Cu/OMS-2 –  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4,1 г), Co/OMS-2 –  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5,71 г). Для отримання зразка Fe/OMS-2 розчин  $\text{KMnO}_4$  (11,8 г у 200 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) додавали до розчину  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (17,6 г у 60 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) та 6 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$ . Потім до отриманого розчину додають 60 мл 0,4 М розчину  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (13,5 г у 60 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ). Отримані розчини кип'ять з зворотним холодильником протягом 24 годин. Продукт фільтрували, промивали дистильованою водою та сушили спочатку на повітрі протягом ночі, а потім у сушильній шафі при  $120^\circ\text{C}$ .

*Рентгенофазове дослідження* зразків виконано на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні ( $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ )), 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.

*ІЧ спектри зразків* реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System ( $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ ) із спектральною роздільною здатністю  $4 \text{ см}^{-1}$ . Спектри отриманих зразків знімали в пресованих таблетках з KBr.

*Методика тестування зразків в реакції 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. Відносна вологість ОПС становила 72%. Початкову ( $C_{\text{O}_3}^n$ ) і кінцеву ( $C_{\text{O}_3}^k$ ) концентрації озону в діапазоні від 1 до  $1000 \text{ мг/м}^3$  аналізували за допомогою оптичного газоаналізатора (модель «Циклон-реверс») з межею виявлення  $0,1 \text{ мг/м}^3$ .

Кінетику розкладання озону зразками OMS-2 і M/OMS-2 вивчали в проточній за газом термостатованій ( $20^\circ\text{C}$ ) установці при сталих умовах (розміри реактора, лінійна швидкість ОПС), коли впливом макрокінетичних факторів на швидкість реакції можна знехтувати.

Активність зразків оцінювали за такими параметрами:

- $\tau_0$  – час, протягом якого  $C_{\text{O}_3}^k < 1 \text{ мг/м}^3$ ;
- ступінь перетворення озону на момент припинення досліду ( $\eta$ , %):

$$\eta = \frac{C_{\text{O}_3}^n - C_{\text{O}_3}^k}{C_{\text{O}_3}^n} \cdot 100\%,$$

де,  $C_{\text{O}_3}^n$ ,  $C_{\text{O}_3}^k$  – початкова і кінцева концентрації озону в ОПС, моль/л;

– ефективний час контакту ОПС зі зразком ( $\tau_{\text{эф}}$ , с):

$$\tau_{\text{эф}} = h/u, \text{ с,}$$

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

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

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

– дослідна кількість озону ( $Q_{\text{досл}}$ , моль  $O_3$ ) – розрахунок здійснювали за площею відповідних ознограм, побудованих в координатах  $\Delta C$ –  $\tau$ .

### Результати та їх обговорення

Фазовий склад. На рис. 1 а-г представлені дифрактограми зразків OMS-2 та M/OMS-2, з яких видно, що по відношенню до OMS-2 в зразках M/OMS-2 зникає відбиття при  $2\theta = 32,727^\circ$ , яке належить фазі біксбііту; спостерігається розширення всіх рефлексів, що вказує на зниження відносної кристалічності (зменшується розмір кристалітів). Дифрактограми опрацьовані за методом Рітвельда. Результати ідентифікації фаз в зразках OMS-2 та M/OMS-2, їх вміст, параметри кристалічної ґратки та розміри кристалітів узагальнені в табл. 1. Видно, що зразок OMS-2 містить фазу криптомелану  $KMn_8O_{16}$  [JPCDS 34-0168] та домішку біксбііту [JPCDS 24-0508]. Зразки M/OMS-2, окрім основної фази, містять домішки піролюзіта  $\beta\text{-MnO}_2$  [JPCDS 24-0735], тобто зникає фаза біксбііту. Під дією іонів металів розмір кристалітів криптомелану зменшується майже в 2 рази.

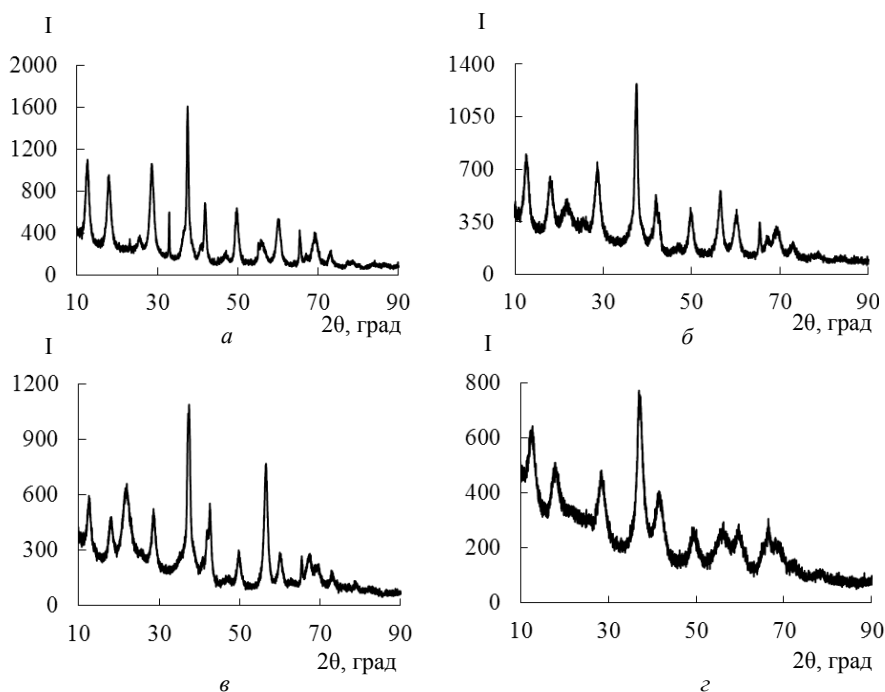


Рис. 1. Дифрактограми зразків криптомелану (а), Cu/OMS-2 (б), Co/OMS-2(в), Fe/OMS-2 (г)

Таблиця 1

## Фазовий склад і характеристики фаз в зразках OMS-2 та M/OMS-2

Зразок	Фаза	Вміст фази, мас. %	Параметри ґратки, Å	Розмір кристалітів, нм
OMS-2	$K_{1.33}Mn_8O_{16}$ Cryptomelane	90,5	$a = 9,8306$ $c = 2,84655$	15
	$Mn_2O_3$ Vixbyite	9,5	$a = 9,38922$	66
Cu/OMS-2	$K_{1.33}Mn_8O_{16}$ Cryptomelane	92,7	$a = 9,8050$ $c = 2,8476$	7
	$\beta$ - $MnO_2$ Pyrolusite	7,3	$a = 4,3868$ $c = 2,887$	13
Co/OMS-2	$K_{1.33}Mn_8O_{16}$ Cryptomelane	93,0	$a = 9,7550$ $c = 2,8375$	7
	$\beta$ - $MnO_2$ Pyrolusite	7,0	$a = 4,3475$ $c = 2,8803$	12
Fe/OMS-2	$K_{1.33}Mn_8O_{16}$ Cryptomelane	93,0	$a = 9,847$ $c = 2,8637$	6
	$\beta$ - $MnO_2$ Pyrolusite	7,0	$a = 4,243$ $c = 2,974$	12

ІЧ-спектри зразків OMS-2 та M/OMS-2 ( $M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}$ ). На рис. 2 а-г представлені ІЧ-спектри зразків OMS-2 та M/OMS-2 ( $M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}$ ) в області  $1000-400\text{ см}^{-1}$ , в якій спостерігаються суттєві зміни.

В табл. 2 узагальнені результати ідентифікації спектрів перелічених зразків в інтервалі  $4000-400\text{ см}^{-1}$ . Можна зробити наступні висновки. В спектрах зразків M/OMS-2 в області валентних коливань ОН-груп в асоційованих молекулах води поглинання дуже слабке, тобто ці зразки на відміну від OMS-2 слабо гідратовані. Смуга деформаційних коливань молекул води ( $\delta_{H_2O}$ ) в спектрах відсутня. Вхідження іонів перехідних металів в структуру криптомелану відображається по різному на їх ІЧ-спектрах в області коливань зв'язків Mn-O та Mn-OH. Так спектри зразків OMS-2 та Cu/OMS-2 майже однакові, крім того, що для другого зразка з'являються нові смуги поглинання при  $1084$  і  $963\text{ см}^{-1}$  (деформаційні коливання ОН-групи, зв'язаної з іоном металу).

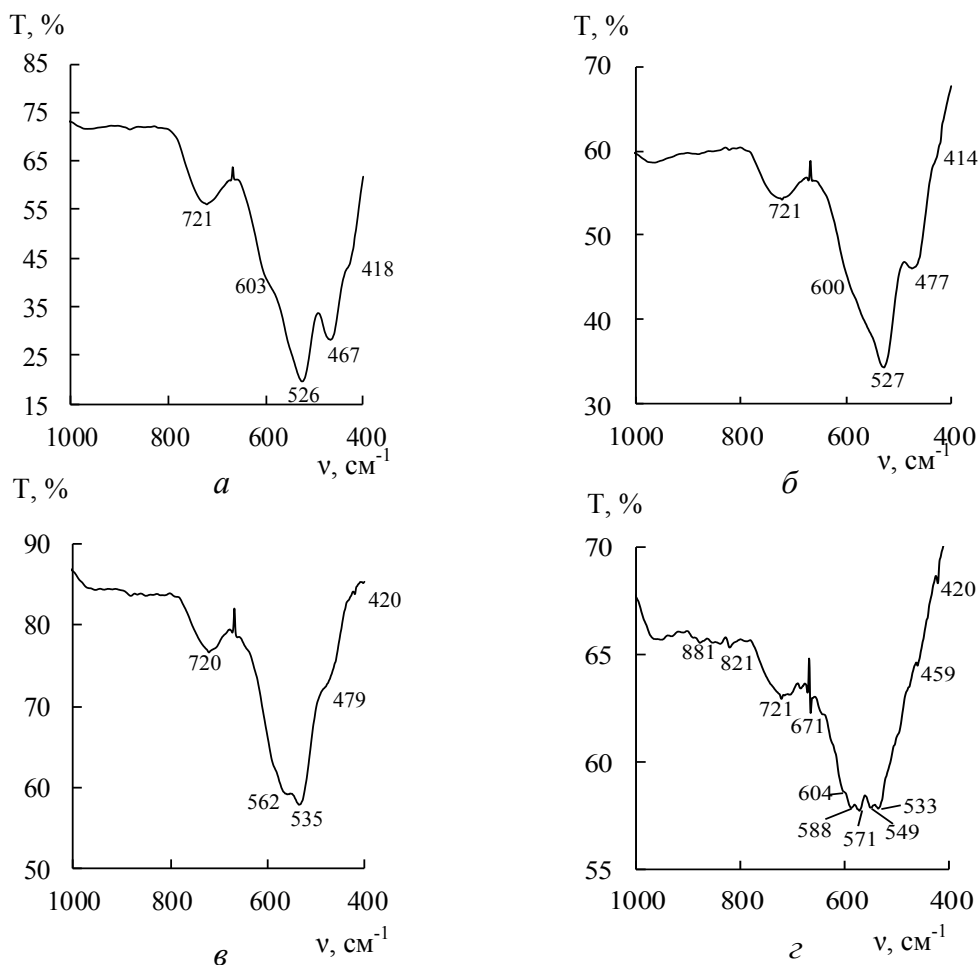


Рис. 2. ІЧ-спектри в області 1000-400  $\text{cm}^{-1}$  зразків OMS-2 (а), Cu/OMS-2 (б), Co/OMS-2(в), Fe/OMS-2 (г)

Найбільші відмінності спостерігаються для зразків Co/OMS-2 і Fe/OMS-2. Крім смуг поглинання в області валентних коливань Mn-O, виявлених для вихідної фази криптомелану, з'являються нові смуги поглинання для Co/OMS-2 при 661 та 562  $\text{cm}^{-1}$ ; для Fe/OMS-2 при 684, 671, 643, 604 пл. та 588  $\text{cm}^{-1}$ , 571  $\text{cm}^{-1}$ . Смуга поглинання в спектрі останнього зразка в області 650-400  $\text{cm}^{-1}$  має складну форму (рис. 2 г). Відбувається перекривання смуг поглинання для октаедра  $\text{MnO}_6$  (549 та 533  $\text{cm}^{-1}$ ), тетраедра (588 та 570  $\text{cm}^{-1}$ ) та октаедра (549  $\text{cm}^{-1}$ ) Fe-O. Цей результат вказує на значні зміни в структурі криптомелану у разі зразка Fe/OMS-2.

Тестування зразків OMS-2 та M/OMS-2 ( $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ) в реакції розкладання озону. Синтезовані зразки OMS-2 та M/OMS-2 однакової маси  $m = 0,5$  г тестували в реакції розкладання озону при  $C_{\text{O}_3}^{\text{н}} = 100$   $\text{mg}/\text{m}^3$ ,  $u = 6,2$   $\text{cm}/\text{s}$ ,  $\omega = 1$   $\text{л}/\text{хв}$ . Рис. 3 (а) відображає повну кінетичну картину, а рис. 3(б) – ділянку протягом 360 хв.

Таблиця 2

Результати ідентифікації ІЧ-спектрів в області 1000-400  $\text{cm}^{-1}$  зразків OMS-2 та M/OMS-2 (M =  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )

Зразок	$\nu_{\text{OH}}$	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu_{\text{Mn-O}}$	$\nu_{\text{Mn-OH}}$	Інші смуги
OMS-2	3399	1624	721, 603 пл., 526, 467; 418 пл.	1047	-
Cu/OMS-2	3422 д.д.сл.	-	721, 600 пл., 527 д.с., 477; 414 пл.	1084, 1047, 963	-
Co/OMS-2	3289 д.д.сл.	-	720, 661 пл, 562, 535, 479 пл., 420	1087, 1049, 958	1549, 1391, 1271, 1219, 884, 849
Fe/OMS-2	3390 д.д.сл. 3245 д.д. сл.	-	721, 684, 671, 643 пл, 604 пл., 533, 459, 420 588, 571 (тетраedr Fe) 549 (октаedr Fe)	1091, 1047, 966	1552, 1490, 1381, 1271, 1252, 881, 839, 821

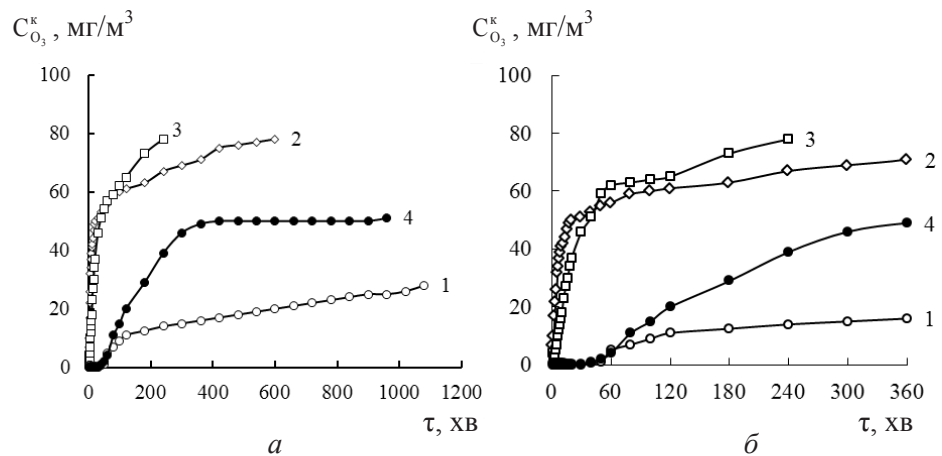


Рис. 3. Зміна  $C_{\text{O}_3}^k$  у часі при розкладанні озону зразками: 1 – Co/OMS-2; 2 – Cu/OMS-2; 3 – Fe/OMS-2; 4 – OMS-2  
 $a$  – весь період тестування;  $b$  – початкова ділянка  
 $(C_{\text{O}_3}^n = 100 \text{ mg/m}^3, u = 6,2 \text{ cm/s}, T = 20 \text{ }^\circ\text{C}; m_k = 0,5 \text{ g})$

Профілі кінетичних кривих, які відображають зміну кінцевої концентрації озону за часом, залежать від природи іону метала, допованого в тунельні канали криптомелану. Суттєві відмінності спостерігаються у разі зразка Co/OMS-2. Протягом перших 50 хв концентрація озону на виході з реактора збільшується з

0,47 до 0,92 мг/м<sup>3</sup>, а потім повільно наростає, дослід зупинили через 1080 хв при  $C_{O_3}^k = 28$  мг/м<sup>3</sup>, тобто не було досягнуто навіть напівперетворення озону. Можна відмітити тенденцію до встановлення стаціонарного режиму розкладання озону. Для зразків Cu/OMS-2 та Fe/OMS-2 кінетика реакції характеризується швидким наростанням  $C_{O_3}^k$ , вже через 20 і 40 хв, відповідно, досягається напівперетворення озону. У разі Cu/OMS-2 на кінетичних кривих спостерігаються дві ділянки, на яких кінцева концентрація озону не змінюється. Кінетична крива 4 відображає зміну концентрації озону у часі при розкладанні його зразком OMS-2 ( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>), отриманого також шляхом зворотного холодильника. Видно, що криптомелан (OMS-2) безпосередньо розкладає озон зі встановленням стаціонарного режиму, який підтримується майже 700 хв. В табл. 3 узагальнені кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону зразками OMS-2 та M/OMS-2.

Таблиця 3

**Кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону зразками OMS-2 та M/OMS-2 (M = Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)**  
( $C_{O_3}^n = 100$  мг/м<sup>3</sup>,  $u = 6,2$  см/с,  $T = 20$  °C,  $m_k = 0,5$  г)

Зразок	h, см	$\tau_{ep}$ , с	$\tau_0$ , хв	$\tau_{1/2}$ , хв	$k_{1/2} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$\eta$ , %	$\frac{C_{O_3}^k}{C_{O_3}^n}$	$Q_{досл} \cdot 10^5$ МОЛЬ O <sub>3</sub>
OMS-2	0,55	0,089	30	420	0,3	50	$\frac{C_{O_3}^k}{C_{O_3}^n}$	110,0
Cu/OMS-2	0,1	0,016	–	20	5,8	22	78	36,8
Fe/OMS-2	0,3	0,048	–	40	2,9	22	78	15,8
Co/OMS-2	0,5	0,081	50	–	–	72	28	177,0

Якщо порівняти значення  $\eta$ , % – ступінь очистки суміші від озону та кількість озону, що прореагувала на момент припинення дослід (Q<sub>досл</sub>), то активність зразків зменшується у такій послідовності Co/OMS-2 > OMS-2 > Cu/OMS-2 > Fe/OMS-2.

Таким чином, по відношенню до зразка OMS-2 тільки Co<sup>2+</sup> виявляє прискорюючу дію. Іони Cu<sup>2+</sup> та Fe<sup>3+</sup> гальмують розкладання озону криптомеланом.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Wang R., Li J. OMS-2 catalysts for formaldehyde oxidation: effects of Ce and Pt on structure and performance of the catalysts // Catal. Lett. – 2009. – Vol. 131, N 3-4. – P. 500-505. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9939-5>
2. Sun M., Yu L., Ye F., Diao G., Yu Q., Hao Z., Zheng Y., Yuan L. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide for low-temperature catalytic combustion of dimethyl ether // Chem. Eng. J. – 2013. – Vol. 220. – P. 320-327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.061>
3. Tian H., He J., Liu L., Wang D. Effects of textural parameters and noble metal loading on the catalytic activity of cryptomelane-type manganese oxides for formaldehyde oxidation // Ceram. Int. – 2013. – Vol. 39, N 1. – P. 315-321. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.027>
4. Prabu M., Ramalingam K. Environmentally benign, recyclable nano hollandite and metal intercalated nano hollandites for hydrogen sulfide removal // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 18554-18564. <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA14714F>
5. Vasconcelos C.M., Gonçalves M.L.A., Pereira M.M., Carvalho N.M.F. Iron doped manganese oxide octahedral molecular sieve as potential catalyst for SO<sub>x</sub> removal at FCC // Appl. Catal. A. – 2015. – Vol. 498. – P. 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.030>

6. Gac W., Giecko G., Pasieczna-Patkowska S., Borowiecki T., Kępiński L. The influence of silver on the properties of cryptomelane type manganese oxides in N<sub>2</sub>O decomposition reaction // *Catal. Today.* – 2008. – Vol. 137, N 2-4. – P. 397-402. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.008>
7. Carabineiro S.A. C., Santos V.P., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L. CO oxidation over gold supported on Cs, Li and Ti-doped cryptomelane materials // *J. Colloid Interface Sci.* – 2016. – Vol. 480. – P. 17-29. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.06.072>
8. Hernández W.Y., Centeno M.A., Romero-Sarria F., Ivanova S., Montes M., Odriozola J.A. Modified cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials for preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen // *Catal. Today.* – 2010. – Vol. 157, N 1-4. – P. 160-165. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.010>
9. Santos V.P., Carabineiro S.A. C., Bakker J.J.W., Soares O.S.G.P., Chen X., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L., Gascon J., Kapteijn F. Stabilized gold on cerium-modified cryptomelane: Highly active in low-temperature CO oxidation // *J. Catal.* – 2014. – Vol. 309. – P. 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.08.030>
10. Ózcar M., Poyraz A. S., Genuino H.C., Kuo C.-H., Meng Y., Suib S.L. Influence of Silver on the Catalytic Properties of the Cryptomelane and Ag-Hollandite Types Manganese Oxides OMS-2 in the Low-Temperature CO Oxidation // *Appl. Catal. A, General.* – 2013. – Vol. 462-463. – P. 64-74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.027>
11. Jia J., Zhang P., Chen L. Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2016. – Vol. 189. – P. 210-218. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.055>
12. Wang C., Ma J., Liu F., He H., Zhang R. The Effects of Mn<sup>2+</sup> Precursors on the Structure and Ozone Decomposition Activity of Cryptomelane-Type Manganese Oxide (OMS-2) Catalysts // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119, N 40. – P. 23119-23126. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08095>
13. Ракитська Т.Л., Труба А.С., Нагаєвська А.В. Синтез та каталітична активність дисперсних оксидів мангану(IV) в реакції розкладання озону // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 6-14. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115916](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115916)
14. Ma J., Wang C., He H. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2017. – Vol. 201. – P. 503-510. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.050>
15. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А. Катализаторы низкотемпературного разложения озона на основе хлоридов 3d-металлов и природных сорбентов // *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Біологія, хімія.* 2013 – Т. 26 (65), № 4. – С. 358-371.
16. 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). <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1186-7>
17. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Baumer V.N., Volkova V.Y. Synthesis and catalytic properties of iron oxides in the reaction of low-temperature ozone decomposition // *Acta Phys. Pol. A.* – 2018. – Vol. 133, N 4. – P. 1079-1083. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1079>

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

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
кафедра неорганической химии и химической экологии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина, E-mail: tlr@onu.edu.ua

### **КРИПТОМЕЛАН, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА**

Реакцией восстановления KMnO<sub>4</sub> хлоридом Mn(II) или сульфатом Mn(II) методом обратного холодильника (reflux method) синтезированы образцы криптомелана (OMS-2) и криптомелана модифицированного ионами переходных металлов (M/OMS-2; M = Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>). Образцы охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии и тестированы в реакции разложения озона. Каталитическая активность образцов M/OMS-2 зависит от



природы иона металла и изменяется следующим образом  $\text{Co/OMS-2} > \text{OMS-2} > \text{Cu/OMS-2} > \text{Fe/OMS-2}$ .

**Ключевые слова:** криптомелан, переходные металлы, озон

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

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

## CRYPTOMELANE MODIFIED WITH TRANSITION METAL IONS: STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF OZONE DECOMPOSITION

Cryptomelane, OMS-2, and cryptomelane modified with transition metal ions, M/OMS-2 ( $M = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Fe}^{3+}$ ), were synthesized by the reaction of  $\text{KMnO}_4$  reduction with manganese salts ( $\text{MnCl}_2$  and  $\text{MnSO}_4$ ) by the reflux method. The samples thus synthesized were characterized by X-ray diffraction and IR spectroscopic methods and their catalytic activity was tested in the reaction of ozone decomposition. Cryptomelane, OMS-2, is the main phase of the synthesized samples, bixbyite,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , and pyrolusite,  $\beta\text{-MnO}_2$ , are impurity phases presented in OMS-2 and M/OMS-2 at a quantity lower than 10 %. The doped metal ions did not create a new phase however they influenced the size of cryptomelane crystallites and it became almost two times lower. Our IR spectral investigations show that, in the region of stretching vibrations of OH groups in the associated water molecules, the IR absorption is very weak for all M/OMS-2 samples as opposed to OMS-2. IR spectroscopic analysis also showed that incorporation of the transition metal ions into the cryptomelane structure differently affected the vibrations of Mn-O and Mn-OH bonds. The doped  $\text{Cu}^{2+}$  ion practically caused no change in the OMS-2 spectrum whereas new absorption bands characteristic of Co-O and Fe-O bonds appeared in the spectra of Co/OMS-2 and Fe/OMS-2. The absorption band in  $650\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  region of the Fe/OMS-2 spectrum is complex. The catalytic activity of M/OMS-2 samples depended on the nature of the current transition metal ion doped into tunnel channels of cryptomelane. The Cu/OMS-2 sample exhibits a tendency to the steady-state mode of ozone decomposition whereas, in the case of the Cu/OMS-2 and Fe/OMS-2, the ozone concentration at the reactor outlet rapidly increases. Comparison of the activity of these three M/OMS-2 samples and OMS-2 resulted in the following order:  $\text{Co/OMS-2} > \text{OMS-2} > \text{Cu/OMS-2} > \text{Fe/OMS-2}$ . Thus, the accelerating effect was observed only in the case of cobalt (II) ions.

**Keywords:** cryptomelane, transition metal ions, ozone.

## REFERENCES

1. Wang R., Li J. *OMS-2 catalysts for formaldehyde oxidation: effects of Ce and Pt on structure and performance of the catalysts*. Catal. Lett., 2009, vol. 131, no 3-4, pp. 500-505. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9939-5>
2. Sun M., Yu L., Ye F., Diao G., Yu Q., Hao Z., Zheng Y., Yuan L. *Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide for low-temperature catalytic combustion of dimethyl ether*. Chem. Eng. J., 2013, vol. 220, pp. 320-327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.061>
3. Tian H., He J., Liu L., Wang D. *Effects of textural parameters and noble metal loading on the catalytic activity of cryptomelane-type manganese oxides for formaldehyde oxidation*. Ceram. Int., 2013, vol. 39, no 1, pp. 315-321. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.027>
4. Prabu M., Ramalingam K. *Environmentally benign, recyclable nano hollandite and metal intercalated nano hollandites for hydrogen sulfide removal*. RSC Adv., 2015, vol. 5, pp. 18554-18564. <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA14714F>

5. Vasconcellos C.M., Gonçalves M.L.A., Pereira M.M., Carvalho N.M.F. *Iron doped manganese oxide octahedral molecular sieve as potential catalyst for SO<sub>x</sub> removal at FCC*. Appl. Catal. A, 2015, vol. 498, pp. 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.030>
6. Gac W., Giecko G., Pasieczna-Patkowska S., Borowiecki T., Kępiński L. *The influence of silver on the properties of cryptomelane type manganese oxides in N<sub>2</sub>O decomposition reaction*. Catal. Today, 2008, vol. 137, no 2-4, pp. 397-402. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.008>
7. Carabineiro S.A.C., Santos V.P., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L. *CO oxidation over gold supported on Cs, Li and Ti-doped cryptomelane materials*. J. Colloid Interface Sci., 2016, vol. 480, pp. 17-29. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.06.072>
8. Hernández W.Y., Centeno M.A., Romero-Sarria F., Ivanova S., Montes M., Odriozola J. A. *Modified cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials for preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen*. Catal. Today, 2010, vol. 157, no 1-4, pp. 160-165. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.010>
9. Santos V.P., Carabineiro S.A.C., Bakker J.J.W., Soares O.S.G.P., Chen X., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L., Gascon J., Kapteijn F. *Stabilized gold on cerium-modified cryptomelane: Highly active in low-temperature CO oxidation*. J. Catal., 2014, vol. 309, pp. 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.08.030>
10. Özacar M., Poyraz A.S., Genuino H.C., Kuo C.-H., Meng Y., Suib S.L. *Influence of Silver on the Catalytic Properties of the Cryptomelane and Ag-Hollandite Types Manganese Oxides OMS-2 in the Low-Temperature CO Oxidation*. Appl. Catal. A, General., 2013, vol. 462-463, pp. 64-74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.027>
11. Jia J., Zhang P., Chen L. *Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures*. Appl. Catal. B: Environ., 2016, vol. 189, pp. 210-218. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.055>
12. Wang C., Ma J., Liu F., He H., Zhang R. *The Effects of Mn<sup>2+</sup> Precursors on the Structure and Ozone Decomposition Activity of Cryptomelane-Type Manganese Oxide (OMS-2) Catalysts*. J. Phys. Chem. C, 2015, vol. 119, no 40, pp. 23119-23126. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08095>
13. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Nagaevska A.V. *Synthesis and catalytic activity of dispersed manganese(IV) oxides in the reaction of ozone decomposition*. Visn. Odes. nac. univ. Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 6-14. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115916](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115916) (in Russian)
14. Ma J., Wang C., He H. *Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition*. Appl. Catal. B: Environ., 2017, vol. 201, pp. 503-510. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.050>
15. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A. *Catalysts based on chlorides of 3d metals and natural sorbents for low-temperature ozone oxidation*. Scientific Notes of Taurida V.I. Vernadsky National University: Biology, chemistry. 2013, vol. 26 (65), no 4, pp. 358-371. (in Russian)
16. 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). <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1186-7>
17. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Baumer V.N., Volkova V.Y. *Synthesis and catalytic properties of iron oxides in the reaction of low-temperature ozone decomposition*. Acta Phys. Pol. A, 2018, vol. 133, no 4, pp. 1079-1083. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1079>