

УДК 546.713'712–31: 544.478–03:546.214

**А. С. Труба, Т. Л. Ракитська**

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

## КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕТИЧНОГО ГАУСМАНІТУ В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ

Синтезовано зразки IS-Mn і IIS-Mn, які охарактеризовані методами РФА, ІЧ-спектроскопії та рН-метрії. Методом РФА встановлено, що обидва зразки є кристалічними і монофазними: IS-Mn містить фазу  $Mn_3O_4$ , а зразок IIS-Mn –  $Mn_2O_3$ . Спектри синтезованих зразків особливо відрізняються в області валентних коливань Mn-OH і Mn-O. Встановлено, що отримані зразки характеризуються різними значеннями рН суспензії:  $Mn_3O_4$  формує лужне середовище, а  $Mn_2O_3$  – слабкокисло. Тестування зразків в реакції розкладання озону показало, що активність гаусманіту значно вища ніж для біксбіїту.

**Ключові слова:** гаусманіт, біксбіїт, фазовий склад, розкладання озону.

Гаусманіт (природний мінерал) належить до змішаних Mn(III)/Mn(II) оксидів ( $Mn_3O_4$ ), має структуру шпінелі з катіонами  $Mn^{2+}$  в тетраедричній координації та катіонами  $Mn^{3+}$  в октаедричній координації [1]. Методи синтезу гаусманіту є досить різноманітними: відновлення  $KMnO_4$  в присутності стабілізаторів [2, 3]; золь-гель метод [4]; термічна трансформація (фазова трансформація) [5, 6]; осадження з подальшим окисненням осаду  $Mn(OH)_2$  пероксидом водню [7, 8] або киснем повітря [9, 10]. Метод окиснення осаду також використовують для синтезу бірнесіту [11, 12]. В зв'язку з цим виникає проблема отримання чистих фаз і уникнення формування гаусманіту під час синтезу бірнесіту, або навпаки. В роботі [13] обговорюються шляхи формування бірнесіту та гаусманіту під час окиснення осаду  $Mn(OH)_2$  киснем повітря. Гаусманіт утворюється безпосередньо та може трансформуватися в бірнесіт за лімітуючою стадією, тому в багатьох випадках синтез бірнесіту є довготривалим процесом [14, 15]. Очевидно, можна припустити, що для отримання чистої фази гаусманіту треба прискорити окиснення суспензії  $Mn(OH)_2$ , що на нашу думку, може статися завдяки оптимізації умов синтезу та використання в якості окисника озону.

Гаусманіт має різнопланове застосування, але в якості каталізатора його більш за все використовують в реакціях органічного синтезу, в процесах очистки повітря від формальдегіду та NO, а також деградації азобарвників в розчині [5, 16, 17]. В реакції розкладання озону серед оксидних форм мангану найбільш детально досліджені  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ - $MnO_2$  [18].

Мета роботи – отримати гаусманіт методом окиснення озоном та дослідити його каталітичні властивості в реакції газозфазного низькотемпературного розкладання озону.

## МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### *Синтез $Mn_3O_4$*

Розчин 35 г КОН у 200 мл холодної води додавали до розчину 30 г  $MnSO_4 \cdot H_2O$  у 200 мл води. Отриману суспензію поміщали в дрексель і пропускали озono-повітряну суміш з об'ємною витратою 1 л/хв з концентрацією озону 100 мг/м<sup>3</sup> при T = 18 °C протягом 4 год.

Отриманий осад фільтрували, промивали та просушували при кімнатній температурі протягом доби (зразок IS-Mn). Зразок IS-Mn прожарювали при 600 °C протягом 4 годин (зразок IIS-Mn).

*Рентгенофазове дослідження* зразків виконано на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні ( $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ )), 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  $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$  з кроком  $0,03^\circ$  та часом накопичення 60 секунд у кожній точці.

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

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

Величину суспензійного ефекту ( $\Delta pH_s$ ) розраховували за рівнянням:

$$\Delta pH_s = pH_{ct} - pH_0, \quad (1)$$

де  $pH_0$ ,  $pH_{ct}$  – значення рН суспензії, які вимірювали через 15 с та після досягнення рівноваги, відповідно.

*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 ( $C_{O_3}^n$ ) і кінцеву ( $C_{O_3}^k$ ) концентрації озону в діапазоні від 1 до 1000 мг/м<sup>3</sup> аналізували за допомогою оптичного газоаналізатора (модель «Циклон-реверс») з межею виявлення 0,1 мг/м<sup>3</sup>.

Кінетику розкладання озону зразками IS-Mn і IIS-Mn вивчали в проточній за газом термостатованій (20 °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:

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

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

– дослідна кількість озону ( $Q_{1/2}$ , моль  $O_3$ ) на час напівперетворення озону, розрахунок якої здійснювали по площі відповідних озонограм, побудованих в координатах  $\Delta C_{O_3}$  -  $\tau$ .

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

**Фазовий склад.** На рис. 1 представлені дифрактограми, які підтверджують, що синтезовані зразки IS-Mn (а) і IIS-Mn (б), є кристалічними. За методом Рітвельда здійснено ідентифікацію фазового складу, визначено параметри кристалічної ґратки та розміри кристалітів (табл. 1). Встановлено, що обидва зразки є монофазними. Зразок IS-Mn містить фазу гаусманіту з параметрами кристалічної ґратки тетрагональної симетрії, які відповідають стандартному зразку  $Mn_3O_4$  ( $a = 5,762 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,469 \text{ \AA}$ ) [JPCDS24–0734]. Розмір кристалітів складає 43 нм і це в межах відомих результатів. Так, наприклад, розмір кристалітів гаусманіту, синтезованого методом осадження в присутності поверхнево-активних речовин, становить 35 нм [19], а золь-гелем методом – 56,6 нм [4].

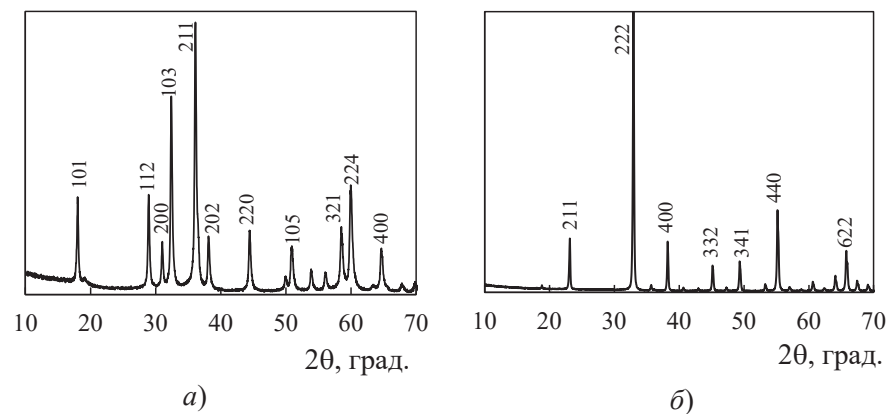


Рис. 1. Дифрактограми зразків  $Mn_3O_4$  (а) і  $Mn_2O_3$  (б)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $Mn_3O_4$  (a) and  $Mn_2O_3$  (b)

Таблиця 1  
Фазовий склад і структурні характеристики синтезованих зразків

Table 1

Phase composition and structural characteristics of the synthesized samples

Зразок	Фаза	Вміст фази, мас, %	Параметри ґратки (Å)	Розмір кристалітів, нм
IS-Mn	$Mn_3O_4$ Hausmannite	100,0	$a = 5,76216$ $c = 9,43150$	43
IIS-Mn	$Mn_2O_3$ Bixbyite	100,0	$a = 9,40736$	66

Зразок ПІС-Мп, який отримано прожарюванням зразка  $Mn_3O_4$  протягом 4 годин у повітряному середовищі за умови  $600^\circ C$ , містить фазу біксбііту  $Mn_2O_3$  з кубічною кристалічною ґраткою, параметр якої відповідає стандартному зразку  $Mn_2O_3$  [JPCDS24-0508] (табл. 1).

Якщо взяти до уваги відому схему термічного перетворення [20]



то поява фази  $Mn_2O_3$  під час прожарювання  $Mn_3O_4$  буде не зрозумілою. Але у разі здійснення цієї процедури в кисневмісному середовищі за умови  $560^\circ C$  автори [1] спостерігали наступний фазовий перехід



за яким відбувається окиснення тетраедричного  $Mn^{2+}$  та перехід шпінельної структури гаусманіту в кубічну структуру біксбііту.

*ІЧ-спектральні характеристики.* На рис. 2 представлено спектри зразків  $Mn_3O_4$  (а) та  $Mn_2O_3$  (б) в області валентних коливань Мп-ОН і Мп-О. Видно, що спектри цих зразків відрізняються. Для гаусманіту (рис. 2а) чітко виявляються смуга поглинання для  $Mn^{2+}$  в  $T_d$ -координації при  $631\text{ cm}^{-1}$  та смуги поглинання для  $Mn^{3+}$  в  $O_h$ -координації при  $523$  і  $407\text{ cm}^{-1}$ . Валентні коливання Мп-ОН виявляються при  $860\text{ cm}^{-1}$ . Ці результати корелюють з чисельними літературними даними для гаусманіту, отриманого різними способами [19, 21–23].

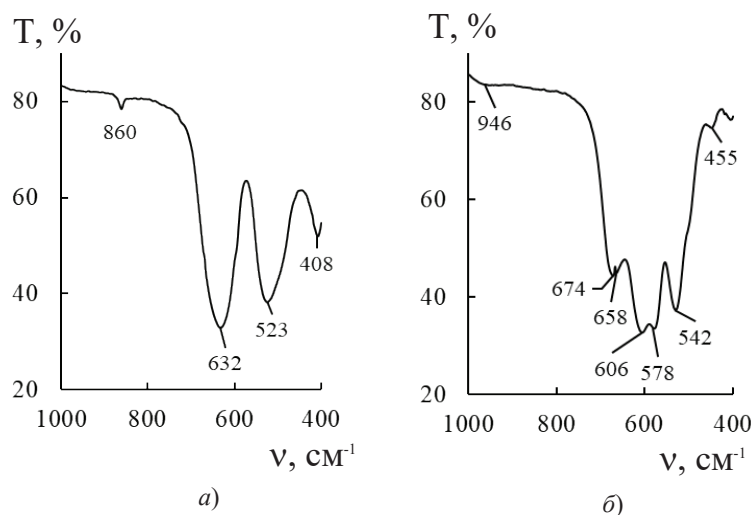


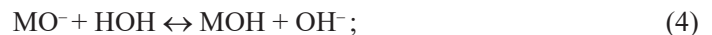
Рис. 2. ІЧ-спектри зразків  $Mn_3O_4$  (а) та  $Mn_2O_3$  (б)

Fig. 2. FT-IR spectra for  $Mn_3O_4$  (a) and  $Mn_2O_3$  (b)

В області 1000–400 см<sup>-1</sup> в ІЧ-спектрі біксібїту (рис. 2б) виявлено декілька інтенсивних смуг поглинання при 674; 658; 606 і 542 см<sup>-1</sup>, які приписують валентним коливанням Mn-O в Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24]. Слабка смуга поглинання при 946 см<sup>-1</sup> віднесена до валентних коливань Mn-OH. Треба також зазначити, що у спектрі Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> визначаються валентні (3388 см<sup>-1</sup>) та деформаційні (1635 см<sup>-1</sup>) коливання OH-групи в молекулах води. В ІЧ-спектрах зразка Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ці смуги поглинання відсутні.

*Протолітичні властивості оксидів мангану.* В процесах адсорбції газоподібних токсичних речовин оксидами металів, а також в реакціях їх каталітичного окиснення або відновлення суттєву роль відіграє природа поверхневих центрів, серед яких кислотні та основні центри Льюїса, кислотні центри Бренстеда, катіонні та аніонні вакансії, а також поверхневі OH-групи зв'язані в кристалічній ґратці, ізольовані та асоційовані з молекулами води [25]. Саме 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*

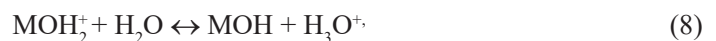
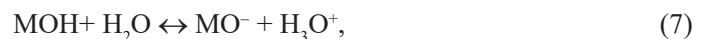


*протоліз на кислотному центрі Бренстеда*



Як правило, у разі протолізу молекул води за реакціями (4) і (6) рН суспензії оксидів металів зростає у часі та набуває сталого значення. У разі (5), навпаки, рН суспензії знижується до певного сталого значення.

На нашу думку, разом з реакціями (4)–(6) треба враховувати дисоціацію поверхневих груп:



в результаті якої збільшується концентрація йонів водню. В цілому на металоксидній поверхні в результаті гідратації формуються функціональні групи MO<sup>-</sup>, MOH, MOH<sub>2</sub><sup>+</sup>, співвідношення між якими залежить від рН середовища та констант рівноваг (7) і (8). Для синтезованих зразків результати вимірювання рН суспензії наведено в табл. 2, які свідчать, що при контакті з молекулами води Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> формує лужне середовище, а Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – слабкокисло.

*Тестування зразків в реакції розкладання озону.* Синтезовані зразки Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> однакової маси 0,5 г випробували в реакції низькотемпературного розкладання озону за умови C<sub>O<sub>3</sub></sub><sup>п</sup> = 100 мг/м<sup>3</sup>, U = 6,2 см/с, ω = 1л/хв (рис. 3). Видно, що профілі кінетичних кривих визначаються фазовим складом. Так, при розкладанні озону зразком Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрація озону на виході з реактора дуже швидко наростає та вже через 40 хв. C<sub>O<sub>3</sub></sub><sup>к</sup> = 0,5C<sub>O<sub>3</sub></sub><sup>п</sup>. У разі зразка Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> протягом 12 хв концентрація озону на виході з реактора змінюється з 0,12 до 0,98 мг/м<sup>3</sup>, а потім повільно зростає протягом 600 хв до C<sub>O<sub>3</sub></sub><sup>к</sup> = 50 мг/м<sup>3</sup>.

Таблиця 2

Зміна рН водної суспензії синтезованих зразків

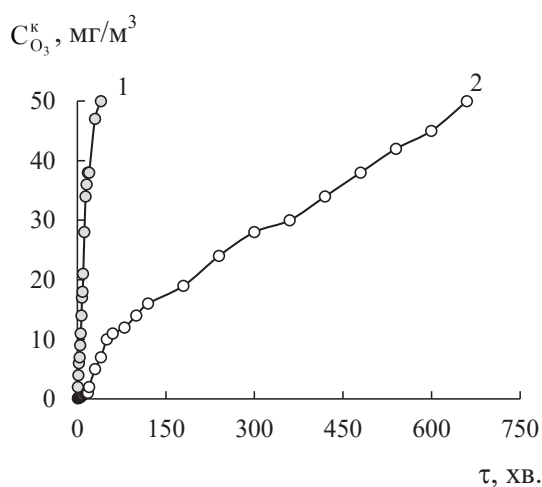
Table 2

Time dependences of pH in suspensions of the synthesized samples

Зразок	pH <sub>0</sub>	pH <sub>ст</sub>	ΔpH <sub>s</sub>
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7,75	8,4	0,65
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,10	6,00	0,90

**Рис. 3.** Зміна C<sub>O<sub>3</sub></sub><sup>к</sup> у часі при розкладанні озону зразками: 1 – Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (C<sub>O<sub>3</sub></sub><sup>н</sup> = 100 мг/м<sup>3</sup>; U = 6,2 см/с; T = 20 °C; m<sub>к</sub> = 0,5 г)

**Fig. 3.** Time dependences of C<sub>O<sub>3</sub></sub><sup>к</sup> for ozone decomposition by samples: 1 – Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (C<sub>O<sub>3</sub></sub><sup>н</sup> = 100 mg/m<sup>3</sup>; U = 6,2 cm/s; T = 20 °C; m<sub>s</sub> = 0,5 g)



В табл. 3 узагальнені деякі кінетичні та стехіометричні параметри розкладання озону в присутності Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Тестування зразків завершували за умови досягнення однакового ступеня розкладання озону, а саме 50%.

Таблиця 3

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції розкладання озону зразками Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (C<sub>O<sub>3</sub></sub><sup>н</sup> = 100 мг/м<sup>3</sup>; U = 6,2 см/с; τ<sub>еф</sub> = 0,065 с; T = 20 °C; m<sub>к</sub> = 0,5 г)

Table 3

Kinetic and stoichiometric parameters of the reaction of ozone decomposition with samples Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (C<sub>O<sub>3</sub></sub><sup>н</sup> = 100 mg/m<sup>3</sup>; U = 6,2 cm/s; τ<sub>еф</sub> = 0,065 s; T = 20 °C; m<sub>s</sub> = 0,5 g)

Зразок	τ <sub>1/2</sub> , хв	k <sub>1/2</sub> × 10 <sup>5</sup> , с <sup>-1</sup>	η, %	Q <sub>досл</sub> × 10 <sup>5</sup> , моль O <sub>3</sub>
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	660	1,7	50	91,2
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	28,8	50	4,54

Час напівперетворення озону ( $\tau_{1/2}$ ) найбільший у разі гаусманіту, що відповідає меншому значенню константи швидкості ( $k_{1/2}$ ) та більшому значенню кількості моль озону ( $Q_{\text{досл}}$ ), що прореагувала на цей час. Низька активність фази  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  спостерігалась нами також у разі отримання її методом прожарювання інших прекурсорів, наприклад криптомелану. Звісно, наявність в структурі  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  мангану в двох ступенях окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{3+}$  сприятиме перебігу редокс-процесу. Виходячи із загальних закономірностей розкладання озону [26], лужне середовище сприятиме радикально-ланцюговому перебігу реакції, що позначиться на величині  $\tau_{1/2}$  та кількості озону, що прореагувала.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Fritsch S., Sarrias J., Rousset A., Kulkarni G. U.* Low-temperature oxidation of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  hausmanite // *Mater. Res. Bull.* – 1998. – Vol. 33, N8. – P. 1185–1194. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(98\)00108-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00108-1)
2. *Gibot P., Laffont L.* Hydrophilic and hydrophobic nano-sized  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  particles // *J. Solid State Chem.* – 2007. – Vol. 180, N2. – P. 695–701. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.11.024>
3. *Phuong T. M. Bui, Jin-Ho Song, Zhen-Yu Li, M. Shaheer Akhtar, O-Bong Yang* Low temperature solution processed  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles: Enhanced performance of electrochemical supercapacitors // *J. Alloys and Compounds.* – 2016. – Vol. 694. – P. 560–567. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.007>
4. *Jansi Rani B., Ravina M., Ravi G., Ravichandran S., Ganesh V., Yuvakkumar R.* Synthesis and characterization of Hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) Nanostructures // *Surf. Interfaces.* – 2018. – Vol. 11. – P. 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.02.007>
5. *Yang Z., Zhang Y., Zhang W., Wang X., Qian Y., Wen X., Yang S.* Nanorods of manganese oxides: Synthesis, characterization and catalytic application // *J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol. 179, N3. – P. 679–684. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.028>
6. *Rabiei S., Miser D. E., Lipscomb J. A., Saoud K., Gedeveanishvili S., Rasouli F.* Conversion of hausmanite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) particles to nano-fibrous manganite ( $\text{MnOOH}$ ) at ambient conditions // *J. Mater. Sci.* – 2005. – Vol. 40. – P. 4995–4998. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2497-3>
7. *Kirilov S. A., Aleksandrova V. S., Lisnycha T. V., Dzanashvili D. I., Khainakov S. A., Гарча J. R., Visloguzova N. M., Pendelyuk O. I.* Oxidation of synthetic hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) to manganite ( $\text{MnOOH}$ ) // *J. Molec. Struct.* – 2009. – Vol. 928, N1–3. – P. 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.03.018>
8. *Xing S., Zhou Z., Ma Z., Wu Y.* Facile synthesis and electrochemical properties of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles with a large surface area // *Mater. Lett.* – 2011. – Vol. 65, N3. – P. 517–519. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.10.082>
9. *Ardizzone S., Bianchi C. L., Tirelli D.*  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and g- $\text{MnOOH}$  powders, preparation, phase composition and XPS characterization // *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 1998. – Vol. 134. – P. 305–312. <https://www.academia.edu/28026653>
10. *Luo Y., Tan W., Suib S. L., Qiu G., Liu F.* Dissolution and phase transformation processes of hausmannite in acidic aqueous systems under anoxic conditions // *Chem. Geology.* – 2018. – Vol. 487. – P. 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.04.016>
11. *McKenzie R. M.* The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese // *Mineralog. Magazine.* – 1971. – Vol. 38, N296. – P. 493–502. <https://doi.org/10.1180/minmag.1971.038.296.12>
12. *Ling F. T., Post J. E., Heaney P. J., Kubicki J. D., Santelli C. M.* Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of triclinic and hexagonal birnessites // *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectroscopy.* – 2017. – Vol. 178. – P. 32–46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.032>
13. *Boumaiza H., Coustel R., Medjahdi G., Ruby C., Bergaou L.* Conditions for the formation of pure birnessite during the oxidation of Mn(II) cations in aqueous alkaline medium // *J. Solid State Chem.* – 2017. – Vol. 248. – P. 18–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2017.01.014>
14. *Selvakumar S., Nuns N., Trentesaux M., Batra V. S., Giraudon J.-M., Lamontier J.-F.* Reaction of formaldehyde over birnessite catalyst: a combined XPS and ToF-SIMS study // *Appl. Catal. B, Environ.* – 2018. – Vol. 223. – P. 192–200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.029>
15. *Ye Q., Lu H., Zhao J., Cheng S., Kang T., Wang D., Dai H.* A comparative investigation on catalytic oxidation of CO, benzene, and toluene over birnessites derived from different routes // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – Vol. 317. – P. 892–901. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.126>

16. Ahmed K.A.M., Zeng Q., Wu K., Huang K.  $Mn_3O_4$  nanoplates and nanoparticles: Synthesis, characterization, electrochemical and catalytic properties // J. Solid State Chem.– 2010.– Vol. 183, N3.– P. 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.01.015>
17. Kulkarni S., Puthussery D., S. Thakur, Banpurkar A., Patil S. Hausmannite Manganese oxide cathodes for supercapacitors: Surface Wettability and Electrochemical Properties // Electrochim. Acta.– 2017.– Vol. 231.– P. 460–467. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.165>
18. 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>
19. Raj B.G.S., Asiri A.M., Wu J.J., Anandan S. Synthesis of  $Mn_3O_4$  Nanoparticles via Chemical Precipitation Approach for Supercapacitor Application // J. Alloys and Compounds.– 2015.– Vol. 636.– P. 234–240 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.164>
20. Годунов Е. Б. Влияние стехиометрического состава оксидов марганца на скорость взаимодействия с серно-кислыми растворами, содержащими шавелевую и лимонную кислоты: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.04 «Физическая химия». – М., 2014. – 236 с.
21. Mansournia M., Azizi F., Rakhshan N. A novel ammonia-assisted method for the direct synthesis of  $Mn_3O_4$  nanoparticles at room temperature and their catalytic activity during the rapid degradation of azo dyes // J. Phys. Chem. Solids.– 2015.– Vol. 80.– P. 91–97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.01.001>
22. Herrera-Miranda D., Ponrouch A., Pons J., Domingo C., Palacín M.R., Ayllón J.A. High surface area nanocrystalline hausmannite synthesized by a solvent-free route // Mater. Res. Bull.– 2012.– Vol. 47, N9.– P. 2369–2374. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.050>
23. Ristić M., Musić S., Popović S., Dragčević D., Marčuš M., Ivanda M. Synthesis and long-term phase stability of  $Mn_3O_4$  nanoparticles // J. Mol. Structure.– 2013.– Vol. 1044.– P. 255–261. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.11.023>
24. Julien C.M., Massot M., Poinson C. Lattice vibrations of manganese oxides. Part I. Periodic structures // Spectrochim. Acta Part A.– 2004.– Vol. 60, N3.– P. 689–700. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00279-8)
25. Lucas E., Decker S., Khaleel A., Seitz A., Fultz S., Ponce A., Li W., Carnes C., Klabunde K.J. Nanocrystalline Metal Oxides as Unique Chemical Reagents/Sorbents // Chem. Eur. J.– 2001.– Vol. 7, N12.– P. 2505–2510. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010618\)7:12<2505::AID-CHEM25050>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010618)7:12<2505::AID-CHEM25050>3.0.CO;2-R)
26. Ракитская Т.Л., Труба А. С., Эннан А. А. Озон. Физико-химические свойства и каталитические способы разложения: монография. – Одесса: Астропринт, 2020. – 224 с.

#### А. С. Труба, Т.Л. Ракитская

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

### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ГАУСМАНИТА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

Синтезированы образцы IS-Mn и IIS-Mn, которые охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии и рН-метрии. Методом РФА установлено, что оба образца являются кристаллическими и монофазными: IS-Mn содержит фазу  $Mn_3O_4$ , а образец IIS-Mn –  $Mn_2O_3$ . Спектры синтезированных образцов особенно отличаются в области валентных колебаний Mn-OH и Mn-O. Установлено, что полученные образцы характеризуются разными значениями рН суспензии:  $Mn_3O_4$  формирует щелочную среду, а  $Mn_2O_3$  – слабокислую. Тестирование образцов в реакции разложения озона показало, что активность гаусманита значительно выше чем для биксбиита.

**Ключевые слова:** гаусманит, биксбиит фазовый состав, разложение озона.



**A. S. Truba, T. L. Rakitskaya**

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

## CATALYTIC PROPERTIES OF SYNTHETIC HAUSMANNITE IN THE OZONE DECOMPOSITION REACTION

Samples of IS-Mn and IIS-Mn were synthesized and characterized by X-ray diffraction, IR spectroscopy and pH-metry. The X-ray diffraction method revealed both samples to be crystalline and single-phase. IS-Mn sample contains a phase of hausmannite ( $Mn_3O_4$ ) with the parameters of the crystal lattice of tetragonal symmetry and the crystallites sized 43 nm. IIS-Mn sample, obtained by calcination of  $Mn_3O_4$  sample in air under the condition of 600 °C for 4 hours, contains a phase of bixbyite  $Mn_2O_3$  with a cubic crystal lattice and the crystallites sized 66 nm. The spectra of the  $Mn_3O_4$  and  $Mn_2O_3$  samples are particularly different in the region of Mn-OH and Mn-O valence vibrations. For hausmannite, the absorption band for  $Mn^{2+}$  in  $T_d$ -coordination at 631  $cm^{-1}$  and the absorption band for  $Mn^{3+}$  in  $O_h$ -coordination at 523 and 407  $cm^{-1}$  were clearly shown. In the IR spectrum of bixbyite, several intense absorption bands were observed at 674; 658; 606 and 542  $cm^{-1}$ , which correlate with the literature data and correspond to the valence oscillations of Mn-O in  $Mn_2O_3$ . The pH measurement of the aqueous suspension of the synthesized samples showed that  $Mn_3O_4$  forms an alkaline medium, and  $Mn_2O_3$  – weakly acidic upon contact with water molecules. Testing of  $Mn_3O_4$  and  $Mn_2O_3$  samples in the ozone decomposition reaction at the initial concentration of 100  $mg/m^3$  showed that the kinetic curves profiles were determined by the phase composition. The testing of the samples was completed and it was established that the same degree of ozone decomposition, namely 50%, was achieved. For hausmannite, the values of the ozone half-life ( $\tau_{1/2}$ ) and the amount of ozone ( $Q_{exp}$ ), which reacted at the end of the experiment, are greater than  $Mn_2O_3$  sample. The presence of manganese in two oxidation states  $Mn^{2+}$  and  $Mn^{3+}$  in the  $Mn_3O_4$  structure promotes the redox process, and the alkaline medium contributes to the radical-chain reaction, which affects values  $\tau_{1/2}$  of and  $Q_{exp}$ , which reacted.

**Keywords:** hausmannite, bixbyite, phase composition, ozone decomposition.

## REFERENCES

1. Fritsch S., Sarrias J., Rousset A., Kulkarni G.U. *Low-temperature oxidation of  $Mn_3O_4$  hausmannite*. Mater. Res. Bull., 1998, vol. 33, no 8, pp. 1185-1194. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(98\)00108-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00108-1)
2. Gibot P., Laffont L. *Hydrophilic and hydrophobic nano-sized  $Mn_3O_4$  particles* // J. Solid State Chem., 2007, vol. 180, no 2, pp. 695-701. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.11.024>
3. Phuong T.M. Bui, Jin-Ho Song, Zhen-Yu Li, M. Shaheer Akhtar, O-Bong Yang. *Low temperature solution processed  $Mn_3O_4$  nanoparticles: Enhanced performance of electrochemical supercapacitors*. J. Alloys and Compounds, 2016, vol. 694, pp. 560-567. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.007>
4. Jansi Rani B., Ravina M., Ravi G., Ravichandran S., Ganesh V., Yuvakkumar R. *Synthesis and characterization of Hausmannite ( $Mn_3O_4$ ) Nanostructures*. Surf. Interfaces, 2018, vol. 11, pp. 28-36. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.02.007>
5. Yang Z., Zhang Y., Zhang W., Wang X., Qian Y., Wen X., Yang S. *Nanorods of manganese oxides: Synthesis, characterization and catalytic application*. J. Solid State Chem., 2006, vol. 179, no 3, pp. 679-684. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.028>
6. Rabiei S., Miser D. E., Lipscomb J. A., Saoud K., Gedeveanishvili S., Rasouli F. *Conversion of hausmannite ( $Mn_3O_4$ ) particles to nano-fibrous manganite ( $MnOOH$ ) at ambient conditions*. J. Mater. Sci., 2005, vol. 40, pp. 4995-4998. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2497-3>
7. Kirillov S.A., Aleksandrova V.S., Lisnycha T.V., Dzanashvili D.I., Khainakov S.A., Garcha J.R., Visloguzova N.M., Pendelyuk O.I. *Oxidation of synthetic hausmannite ( $Mn_3O_4$ ) to manganite ( $MnOOH$ )*. J. Molec. Struct., 2009, vol. 928, no 1-3, pp. 89-94. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.03.018>

8. Xing S., Zhou Z., Ma Z., Wu Y. *Facile synthesis and electrochemical properties of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with a large surface area*. Mater. Lett., 2011, vol. 65, no 3, pp. 517-519. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.10.082>
9. Ardizzone S., Bianchi C.L., Tirelli D. *Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and -MnOOH powders, preparation, phase composition and XPS characterization*. Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects., 1998, vol. 134, pp. 305-312. <https://www.academia.edu/28026653>
10. Luo Y., Tan W., Suib S. L., Qiu G., Liu F. *Dissolution and phase transformation processes of hausmannite in acidic aqueous systems under anoxic conditions*. Chem. Geology, 2018, vol. 487, pp. 54-62. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.04.016>
11. McKenzie R. M. *The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese*. Mineralog. Magazine, 1971, vol. 38, no 296, pp. 493-502. <https://doi.org/10.1180/minmag.1971.038.296.12>
12. Ling F. T., Post J. E., Heaney P. J., Kubicki J. D., Santelli C. M. *Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of triclinic and hexagonal birnessites*. Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectroscopy, 2017, vol. 178, pp. 32-46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.032>
13. Boumaiza H., Coustel R., Medjahdi G., Ruby C., Bergaou L. *Conditions for the formation of pure birnessite during the oxidation of Mn(II) cations in aqueous alkaline medium*. J. Solid State Chem., 2017, vol. 248, pp. 18-25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2017.01.014>
14. Selvakumar S., Nuns N., Trentesaux M., Batra V.S., Giraudon J.-M., Lamonier J.-F. *Reaction of formaldehyde over birnessite catalyst: a combined XPS and ToF-SIMS study*. Appl. Catal. B, Environ., 2018, vol. 223, pp. 192-200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.029>
15. Ye Q., Lu H., Zhao J., Cheng S., Kang T., Wang D., Dai H. *A comparative investigation on catalytic oxidation of CO, benzene, and toluene over birnessites derived from different routes*. Appl. Surf. Sci., 2014, vol. 317, pp. 892-901. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.126>
16. Ahmed K.A.M., Zeng Q., Wu K., Huang K. *Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoplates and nanoparticles: Synthesis, characterization, electrochemical and catalytic properties*. J. Solid State Chem., 2010, vol. 183, no 3, pp. 744-751. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.01.015>
17. Kulkarni S., Puthussery D., S. Thakur, Banpurkar A., Patil S. *Hausmannite Manganese oxide cathodes for supercapacitors: Surface Wettability and Electrochemical Properties*. Electrochim. Acta, 2017, vol. 231, pp. 460-467. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.165>
18. 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>
19. Raj B.G.S., Asiri A.M., Wu J.J., Anandan S. *Synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles via Chemical Precipitation Approach for Supercapacitor Application*. J. Alloys and Compounds, 2015, vol. 636, pp. 234-240. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.164>
20. Godunov E. B. *Influence of the stoichiometric composition of manganese oxides on the rate of interaction with sulfuric acid solutions containing oxalic and citric acids*: dis. ... Candidate chem. Sciences: 02.00.04 "Physical chemistry". Moscow, 2014, 236 p.
21. Mansournia M., Azizi F., Rakhshan N. *A novel ammonia-assisted method for the direct synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles at room temperature and their catalytic activity during the rapid degradation of azo dyes*. J. Phys. Chem. Solids, 2015, vol. 80, pp. 91-97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.01.001>
22. Herrera-Miranda D., Ponrouch A., Pons J., Domingo C., Palacín M.R., Ayllón J.A. *High surface area nanocrystalline hausmannite synthesized by a solvent-free route*. Mater. Res. Bull., 2012, vol. 47, no 9, pp. 2369-2374. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.050>
23. Ristić M., Musić S., Popović S., Dragčević D., Marciuš M., Ivanda M. *Synthesis and long-term phase stability of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*. J. Mol. Structure, 2013, vol. 1044, pp. 255-261. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.11.023>
24. Julien C.M., Massot M., Poinsignon C. *Lattice vibrations of manganese oxides. Part I. Periodic structures*. Spectrochim. Acta Part A, 2004, vol. 60, no 3, pp. 689-700. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00279-8)
25. Lucas E., Decker S., Khaleel A., Seitz A., Fultz S., Ponce A., Li W., Carnes C., Klabunde K.J. *Nanocrystalline Metal Oxides as Unique Chemical Reagents/Sorbents*. Chem. Eur. J., 2001, vol. 7, no 12, pp. 2505-2510. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010618\)7:12<2505::AID-CHEM2505>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010618)7:12<2505::AID-CHEM2505>3.0.CO;2-R)
26. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A. *Ozone. Physicochemical properties and catalytic decomposition methods*: monograph. Odessa: Astroprint, 2020, 224 p.