

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



**Ньян Хтет Лин**

**Коллоидно-химические основы золь гель  
метода получения керамических мембран с  
нанесенными слоями оксидов марганца и  
кобальта**

1.4.10 – Коллоидная химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

доцент О.В. Яровая

**Москва – 2023**

## Оглавление

Введение.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Перспективы практического применения мембран с нанесенными каталитически активными слоями в жидкофазных процессах .....	12
1.2. Методы получения наночастиц $MnO_2$ , $Co_3O_4$ и $Co_3O_4-MnO_2$ .....	14
1.3. Получение керамических мембран со слоями на основе $MnO_2$ и на основе смеси $Co_3O_4-MnO_2$ ; преимущества их применения .....	24
1.4. Применение $MnO_2$ , $Co_3O_4$ и смеси $Co_3O_4-MnO_2$ при разложении органических красителей .....	28
Выводы из литературного обзора.....	35
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	36
2.1. Исходные материалы .....	36
2.2. Методики проведения экспериментов .....	37
2.2.1. Определение концентраций растворов.....	37
2.2.2. Методики синтеза золей $MnO_2$ и $Co_3O_4$ .....	39
2.2.3. Приготовление смешанного золя оксидов марганца и кобальта при смешивании синтезированных золей $Co_3O_4$ и $MnO_2$ .....	39
2.2.4. Синтез золя смеси оксидов марганца и кобальта при взаимодействии смеси $KMnO_4$ и $Co(NO_3)_2$ с $H_2O_2$ в водном растворе.....	40
2.2.5. Определение оптической плотности водных растворов и золей .....	41
2.2.6. Измерение электрокинетического потенциала и среднего гидродинамического радиуса частиц дисперсной фазы золей.....	41
2.2.7. Получение ксерогелей и порошков и определение их основных характеристик .....	42
2.2.8. Получение нанесенных слоев на основе $Co_3O_4$ и $MnO_2$ на внешней поверхности трубчатых керамических мембран и определение их основных характеристик .....	43
2.2.9. Проведение каталитических испытаний.....	46

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	49
3.1. Разработка и обоснование плана экспериментальной деятельности...	49
3.2. Основные свойства ксерогелей и порошков, полученных сушкой и термообработкой золь MnO <sub>2</sub> и Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	58
3.3. Получение мембран с нанесенными слоями на основе MnO <sub>2</sub> и Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ....	70
3.4. Определение каталитической активности мембран с нанесенными слоями в реакциях разложения H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> и окисления красителя в присутствии H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> в разбавленных водных растворах .....	88
Заключение .....	100
Список литературы .....	101
Приложение А .....	116

## Введение

В настоящее время все больший интерес вызывают гибридные технологии, в которых совмещены несколько процессов для повышения эффективности при решении технологической задачи. Одним из примеров подобных технологий является совмещение в одном аппарате фильтрующего элемента и каталитически активной загрузки. Это бы позволило повысить эффективность очистки сточных вод за счет совмещения процессов отделения механических примесей и окисления растворенных органических соединений на поверхности гетерогенного катализатора.

Одним из инженерных решений организации подобной установки является использование керамических мембран, обладающих каталитической активностью. Наиболее целесообразно использовать трубчатые микрофильтрационные мембраны – они позволяют получить достаточно большую площадь фильтрующей поверхности в одном аппарате. Каталитическую активность можно обеспечить несколькими способами: включением каталитически активных компонентов в состав шихты; пропиткой готовой микрофильтрационной мембраны из инертного материала солями каталитически активных материалов с последующей термообработкой; нанесением тонкого слоя каталитически активного компонента на поверхность микрофильтрационной мембраны.

Наиболее эффективным способом является нанесение каталитически активных слоев толщиной в несколько микрон на внешнюю поверхность трубчатых микрофильтрационных керамических мембран. Это требует меньших экономических затрат, чем два других вышеуказанных метода, и позволяет сохранить низкое гидродинамическое сопротивление, в отличие от метода пропитки.

В качестве каталитически активного компонента в данной работе были выбраны оксиды марганца и кобальта, поскольку они обладают высокой каталитической активностью в реакциях разложения самых разнообразных

органических соединений в разбавленных водных растворах.

Для нанесения слоев на основе оксида марганца, оксида кобальта или их смеси было предложено использовать агрегативно устойчивые водные дисперсии наночастиц (золи) оксидов марганца и кобальта. На кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева были разработаны методики синтеза подобных дисперсий. Наночастицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  синтезируют из нитрата кобальта в присутствии пероксида водорода. Наночастицы  $\text{MnO}_2$  синтезируют из перманганата калия в присутствии различных восстановителей (пероксида водорода, хлорида марганца, тиосульфата и сульфита натрия). Несмотря на то, что известны основные коллоидно-химические свойства данных дисперсий, выбрать оптимальные методики синтеза золя  $\text{MnO}_2$  не представляется возможным, поскольку неизвестна корреляция между основными коллоидно-химическими свойствами золь и такими свойствами как удельная поверхность, пористая структура, механическая и химическая стабильность нанесенного слоя.

Предварительные эксперименты показали, что при использовании золь  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на поверхности керамических пористых носителей формируется слой с высокой механической прочностью и химической стабильностью, тогда как нанесенные слои на основе  $\text{MnO}_2$  не обладают достаточной механической прочностью при нанесении на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Была высказана гипотеза о том, что нанесение слоя  $\text{MnO}_2$  на поверхность мембраны с ранее нанесенным слоем  $\text{Co}_3\text{O}_4$  позволит обеспечить необходимую механическую прочность и химическую стабильность каталитически активного слоя. Еще одна гипотеза предполагает, что формирование слоя из дисперсии, содержащей наночастицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$ , может позволить стабилизировать наночастицы  $\text{MnO}_2$  на поверхности керамической мембраны на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Важно упомянуть, что выбор условий нанесения также играет большое значение. Изменяя условия нанесения, количество последовательных нанесений, температуру и время прокаливания, можно выбрать оптимальные

условия формирования нанесенного слоя.

Для каталитических испытаний была выбрана реакция жидкофазного окисления органического красителя метиленового синего в разбавленных водных растворах, которую проводят в присутствии пероксида водорода.

**Целью данной работы** является разработка коллоидно-химических основ метода получения керамических мембран с нанесенными каталитически активными слоями на основе  $MnO_2$  и  $Co_3O_4$ , синтезированными с использованием агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц кислородсодержащих соединений марганца и кобальта. Для достижения данной цели требовалось решить **следующие задачи:**

- Разработать методики синтеза водных дисперсий, содержащих наночастицы оксидов марганца и кобальта, путем получения смеси дисперсий индивидуальных оксидов и путем совместного восстановления солей марганца и кобальта, определить их основные коллоидно-химические свойства.
- Отработать основные стадии получения нанесенных слоев на основе дисперсий индивидуальных оксидов кобальта и марганца, синтезированных в присутствии различных восстановителей, на поверхности трубчатых микрофильтрационных мембран на основе  $\alpha-Al_2O_3$ . Проверить гипотезу о том, что слои на основе  $MnO_2$ , полученные с использованием различных дисперсий, нанесенные на  $\alpha-Al_2O_3$ , не обладают достаточной механической прочностью;
- Нарботать образцы мембран со слоями  $MnO_2$ , полученными с использованием дисперсий, синтезированных в присутствии различных восстановителей, на поверхности мембраны с ранее нанесенным слоем  $Co_3O_4$ , и охарактеризовать их;
- Нарботать образцы мембран с нанесенным слоем с использованием смеси дисперсий наночастиц  $Co_3O_4$ , и  $MnO_2$ , синтезированных в

присутствии различных восстановителей, и с использованием дисперсии наночастиц, полученной путем совместного восстановления солей марганца и кобальта и охарактеризовать их;

- Оценить каталитическую активность полученных мембран с нанесенными слоями в реакциях разложения пероксида водорода и красителя метиленового синего в разбавленных водных растворах и сопоставить полученные результаты с условиями синтеза нанесенных слоев.

**Актуальность темы исследования** определяется нарастающей необходимостью в прогнозируемом получении материалов на основе водных дисперсий наночастиц оксидов металлов, которые могут найти широкое применение в новых подходах к проведению технологических процессов, в том числе, разработке гибридных технологий. Выбранные оксиды марганца и кобальта являются компонентами катализаторов многих реакций, поэтому получение комплекса данных о синтезе нанесенных каталитически активных слоев на их основе является актуальным.

**Степень разработанности темы.** Для нанесения слоев на основе оксида марганца, оксида кобальта или их смеси было предложено использовать агрегативно устойчивые водные дисперсии наночастиц (золи) оксидов марганца и кобальта. На кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева были разработаны методики синтеза подобных дисперсий. Наночастицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  синтезируют из нитрата кобальта в присутствии пероксида водорода. Наночастицы  $\text{MnO}_2$  синтезируют из перманганата калия в присутствии различных восстановителей. Несмотря на то что известны основные коллоидно-химические свойства данных дисперсий, выбрать оптимальные методики синтеза золя  $\text{MnO}_2$  не представляется возможным, поскольку неизвестна корреляция между основными коллоидно-химическими свойствами золь и такими свойствами как удельная поверхность, пористая структура, механическая и химическая стабильность нанесенного слоя.

Предварительные эксперименты показали, что при использовании золей  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на поверхности керамических мембран формируется слой с высокой механической прочностью и химической стабильностью, тогда как нанесенные слои на основе  $\text{MnO}_2$  не обладают достаточной механической прочностью при нанесении на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Была высказана гипотеза о том, что нанесение слоя  $\text{MnO}_2$  на поверхность мембраны с ранее нанесенным слоем  $\text{Co}_3\text{O}_4$  позволит обеспечить необходимую механическую прочность и химическую стабильность каталитически активного слоя. Еще одна гипотеза предполагает, что формирование слоя из дисперсии, содержащей наночастицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$ , может позволить стабилизировать наночастицы  $\text{MnO}_2$  на поверхности керамической мембраны на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### **Научная новизна результатов исследования.**

1. Впервые разработаны методики синтеза водных дисперсий, содержащих наночастицы оксидов марганца и кобальта, путем получения смеси дисперсий индивидуальных оксидов и путем совместного восстановления солей марганца и кобальта, определены их основные коллоидно-химические свойства.
2. Разработаны основные стадии метода получения нанесенных слоев на поверхности трубчатых керамических мембран с использованием золей, аналогичного методу нафилтрования. Впервые получены данные о свойствах слоев, нанесенных на поверхность керамической мембраны и на поверхность слоя из  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , в зависимости от использованного золя  $\text{MnO}_2$  и условий нанесения. Впервые получены данные о свойствах слоев, полученных с использованием смеси дисперсий наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , и  $\text{MnO}_2$ , синтезированных в присутствии различных восстановителей, и с использованием дисперсии наночастиц, полученной путем совместного восстановления солей марганца и кобальта.



Проанализировано влияние температуры обжига на характеристики трубчатых мембран с нанесенными слоями на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$ , в том числе при испытании в реакции каталитического разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

3. Получен комплекс данных о каталитической активности полученных трубчатых керамических мембран с нанесенными слоями в реакциях разложения пероксида водорода и в реакции разложения органического красителя метиленового синего в разбавленных водных растворах в присутствии пероксида водорода.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Разработаны коллоидно-химические основы метода, позволяющего получать каталитически активные мембраны с нанесенными слоями на основе оксидов  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Получен комплекс данных, позволяющий установить взаимосвязь между условиями получения золей и характеристиками нанесенных каталитически активных слоев. Полученные взаимосвязи могут быть в дальнейшем использованы при масштабировании процесса нанесения для получения полупромышленных и промышленных образцов каталитически активных мембран. Разработанные каталитически активные мембраны могут быть применены в очистке сточных вод, совмещая стадию фильтрации от грубодисперсных примесей с каталитическим разложением водорастворимых органических соединений, в частности, разложения азокрасителей в присутствии пероксида водорода.

**Методология и методы исследования.** Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по теме диссертации и общепринятыми методами проведения лабораторных экспериментов. В работе применялись следующие физико-химические методы исследования: сканирующая электронная микроскопия, дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ, низкотемпературная адсорбция газа, атомно-абсорбционная спектроскопия, спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях, метод

динамического светорассеяния: лазерный анализатор «Nanotracs ULTRA» для определения размера частиц дисперсной фазы в золях, анализатор «PhotocorCompact-Z» для измерения значения  $\zeta$ -потенциала частиц дисперсной фазы, и традиционные методы получения кинетических данных о проведении реакции жидкофазного окисления пероксида водорода и красителя метиленового голубого в разбавленных водных растворах.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Выбор восстановителя при синтезе золь  $MnO_2$  оказывает влияние на такие характеристики нанесенных слоев, как масса, удельная поверхность, толщина и механическая прочность слоя.

2. Нанесение слоя из  $MnO_2$  толщиной 1 мкм на подслоя  $Co_3O_4$  толщиной 8 мкм позволяет получить слои, проявляющие каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода в разбавленных водных растворах. Наилучшие результаты показали системы, полученные с использованием золь, синтезированных с использованием тиосульфата натрия и пероксида водорода. Термообработка нанесенных катализаторов способствует закреплению слоя на поверхности носителя, но негативно влияет на эффективность катализатора.

3. Использование смеси золь оксидов марганца и кобальта или золь, содержащего смесь оксид кобальта и марганца, полученного путем совместного восстановления солей марганца и кобальта позволяет получить нанесенные слои, содержащие оксиды марганца и кобальта толщиной не более 2 мкм в одну стадию. Использование смеси золь оксидов марганца и кобальта позволяет получить наиболее стабильные слои, вымывание каталитически активного компонента в ходе реакции разложения метиленового синего в присутствии пероксида водорода менее 3%.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: Международная конференция, посвящённая 90-летию со дня рождения академика Б. А. Пурина / под ред. чл.-корр. РАН Е. В.

Юртова «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ» (Москва, 2018); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); XV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-МКХТ» (Москва, 2019); XXX Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 100-летию уральского федерального университета «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2020); XXXI Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 90-летию со дня рождения профессора В.М. Жуковского «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2021); XXXVI Международная научно-практическая конференция «EurasiaScience» (Москва, 2021); XXII Междунар. научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 125-летию со дня основного Томского Политехнического университета «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021); VI Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (Ростов-на Дону, 2021); V Всероссийская научная конференция с международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Санаторий (Серебряный Плес), Костромская Область, 2021) и International research conference on Substainble materials and technologies «SMIT-2021» (Kemerovo, Russia, 2021).

**Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных** базируется на применении комплекса традиционных и современных методов исследования, результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также согласованностью полученных результатов с классическими представлениями коллоидной химии.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Перспективы практического применения мембран с нанесенными каталитически активными слоями в жидкофазных процессах

Керамические мембраны традиционно использовались для очистки газов [1–4], а также сточных вод [5–8]. При применении в газофазных реакциях керамические мембраны могут подвергаться воздействию повышенных температур [9–13], что требует высокой термостабильности мембран. При проведении жидкофазных процессов основной плюс керамических мембран заключается в их высокой химической стабильности и механической прочности [14–16].

В последние годы все больший интерес вызывает применение керамических мембран с нанесенным каталитически активным слоем для проведения совмещенных процессов фильтрации и очистки сточных вод [17,18]. При приготовлении каталитических мембран сначала на мембрану наносят материал покрытия, затем мембрану спекают или прокаливают при повышенных температурах для обеспечения сцепления покрытия к подложке [5,19–23].

Karnik и другие авторы сообщили о своей обширной работе с каталитическими мембранами для очистки питьевой воды с использованием озонирования и ультрафильтрации [5,24–29]. В работе они использовали керамическую мембрану из оксида алюминия, диоксида циркония и диоксида титана, которая затем была покрыта слоем из наночастиц  $Fe_2O_3$ . Они продемонстрировали, что мембрана с покрытием  $Fe_2O_3$  улучшает производительность комбинированной системы очистки. Это было связано с каталитическим разложением озона оксидом железа с образованием гидроксила и других радикалов. Радикалы, образующиеся на поверхности  $Fe_2O_3$ , разлагают органические загрязнения, что приводит к уменьшению загрязнения мембран и сопутствующему уменьшению количества растворенных органических соединений в пермеате [17]. Размер зерна слоя покрытия  $Fe_2O_3$

увеличивался с увеличением количества слоев покрытия (от  $21 \pm 0,24$  нм для непокрытой мембраны, а для мембраны, покрытой 40 слоями до  $66 \pm 23$  нм). Мембрана, покрытая 40 слоями покрытия  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , показала наибольшее улучшение качества очистки воды с точки зрения удаления общих тригалометанов, галогенуксусных кислот, альдегидов, кетонов и кетокислот [19].

В работе [14] изучено влияние синтеза частиц, количества слоев покрытия, температуры спекания и времени спекания на структуру получаемых каталитических покрытий на основе диоксида марганца. Мембраны с покрытием были использованы для очистки воды, содержащей природные органические вещества в гибридной системе озонирования и фильтрации воды. Мембрана с покрытием удаляла 56% органического углерода, тогда как мембрана без покрытия удаляла только 43% органического углерода. Следует отметить, что авторы использовали для создания подобного покрытия авторы использовали 20-40 нанесений, что является крайне трудоемкой и дорогостоящей технологией.

Лучшие результаты были получены авторами работы [30], где диоксид марганца распределялся равномерно по всему объему мембраны. Было установлено, что получение диоксида марганца пропиткой раствором соли марганца с дальнейшим формированием частиц оксида существенно не изменяет морфологию поверхности мембраны и ее пористую структуру. Это может быть связано с относительно низким содержанием диоксида марганца, которое составило  $4,2 \text{ мг MnO}_x / 1 \text{ г Al}_2\text{O}_3$ . Полученные мембраны были испытаны на разложение озона в гибридном процессе каталитического озонирования и мембранной фильтрации. При этом исходная мембрана вызвала лишь незначительное улучшение разложения  $\text{O}_3(\text{aq})$  (46%), в то время как мембраны, пропитанные  $\text{MnO}_x$ , показали полное разложение  $\text{O}_3(\text{aq})$ .

Интересной комбинацией оксидов, обладающей каталитическими и антибактериальными свойствами, является  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ . Данная комбинация также была испытана в гибридном процессе каталитического озонирования и мембранной фильтрации и показала хорошие результаты [31–33].

Следует отметить, что несмотря на перспективность использования подобных мембран, в литературе упоминается небольшое количество методов получения каталитически активных слоев на основе  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ . При этом предлагаемые методы являются достаточно сложными и/или трудоемкими, поскольку предполагают обработку ультразвуком,  $\gamma$ -облучением, или введение дорогостоящих добавок.

## **1.2. Методы получения наночастиц $\text{MnO}_2$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$ и $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$**

Для получения зольей наночастиц оксида марганца использовались различные методы [34–40]. В статье [34] коллоидные наночастицы  $\text{MnO}_2$  были получены сонохимическим восстановлением ионов  $\text{MnO}_4^-$  в водной системе в присутствии поверхностно-активных веществ. Обработанный аргоном водный раствор, содержащий 0,1 ммоль/л  $\text{KMnO}_4$ , в дальнейшем обрабатывали ультразвуком в присутствии 8 ммоль/л додецилсульфата натрия при 200 кГц с входной мощностью 200 Вт. Было обнаружено, что время синтеза составляет около 10 минут, диаметр частиц составляет около 2 нм.

В работе [35] авторами были использованы два метода для получения зольей  $\text{MnO}_2$ . При первом способе использовали  $\gamma$ -облучение ( $10^5\text{-}10^4$  рад.) для получения наночастиц оксида марганца. Раствор перманганата калия ( $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л) облучали при pH 10 и температуре 20 °C. Электронно-микроскопические исследования испаренной капли на тонком углеродном носителе показали наличие частиц диаметром 3-5 нм. Во втором способе использовали обычный метод получения коллоидного оксида марганца, в котором 75 мл водного раствора  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$  добавляли к 50 мл водного раствора  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{KMnO}_4$  при сильном перемешивании. Точный

размер частиц диоксида марганца неизвестен, однако отмечено, что частицы были значительно крупнее, чем частицы, полученные методом  $\gamma$ -облучения.

Стаднийчук и соавт. [36] приготовили золь  $MnO_2$  по следующей методике. Смешивали 15 мл 1,0 моль/л  $NaOH$  и 100 мл 0,705 моль/л  $NaOCl$  с 1620 мл неионизированной воды и перемешивали в течение 5 мин до достижения pH 12,5. Затем добавляли 13 мл 1,009 моль/л  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  и быстро перемешивали в течение 90 минут. Смесь с pH 7-8 отстаивали в течение 24 часов. Избыток жидкости удаляли и добавляли деионизированную воду, доводя объем суспензии до 500 мл. Затем суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 3 часов и очищали методом диализа в течение 5 дней. После систему подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 часов и фильтровали для удаления крупных частиц. Этот метод позволил получить частицы  $MnO_2$  со средним диаметром 30 нм.

Для получения  $MnO_2$  Bach, S. с соавторами [37] разработали метод, в котором 400 мл водного раствора  $NaMnO_4$  с концентрацией 0,250 моль/л смешивали с 100 мл раствора динатриевой соли фумаровой кислоты ( $C_2H_2O_4Na_2$ ) с концентрацией 0,333 моль/л и энергично перемешивали в течение 1 часа, затем обрабатывали ультразвуком в течение 3 часов. Затем добавляли 10 мл  $H_2SO_4$  (2,5 моль/л) и перемешивали в течение 3-5 часов. Затем систему подвергали диализу в течение 3 дней. Этим методом получены частицы  $MnO_2$  со средним диаметром 180 нм.

Луо приготовил [38] наночастицы  $MnO_2$  путем непосредственного смешивания перманганата калия и водного раствора полиэлектролита. При комнатной температуре 100 мл водного раствора перманганата калия с концентрацией 20 ммоль/л смешивали с равными количествами водного раствора полиаллиламингидрохлорида при мольном соотношении 1 к 4. В результате были получены наночастицы  $MnO_2$ , с формой, близкой к сферической, и узким распределением частиц по размерам с диаметром около 10 нм (рисунок 1.1).

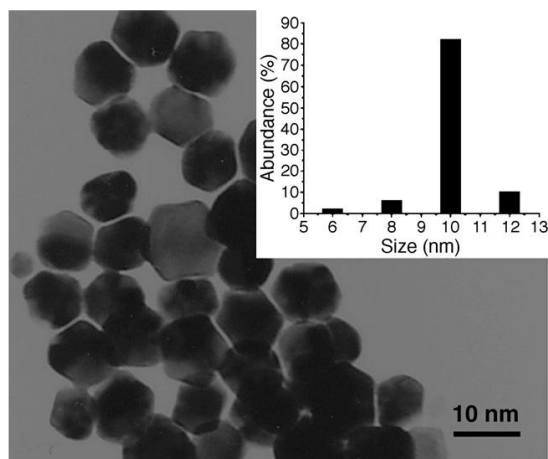


Рисунок 1.1 – Типичное изображение и соответствующая гистограмма распределения по размерам частиц  $\text{MnO}_2$  [38]

В работах [39–42] авторами были получены золи диоксида марганца в результате проведения окислительно-восстановительных реакций перманганата калия с перекисью водорода [39,41], или хлоридом марганца (II) [39,42], или с тиосульфатом натрия [40,41]. Диоксид марганца еще можно получать в результате окисления сульфита натрия перманганатом калия в нейтральной среде, в результате чего происходит образование средней соли сульфата натрия, оксида марганца (IV) и гидроксида калия [43].

В [42] авторами был проведен синтез диоксида марганца следующим образом:  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,6 г) и  $\text{KMnO}_4$  (0,3 г) смешивали с 15 мл деионизированной воды, затем добавляли додецилбензолсульфонат натрия (0,05 г), систему перемешивали и затем переносили в автоклав с тефлоновой футеровкой объемом 23 мл. Автоклав герметизировали и нагревали в печи при температуре 160 °С в течение 6 часов, а затем остужали до комнатной температуры. Полученные продукты собирали, многократно промывали дистиллированной водой для удаления возможных остатков, центрифугировали и сушили. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) полученные порошки представляли собой полые микросферы  $\gamma\text{-MnO}_2$  размером около 1 мкм, состоящие из многочисленных компактно растущих наностержней («полые ежи»), что указывает на то, что



наночастицы могут постепенно превращаться в наностержни длиной 40–100 нм после гидротермальной обработки (рисунок 1.2).

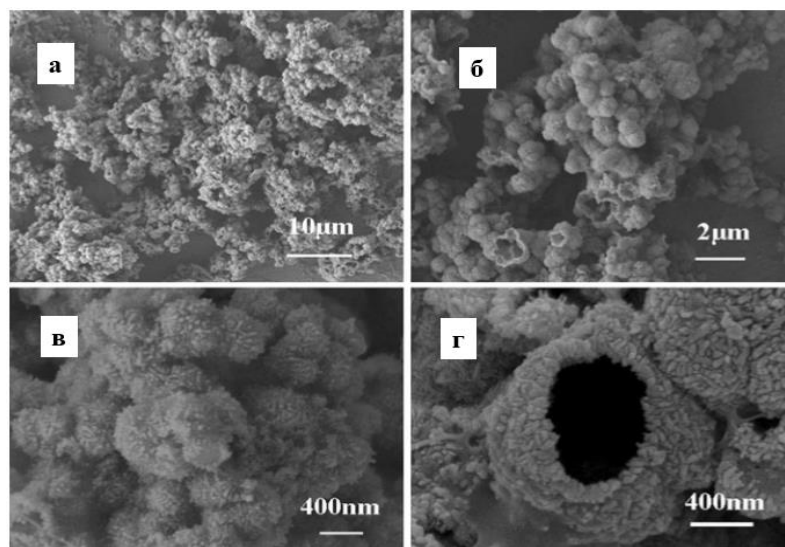


Рисунок 1.2 – а) Панорамное изображение СЭМ, б-в) изображения с разным увеличением, и г) типичная открытая структура «полый еж» продукта, полученного при 160 °С в течение 6 ч [42].

В работе [44] наноструктурированные порошки  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  были успешно приготовлены золь-гель методом. Ацетат марганца и лимонную кислоту в мольном соотношении 1:2 моль/моль растворяли в дистиллированной воде и доводили величину рН до 6 единиц путем добавления аммиака. Систему нагревали до 80 °С и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение нескольких часов до появления геля. Гель сушили при 110 °С, после чего прокаливали при 380 °С в течение 12 часов. В дальнейшем прокаленный продукт обрабатывали раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л) при перемешивании в течение 2 часов при 80 °С. После кислотной обработки продукт промывали дистиллированной водой, фильтровали и сушили при 105 °С.

В работах [45–47] наночастицы  $\text{MnO}_2$  были получены золь-гель методом. Гели на основе оксида марганца образуются при восстановлении водных растворов перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ) и натрия ( $\text{NaMnO}_4$ ) фумаровой кислотой ( $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$ ) или фумаратом натрия. Сушка гелей приводит к образованию кристаллической фазы  $\text{NaMnO}_2$  и  $\text{KMnO}_2$ , которые затем

превращаются в  $\text{MnO}_2$  после обработки серной кислотой. Эксперименты показывают, что ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  высвобождаются в раствор с последующим диспропорционированием  $\text{Mn}_3^+$  в растворимые  $\text{Mn}_2^+$  и нерастворимые ионы  $\text{Mn}_4^+$ . Полученный порошок  $\text{MnO}_2$  затем фильтруют и сушат на воздухе при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  [47].

В работе [45] водный раствор фумарата натрия ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ ) добавляли по каплям к водному раствору  $\text{NaMnO}_4$  при мольном соотношении 1:3 при перемешивании в течение 1 часа. Затем смесь дегазировали в вакууме в течение 60 минут для удаления  $\text{CO}_2$ . В систему добавляли по каплям раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  серной кислоты с концентрацией 2,5 М, дополнительно перемешивали в течение 24 часов и несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления всех растворимых продуктов. Продукт отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре.

Авторы [46] смешивали 3,8 г  $\text{KMnO}_4$  с 0,7 г фумаровой кислоты (мольное соотношение 1:3). К данной смеси добавляли 2 мл серной кислоты с концентрацией 2,5 моль/л, после чего добавляли 100 мл воды. рН среды поддерживали около 4,5–5 путем добавления аммиака, что имеет важное значение, поскольку было обнаружено, что частицы  $\text{MnO}_2$  агрегируют при рН = 3. Когда реакция протекает при оптимальном значении рН, процесс приводит к образованию стабильных мелких частиц  $\alpha\text{-MnO}_2$ .

В работе [48] авторы также синтезировали  $\text{MnO}_2$  путем мягкого восстановления водного раствора  $\text{KMnO}_4$  фумаровой кислотой при мольном соотношении  $[\text{KMnO}_4]:[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4] = 1:3$  при комнатной температуре. Темно-коричневый гель сушили при комнатной температуре, затем нагревали на воздухе до температуры  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Продукт, который представляет собой  $\delta\text{-MnO}_2$ , впоследствии обрабатывали водным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , фильтровали и тщательно промывали дистиллированной водой. После полученный продукт сушили на воздухе при  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

В качестве альтернативного метода выделения авторы работы [45] предлагают удаление воды методом замены растворителя. Первоначально гель, содержащий воду, перемешивали в ацетоне в течение 1 недели. Ацетон был заменен на циклогексан и, в дальнейшем, на гексан. Финальный гель сушили в вакууме в течение 12 часов.

В работе [49] аморфный диоксид марганца синтезировали по реакции взаимодействия перманганата калия с органическим восстановителем триэтаноломином. 1,7 мл триэтаноламина разводили в 100 мл дистиллированной воды с последующим добавлением по каплям 200 мл водного раствора  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией 0,03 моль/л при интенсивном перемешивании. После перемешивания в течение некоторого времени при комнатной температуре получали коричневый осадок. Осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до тех пор, пока pH промытой воды не станет равен 7. Затем осадок сушили при 100 °C в течение 24 часов.

Для приготовления наночастиц  $\text{MnO}_2$  в работе [50]  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  добавляли в дистиллированную воду и перемешивали в течение 30 минут. Затем водный раствор  $\text{KMnO}_4$  добавляли по каплям в водный раствор  $\text{MnSO}_4$ . Мольное соотношение  $\text{MnSO}_4:\text{KMnO}_4$  при этом составляло 1:1. Затем полученные черные осадки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и этанолом и сушили при 80 °C в течение 1 дня.

Методы получения наночастиц и золей  $\text{Co}_3\text{O}_4$  также сопряжены с рядом технических сложностей и временными затратами. В статье [51] авторы предложили способ получения наночастиц, основанный на том, что раствор соли кобальта в дистиллированной воде перемешивали с тетрагидрофураном в течение получаса. Затем к системе добавляли аммиак (25 %) до получения гомогенного геля серого цвета. Гель выдерживали в течение ночи в муфельной печи при 400 °C, превращали в черную массу и затем

прокаливали при 500 и 550 °С. Таким образом были получены наночастицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  черного цвета.

В статье [52] для синтеза наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  растворяли 0,01 моль нитрата кобальта и 0,02 моль сульфата кобальта в минимальном количестве дважды дистиллированной воды. Полученный раствор нагревали до 80 °С при постоянном перемешивании в течение получаса, и добавляли раствор аммиака до достижения величины рН 12 единиц. Полученный осадок промывают дистиллированной водой, затем этанолом, сушат под ИК-лампой в течение получаса и затем прокаливают для получения сухого осадка в течение 7-8 часов, получая наночастицы темно-коричневого цвета  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

В работе [53] катализатор  $\text{Co}_3\text{O}_4$  был приготовлен гидротермальным способом.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH}$  растворяли в 30 мл деионизированной воды при перемешивании в течение 30 минут. Затем систему переносили в автоклав и обрабатывали при 180 °С в течение 3 часов. После охлаждения до комнатной температуры полученный продукт отфильтровывали, несколько раз промывали этанолом и дополнительно сушили при 60 °С. После чего проводили прокаливание при 500 °С в течение 3 часов на воздухе для получения  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Изображения катализаторов на рисунке 1.3 показывают, что морфология  $\text{Co}_3\text{O}_4$  изменялась в зависимости от количества реагентов ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH}$ ) в процессе синтеза. Синтез с более низкой концентрацией нитрата кобальта привел к образованию  $\text{Co}_3\text{O}_4$  кубической формы с размером частиц около 250 нм, как показано на рисунке 1.3 (а), а с использованием более высокой концентрации нитрата кобальта формируются пластинки округлой формы (рисунок 1.3 (б)).

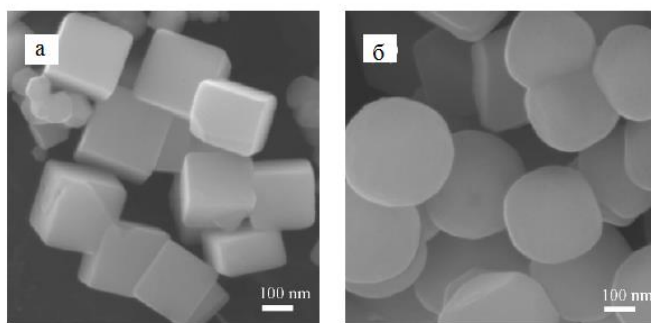


Рисунок 1.3 – Микрофотография частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученные методом сканирующей электронной микроскопии при различной концентрации нитрата кобальта [53](пояснения в тексте).

В статье [54] для получения наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  помещали 0,93 г нитрата кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 2,0 г ионной жидкости (1-н-бутил-3-метилимидазолия гидроксид) при комнатной температуре. Затем в полученную суспензию добавляли 4 мл раствора  $\text{NaOH}$ . Примерно через 30 минут выдержки при перемешивании в смесь по каплям добавляли 5 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  в течение получаса и перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. Черно-коричневый осадок отделяли центрифугированием, несколько раз последовательно промывали дистиллированной водой и абсолютным этанолом для удаления примесей, а затем сушили в сушильном шкафу при 80 °С в течение 10 часов. В результате было получено 0,25 г порошка  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рисунок 1.4).

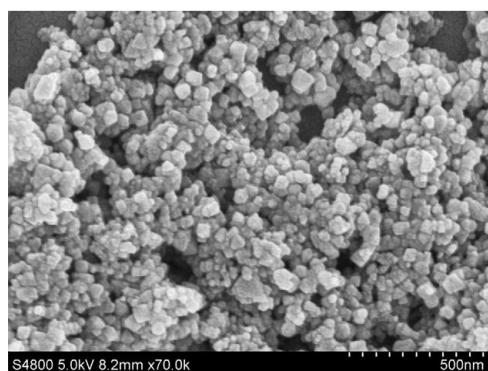


Рисунок 1.4 – Микрофотография наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученная методом сканирующей электронной микроскопии [54].

В работе [55] для получения наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  авторы использовали метод термического разложения. Микрокристаллический порошок комплекса  $[\text{CoL}_3]$  (где L - N-салицилидин-2-хлорэтилимин) (массой около 0,5 г) загружают в платиновый тигель, и нагревают со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}$  на воздухе до  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Через 3 часа полученные наночастицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  промывают этанолом для удаления возможных примесей, а затем сушат.

В статье [31]  $\text{Co}_3\text{O}_4$  готовили методом осаждения в водном растворе. 30 мл раствора нитрата кобальта с концентрацией 4,0 моль/л добавляли по каплям к 30 мл раствора карбоната аммония с концентрацией 2,0 моль/л при постоянном перемешивании при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Затем температуру повышали до  $30\text{ }^\circ\text{C}$  и поддерживали постоянной в течение 3 часов. Конечный pH дисперсионной среды составляет около 8,0. Полученную суспензию фильтровали и полученный осадок несколько раз промывали деионизированной водой, а затем сушили на воздухе при  $110\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 часов. Наконец, образцы прокаливали при 250, 300, 400 и  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в потоке воздуха в течение 3 часов соответственно.

В литературе встречаются отдельные упоминания о синтезе наночастиц  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ , которые называют «гибридными» [31]. При интенсивном магнитном перемешивании раствор  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  добавляли по каплям в раствор  $\text{KMnO}_4$  и одновременно добавляли 5,0 М раствор  $\text{NaOH}$  для поддержания pH раствора между 7,0 и 8,0. После полученную суспензию непрерывно перемешивали в течение 1 часа, выдерживали при комнатной температуре в течение 12 часов, после чего многократно промывали ультрачистой водой до тех пор, пока в фильтрате не перестали обнаруживать нитрата. Затем прокаливали при 723 К в течение 2 часов.

Результаты исследований приведены на рисунке 1.5. Как показано на рисунке 1.5 (а), все пики отражения на дифрактограмме индексируются только на чистую фазу  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . При этом явного кристаллического пика  $\text{MnO}_2$  не было обнаружено, что свидетельствует о том, что  $\text{MnO}_2$  существовал в

основном в аморфной форме. Это может быть связано с малым размером частиц диоксида марганца. СЭМ, ПЭМ и ПЭМ-изображения с высоким разрешением наночастиц показаны на рисунке 1.5 (б-г) соответственно. Наблюдаются однородные сферические частицы диаметром приблизительно  $7,05 \pm 0,99$  нм (рисунок 1.5 в). Этот наноразмерный материал подходит для нанесения на пористый носитель и применении в реакции каталитического озонирования. На изображении высокого разрешения (рисунок 1.5 г) наблюдались два основных параметра решетки 0,243 нм и 0,141 нм, которые соответствуют плоскости (311) и (440)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  соответственно. Существуют убедительные доказательства того, что наличие четко выраженной плоскости (311), плоскости (440) и аморфного  $\text{MnO}_2$  значительно улучшают каталитическое озонирование. Это первое исследование, которое было проведено для определения роли поверхности кристаллов в каталитическом озонировании. Эффективность удаления бензофенин-3,2-гидрокси-4-метоксибензофенона при озонировании была все еще очень низкой, со значением 47,4 %. После добавления наночастиц  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  эффективность удаления увеличилась до 81,2 %.

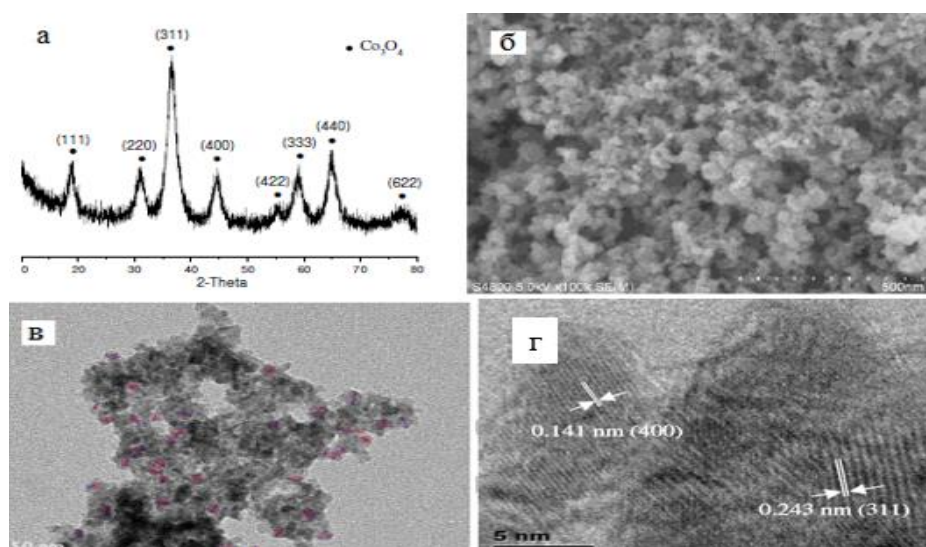


Рисунок 1.5 – Результаты исследований наночастиц  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ ; а) дифрактограмма, СЭМ-изображение (б), ПЭМ-изображение и г) ПЭМ с высоким разрешением [31].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  наночастицы проявляют значительную активность при каталитическом озонировании и потенциально могут быть использованы для покрытия керамических мембран и получения нанесенных катализаторов.

### **1.3. Получение керамических мембран со слоями на основе $\text{MnO}_2$ и на основе смеси $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ ; преимущества их применения**

Основными методами получения нанесенных слоев на поверхности мембран с использованием наночастиц считают золь-гель процесс [56–60] и так называемый, dip-coating, «нанесение вытягиванием» – процесс, в котором подложку погружают в золь, а затем извлекают с контролируемой скоростью [61–63]. Также известны метод электрофорезного осаждения [64,65] и метод распыления катализатора [66]. С учетом того, что частицы оксидов марганца и кобальта не образуют гелей, аналогично диоксидам кремния, титана или циркония, то были рассмотрены варианты получения нанесенных слоев другими методами.

В работе [14] изучено влияние метода синтеза частиц, количества слоев покрытия, температуры спекания и времени спекания на структуру получаемых каталитических покрытий и качество воды, обработанной с использованием покрытых мембран, а также были оценены два способа получения наночастиц оксида марганца для использования в керамических мембранах для фильтрации воды.

Первый метод включает озонирование  $\text{MnCl}_2$  в воде. По второй методике наночастицы диоксида марганца были получены синтезом  $\text{KMnO}_4$  с полиаллиламина гидрохлоридом при комнатной температуре. Микрофотографии частиц, полученных методом озонирования, показывают, что частицы имеют чешуйчатую морфологию. Размер частиц составляет приблизительно  $92 \pm 13$  нм. Второй метод приготовления образцов оксида марганца дает однородные сферические частицы диаметром  $11 \pm 1$  нм.



Процедура нанесения покрытия заключалась в следующем: каналы керамические мембраны были заполнены раствором полидиаллилдиметиламмония хлорида (0,2 % масс.). Этот раствор выдерживали в течение 15 минут, а затем мембрану промывали в течение 15 секунд раствором NaOH с концентрацией 0,01 М (рН 12). После промывки мембранные каналы заполняли суспензией оксида марганца. Суспензию выдерживали в течение 15 минут, а затем мембрану промывали в течение 15 секунд NaOH с концентрацией 0,01 М. При помощи данных манипуляций получали один слой. Затем последовательность повторяли для получения нужного количества слоев наночастиц. После нанесения покрытия, мембрану спекали на воздухе при температуре 550 °С в течение 30 мин или 500 °С в течение 45 мин.

В работе [30] авторы предложили следующий метод получения каталитических керамических мембран, пропитанных  $MnO_x$ . Исходный раствор готовили растворением  $MnN_2O_6 \cdot 4H_2O$  (0,5 М) и лимонной кислоты (1,0 М) в деионизированной воде при перемешивании в течение 1 часа. Очищенные керамические мембраны погружали в полученный раствор и обрабатывали ультразвуком на водяной бане в течение получаса для пропитки мембран. Данный процесс погружения повторяли несколько раз. Пропитанные керамические мембраны выдерживали при 363 К в течение 12 часов и сушили при 393 К в течение 3 часов для удаления избытка воды. После этого были получены каталитические керамические мембраны с обожженным слоем  $MnO_x$  при 673 К в атмосфере воздуха в течение 5 часов в муфельной печи (рисунок 1.6).

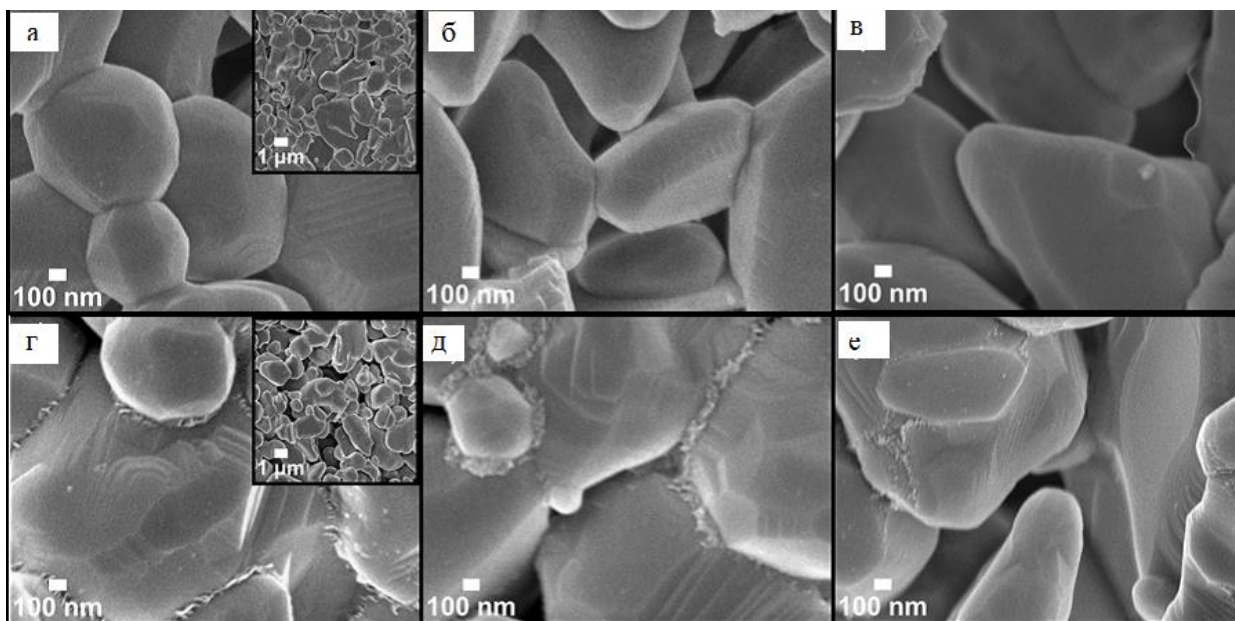


Рисунок 1.6 – Морфология поверхности; а-в) исходной мембраны из оксида алюминия и г-е) мембраны с нанесенным слоем (при различных увеличениях) [30]

Рисунок 1.6 показывает морфологию поверхности полученных мембран. По сравнению с исходной керамической мембраной (рисунок 1.6 а, б, в) присутствие частиц оксида металла на поверхности указывало на успешную пропитку мембраны суспензией  $MnO_x$  без блокировки пор, так как не наблюдалось объемных оксидов металлов (рисунок 1.6 г, д, е). Также микрофотографии свидетельствуют о том, что закрепление оксидов металлов происходило не только на наружных поверхностях мембраны, но также и на внутренней поверхности пор.

В работе [67] использовались керамические мембраны с фильтрующим слоем  $ZrO_2$  на поверхности носителя  $\alpha-Al_2O_3$ . Для получения каталитических мембран со слоями была приготовлена суспензия смеси оксидов  $MnO_2$  и  $Co_3O_4$ . Для этого были приготовлены растворы перманганата калия ( $KMnO_4$ , 0,075 моль/л) и нитрата кобальта ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 0,225 моль) в ультрачистой воде. При интенсивном магнитном перемешивании раствор  $Co(NO_3)_2$  добавляли по каплям в раствор  $KMnO_4$  и одновременно добавляли раствор  $NaOH$  с концентрацией 5,0 М для поддержания рН раствора между 7,0 и 8,0.

После добавления полученную суспензию перемешивали непрерывно в течение 1 часа, выдерживали при комнатной температуре в течение 12 часов и затем промывали ультрачистой водой до отсутствия нитрат-аниона в фильтрате. Затем полученные осадки сушили при 373 К в течение 6 часов, чтобы получить порошок  $MnO_2$  и  $Co_3O_4$ , который в дальнейшем использовался для нанесения слоев на поверхности мембран.

Процедура нанесения наночастиц  $MnO_2$  и  $Co_3O_4$  на поверхность мембраны заключается в следующем: сначала порошок предшественника наночастиц (300 мг) смешивали с раствором  $KNO_3$  с концентрацией 0,1 мМ, обрабатывали ультразвуком с использованием ультразвукового аппарата мощностью 200 Вт в течение 30 минут на ледяной бане для диспергирования суспензии порошка смешанного предшественника. Затем исходные мембраны помещали в раствор диаллилдиметиламмонийхлорида с концентрацией 0,2 % масс. и выдерживали в течение 15 минут, а затем промывали в течение 15 секунд раствором  $NaOH$  (0,01 М, pH 12). Затем образец мембраны заполняли суспензией порошка смешанного предшественника в течение 15 минут и промывали в течение 15 секунд тем же раствором  $NaOH$ .

Эта последовательность позволяет получить один слой порошка смешанного предшественника на поверхности мембраны. Данную последовательность повторяли 80 раз, чтобы увеличить загрузку активных компонентов. После послойного осаждения покрытый керамических мембран прокаливали на воздухе при 723 К в течение 2 часов со скоростью примерно 5 °С/мин с образованием гибридных наночастиц  $MnO_2-Co_3O_4$ , связанных с поверхностью керамических мембран.

#### 1.4. Применение $MnO_2$ , $Co_3O_4$ и смеси $Co_3O_4-MnO_2$ при разложении органических красителей

Катализаторы, содержащие диоксид марганца [68–70], оксида кобальта [71–73] и смеси оксидов марганца и кобальта [74–77] широко применяются для очистки сточных вод от органических загрязнителей, в т.ч. красителей. Передовые процессы окисления с использованием высокореактивных радикалов, таких как  $\bullet OH$ ,  $\bullet OOH$ ,  $O_2\bullet^-$  и  $SO_4\bullet^-$ , являются эффективными методами разложения органических загрязнителей в воде.

В этом исследовании сообщалось об обесцвечивании и минерализации метиленового синего в присутствии марганецсодержащих катализаторов с использованием  $H_2O_2$  в качестве окислителя [78]. Реакцию проводили в стакане, содержащем 25 мл раствора красителя метиленового синего (100 мг/л), 60 мл деионизированной воды и 25 мг катализатора. Суспензию непрерывно перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 минут после добавления 15 мл раствора  $H_2O_2$  с концентрацией 30 % масс. Данную реакцию проводили при комнатной температуре. Через заданные промежутки времени 2,5 мл смеси переносили в мерную колбу, быстро разбавляли дистиллированной водой до 25 мл и помещали в ледяную баню. Для измерения оптического поглощения разбавленную систему немедленно центрифугировали при 10 000 об./мин в течение 3 минут для удаления частиц катализатора. Затем центрифугированный раствор красителя помещали в кварцевую кювету и измеряли оптическую плотность при длине волны 664 нм для определения остаточной концентрации красителя [78].

Была протестирована каталитическая эффективность синтезированных оксидов марганца типа бирнессита в реакции разложения метиленового синего в качестве модели в контролируемых условиях. В отсутствие катализатора через 120 минут явного разложения красителя не наблюдалось. При использовании катализатора бирнессита, но без добавления  $H_2O_2$ , степень обесцвечивания достигает 15% в течение 60 минут, а затем выходит

на постоянное значение, что можно объяснить адсорбцией молекул красителя на бирнессите. Напротив, при наличии бирнессита и  $H_2O_2$  степень разложения достигла примерно 50 % в течение 90 минут (рисунок 1.7).

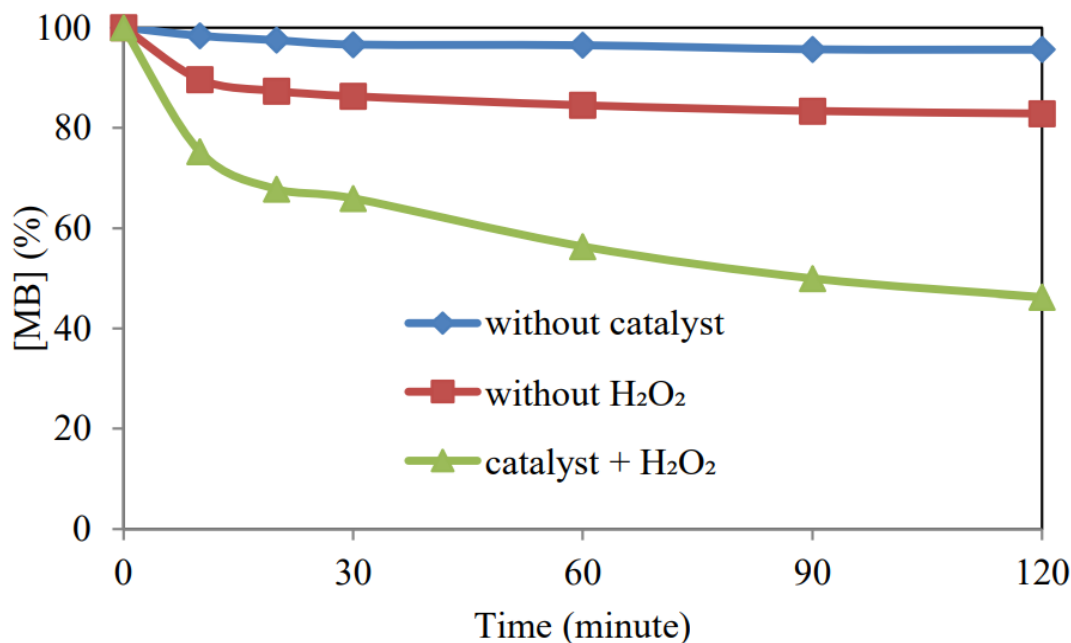
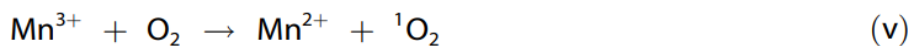
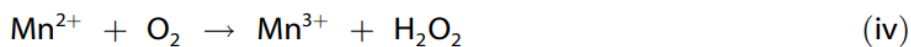
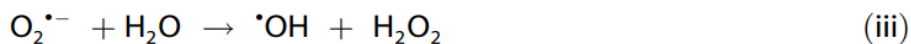
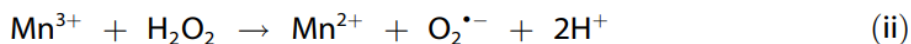
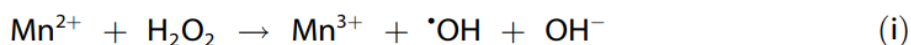


Рисунок. 1.7 – Зависимость степени разложения метиленового синего (МС) от времени при различных условиях:

- (●) только МС +  $H_2O_2$ , (■) только МС + бирнессит, (▲) МС + бирнессит +  $H_2O_2$  (условия реакции:  $[MC]_0 = 25$  мг/л;  $[бирнессит] = 0,25$  г/л,  $[H_2O_2, 30\% \text{ масс.}] = 15$  мл, при комнатной температуре [78].

В исследовании [79] образование промежуточных продуктов в процессе разложения красителя было подтверждено с помощью экспериментов ESI-MS (масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением) на образцах, отобранных в ходе реакции в присутствии наночастиц оксидов марганца. Исходя из экспериментальных данных, предлагается следующий механизм реакции с участием наночастиц оксида марганца (уравнения i-v).



Множественные степени окисления Mn в  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $\text{MnO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) могут значительно ускорить межфазный перенос электронов и способствовать высокой эффективности разложения метиленового синего в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ионы  $\text{Mn}^{2+}$  могут вступать в реакцию с  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием  $\cdot\text{OH}$  (стадия i). Кроме того, ионы  $\text{Mn}^{2+}$  образуются в результате реакции частиц  $\text{Mn}^{3+}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  (стадия ii). Следовательно, марганец способен к окислительно-восстановительному циклу в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в котором образуется  $\cdot\text{OH}$  (стадии i и iii) [79].

В статье [80] химическое окисление с использованием пероксимоносульфата (ПМС) в сочетании с ионами кобальта для образования сульфатных радикалов вызвало интерес и признано довольно многообещающим методом. В этой работе было исследовано разложение красителя с использованием систем  $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Co}^{2+}/\text{ПМС}$ . Было проведено сравнение эффективности систем  $\text{Co}/\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Co}/\text{ПМС}$  при окислительном разложении различных красителей в нейтральном диапазоне pH.

Было установлено, что на степень разложения красителя влияют концентрации как  $\text{Co}^{2+}$ , ПМС,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , так и концентрация красителя. Определено оптимальное соотношение окислителя (ПМС,  $\text{H}_2\text{O}_2$ )/ $\text{Co}^{2+}$  для разложения двух красителей. Установлено, что разложение красителя в системе  $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$  происходит намного быстрее, чем в системе  $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Для  $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  оптимальное соотношение  $\text{H}_2\text{O}_2$  к  $\text{Co}^{2+}$ , которое требуется для максимального разложения красителя, составляет около 6 моль/моль. Для системы  $\text{Co}^{2+}/\text{ПМС}$  требуются более высокие концентрации  $\text{Co}^{2+}$  и ПМС, но они увеличивают скорость разложения красителя при оптимальном мольном

соотношении равном 3, благодаря чему достигается 95 % обесцвечивания. Для основного синего 9 полное обесцвечивание может быть достигнуто за 5 минут при 0,13 мМ  $\text{Co}^{2+}$ , 0,40 мМ ПМС и 7 мг/л основного синего 9, в то время как полное разложение кислотного красного 183 будет достигнуто за 30 минут при 0,13 мМ  $\text{Co}^{2+}$ , 0,40 мМ ПМС и 160 мг/л кислотного красного 183. Разложение кислотного красного 183 протекает по кинетике реакции второго порядка [80].

В исследовании [79] каталитическая активность наночастиц  $\text{MnO}$  оценивалась по кинетике разложения метиленового синего. Кинетические исследования дают количественный анализ процесса разложения в различных условиях. Графики реакций в диапазоне 60 мин аппроксимируются кинетическим уравнением псевдо-первого порядка:

$$\ln C_t = -kt + \ln C_0 \quad (1.1)$$

где  $C_0$  - начальная концентрация метиленового синего,  $C_t$  - концентрация по истечении времени  $t$  соответственно, а  $k$  - константа скорости псевдо-первого порядка. В работе [79] также исследуется влияние температуры, и результаты показаны на рисунке 1.8.

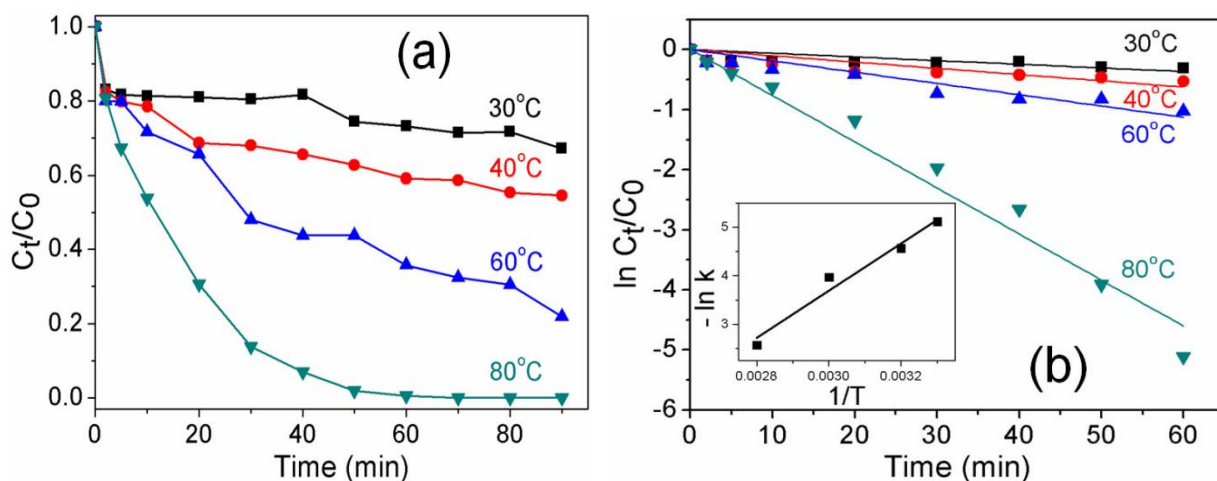


Рисунок 1.8 – Влияние температуры на разложение МВ с использованием катализатора 0,10 г/л  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 100 мг/л МВ, 0,25 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$  (а); зависимость

$\ln C_t/C_0$  от времени реакции при различных температурах (б). Врезка показывает график Аррениуса [79].

Эффективность разложения увеличивается с 26,8 ( $\pm 2$ ) до 99,3 ( $\pm 2$ ) % в течение 60 минут при повышении температуры с 30 до 80 °С. Кинетика разложения метиленового синего была исследована при различных температурах, и результаты приведены в таблице 1.1. Более 90 % метиленового синего разлагается с 0,10 г/л  $Mn_3O_4$  и 0,254 моль/л  $H_2O_2$  при 80 °С в течение 60 мин [79].

Таблица 1.1 – Константы скорости и  $R^2$  для разложения метиленового синего, катализируемого наночастицами  $Mn_3O_4$   
(Условия реакции:  $MC = 100$  мг/л,  $Mn_3O_4 = 0,10$  г/л,  $H_2O_2 = 0,254$  моль/л, время перемешивания = 25 минут) [79]

Температура, °С	$K \cdot 10^{-2}, \text{мин}^{-1}$	$R^2$
30	0.60	0.755
40	1.04	0.867
60	1.88	0.956
80	7.67	0.986

В работе [81] испытания катализаторов в реакции разложения метиленового синего показали огромную разницу в каталитической активности для обоих образцов (оксидов марганца бирнессита и криптомелана) без прокаливания и с прокаливанием. Бирнесситовые катализаторы (без прокаливания) проявляют наибольшую активность и способны разлагать 93 % метиленового синего в течение 10 минут, что намного выше, чем у других образцов. Также была определена их каталитическая активность в реакции разложения метиленового синего с использованием  $H_2O_2$  в качестве окислителя.

В работе [82] была испытана способность  $MnO_2$ /диатомита (или биокремнезема) разлагать два различных типа красителей: метиленовый синий и метиловый оранжевый (МО). Авторами был предложен новый



механизм кинетики разложения, состоящий из химического, физико-химического и физического процесса.

В исследовании [83] изучалось разложение метиленового синего в моделированных сточных водах оксидами марганца (МО) при микроволновом облучении. Было показано, что микроволновое облучение значительно повышало эффективность разложения метиленового синего ахтенскитом или бирнесситом. В серии экспериментов в стеклянный стакан объемом 100 мл добавляли 0,1 г твердого вещества и 50 мл исходного раствора красителя (500 мг/л). При исследовании определения пути реакции смешивали 50 мл раствора красителя с концентрацией 100 мг/л и 0,1 г бирнессита в стеклянном стакане. Затем смесь помещали в микроволновый реактор с мощностью микроволн 400 Вт. После обработки суспензию охлаждали, центрифугировали 5 минут при 6000 об./мин. Пробу надосадочной жидкости перед анализом дополнительно фильтровали с помощью шприцевого фильтра.

Эффективность разложения метиленового синего увеличилась примерно до 40 % (количество удаления 98 мг/г) и 98 % (количество удаления 230 мг/г) в присутствии ахтенскита и бирнессита после 30 минут микроволнового облучения соответственно (рисунок 1.9) по сравнению с удалением примерно 9,8 и 10,9 % по ахтенскиту и бирнесситу в отсутствие облучения. Это соответствовало увеличению степени превращения в 4 и 9 раз соответственно. Аналогичным образом, разложение метиленового синего в присутствии ахтенскита и бирнессита после 30 минут облучения увеличилось с 25 до 98 и с 27 до 230 мг/г соответственно. Поскольку эффективность разложения при облучении раствора составляла приблизительно 0 % в отсутствие катализатора, то был сделан вывод, что остаточный кислород в воздухе не реагирует с метиленовым синим при микроволновом облучении.

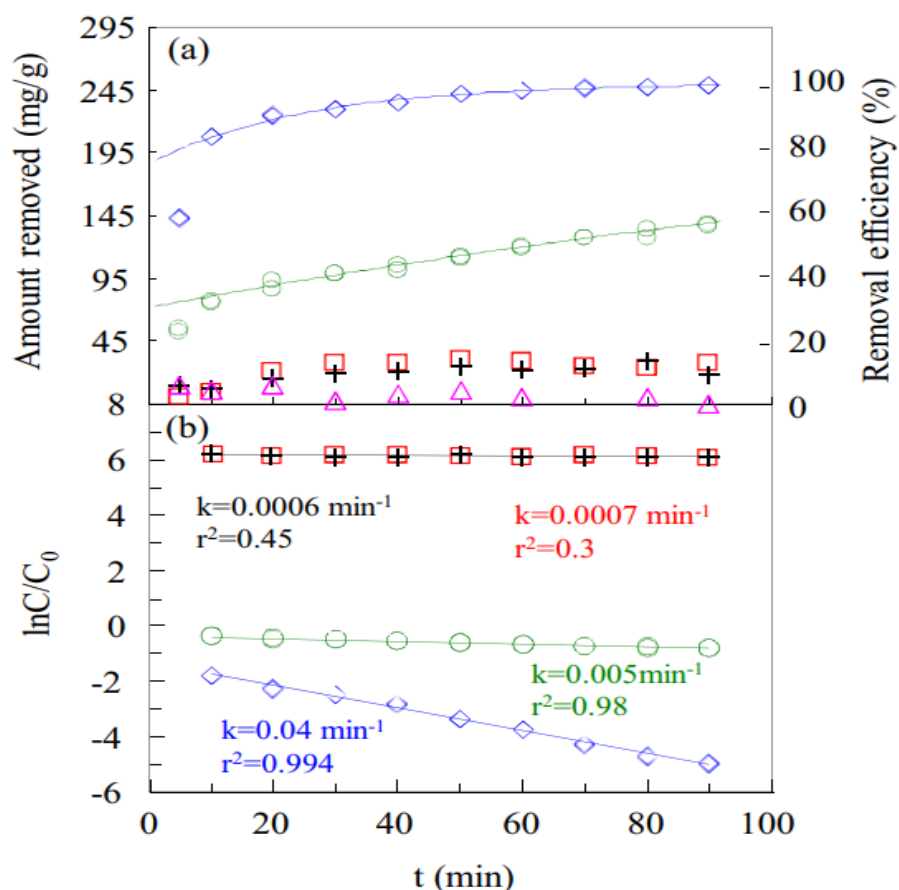


Рисунок 1.9 - Кинетика удаления МС с помощью катализатора в присутствии или отсутствии микроволновой обработки (м.об.) и находились в системах: м.об./бирнессит/МС; м.об./ахтенскит/МС; бирнессит/МС; ахтенскит/МС; и м.об/МС

(рН = нейтральный,  $C_0 = 500 \text{ мг/л}$ , температура =  $308 \pm 2 \text{ К}$  и количество  $\text{МО} = 0,1 \text{ г}$ ) [83].

Кинетика удаления метиленового синего в присутствии ахтенскита и бирнессита при облучении хорошо согласуется с кинетической моделью псевдо-первого порядка с константами скорости  $0,005$  и  $0,04 \text{ мин}^{-1}$  и значениями  $r^2$   $0,98$  и  $0,994$  соответственно (рисунок. 1.9, б). Для сравнения константы скорости разложения МС составляли только  $0,0006$  и  $0,0007 \text{ мин}^{-1}$  для ахтенскита и бирнессита в отсутствие микроволнового облучения. Экстраполяция фактического количества удаления на основе кинетической модели псевдо-первого порядка показала, что теоретические и фактические

значения хорошо совпадают, за исключением начала реакции (рисунок 1.9 а). Это может быть связано с повышением температуры в течение первых 10 минут проведения реакции, что привело к более низкому фактическому значению, чем теоретическое [83].

Таким образом, кислородсодержащие соединения марганца и кобальта могут быть эффективными катализаторами окисления красителей в присутствии пероксида водорода. Также стоит упомянуть большое количество работ, посвященных фотокаталитическим свойствам  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и смеси  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$  [56,84–86].

### **Выводы из литературного обзора**

На основании проведенного литературного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Получение агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц (золей) кислородсодержащих соединений марганца и кобальта, и смеси наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$  являются актуальной задачей. Комбинирование  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$ , которые успешно применяются в качестве гетерогенного катализаторов, вызывает на данный момент большой интерес. Сочетание этих двух оксидов металлов обеспечивают высокую активность, дешевизну исходного сырья, возможность многократного применения и стабильность.
2. Несмотря на наличие в литературе сведений о каталитически активных слоях на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  и смеси  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$  на поверхности мембран, все предложенные методы являются крайне трудоемкими и плохо масштабируемыми.
3. Создание керамических мембран на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  и смеси  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$  позволит решить ряд технологических задач. Активность  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$  во многом зависит от природы носителя и условия в которых они были изготовлены. Немаловажную роль играет и кристаллическая решетка самих наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ .

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Исходные материалы

В качестве исходных реактивов в работе применялись: перманганат калия (ГОСТ 20490-75, 99%), пероксид водорода (ГОСТ 177-88, 99 %), марганец (II) хлористый 4-водный  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (ГОСТ 612-75), натрий серноватисто-кислый 5-водный  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (ГОСТ 27068-86), натрий сернистокислый (ГОСТ 195-77), нитрат кобальта (II)  $Co(NO_3)_2$  6-водный (ГОСТ 4528-78), аммиак водный концентрированный  $NH_3 \cdot H_2O$  (ГОСТ 24147-80), кислота серная  $H_2SO_4$  (ГОСТ 24147-80), натрий щавелевокислый  $Na_2C_2O_4$  (ГОСТ 5839-77), вода дистиллированная  $H_2O$  (ГОСТ 6709-72), мурексид  $C_8H_8N_6O_6$  (ГОСТ 4919.1-77), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)  $C_{10}H_{16}N_2O_8$  (ГОСТ 10398-2016) и краситель метиленовый синий  $C_{16}H_{18}N_3ClS \cdot 3H_2O$  (ГОСТ 5801-53). Все реактивы были квалификации х.ч.

В качестве носителей использовались пористые трубчатые керамические мембраны на основе  $\alpha-Al_2O_3$  (85 %), внутренним диаметром 6,5 мм, и с толщиной стенки 1,5 мм, длиной от 50 до 200 мм. Подробные их характеристики приведены в таблице 2.1 [87,88].

Таблица 2.1 – Основные характеристики подложки на основе  $\alpha-Al_2O_3$  [66,67]

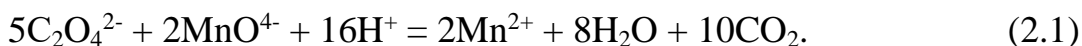
Характеристика	Значение
Диаметр, мм	6,5
Толщина стенки, мм	1,5
Наивероятнейший радиус пор, мкм	0,8
Открытая пористость, %	45±3
Наивероятнейший размер частиц, мкм	15
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	0,3
Электрокинетический потенциал частиц (рН 7), мВ	10

## 2.2. Методики проведения экспериментов

### 2.2.1. Определение концентраций растворов

Для определения концентрации раствора  $\text{KMnO}_4$  использовали титрование оксалата натрия перманганатом калия в сернокислой среде [89].

Протекает следующая реакция:

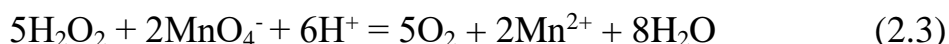


Для определения концентрации раствор  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией примерно 5 % масс. разбавляли в 10 раз. В колбу для титрования вносили 10 мл раствора оксалата натрия и 10 мл раствора серной кислоты 1 моль/л. Колбу нагревали на плитке до запотевания стенок, затем по капле добавляли  $\text{KMnO}_4$ . Колбу подогревали до запотевания стенок и по мере остывания титровали до появления устойчивой в течение минуты бледно-розовой окраски. Титрование проводили до трех сходящихся результатов во втором знаке после запятой. Концентрацию исходного раствора перманганата калия определяли по формуле:

$$C(\text{KMnO}_4) = 10 \cdot \frac{5 \cdot C(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{2 \cdot V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4)} \quad (2.2)$$

где  $C(\text{KMnO}_4)$  – концентрация полученного раствора, моль/л;  $V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  аликвота  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , мл;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_3)$  – концентрация раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , моль/л;  $V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4)$  – средний объём перманганата калия, потраченного на титрование, рассчитывается по трём сходящимся результатам, мл.

Концентрацию пероксида водорода определяли перманганатометрическим титрованием в сернокислой среде. Протекает следующая реакция:



В коническую колбу для титрования вносили 10 мл водного раствора серной кислоты и 10 мл водного раствора пероксида водорода, перемешивали и титровали 0,12 моль/л раствором перманганата калия до не исчезающего розового окрашивания. Анализ повторяют до трёх

сходящихся результатов ( $\Delta V \leq 0,05$  мл). Расчёт концентрации пероксида водорода (моль/л) проводится по следующей формуле:

$$C(H_2O_2) = \frac{5 \cdot \bar{V}(KMnO_4) \cdot C(KMnO_4)}{2 \cdot V(H_2O_2)} \quad (2.4)$$

где  $\bar{V}(KMnO_4)$  – средний объём перманганата калия, потраченного на титрование, рассчитывается по трём сходящимся результатам, мл;  $C(KMnO_4)$  – концентрация перманганата калия, моль/л;  $V(H_2O_2)$  – аликвота пероксида водорода, мл.

Для определения концентрации растворов  $Co(NO_3)_2$  в качестве реактивов использовались раствор ЭДТА  $C_{10}H_{16}N_2O_8$  с концентрацией 0,01 М и раствор аммиака с концентрацией 1 М. В качестве индикатора использовался мурексид. [90] Кислый анализируемый раствор, содержащий не более 25 мг кобальта в каждых 100 мл, нейтрализуют раствором аммиака до  $pH = 6$ . Затем прибавляют индикатор, который еще в кислом растворе окрашивается в оранжево-желтый цвет. Образовавшийся комплекс кобальта с мурексидом ( $CoH_4F^+$ ) является кислотно-основным индикатором при последующей нейтрализации раствора, при этом раствор аммиака вносят по каплям до тех пор, пока не произойдет перехода окраски в желтую ( $CoH_2F^+$ ). После этого титруют раствором ЭДТА до резкого изменения желтой окраски в фиолетовую. Так как раствор обладает незначительной буферной емкостью, то значение  $pH$  вследствие образования свободных ионов водорода при комплексообразовании может настолько понизиться, что желтый комплекс кобальта с индикатором снова переходит в оранжевый комплекс. В этом случае прибавляют еще одну каплю аммиака, после чего опять возвращается желтая окраска, и продолжают титрование.

При следовании описанной выше методике условия скачка в точке эквивалентности являются оптимальными, так как при очень малой концентрации аммиака в растворе кобальт, еще не связанный с ЭДТА, присутствует практически в виде ионов  $Co^{2+}$ . При этом предотвращается

опасность окисления металла кислородом воздуха, в результате которого может образоваться очень прочный гексаммин-комплекс кобальта (III), который уже не может вступать в реакцию с ЭДТА.

### **2.2.2. Методики синтеза золей $MnO_2$ и $Co_3O_4$**

**Методика синтеза золей  $MnO_2$  с использованием различных восстановителей.** Синтез золей  $MnO_2$  осуществляли в результате окислительно-восстановительной реакции между перманганатом калия и различными реагентами: пероксидом водорода, хлоридом марганца, сульфитом натрия или тиосульфатом натрия. Необходимые для синтеза объемы дистиллированной воды, перманганата калия, хлорида марганца, пероксида водорода, сульфита натрия и тиосульфата натрия рассчитывали исходя из концентрации их растворов, а также требуемых объема золя, концентрации  $MnO_2$  и их мольного соотношения. Синтез проводили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 15 минут.

**Методика синтеза золей  $Co_3O_4$  с использованием реагента  $H_2O_2$ .** Синтез золя осуществлялся путём проведения гидролиза нитрата кобальта (II) в присутствии водного раствора аммиака для получения осадка частиц кобальта. Полученный осадок промывали от электролита на воронке Бюхнера до постоянного значения pH. Далее полученный осадок диспергировали в требуемом количестве дистиллированной воды. Необходимые для синтеза объемы дистиллированной воды, нитрата кобальта (II) и пероксида водорода рассчитывали исходя концентрации их растворов, а также требуемых объема золя, концентрации  $Co_3O_4$  и мольного отношения  $[Co(NO_3)_2]:[H_2O_2]$ . Синтез проводили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 часов в вытяжном шкафу.

### **2.2.3. Приготовление смешанного золя оксидов марганца и кобальта при смешивании синтезированных золей $Co_3O_4$ и $MnO_2$**

Приготовление золей кислородсодержащих соединений марганца и кобальта осуществлялось путем непосредственного смешивания ранее

синтезированных золей  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$  на магнитной мешалке в течение 15 минут. Необходимые для синтеза объемы дистиллированной воды, синтезированных золей оксида кобальта, и диоксида марганца рассчитывали исходя из требуемых объема золя, концентрации золей  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$  и конечного мольного отношения  $[\text{Co}_3\text{O}_3]:[\text{MnO}_2]$ , равного 1,5. Для этого смешивали синтезированные золи оксида кобальта с золями диоксида марганца при массовом соотношении  $m(\text{MnO}_2)/m(\text{Co}_3\text{O}_4) = 1/4$  г/г. Концентрация золей составляла 0,6 % масс. в пересчете на  $[\text{Co}_3\text{O}_4]$  и 0,02 % масс. в пересчете на  $[\text{MnO}_2]$  (в качестве восстановителей использовали  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), или 0,005 % масс. (в качестве восстановителя использовали  $\text{MnCl}_2$ ). В дальнейшем такие золи будем называть «смешанный золь оксидов марганца и кобальта», в таблицах и на рисунках будем использовать ранее введенные обозначения: « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{T})$ » – смесь золей, где при синтезе золь  $\text{MnO}_2$  в качестве восстановителя использовали  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{H})$ » -  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{M})$ » -  $\text{MnCl}_2$ ; « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{S})$ » -  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

#### **2.2.4. Синтез золя смеси оксидов марганца и кобальта при взаимодействии смеси $\text{KMnO}_4$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с $\text{H}_2\text{O}_2$ в водном растворе**

Для получения золя смеси оксидов марганца и кобальта в смесь растворов  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  добавляли раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  при интенсивном перемешивании. Необходимые для синтеза объемы дистиллированной воды, нитрата кобальта (II), перманганата калия и пероксида водорода рассчитывали исходя концентрации их растворов, а также требуемых объема золя, концентрации и мольного отношения реагентов. Мольное соотношение исходных реагентов  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]:[\text{KMnO}_4]$  составляло 5 моль/моль.

Раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  добавляли по каплям до мольного соотношения  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Co}_3(\text{NO}_3)_2] = 50$  моль/моль. Синтез проводили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 15 минут. В дальнейшем такие золи будем



называть «золь смеси оксидов марганца и кобальта», в таблицах и на рисунках будем использовать обозначение « $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ ».

### **2.2.5. Определение оптической плотности водных растворов и золей**

Спектры поглощения водных растворов снимали на спектрофотометре марки LEKI SS211OUV в пластиковых или кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя, равной 10 мм, в диапазоне длин волн 300–800 нм. В качестве раствора сравнения использовалась дистиллированная вода.

Для определения оптической плотности разбавленных золей был использован фотоэлектроколориметр КФК-3. Оптическую плотность измеряли при длине волны проходящего света 620 нм в кюветах толщиной 30,075 мм. В качестве раствора сравнения использовалась дистиллированная вода. При анализе данных все результаты приводили к одной толщине кюветы, поскольку экспериментально было подтверждено, что все исследованные системы подчиняются закону Бугера – Ламберта – Бера.

### **2.2.6. Измерение электрокинетического потенциала и среднего гидродинамического радиуса частиц дисперсной фазы золей**

Для определения знака и величины электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы золей были проведены измерения электрофоретического подвижности на анализаторе «PhotocorCompact Z» (Россия). Принцип действия прибора основан на методе динамического рассеяния света в режиме измерения скорости потока (в режиме лазерного доплеровского анемометра). Следует отметить, что синтезированные золи обладают насыщенной окраской, поэтому диапазон концентраций золя, в которых проводились измерения, определялся возможностями приборного оборудования (0,02 % масс.). Измерения проводились спустя 60 сек и 4–5 мин после того, как кювета с золем был помещена в прибор. Значения электрокинетического потенциала рассчитывали по уравнению Гельмгольца-Смолуховского при использовании программного обеспечения прибора.

Определение среднего гидродинамического радиуса частиц золей определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц Nanotrac ULTRA (ИНВ №. 110 104 115 925) в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева и на анализаторе «PhotocorCompact Z» (Россия). Лазерный анализатор размера частиц Nanotrac ULTRA оснащен погружным зондом и позволяет определять размеры частиц в процессе синтеза. Корректно определить размер частиц удалось только после окончания синтеза. Анализатор «PhotocorCompact Z» (Россия) использовали для контроля среднего гидродинамического радиуса систем в процессе выдержки.

### **2.2.7. Получение ксерогелей и порошков и определение их основных характеристик**

Для получения ксерогелей золи сушили при комнатной температуре в фарфоровой посуде, затем растирали в фарфоровой ступке до получения однородного порошка. Для определения постоянной массы ксерогели сушили при температуре 90-150 °С, поскольку, по данным термогравиметрического анализа, до температуры 180 °С химический состав ксерогелей не претерпевает изменений. Для удаления водорастворимых соединений ксерогели промывали на стеклянном фильтре небольшими порциями дистиллированной воды до постоянного значения рН и электропроводности промывных вод. Промытые ксерогели сушили и повторно растирали в фарфоровой ступке до получения однородного порошка.

Для проведения дальнейших анализов высушенные порошки подвергали термообработке при заданной температуре в печи (SNOL 7,2/1300) в течение 1 часа со скоростью подъема температуры 2 °С/мин.

Комплексный термический анализ образцов осуществляли на дериватографе Q –1500 D «МОМ» (Венгрия) в воздушной среде в режиме линейного подъема температуры со скоростью 5°/мин. Анализ проводили в открытых корундовых тиглях.

Химический состав частиц определяли на основе рентгенограмм, полученных с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Идентификация фаз, входящих в состав исследуемых объектов, проводили в соответствии с данными картотеки JCPDS [91–95].

Для анализа удельной поверхности порошков использовали метод низкотемпературной десорбции на анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini 2390t (Micromeritics, США) в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

### **2.2.8. Получение нанесенных слоев на основе $\text{Co}_3\text{O}_4$ и $\text{MnO}_2$ на внешней поверхности трубчатых керамических мембран и определение их основных характеристик**

В качестве подложек использовали трубчатые керамические мембраны на основе оксида алюминия, характеристики которых изложены в разделе 2.1. Перед нанесением мембраны помещали в дистиллированную воду, которую доводили до кипения, и выдерживали в течение 30 мин с целью удаления воздуха из внутреннего объема пор носителя.

Герметизированную с одного торца подложку погружали вертикально в золь и пропускали фиксированный объем жидкости через поры мембраны под действием вакуумного насоса. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.1. Нанесение тонких слоев проводили аналогом метода нафилтрования. Один торец трубчатой мембраны герметизировали, а открытый конец трубки соединяли с вакуумным шлангом. Мембрану отпускали в сосуд с золем, затем подсоединяли шланг к калиброванной колбе Бунзена, подключенной к водоструйному насосу. При пропускании золя через мембрану происходит частичное закрепление наночастиц на поверхности зерен оксида алюминия, формирующего подложку, фильтрат представляет собой дисперсионную среду золя. Нанесение слоя проводили до отфилтрования заданного объема дисперсионной среды.

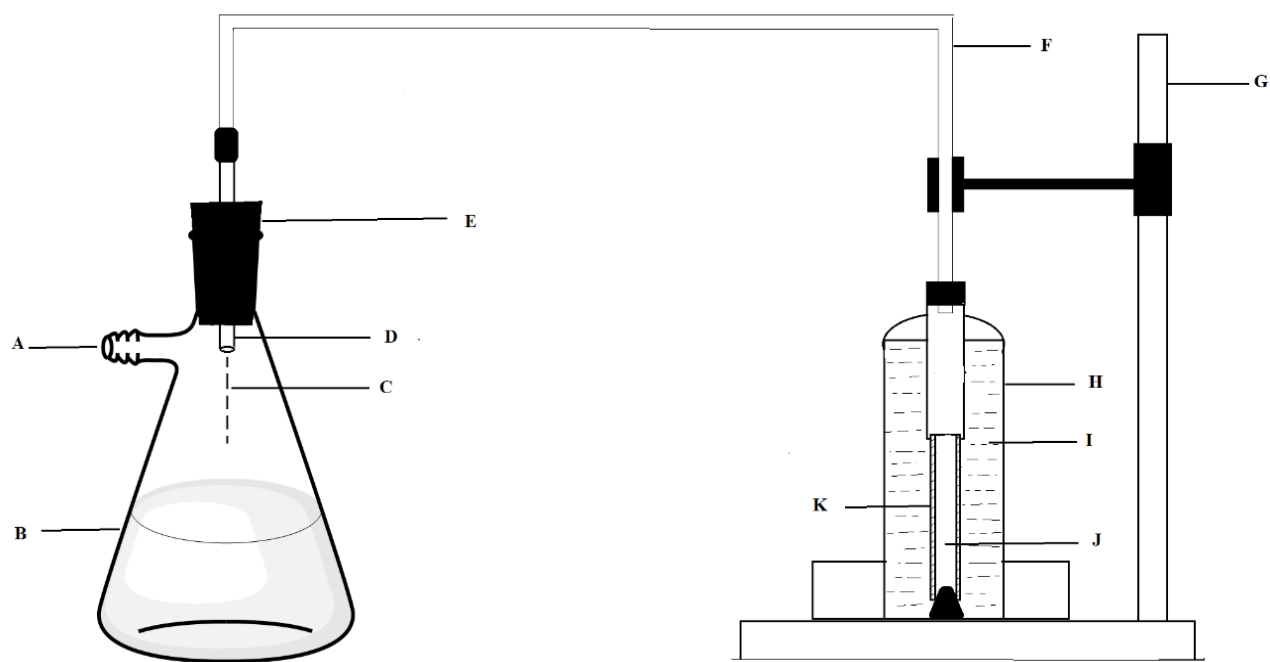


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема получения нанесенных слоев аналогом метода нафильтровывания, где, А - вакуум, В – колба Бузена, С – фильтрат, D, F – соединительные вакуумные шланги, Е – резиновая пробка, G - штатив, Н - емкость с золом, I – золя, J - керамическая трубчатая мембрана, К – влажный нанесенный слой.

Пропущенный объем фиксировали в колбе Бузена. Объем золя в емкости для нанесения, в которой находилась подложка, поддерживали постоянным. Было показано, что в ходе этого процесса на поверхности керамической трубчатой мембраны формируется нанесенный слой каталитических компонентов. При отсутствии крупных дефектов в подложках фильтрат представляет собой прозрачную жидкость. Нанесение слоя проводили до отфильтровывания заданного объема дисперсионной среды.

Для расчета объёма золя, который необходимо пропустить через мембрану, теоретическую массу частиц и толщину полученных слоев оценивали по следующим формулам:

$$m_{\text{золя}} = V_{\text{золя}} \times \rho_{\text{золя}}; \quad (2.5)$$

$$m_{\text{частиц}} = \frac{C_{\text{(частиц)}} \times V_{\text{(золя)}}}{100\%}; \quad (2.6)$$

$$V_{\text{ТВ}} = \frac{m_{\text{частиц}}}{\rho_{\text{ТВ}}}; \quad (2.7)$$

$$V_{\text{слоя}} = \frac{V_{\text{ТВ}}}{0,6(1-\varepsilon)}; \quad (2.8)$$

$$S_{\text{пов.}} = 2\pi r h; \quad (2.9)$$

$$h_{\text{слоя}} = \frac{V_{\text{слоя}}}{S_{\text{пов.}}}, \quad (2.10)$$

где  $m_{\text{золя}}$  – масса золя, г,  $V_{\text{золя}}$  – объем золя, мл,  $\rho_{\text{золя}}$  – плотность золя, г/см<sup>3</sup>,  $m_{\text{частиц}}$  – масса частиц, г,  $C_{\text{(частиц)}}$  – концентрация частиц, масс.%,  $V_{\text{ТВ}}$  – объем частиц, см<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ТВ}}$  – плотность частиц, г/см<sup>3</sup>,  $V_{\text{слоя}}$  – объем слоя, см<sup>3</sup>,  $\varepsilon$  – пористость (в расчетах принимали равной 40%), %,  $S_{\text{пов.}}$  – площадь поверхности мембраны, см<sup>2</sup>,  $r$  – радиус мембраны, см,  $h$  – длина мембраны, см,  $h_{\text{слоя}}$  – толщина слоя, мкм.

Для эффективного закрепления катализатора полученные мембраны с нанесенными слоями сушили при температуре 150±0,5 °С в сушильном шкафу СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-ИМ1М (Россия) в течение двух часов, затем мембраны подвергали термообработке при различных температурах.

Для определения содержания нанесенных активных компонентов в слое мембраны с нанесенными слоями кипятили в растворе серной кислоты (4 М), до полного перехода кобальта и/или марганца в растворимую форму. Измерения проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе с электротермической атомизацией "Квант Z.ЭТА" в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Морфологию поверхности, толщину слоя и элементный состав образцов мембран оценивали по микрофотографиям, полученным с помощью сканирующего микроскопа JSM 6510 LV SSD X-MAX (JEOL Oxford Instruments, Великобритания) с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

### 2.2.9. Проведение каталитических испытаний

Для подтверждения каталитической активности образцов были использованы две реакции: (1) реакция разложения пероксида водорода и (2) реакция окисления красителя метиленового синего в присутствии пероксида водорода в разбавленных водных растворах.

При проведении реакции разложения пероксида водорода в колбу Бунзена наливали рассчитанный объем дистиллированной воды, вносили катализатор, подсоединяли колбу к установке для определения объема выделяющегося кислорода, и при перемешивании быстро вливали рассчитанный объем  $\text{H}_2\text{O}_2$ , закрывали герметично крышкой, одновременно включали секундомер и начинали уравнивать жидкость в бюретке и делительной воронке газометрической установки, записывая время и соответствующий объем. Эксперимент проводили до тех пор, пока не установится постоянное значение объема. Конверсию пероксида водорода ( $x$ ) вычисляли по формуле:

$$x_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{c_{0\text{H}_2\text{O}_2} - c_{\text{H}_2\text{O}_2}}{c_{0\text{H}_2\text{O}_2}} * 100 \% \quad (2.11)$$

где  $c_{0\text{H}_2\text{O}_2}$  – начальная концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$ , моль/л,  $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$  – текущая концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$ , моль/л.

При проведении реакции окисления красителя метиленового синего в присутствии пероксида водорода в реактор наливали рассчитанный объем водного раствора красителя, трубчатую мембрану погружали вертикально в реактор и при перемешивании быстро вливали рассчитанный объем  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Оптическую плотность раствора красителя анализировали с помощью фотоэлектроколориметра КФК-3. Эксперимент проводили до тех пор, пока раствор полностью не обесцвечивался. Конверсию красителя ( $D$ ) рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{A_0 - A_t}{A_t} * 100 \% \quad (2.12)$$

где  $A_0$  – исходное значение концентрации красителя, ммоль/л,  $A_t$ – текущее значение концентрации красителя, ммоль/л.

Для проведения каталитических испытаний растворы пероксида водорода и метиленового синего готовят в день использования. Точную концентрацию раствора пероксида водорода определяют непосредственно перед началом эксперимента (см. раздел 2.2.1). Раствор метиленового синего готовят разбавлением рабочего раствора красителя с концентрацией 0,06 г/л (0,18 ммоль/л) в 20 раз. В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят 5 мл рабочего раствора красителя, доводят до метки дистиллированной водой.

Для определения содержания в реакционной смеси каталитически активных элементов, вымываемых с поверхности мембран после проведения реакции, использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии (Квант Z.ЭТА) " в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Для анализа отбирали пробы раствора из реактора после окончания реакции.

Для реакции первого порядка кинетическое уравнение имеет вид;

$$v = \frac{-dC}{dt} = kC \quad (2.13)$$

где  $C$ – это концентрация реагента А.

После интегрирования получаем:

$$\ln C_t = \ln C_0 - kt \quad (2.14)$$

Если потенцировать полученное уравнение, то получим выражение, описывающие зависимость концентрации реагента от времени в явном виде.

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (2.15)$$

Графическая зависимость  $\ln C_t = \ln C_0 - kt$  представляет собой прямую в координатах  $\ln C_t$  (рисунок. 2.2), где  $\text{tg } \alpha = -k$  [96,97].

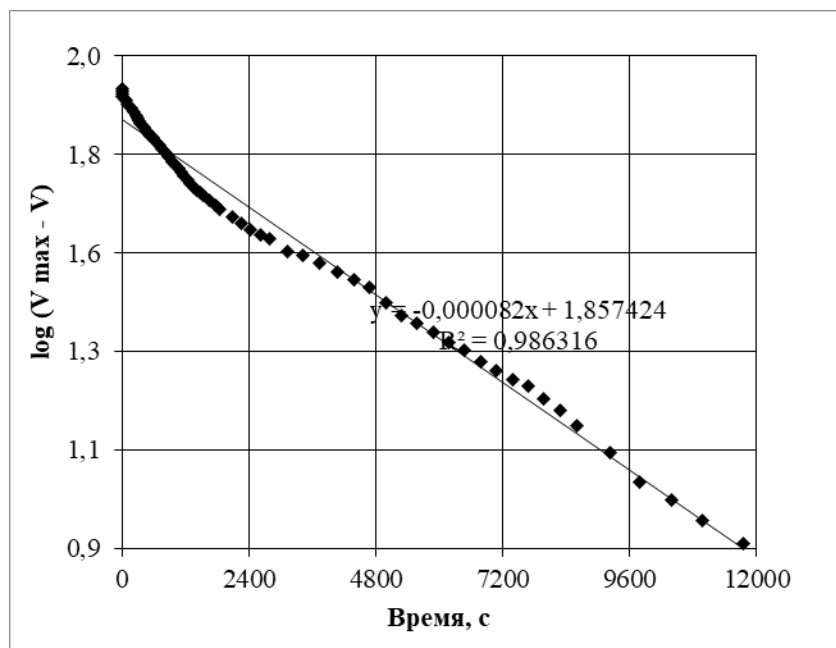


Рисунок 2.2 – Кинетическая кривая в координатах реакции первого порядка

В литературе наблюдается еще один способ измерения скорости реакции первого порядка. Для нахождения константы скорости считали максимальный теоретический объем продукта. Из максимального теоретического объема вычитали значения объема продукта в каждый момент времени, брали логарифм от этой разницы. Строили зависимость  $\log (V_{\max} - V)$  или  $\ln(A_t/A_0) = f(\tau)$ , далее по углу наклона касательной определяли значение константы скорости [98–101].



### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Разработка и обоснование плана экспериментальной деятельности

Работа посвящена разработке коллоидно-химических основ получения нанесенных каталитически активных слоев на поверхности трубчатых микрофльтрационных керамических мембран (подложек).

В качестве подложек были выбраны трубчатые микрофльтрационные мембраны на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (85% масс.), подробные характеристики которых приведены в разделе 2.1. Выбранные подложки являются промышленным продуктом, производимым в Российской Федерации (ООО «Бинакор-ХТ»), и могут в дальнейшем использоваться для получения каталитически активных мембран. Нанесенные каталитические слои более целесообразно наносить на внешнюю поверхность трубчатой мембраны, которая на 20% больше, чем внутренняя поверхность.

В качестве основного каталитически активного компонента был выбран диоксид марганца  $\text{MnO}_2$ , как вещество, проявляющее максимальную каталитическую активность в процессах жидкофазного окисления органических соединений в разбавленных водных растворах. В литературе существует упоминание о том, что при получении нанесенных катализаторов на основе диоксида марганца для процессов жидкофазного окисления использование подложек на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  нежелательно из-за недостаточной адгезии диоксида марганца к поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (см. литературный обзор). Для решения задачи закрепления слоя диоксида марганца на поверхности мембран было принято решение о введении дополнительного компонента в каталитически активную композицию.

В качестве дополнительного компонента был выбран смешанный оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Данное соединение также проявляет каталитическую активность в процессах жидкофазного окисления органических соединений в разбавленных водных растворах. При этом ранее проведенными экспериментами на кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева

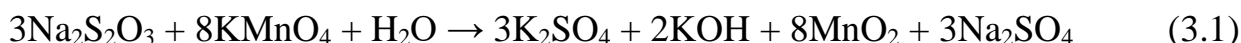
было установлено, что слой  $\text{Co}_3\text{O}_4$  обладает высокой адгезией к поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , высокой механической прочностью и химической стабильностью.

Для формирования тонкого нанесенного слоя каталитически активных компонентов на внешней поверхности трубчатой подложки был выбран золь-гель метод, основными стадиями которого являются:

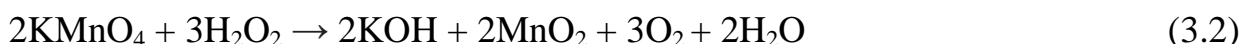
- синтез агрегативно устойчивой дисперсии наночастиц (золя);
- при необходимости создание композиции для нанесения, включающей в себя регуляторы pH, агрегативной устойчивости, вязкости;
- формирование влажного слоя из частиц дисперсной фазы на поверхности подложки;
- сушка и термообработка полученного слоя.

На кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева были разработаны методики синтеза золь индивидуальных оксидов  $\text{MnO}_2$  [67,102,103] и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [87,104,105] и определены их основные коллоидно-химические характеристики (см. таблицу 3.1). Подробно методики синтеза приведены в разделе 2.2.2.

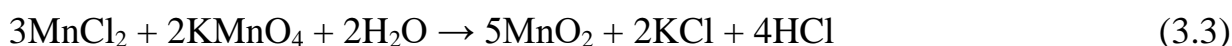
Для синтеза водных дисперсий наночастиц диоксида марганца использовали окислительно-восстановительные реакции перманганата калия со следующими реагентами: тиосульфат натрия, пероксид водорода, хлорид марганца (II), сульфит натрия.



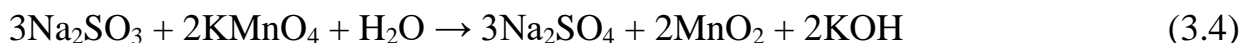
Были синтезированы золи со стехиометрическим соотношением  $[\text{KMnO}_4]:[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 8 : 3$  и определены их основные характеристики. Для удобства в дальнейшем такие золи будем обозначать « $\text{MnO}_2(\text{T})$ ».



Были синтезированы золи при соотношении реагентов  $[\text{KMnO}_4]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 : 5,6$  и определены их основные характеристики. Для удобства в дальнейшем такие золи будем обозначать « $\text{MnO}_2(\text{H})$ ».



Были синтезированы золи при соотношении реагентов  $[\text{KMnO}_4]:[\text{MnCl}_2] = 2 : 3$  и определены их основные характеристики. Для удобства в дальнейшем такие золи будем обозначать « $\text{MnO}_2(\text{M})$ ».



Были синтезированы золи при стехиометрическом соотношении реагентов  $[\text{KMnO}_4]:[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 2 : 3$  и определены их основные характеристики. Для удобства в дальнейшем такие золи будем обозначать « $\text{MnO}_2(\text{S})$ ».

Таблица 3.1 – Основные свойства зольей  $\text{MnO}_2$  [67,102,103] и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [87,104,105]

Золи*	Диаметр частиц (TEM), нм	Интервал pH сохранения агрегативной устойчивости	$\zeta$ -потенциал частиц, мВ	Ионная сила, ммоль/м <sup>3</sup>	Порог быстрой коагуляции по $\text{NaNO}_3$ , моль/м <sup>3</sup>
$\text{MnO}_2(\text{T})$	20	5,0-11,0	-21,6	69,0	18
$\text{MnO}_2(\text{H})$	30	6,0-12,0	-15,4	69,0	6
$\text{MnO}_2(\text{M})$	40	7,0-9,0	-14,8	8,3	10
$\text{MnO}_2(\text{S})$	15	10,7-11,5	-12,0	63,2	10
$\text{Co}_3\text{O}_4$	11	7,2-8,5	+ (5- 10)	2400/7200	17

\* « $\text{MnO}_2(\text{T})$ » – при синтезе золя в качестве восстановителя использовали  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; « $\text{MnO}_2(\text{H})$ » -  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; « $\text{MnO}_2(\text{M})$ » -  $\text{MnCl}_2$ ; « $\text{MnO}_2(\text{S})$ » -  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Все водные дисперсии наночастиц диоксида марганца представляли собой темно-коричневые опалесцирующие жидкости, сохраняющие свою агрегативную устойчивость в течение нескольких недель. В таблице 3.2 приведены экспериментально полученные данные для используемых для нанесения зольей, причем свойства используемых зольей хорошо согласуются с результатами, приведенными в работах [66–68].

Таблица 3.2 – Экспериментально определенные свойства золей  $MnO_2$  и  $Co_3O_4$ , использованных для получения нанесенных слоев

Золи*	[ $KMnO_4$ ]: [восст], МОЛЬ/МОЛЬ	$\omega_{MnO_2}$ , % <sub>масс</sub>	рН исходных золей	$\zeta$ -потенциал частиц, мВ	Ионная сила, ммоль/м <sup>3</sup>
$MnO_2$ (Т)	8 : 3	0,025	5,46	-21,6	57,5
$MnO_2$ (Н)	1: 5,6	0,010	11,12	-15,4	2,3
$MnO_2$ (М)	2 : 3	0,010	2,60	-14,8	6,9
$MnO_2$ (S)	2 : 3	0,020	10,86	-12,0	25,3
$Co_3O_4$	-	0,8	6,63	+ 7	250,0

\* « $MnO_2$  (Т)» – при синтезе золя в качестве восстановителя использовали  $Na_2S_2O_3$ ; « $MnO_2$  (Н)» -  $H_2O_2$ ; « $MnO_2$  (М)» -  $MnCl_2$ ; « $MnO_2$  (S)» -  $Na_2SO_3$ .

На кафедре коллоидной химии РХТУ имени Д. И. Менделеева ранее были разработаны методики синтеза агрегативно устойчивых золей кислородсодержащих соединений кобальта. Было установлено, что частицы представлены смешанным оксидом кобальта (II, III)  $Co_3O_4$ , который является одной из самых устойчивых модификаций, получен первичный комплекс данных о коллоидно-химических свойствах этих систем (см. таблицу 3.1) [104,105]. В дальнейшем, подобные золи для краткости мы будем называть золями «оксида кобальта».

Из предложенных методик была выбрана методика, предполагающая осаждение гидроксида кобальта (II), промывание осадка от остаточного содержания электролита и дальнейший перевод гидроксида кобальта в смешанный оксид под действием пероксида водорода [104]. По данной методике авторы получали золи с концентрацией 0,2 % масс., сохраняющие свою агрегативную устойчивость в течение нескольких месяцев. Анализ кривых ДЛФО показал, что в данных системах проходит медленная коагуляция и повышение концентрации дисперсной фазы вело к снижению времени жизни золя [104].

Для оптимизации процесса нанесения была сделана попытка повысить концентрацию золя до 0,6-0,8 % масс. Значение рН дисперсионной среды золя составляло 6,63, что выходит за границу диапазона максимальной агрегативной устойчивости (см. таблицу 3.1). Было определено, что частицы заряжены положительно. При этом  $\zeta$ -потенциал для золя оксида кобальта, рассчитанный по уравнению Гельмгольца-Смолуховского оказался невелик и составил +7,0 мВ. Установлено, что при концентрации 0,6 % масс. золи сохраняют постоянство оптической плотности в течение 1-2 недель, что является достаточным для их практического применения.

Для оценки размеров частиц были проведены измерения среднего гидродинамического радиуса частиц оксида кобальта через 2 часа после начала синтеза при помощи лазерного анализатора Nanotracs (рисунок 3.1), и были получены микрофотографии методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) (рисунок 3.2). В соответствии с результатами просвечивающей электронной микроскопии, частицы обладают разной степенью закристаллизованности, имеют округлую форму и диаметр частиц составляет около 10-20 нм. При этом наивероятнейший гидродинамический диаметр частиц лежит в интервале от 100 до 180 нм.

Данные об агрегативной устойчивости золь оксида кобальта говорят о том, что системы не меняют свой внешний вид, в них не образуются осадки и они сохраняют свою оптическую плотность в течение нескольких недель. При этом вид кривых ДЛФО говорит о том, что в системе возможна медленная коагуляция. Было высказано предположение, что расхождение в результатах о размере частиц дисперсной фазы может быть вызвано формированием агрегатов частиц в системе, причем, возможно, даже на стадии синтеза (агрегаты не пептизировались до состояния отдельных первичных частиц).

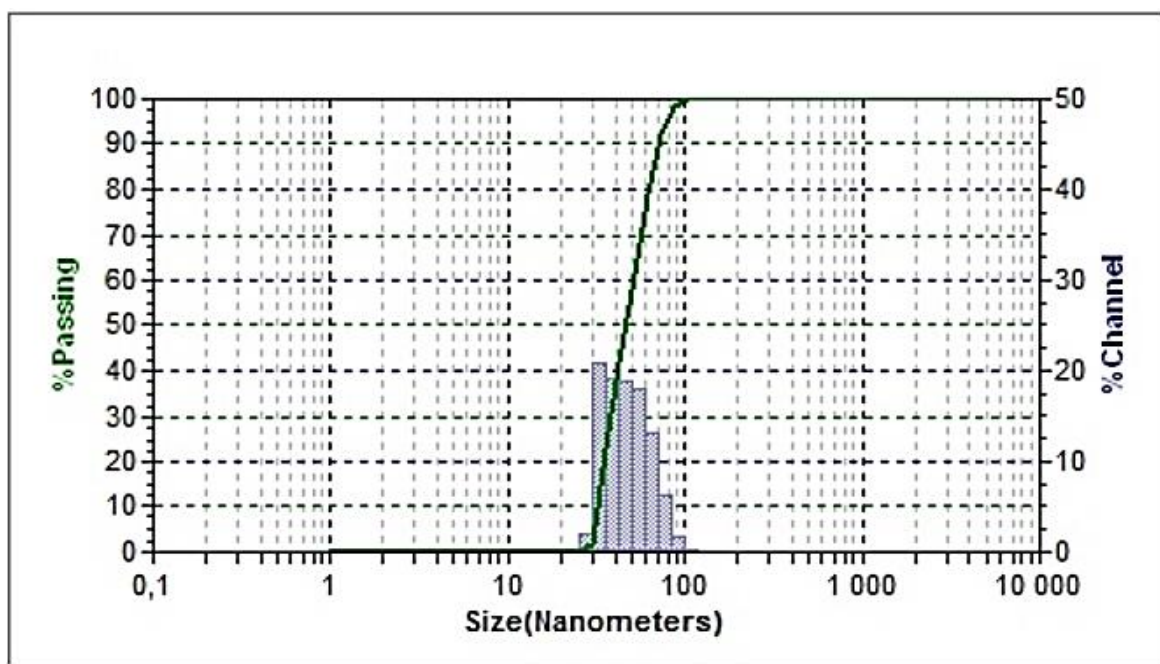


Рисунок 3.1 – Гистограмма распределения размеров частиц через 2 часа после окончания синтеза

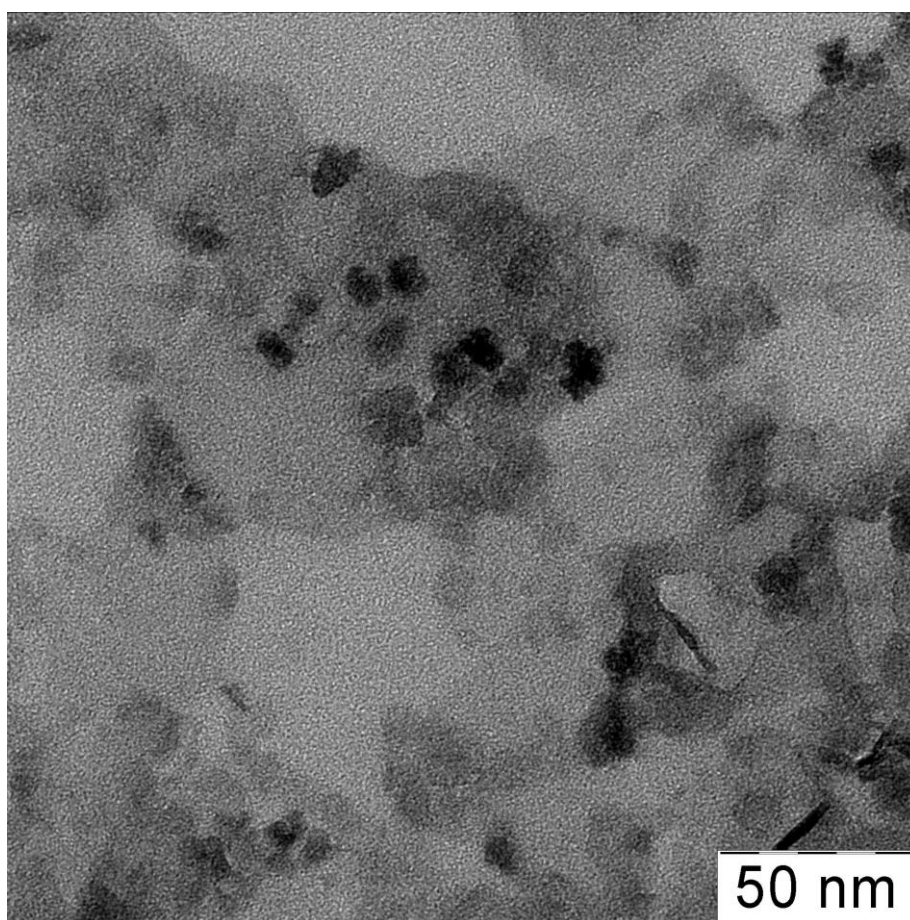


Рисунок 3.2 – Микрофотография частиц дисперсной фазы золя  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученная методом просвечивающей электронной микроскопии

Для получения агрегативно устойчивых водных дисперсий золей, содержащих оксиды марганца и кобальта, было использовано два подхода. В соответствии с первым подходом системы были получены путем непосредственного смешивания ранее синтезированных золей  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$  на магнитной мешалке в течение 15 минут. Золи смешивали при мольном соотношении  $[\text{Co}]/[\text{Mn}]$  равном 1,5 (см. раздел 2.2.3).

В дальнейшем такие золи будем называть «смешанные золи оксидов марганца и кобальта», в таблицах и на рисунках будем использовать ранее введенные обозначения: « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{T})$ » – смесь золей, где при синтезе золя  $\text{MnO}_2$  в качестве восстановителя использовали  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{H})$ » -  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{M})$ » -  $\text{MnCl}_2$ ; « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{S})$ » -  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

После смешения золей сразу были проведены измерения значения pH дисперсионной среды, электрокинетического потенциала и гидродинамического радиуса частиц дисперсной фазы золей. Полученные результаты измерений, проведенных через 10 минут после начала перемешивания, приведены в таблице 3.3. Гистограммы распределения частиц представлены на рисунке 3.3. Следует отметить, что системы для золей « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2$ » ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) сохраняют свою агрегативно устойчивость в течение недели, а для золя  $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{MnCl}_2)$  – в течение несколько дней.

Таблица. 3.3 – Основные свойства свежеприготовленных золей

Состав смеси золей и смешанного золя	pH золей	ζ-потенциал частиц, мВ	Гидродинамический радиус частиц, нм
$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{T})$	6,36	– 16	35
$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{H})$	9,14	– 13	40
$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{M})$	4,49	– 14	50
$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{S})$	7,24	– 28	25
$\text{Co}_3\text{O}_4-\text{MnO}_2$	7,30	-2	10

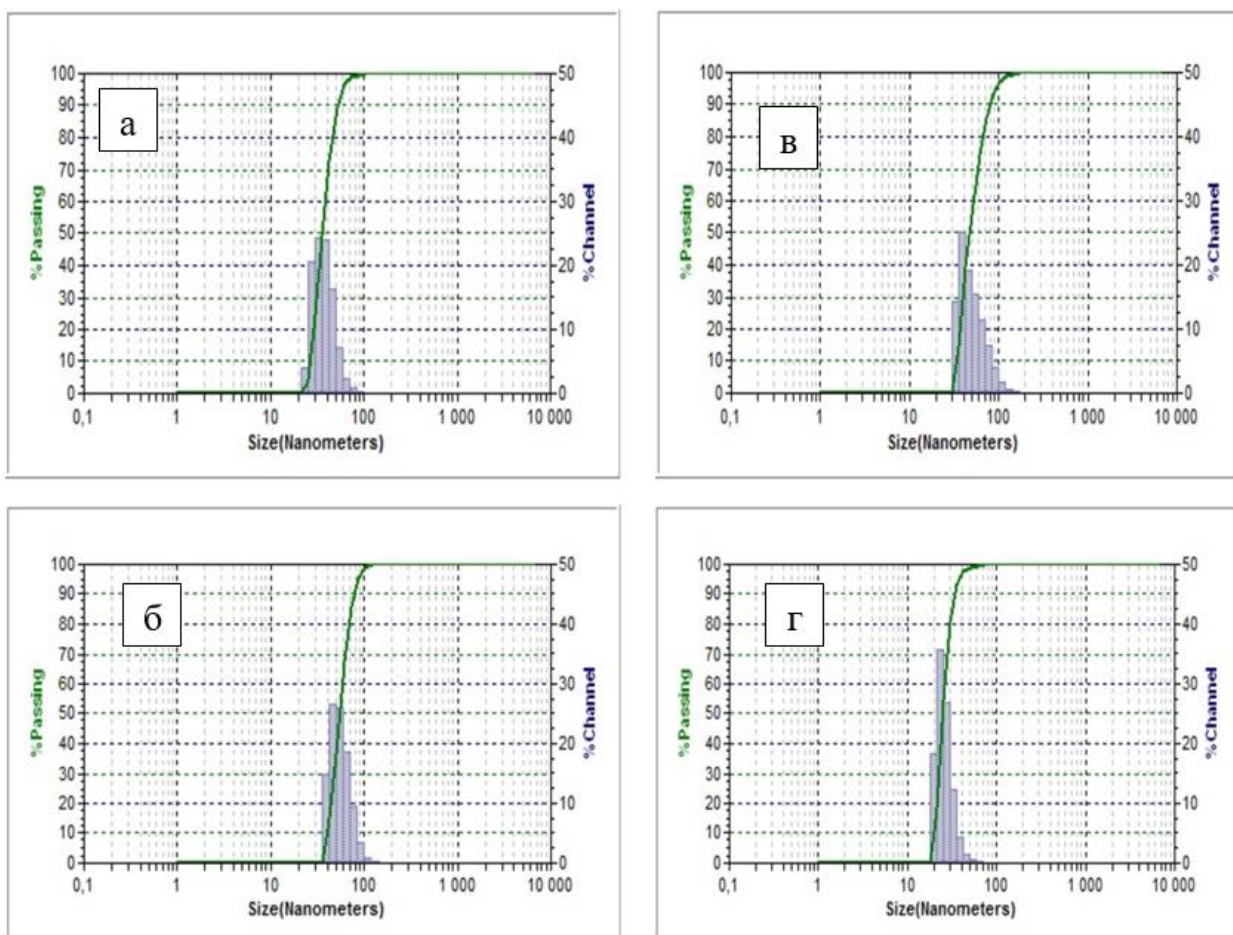


Рисунок 3.3 – Гистограмма распределения частиц через 10 минут после начала смешения золя  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с золями  $\text{MnO}_2$ , полученными с использованием разных восстановителей (а)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; (б)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (в)  $\text{MnCl}_2$  и (г)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

В соответствии со вторым подходом была проведена реакция пероксида водорода со смесью растворов нитрата кобальта и перманганата калия. Для этого в раствор  $\text{Co}_3(\text{NO}_3)_2$  при перемешивании вливали рассчитанный объем раствора  $\text{KMnO}_4$  и добавляли по каплям раствор пероксида водорода (см. раздел 2.2.4). После окончания синтеза полученные золи представляли собой темно-коричневые опалесцирующие жидкости с концентрацией не более 0,008 % масс. с величиной pH около 7,3. Было установлено, что частицы заряжены отрицательно, а  $\zeta$ -потенциал, рассчитанный по уравнению Гельмгольца-Смолуховского, равен (-2) мВ. Средний гидродинамический



диаметр был определен методом динамического светорассеяния через 10 минут после окончания синтеза.

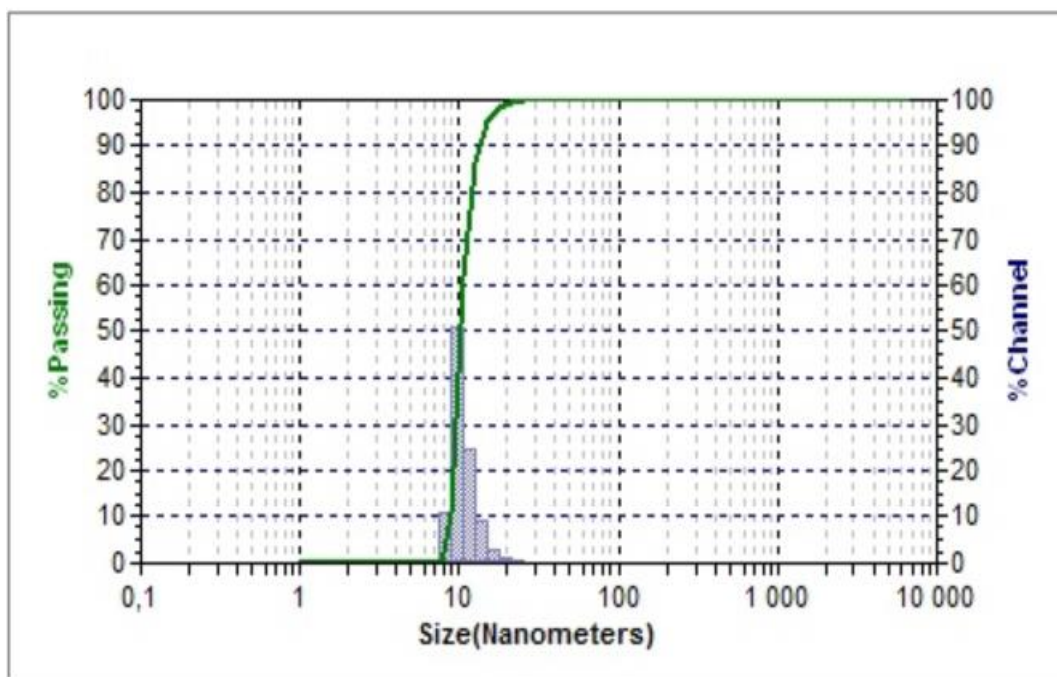


Рисунок 3.4 – Гистограмма распределения частиц через 10 минут часа после начала синтеза смешенного золя

Как видно из рисунка 3.4, предложенный метод синтеза позволяет получать наночастицы с меньшим размером и более узким распределением частиц по размеру, чем в золях индивидуальных оксидов. Синтезированные таким образом золи сохраняли свою агрегативную устойчивость в течение нескольких недель.

Таким образом, впервые были получены и охарактеризованы 5 дисперсных систем, содержащие оксиды марганца и кобальта в наноразмерном виде, сохраняющие свою агрегативную устойчивость в течение нескольких недель, которые в дальнейшем были использованы для получения нанесенных слоев на поверхности трубчатых мембран.

### 3.2. Основные свойства ксерогелей и порошков, полученных сушкой и термообработкой золей $MnO_2$ и $Co_3O_4$

Важной стадией получения керамических мембран является стадия сушки и термообработки нанесенного слоя. Из литературных данных и ранее проведенных работ [39,104,106,107] известно, что термообработку порошков-предшественников оксидов  $Co_3O_4$  и  $MnO_2$  ведут при температурах от 400 до 600 °С, поскольку при этих температурах уже происходят все фазовые превращения и разложение остаточного содержания солей.

В литературе достаточно много информации о разложении соединений марганца [108–111]. На рисунке 3.5 приведены дериватограммы порошков, полученных сушкой золей, химический состав которых аналогичен золям  $MnO_2(H)$  и  $MnO_2(M)$  [39]. На рисунке 3.6 приведена дериватограмма порошка, полученного после сушки золя « $MnO_2(T)$ ».

На кривой потери массы видно первоначальную потерю массы физически сорбированной воды при температуре до 150 °С. На кривой дифференциального термического анализа (ДТА) отчетливо виден экзотермический пик при температуре 150-200 °С и один эндотермический пик при 450-560 °С, который может быть результатом разложения или удаления молекулы воды из структуры  $MnOОН$  при переходе в  $MnO_2$ . Затем  $MnO_2$  восстанавливается до  $Mn_2O_3$  при температуре 560 °С с потерей массы. При температуре 925 °С происходит потеря кислорода, что приводит к дальнейшему фазовому превращению из  $Mn_2O_3$  в  $Mn_3O_4$ . После температуры 925 °С, изменений на кривых ТГА-ДТА не наблюдается. Реакции термического разложения полученного образца хорошо согласуются с литературными данными [106–108].

Таким образом, для получения диоксида марганца конечная температура термообработки не должна превышать 500 °С, в противном случае может наблюдаться переход в  $Mn_2O_3$ .

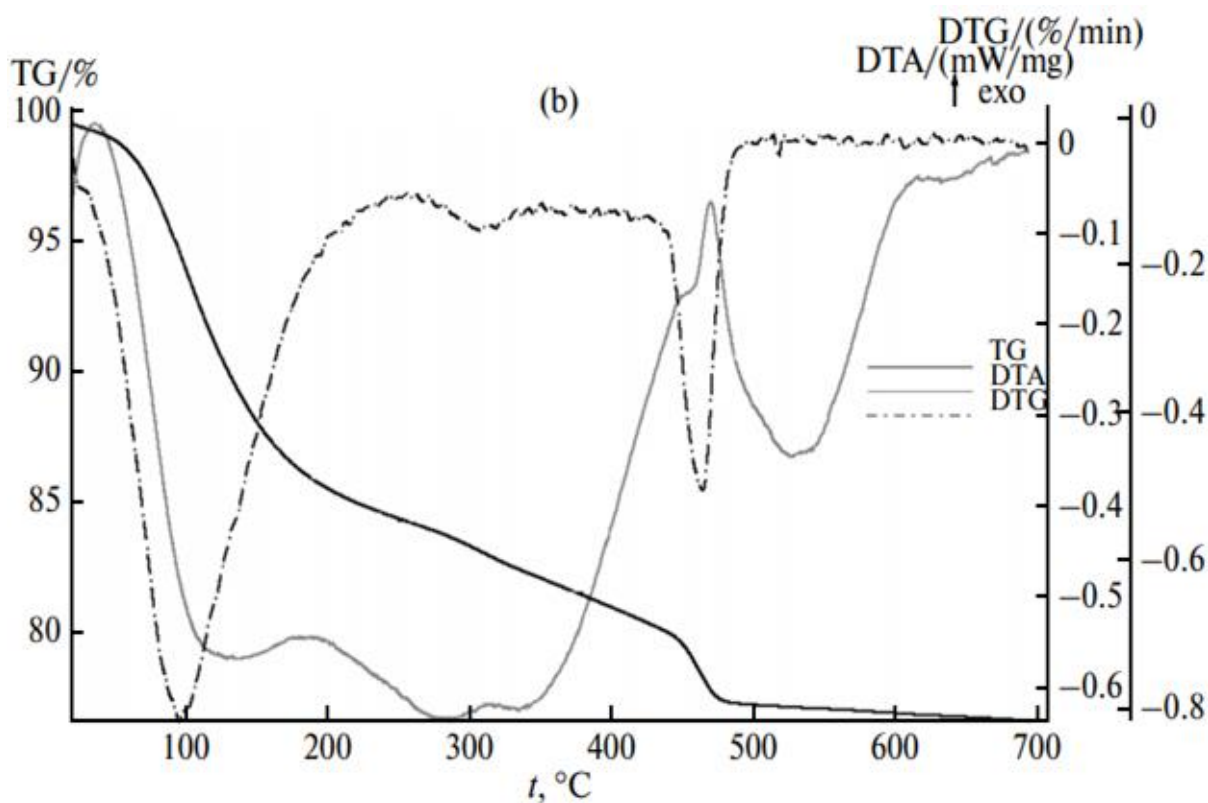
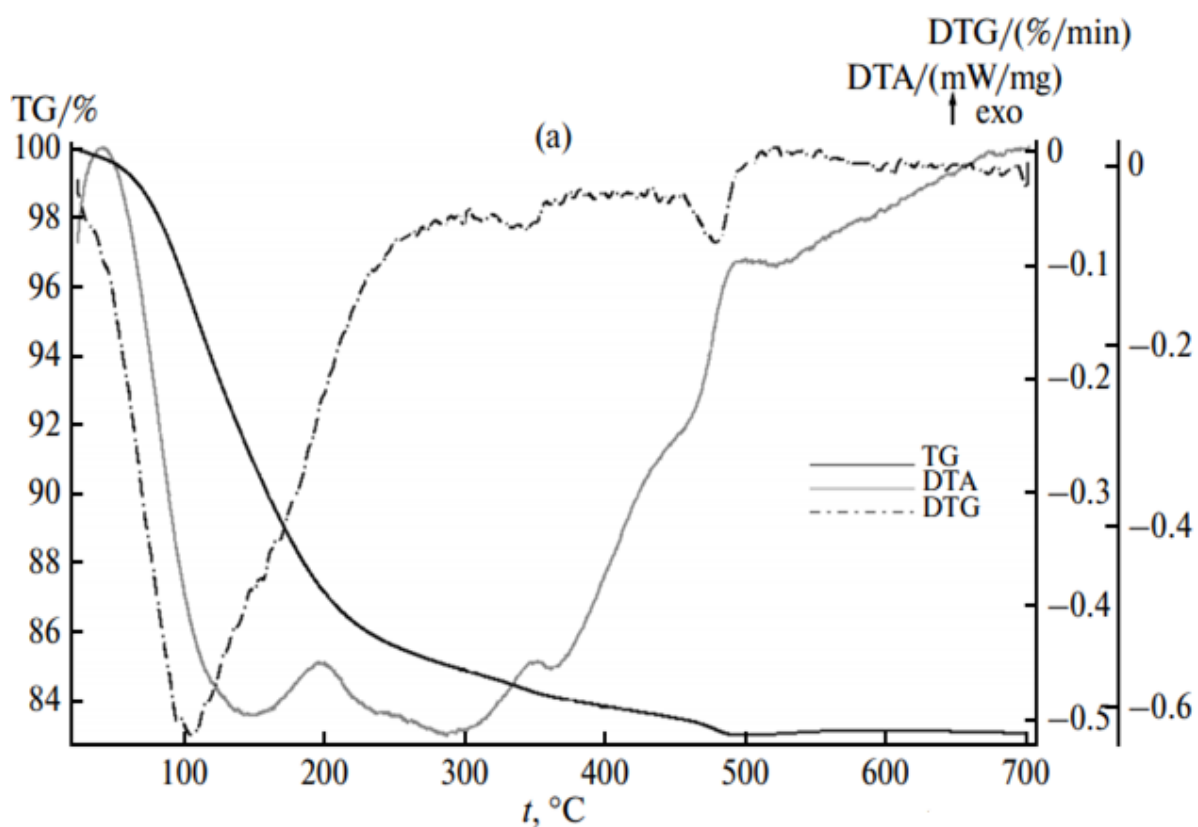


Рисунок 3.5 – Дериwаtоrаmма порошка, полученного сушкой золей, химический состав которых аналогичен зoлям «MnO<sub>2</sub>(H)» (сверху) и «MnO<sub>2</sub>(M)» (снизу), при 80 °C [39]

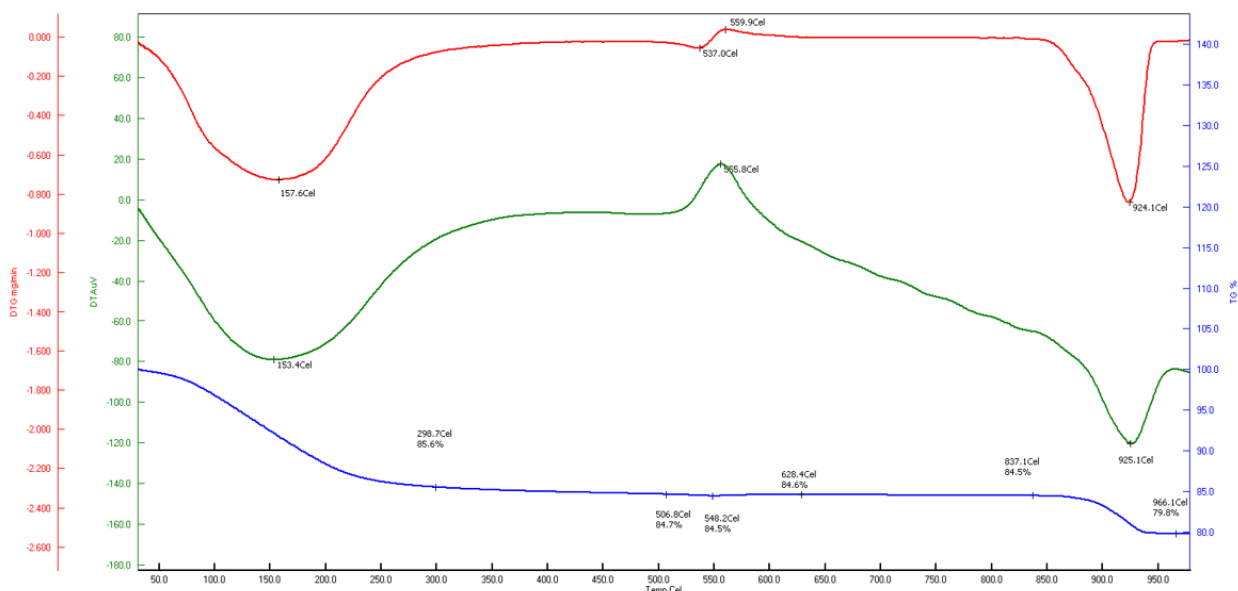


Рисунок 3.6 – Дериватограмма порошка, полученного сушкой золя «MnO<sub>2</sub>(T)» при 80 °С

Еще одним важным фактором является значение удельной поверхности полученных нанесенных слоев. В таблице 3.4 приведены результаты измерения удельной поверхности для ксерогелей, подвергнутых термообработке при различных температурах. Как видно из таблицы, удельная поверхность ксерогелей, полученных из золь MnO<sub>2</sub>(M) и MnO<sub>2</sub>(S) очень мала, поэтому корректно проанализировать влияние температуры не представляется возможным.

Таблица 3.4 – Удельная поверхность ксерогелей, подвергнутых термообработке при различных температурах.

Ксерогели золь	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		
	400	500	600
MnO <sub>2</sub> (T)	32	15	8
MnO <sub>2</sub> (H)	0,7	0,5	0,4
MnO <sub>2</sub> (M)	0,3	0,1	0,1
MnO <sub>2</sub> (S)	0,3	0,1	0,1

Было установлено, что для порошков, полученных из золей  $\text{MnO}_2$  (Т) и  $\text{MnO}_2$  (Н) на изотерме адсорбции наблюдается петля гистерезиса, соответствующая наличию мезопор (рисунок 3.7), которая сохраняется при всех выбранных температурах термообработки. При этом удельная поверхность порошков при повышении температуры термообработки с 400 до 500 °С снижается в полтора-два раза.

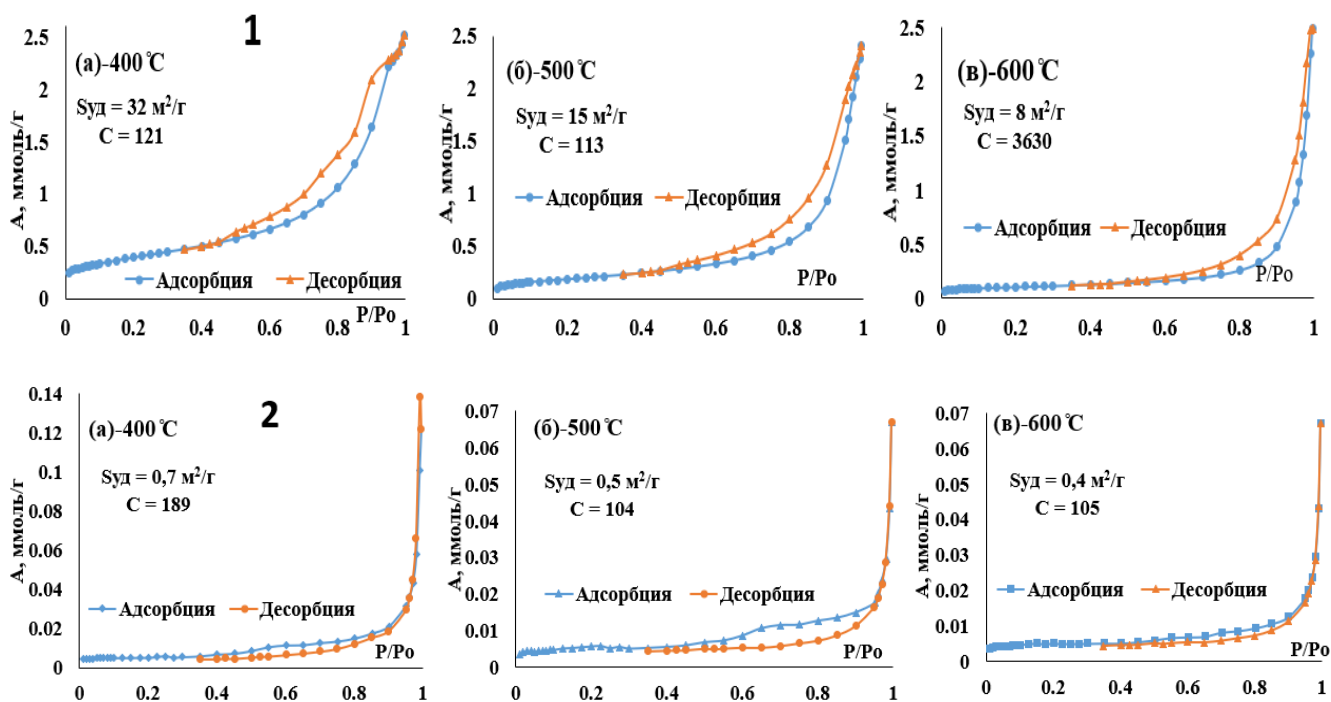


Рисунок 3.7 – Изотермы адсорбции и десорбции  $\text{N}_2$  на обожженных порошках  $\text{MnO}_2$  (400, 500 и 600 °С), полученных с использованием восстановителей (1)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и (2)  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

На следующем этапе были получены микрофотографии поверхности образцов обожженных порошков при увеличении  $\times 500000$  методом сканирующей электронной микроскопии, а также проанализировано содержание химических элементов в составе полученных образцов методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФЛА). Полученные результаты представлены на рисунке 3.8.

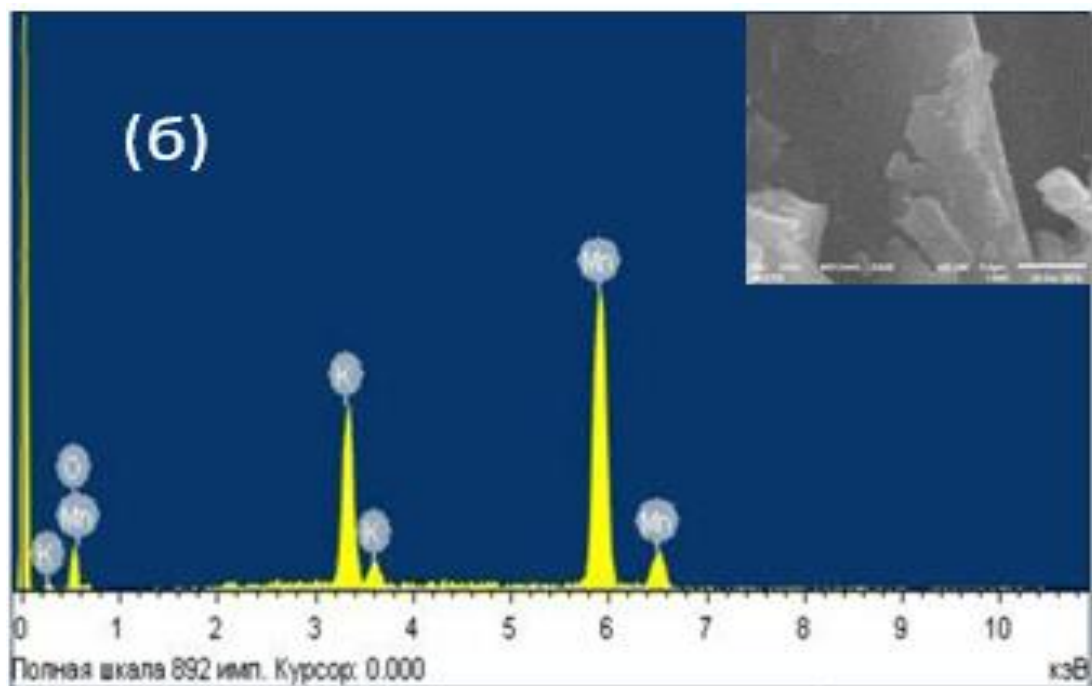
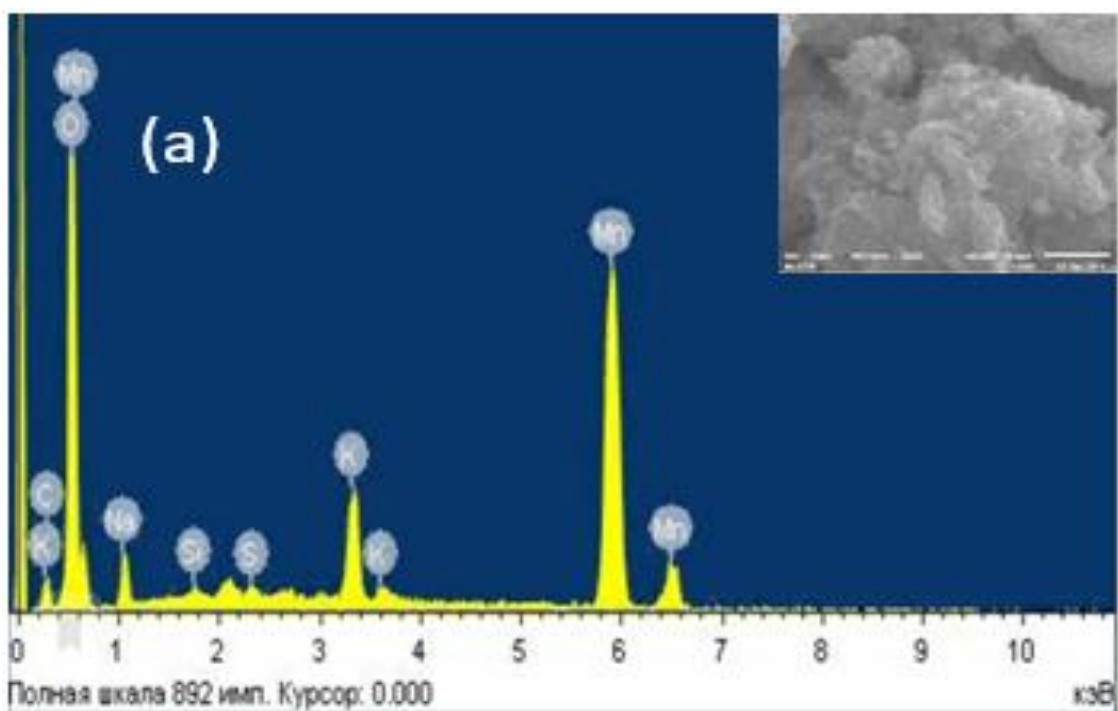


Рисунок 3.8 – Спектр РФЛА и микрофотографии порошков  $\text{MnO}_2$ , полученных термообработкой ксерогелей золей « $\text{MnO}_2(\text{T})$ » (а) и « $\text{MnO}_2(\text{H})$ » (б) при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для определения качественного состава частиц дисперсной фазы золи, высушили при температуре 90 °С до постоянной массы, затем для удаления водорастворимых соединений полученные порошки промывали дистиллированной водой до постоянного значения величины рН и повторно высушивали при аналогичных условиях, затем обжигали при температуре 400 °С. Полученные обожженные порошки были исследованы методом рентгенофазового анализа в диапазоне  $2\theta = 20^{\circ}$ – $90^{\circ}$  при скорости сканирования  $0,02^{\circ}$  в секунду.

На рисунке 3.9 представлена рентгенограмма порошка диоксида марганца, полученного из золя « $\text{MnO}_2(\text{T})$ ». Дифракционные пики при  $2\theta = 28.63^{\circ}$ ,  $36.96^{\circ}$ ,  $37.54^{\circ}$ ,  $41.95^{\circ}$ ,  $49.64^{\circ}$ ,  $56.31^{\circ}$ ,  $60.18^{\circ}$ ,  $65.34^{\circ}$ ,  $68.57^{\circ}$ ,  $69.46^{\circ}$ ,  $72.95^{\circ}$ ,  $78.66^{\circ}$  соответствуют тетрагональной модификации  $\text{MnO}_2$  (310), (400), (121), (301), (411), (600), (521), (002), (202), (451), (312) и (721) (JCPDS №. карты 01-072-1982, пространственная группа 14/м, 87), которые демонстрируют высокую степень закристаллизованности подготовленного образца.

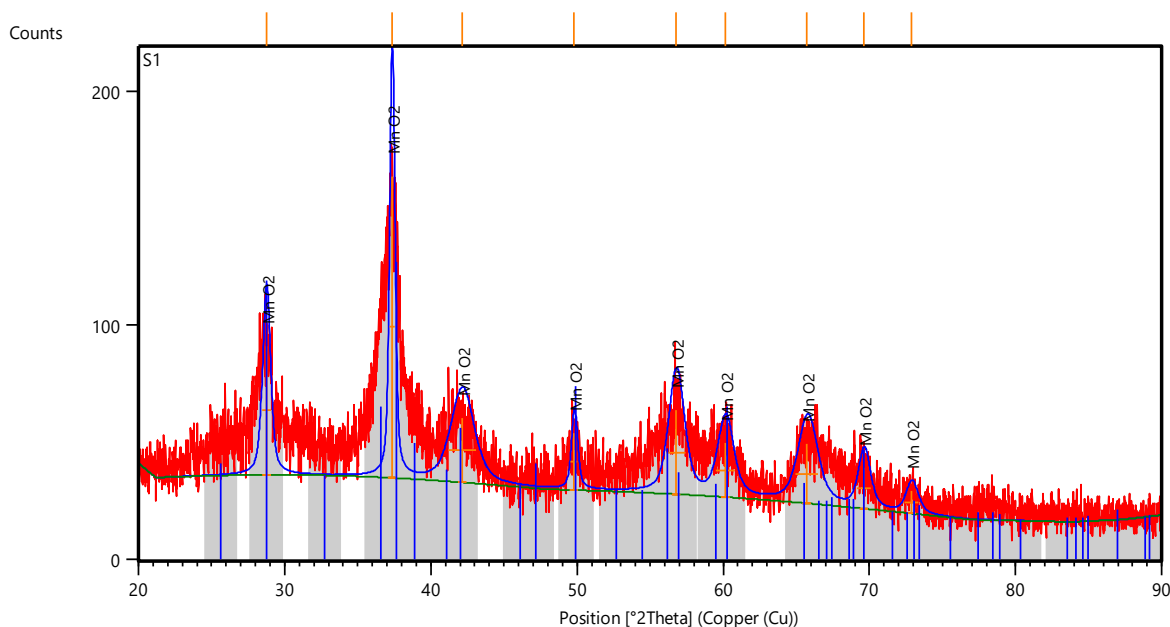


Рисунок 3.9 – Рентгенограмма порошка, полученного сушкой золя « $\text{MnO}_2(\text{T})$ » при 90 °С, затем обожженного при 400 °С.

Пики, соответствующие другим соединениям марганца, обнаружены не были. Полученные результаты хорошо согласуются с указанными данными высокой чистоты полученных образцов  $\alpha\text{-MnO}_2$  [112].

Рентгенограммы остальных порошков и результаты расшифровки представлены на рисунках 3.10-3.12 и в таблицах 3.5-3.7 ниже.

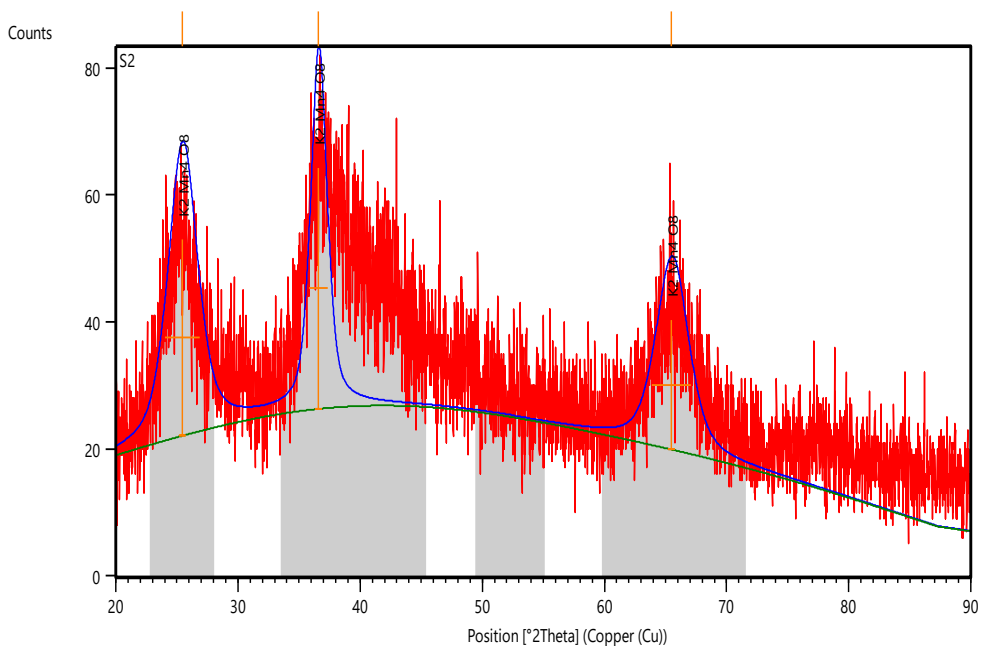


Рисунок 3.10 – Рентгенограмма порошка, полученного сушкой золя « $\text{MnO}_2(\text{H})$ » при  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , затем обожженного при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Таблица 3.5 – Список пиков и расшифровка рентгенограммы для образца порошка, полученного сушкой золя « $\text{MnO}_2(\text{H})$ » при  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , затем обожженного при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

2 $\theta$ , град.	Интенсивность, у.е [%]	Составное название	Химическая формула	JCPDS №. карты
25.4726	81.21	Оксид калия-марганца	$\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$	00-016-0205
36.6067	100.00			
65.4963	53.74			



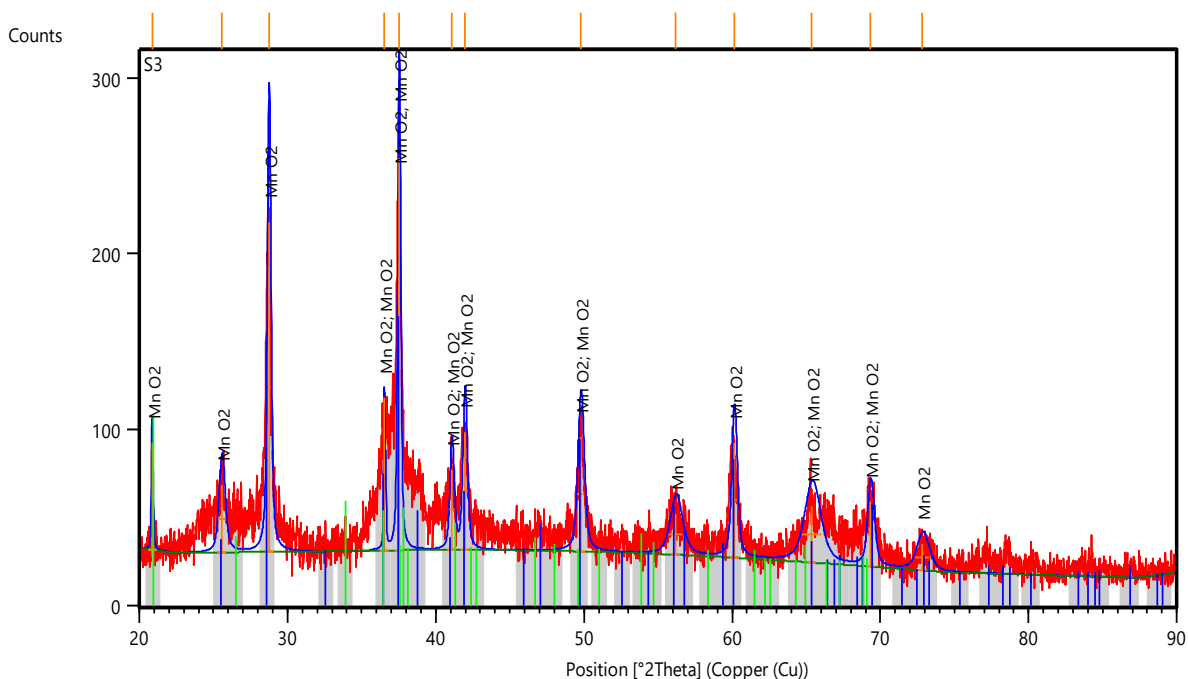


Рисунок 3.11 – Рентгенограмма порошка, полученного сушкой золя «MnO<sub>2</sub>(M)» при 90 °С, затем обожженного при 400 °С.

Таблица 3.6 – Список пиков и расшифровка рентгенограммы для образца порошка, полученного сушкой золя «MnO<sub>2</sub>(M)» при 90 °С, затем обожженного при 400 °С.

2θ, град.	Интенсивность, у.е [%]	Составное название	Химическая формула	JCPDS №. карты
20.8669	27.14	Диоксида марганца	MnO <sub>2</sub>	00-042-1316
25.5796	17.23			
28.7444	84.03			
36.5332	38.90			
37.5115	100.00			
41.0779	20.54			
41.9574	30.12			
49.7739	29.07			
56.1973	10.48			
60.1159	29.31			
65.3787	14.22			
69.3105	16.66			
72.8209	6.79			

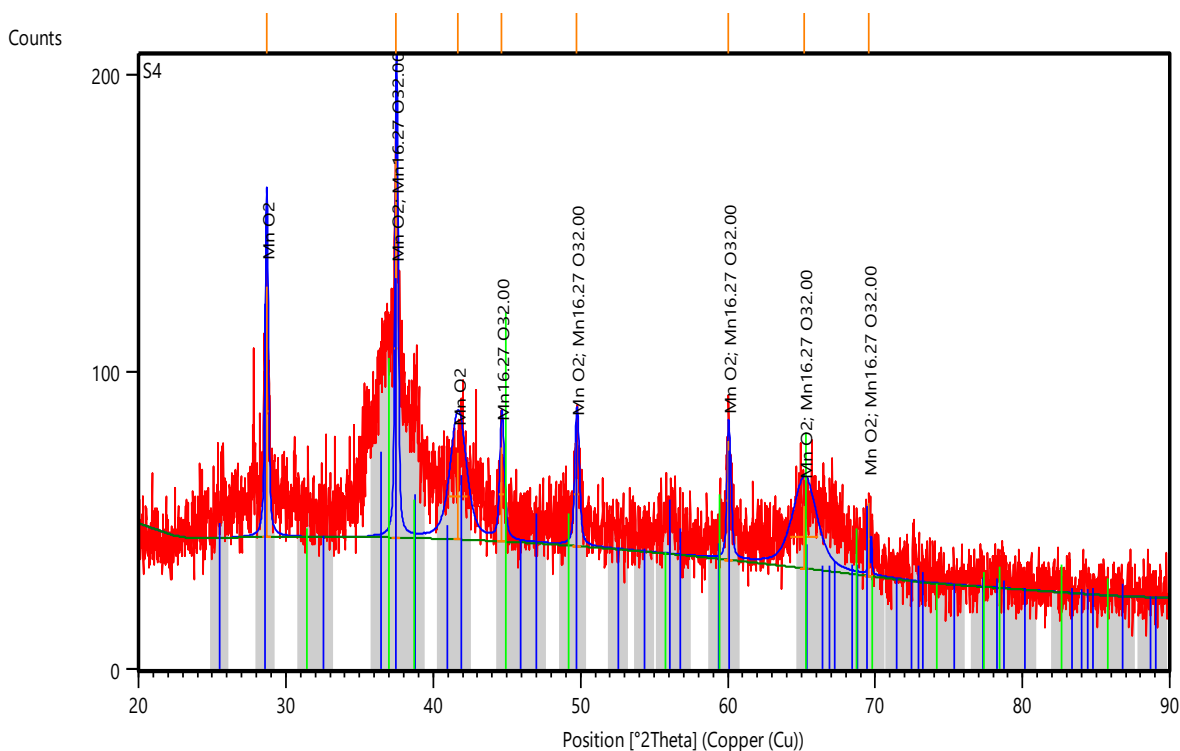


Рисунок 3.12 – Рентгенограмма порошка, полученного сушкой золя «MnO<sub>2</sub>(S)» при 90 °С, затем обожженного при 400 °С.

Таблица 3.7 – Список пиков и расшифровка рентгенограммы для образца порошка, полученного сушкой золя «MnO<sub>2</sub>(S)» при 90 °С, затем обожженного при 400 °С.

2θ, град.	Интенсивность, у.е [%]	Составное название	Химическая формула	JCPDS №. карты
28.6809	66.01	Диоксид марганца	MnO <sub>2</sub>	01-072-1982
37.4884	100.00			
41.6718	22.89			
44.6481	24.88			
49.7255	27.60	Оксид марганца	Mn <sub>16.27</sub> O <sub>32.00</sub>	96-151-4234
60.0264	31.48			
65.1608	16.46			
69.5478	19.39			

Таким образом, в результате проведенной данной части работы были установлены характеристики порошков диоксида марганца, полученные с использованием разных восстановителей.

Была проведена проверка того, не приводит ли термообработка ксерогелей к появлению совместных соединений. Для этого смешанные золи сушили при температуре 90 °С, затем растирали в фарфоровой ступке до получения однородного порошка. После этого промывали дистиллированной водой до постоянных значений рН и электропроводности промывных вод. Далее полученные порошки повторно высушивали при аналогичных условиях.

На рисунке 3.13 для примера приведена рентгенограмма ксерогеля, полученного сушкой смеси золя  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с золем « $\text{MnO}_2(\text{T})$ » (золь « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{T})$ »). Все пики отражения в рентгеновском спектре индексируются только на чистую фазу  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ((JCPDS №. карты 01-078-1969). При этом явного кристаллического пика  $\text{MnO}_2$  было не обнаружено, что свидетельствует о том, что либо  $\text{MnO}_2$  существовал в основном в аморфной форме, либо при указанном виде сушки он переходит в такое соединение как оксид калия-марганца  $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$  (JCPDS №. карты 01-016-0205). При этом следует уточнить, что подобные порошки после термообработки при температуре не менее 400 °С представлены соединениями  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

На рисунке 3.14 приведена рентгенограмма порошка, полученного термообработкой ксерогеля золя смеси оксидов марганца и кобальта. Золи высушивали при температуре 90 °С, затем для удаления водорастворимых соединений полученные порошки промывали дистиллированной водой до постоянного значения величины рН и повторно высушили при аналогичных условиях. После этого порошок подвергали термообработке при температуре 400 °С в течение 1 часа.

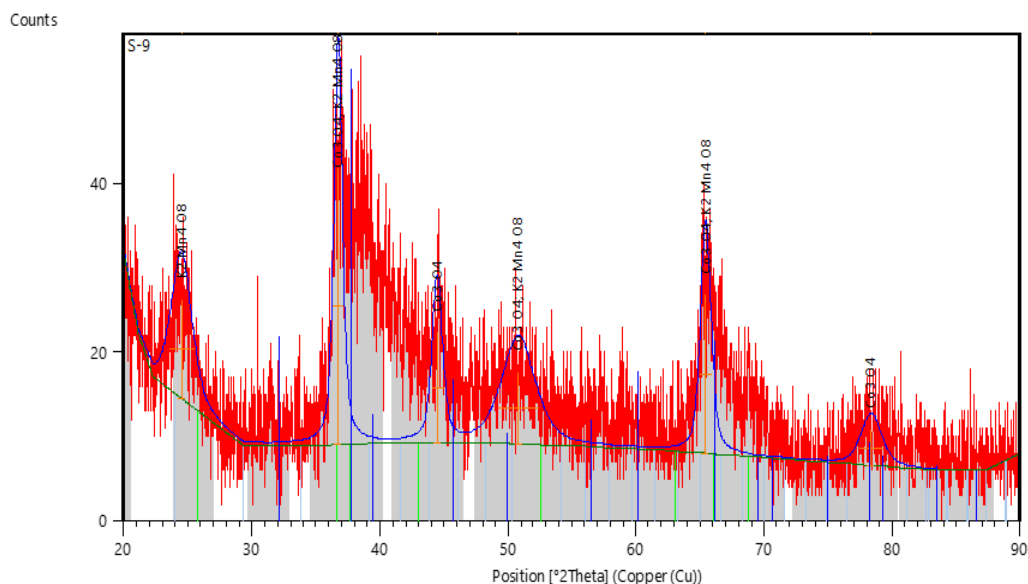


Рисунок 3.13 – Рентгенограмма ксерогеля, полученного сухой золя « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{T})$ » при  $90^\circ\text{C}$  (после удаления водорастворимых соединений)

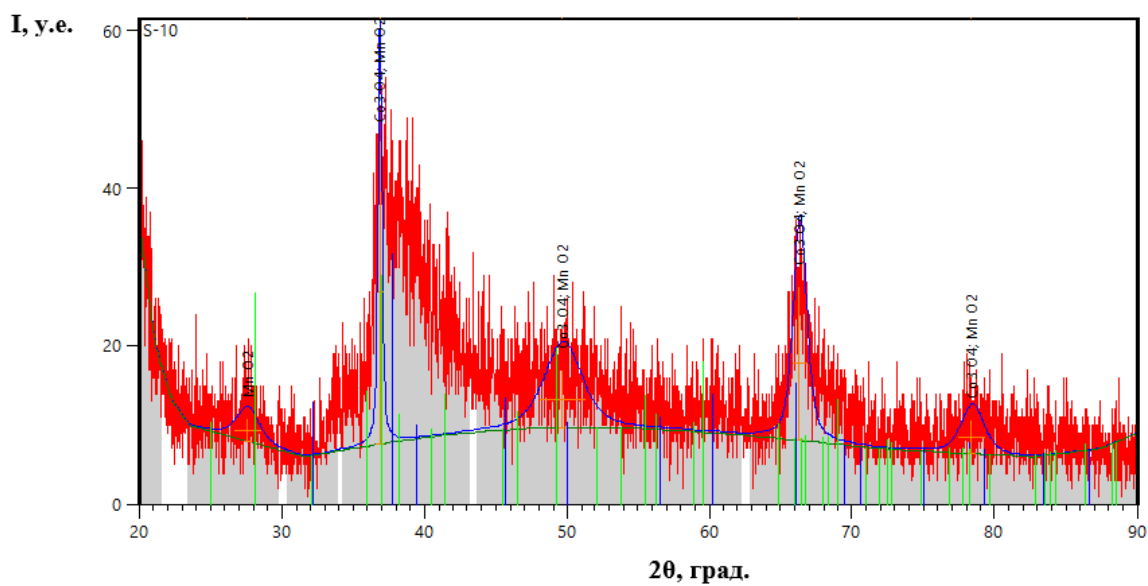


Рисунок 3.14 – Рентгенограмма порошка, полученного сухой золя смеси оксидов « $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{MnO}_2$ » при  $90^\circ\text{C}$  (после удаления водорастворимых соединений) и термообработкой при  $400^\circ\text{C}$

Анализ рентгенограммы показал, что частицы синтезированного золя состоят из двух соединений:  $MnO_2$  и  $Co_3O_4$ . Образец показывает пять различных дифракционных пиков при  $27.5^\circ$ ,  $36.8^\circ$ ,  $49.6^\circ$ ,  $66.3^\circ$  и  $78.3^\circ$ , которые соответствуют кристаллическим плоскостям (310), (400), (411), (161) и (721) ( $MnO_2$ : JCPDS №. карты 01-072-1982). Остальные пики соответствуют плоскостям (311), (331), (440), (622) ( $Co_3O_4$ : JCPDS №. карты 01-078-1969) при  $36.8^\circ$ ,  $49.6^\circ$ ,  $66.3^\circ$  и  $78.3^\circ$ . Наличие этих дифракционных пиков указывает на то, что в системе отдельно присутствуют частицы как оксида кобальта, так и диоксида марганца.

На рисунке 3.15 представлена дериватограмма порошка, полученного сушкой золя при  $90^\circ C$  (без промывки). Как видно из представленных данных, наблюдается трехступенчатая потеря массы.

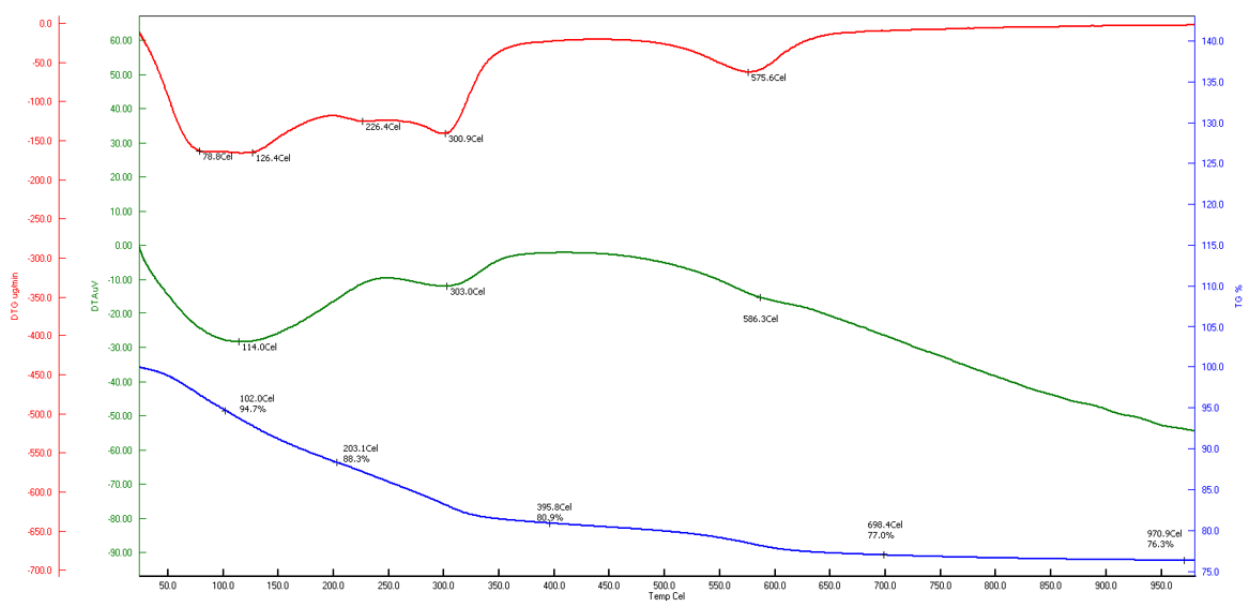


Рисунок 3.15 – Дериватограмма порошка, порошка, полученного сушкой золя смеси оксидов « $Co_3O_4$ - $MnO_2$ » при  $90^\circ C$

При температуре  $114^\circ C$  наблюдается эндотермический эффект, который обусловлен удалением капиллярной и слабосвязанной воды. Второй эндотермический эффект, наблюдаемый при температуре  $303^\circ C$ , характеризует фазовый переход в более термодинамически стабильную

модификацию диоксида марганца и оксида кобальта. Превращение  $\alpha$ - $MnO_2$  в  $Mn_3O_4$  соответствует последнему эндотермическому эффекту, который иллюстрирует структурную стабильность данного образца только до 590 °C [113].

### **3.3. Получение мембран с нанесенным слоями на основе $MnO_2$ и $Co_3O_4$**

В качестве носителя были выбраны трубчатые керамические мембраны на основе оксида алюминия, их характеристики приведены в разделе 2.1. Схематично процесс получения мембран с нанесенным слоем можно представить в виде нескольких последовательных стадий, а именно, стадия подготовки подложек (при необходимости), стадия нанесения (формирование влажного слоя), стадия сушки и термообработки.

Для проведения стадии нанесения был выбран аналог метода нафилтрования. Герметизированную с одного торца подложку погружали вертикально в золь и пропускали фиксированный объем жидкости через поры мембраны под действием вакуумного насоса. Пропущенный объем фиксировали в колбе Бунзена. Объем золь в емкости для нанесения, в котором находилась подложка, поддерживали постоянным. Схема установки и подробное описание приведены в разделе 2.2.8.

Предварительными экспериментами было показано, что в ходе этого процесса на поверхности керамической трубчатой мембраны формируется нанесенный слой каталитических компонентов, а фильтрат представляет собой прозрачную жидкость. Была выдвинута гипотеза о том, что при проведении стадии нафилтрования у поверхности образуется область с более высокой концентрацией частиц, чем в объеме золь. На первом этапе частицы дисперсной фазы адсорбируются с поверхностью подложки, а в дальнейшем происходит формирование влажного гелевого слоя непосредственно на поверхности подложки.

На первом этапе была сделана попытка получить слой диоксида

марганца на внешней поверхности трубчатых мембран с использованием золей индивидуальных оксидов. Характеристики используемых золей приведены в таблице 3.2, объем жидкости, которую необходимо пропустить через мембрану для формирования нанесенного слоя толщиной от 1 до 20 мкм выбирали на основании теоретических расчетов, методика которых приведена в разделе 2.2.8.

Экспериментально было установлено, что при использовании всех золей на поверхности мембраны формировался однородный нанесенный слой, при этом фильтраты представляли собой прозрачные растворы. Нанесенные слои сушили на воздухе при комнатной температуре. Пригодные для испытаний слои удалось сделать только для одного золя «MnO<sub>2</sub> (M)», синтез которого проводили с использованием хлорида марганца. Для всех остальных золей нанесенные слои не имели механической прочности и легко удалялись с поверхности мембраны при каталитических испытаниях.

Экспериментально было показано, что при отфильтровывании через единицу площади поверхности объема золя более, чем 1-2 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> слой растрескивается и теряет свою механическую прочность. Для более детального исследования морфологии слоя в этом диапазоне были получены семь образцов. Для этого использовали трубчатые мембраны длиной 5 см и золь с концентрацией 0,01 % масс., объем отфильтрованной жидкости варьировали от 100 до 700 мл. Полученные образцы сушили на воздухе при температуре 25 °С. Для всех образцов были получены микрофотографии методом сканирующей электронной микроскопии и проведено определение содержания элементов в нанесенном слое методом РФЛА (см. раздел 2.2.8).

Анализ микрофотографий показал, что морфология поверхности практически не изменяется в зависимости от объема нанесенного золя. Для примера на рисунках 3.16 (а) и (в) приведены микрофотографии поверхности исходной подложки и нанесенного слоя одного из образцов, остальные микрофотографии приведены в Приложении 1. На микрофотографиях сколов

мембран был обнаружен нанесенный слой, толщина которого составляла 10-20 мкм (рисунки 3.16 б, г, е). Следует отметить, что инфильтрации наночастиц диоксида марганца в поры мембран обнаружено не было.

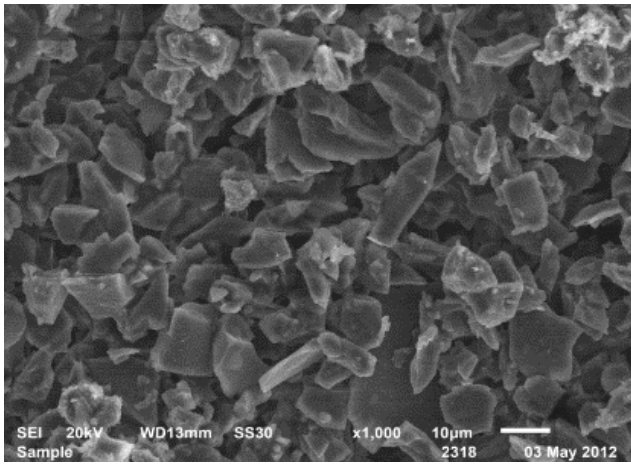
При этом анализ элементного состава слоя не выявил корреляции между объемом пропущенной жидкости и содержанием марганца на поверхности (см. таблицу 3.8). Анализ микрофотографий, полученных при большем увеличении (пример приведен на рисунке 3.16 д), показал, что нанесенный слой после сушки неоднороден. На поверхности есть большое количество участков, на которых оксид марганца находится в виде рыхлых агрегатов.

Таким образом, было показано, что на несмотря на формирование однородного влажного слоя на внешней поверхности трубчатых керамических мембран на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  выбранным способом, даже медленная сушка при комнатной температуре приводит к образованию неоднородного слоя малой механической прочности.

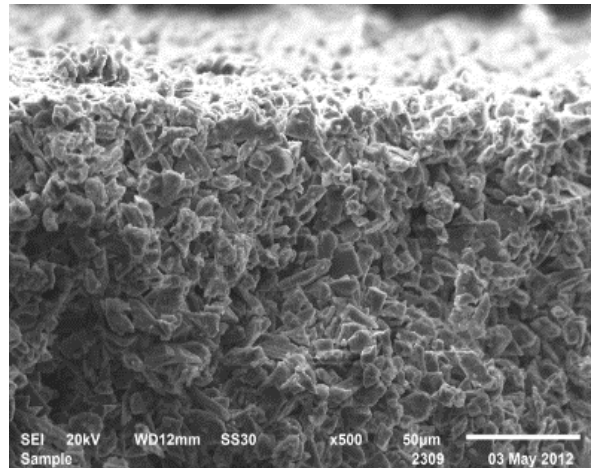
Формирование однородного влажного слоя может быть объяснено тем, что при проведении стадии нафильтровывания сначала происходит гетероадагуляция частиц дисперсной фазы к поверхности подложки, а в дальнейшем коагуляция частиц с частицами нанесенного слоя непосредственно на поверхности подложки.

Как показал анализ коллоидно-химических свойств зольей диоксида марганца (см. раздел 3.1), частицы используемых зольей заряжены отрицательно и электрокинетический потенциал невелик. При этом золи имеют различный рН дисперсионной среды (см. таблицу 3.1).

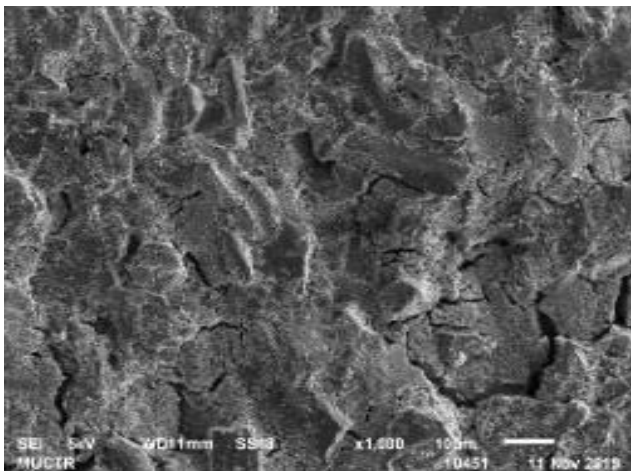




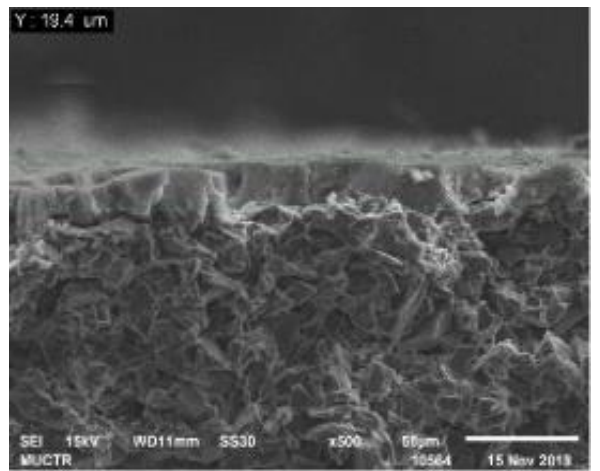
а



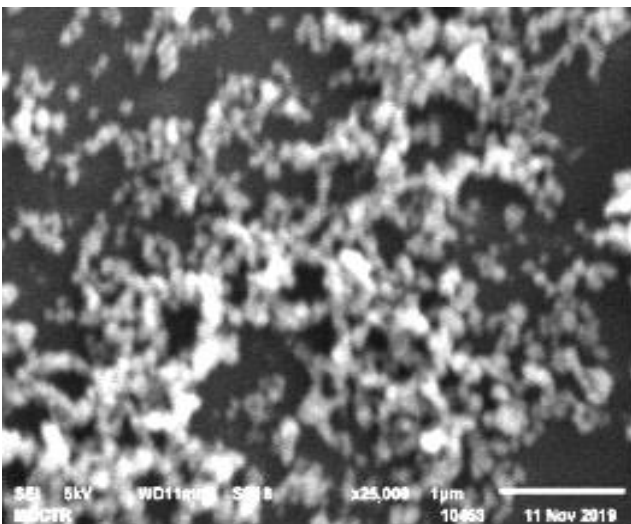
б



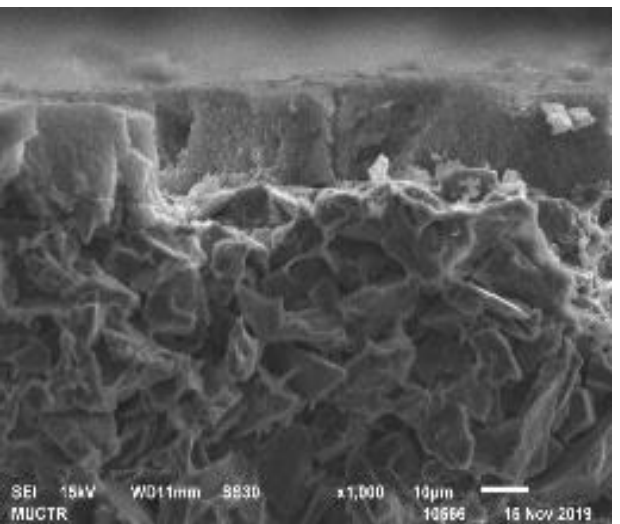
в



г



д



е

Рисунок 3.16 – Микрофотографии поверхности и скола исходной подложки (а, б) и мембраны с нанесенным слоем (в-е). Слой нанесен при использовании золя « $\text{MnO}_2$  (М)», объем отфильтрованной жидкости 650 мл (пояснения в тексте). б, г – x500; а, в, е – x1000; д – x5000.

Изоэлектрическая точка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  составляет около 7 единиц, при приведении мембраны в контакт с золями « $\text{MnO}_2$  (Т)», « $\text{MnO}_2$  (Н)», « $\text{MnO}_2$  (S)», у которых значение рН дисперсионной среды более 7 единиц, частицы оксида алюминия также имеют отрицательный заряд. При приведении мембраны в контакт с золев « $\text{MnO}_2$  (М)», значение рН дисперсионной среды которого менее 7 единиц, поверхность оксида алюминия заряжается положительно, что может обеспечить дополнительное закрепление частиц на поверхности и позволяет получить нанесенный слой, сохраняющийся при сушке на воздухе.

Таблица 3.8 – Элементный состав слоев, нанесенных при использовании золя « $\text{MnO}_2$  (М)» (пояснения в тексте).

Отфильтрованный объем жидкости	Элемент, вес %			
	Mn	Al	Si	O <sub>2</sub>
100 мл	8,47	20,99	5,19	50
200 мл	2,18	25,73	6,2	55,72
300 мл	0,66	31,14	5,03	52,71
400 мл	-	30,88	5,22	53,29
500 мл	7,18	15,29	3,45	54,58
550 мл	9,63	17,24	2,55	52,57
600 мл	18,14	12,92	2,59	47,97
650 мл	3,19	26,78	5,06	53,75
700 мл	8,89	22,57	4,24	48,52

Для решения проблемы недостаточной адгезии нанесенного слоя к поверхности оксида алюминия было принято решение о нанесении промежуточного слоя на поверхность мембранного элемента, задачей которого было бы обеспечить достаточную адгезию между слоем наночастиц диоксида марганца и поверхностью мембраны. В качестве материала для получения такого подслоя был выбран  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Выбор этого оксида был обусловлен тем, что он имеет крайне высокую адгезию к поверхности оксида алюминия, высокую химическую стойкость в широком диапазоне величин

pH, включая сильноокислую и сильнощелочную область [114,115]. Также изоэлектрическая точка  $\text{Co}_3\text{O}_4$  лежит в интервале 9-10 единиц pH [116].

На первой стадии на поверхности трубчатых мембран был получен слой оксида кобальта (подслой) аналогом метода нафилтрования с использованием золя  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с концентрацией 0,8 % масс. (методика получения и основные свойства золя приведены в разделе 3.1). Мембраны с подслоем сушили при температуре 150 °C в течение двух часов.

После сушки подслоев сразу же переходили ко второй стадии – нанесению слоев диоксида марганца с использованием четырех зольей  $\text{MnO}_2$ , полученных по четырем методикам (см. раздел 3.1), сушку проводили при комнатной температуре. Целью эксперимента было получение нанесенных слоев с одинаковой толщиной из различных зольей. Следует отметить, что в связи с тем, что концентрации зольей были не одинаковы, то через мембрану пропускали разный объем зольей. Фотографии внешнего вида после сушки и некоторые характеристики образцов приведены в таблице 3.9.

Для более эффективного закрепления катализатора на поверхности катализаторы подвергают различной термообработке. Полученные носители с нанесенным слоем  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$  обжигали в печи при температурах 400, 500 и 600 °C со скоростью поднятия температуры 2 °C/мин при времени выдержки в течение 1 часа. Были получены микрофотографии поверхности и скола нанесенных мембран (см. Приложение 1) методом сканирующей электронной микроскопии.

Анализ микрофотографий показал, что толщина первого слоя  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на поверхности подложек составляет около 7 мкм, что хорошо коррелирует с теоретическим расчетом (см. таблицу 3.6). При этом характеристики слоев диоксида марганца, полученные с использованием различных зольей существенно отличаются друг от друга.

Таблица 3.9 – Теоретический расчет полученной толщины слоев и массы частиц при заданном объеме золя.

Каталитические слои	$C_{\text{золя}}$ , %масс	$V_{\text{золя}}$ , мл	$m_{\text{частиц}}$ , г/см <sup>2</sup>	$h_{\text{слоя}}$ , мкм (сумма)	Фотография мембраны с нанесенным слоем золя
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0,8	7	0,003	8	
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2(\text{T})$	0,025	23	0,003	9	
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2(\text{M})$	0,01	58	0,0003	9	
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2(\text{H})$	0,05	12	0,0003	9	
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2(\text{S})$	0,02	29	0,0003	9	

Толщина слоя  $\text{MnO}_2$ , полученного с использованием золя « $\text{MnO}_2$  (Т)» не превышает 1 мкм, что хорошо согласуется с теоретическим расчетом. При этом слой получается более ровным и однородным (см. рисунок 3.18). При использовании золя « $\text{MnO}_2$  (Н)» на поверхности не было обнаружено выраженного нанесенного слоя, но наблюдалось сокращение количества дефектов на подслое  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рисунок 3.19). В случае использования золь « $\text{MnO}_2$  (М)» и « $\text{MnO}_2$  (S)» на поверхности мембран наблюдалось отслоение подслоя  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рисунки 3.20 и 3.21).

Также был определен элементный состав нанесенных слоев методом рентгено-флуоресцентного анализа, полученные результаты РФЛА приведены в таблице 3.10. Как видно из таблицы, в случае использования золя « $\text{MnO}_2$  (Т)» содержание марганца составляет от 5 до 12 %, тогда как при использовании золя « $\text{MnO}_2$  (Н)» содержание марганца не превышает 1 %. В случае использования золь « $\text{MnO}_2$  (М)» и « $\text{MnO}_2$  (S)» на поверхности не было обнаружено марганца. Следует отметить, что полученные результаты хорошо коррелируют с результатами электронной микроскопии.

Было сделано предположение, что использование золя, содержащего наночастицы как диоксида марганца, так и оксида кобальта может проводить нанесение слоя в одну стадию. При этом возможно уменьшение образования трещин и улучшение механической прочности слоя и проявление высокой каталитической активности в разложении органических соединений в жидкой фазе [85,117,118].

Для получения подобных нанесенных слоев смеси оксидов кобальта и марганца использовали смешанные золи оксидов марганца и кобальта, а также золь смеси оксидов (см. раздел 3.1).

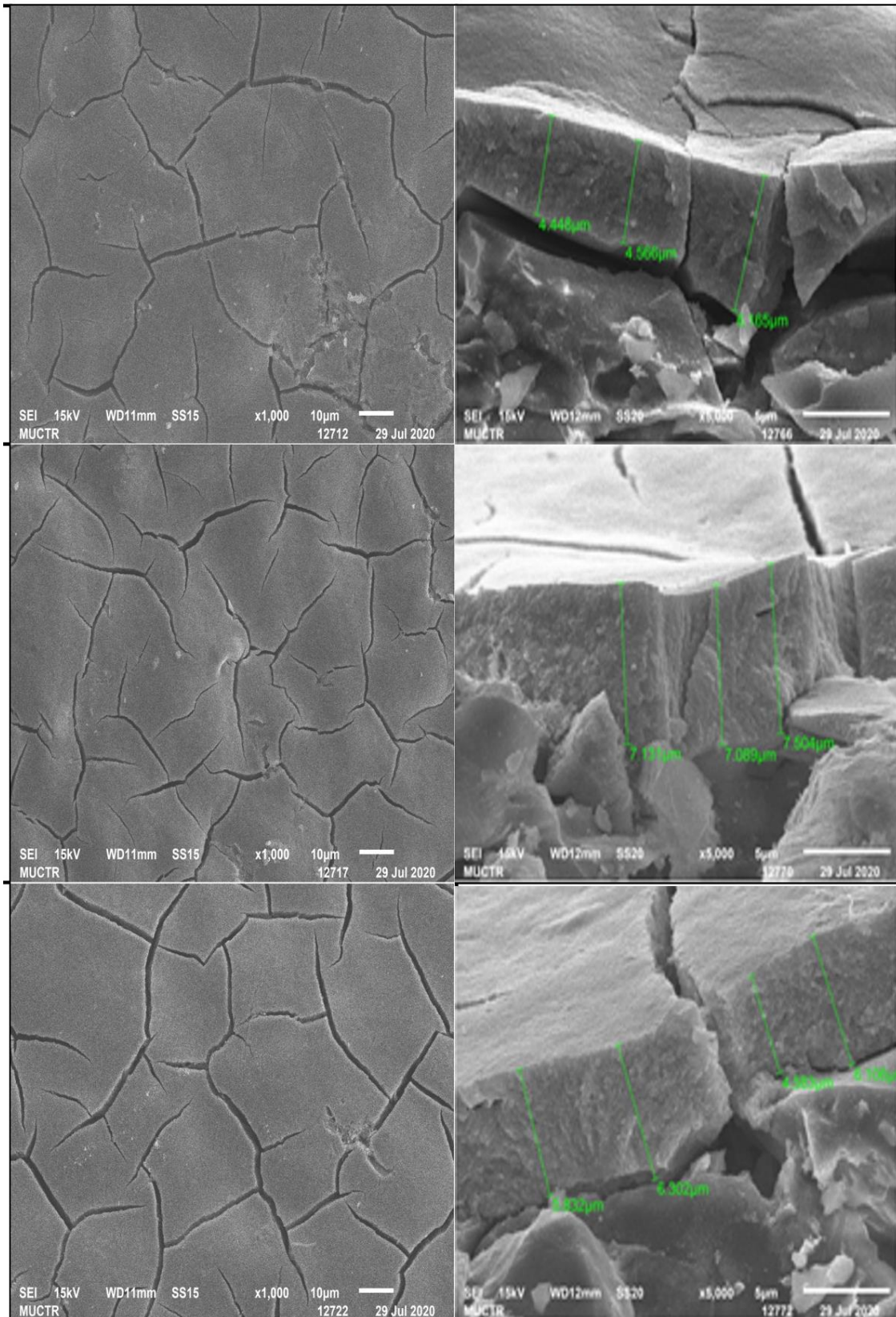


Рисунок 3.17 – Микрофотографии поверхности (слева) и скола (справа) мембран с нанесенным слоем  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , подвергнутым термообработке при 400 (сверху), 500 (в середине) и 600 °C (снизу).

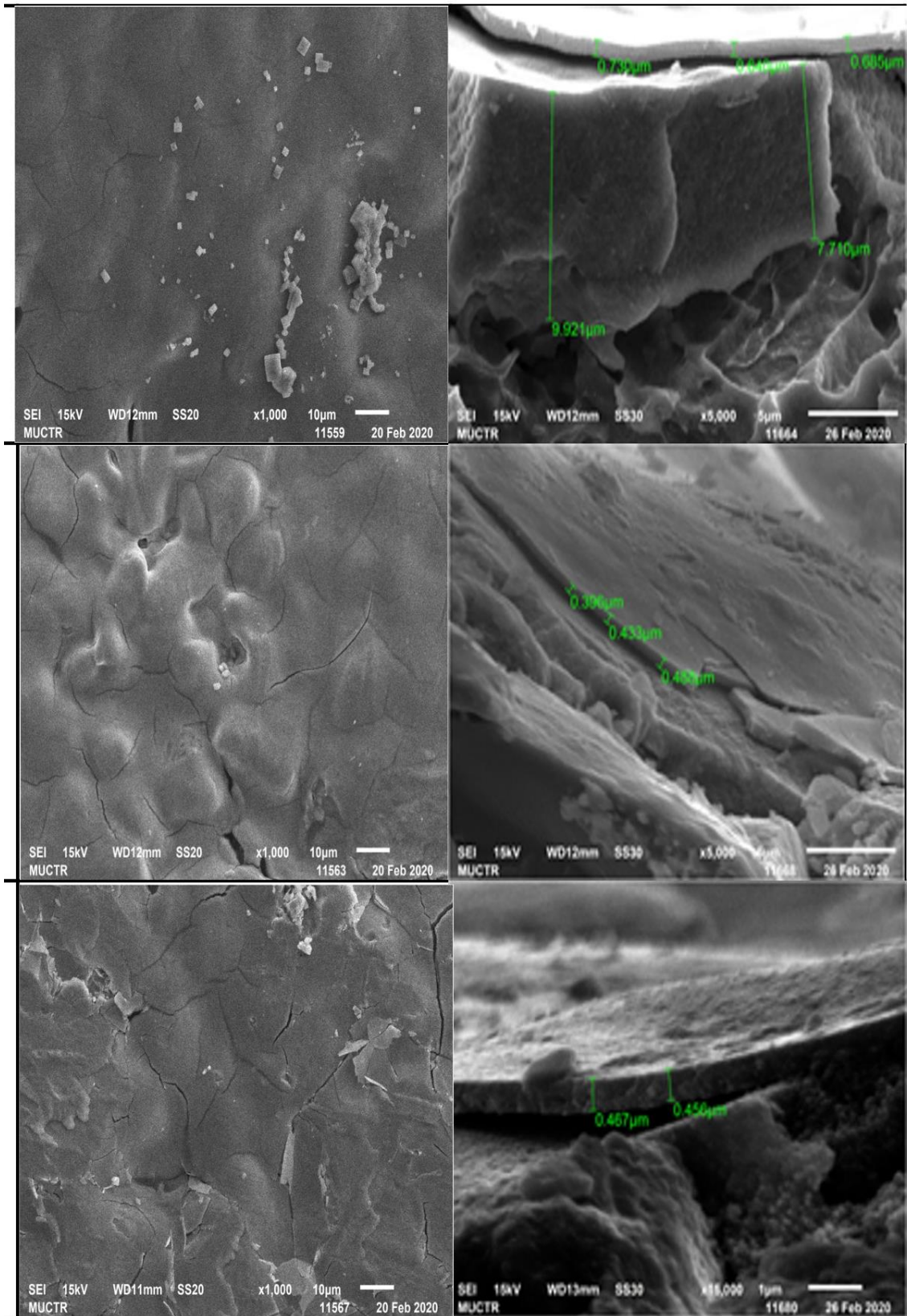


Рисунок 3.18 – Микрофотографии поверхности (слева) и скола (справа) мембран с нанесенными слоями  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2(\text{T})$ , подвергнутыми термообработке при 400 (сверху), 500 (в середине) и 600 °C (снизу).

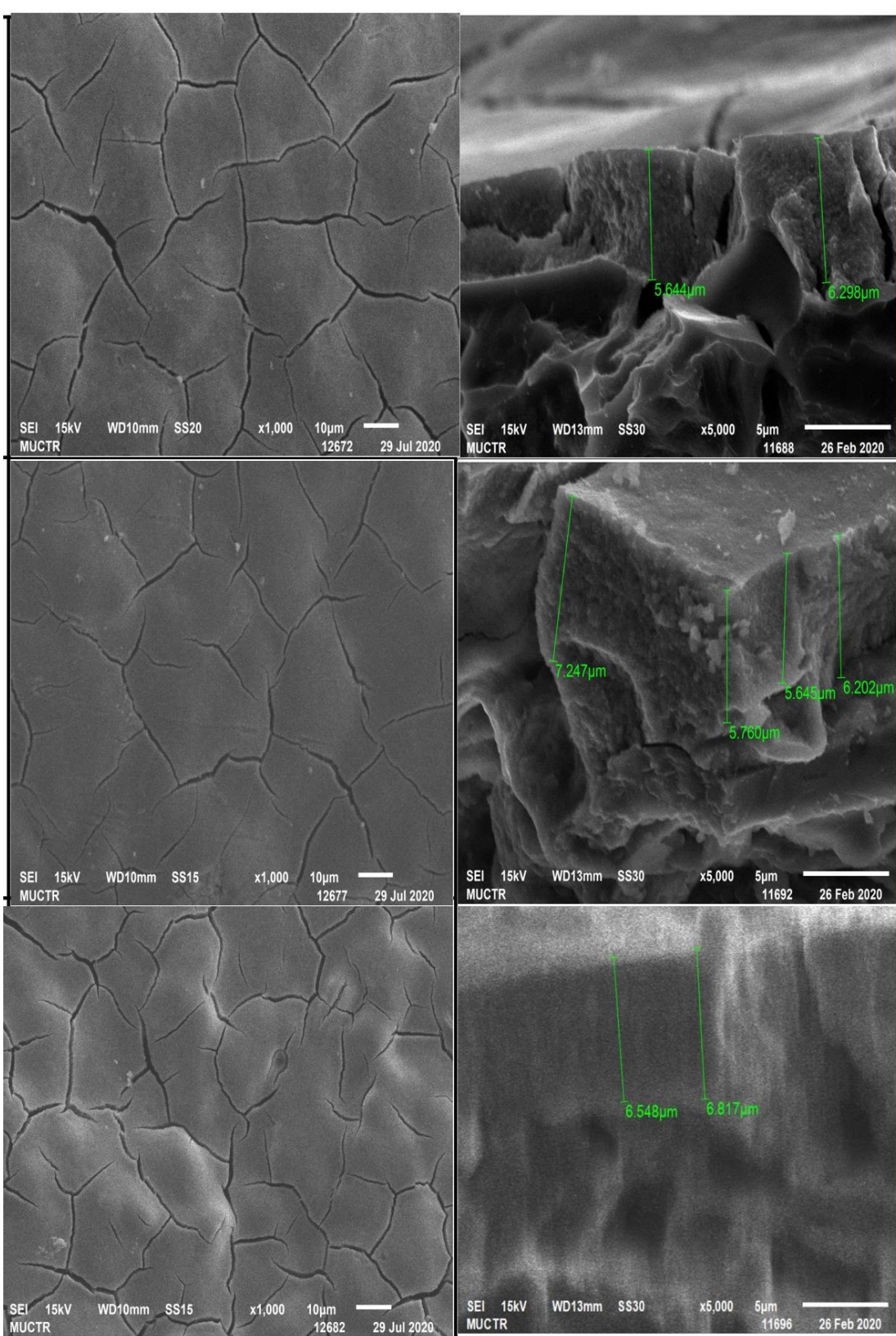


Рисунок 3.19 – Микрофотографии поверхности (слева) и скола (справа) мембран с нанесенными слоями  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2(\text{H})$ , подвергнутыми термообработке при 400 (сверху), 500 (в середине) и 600 °C (снизу).



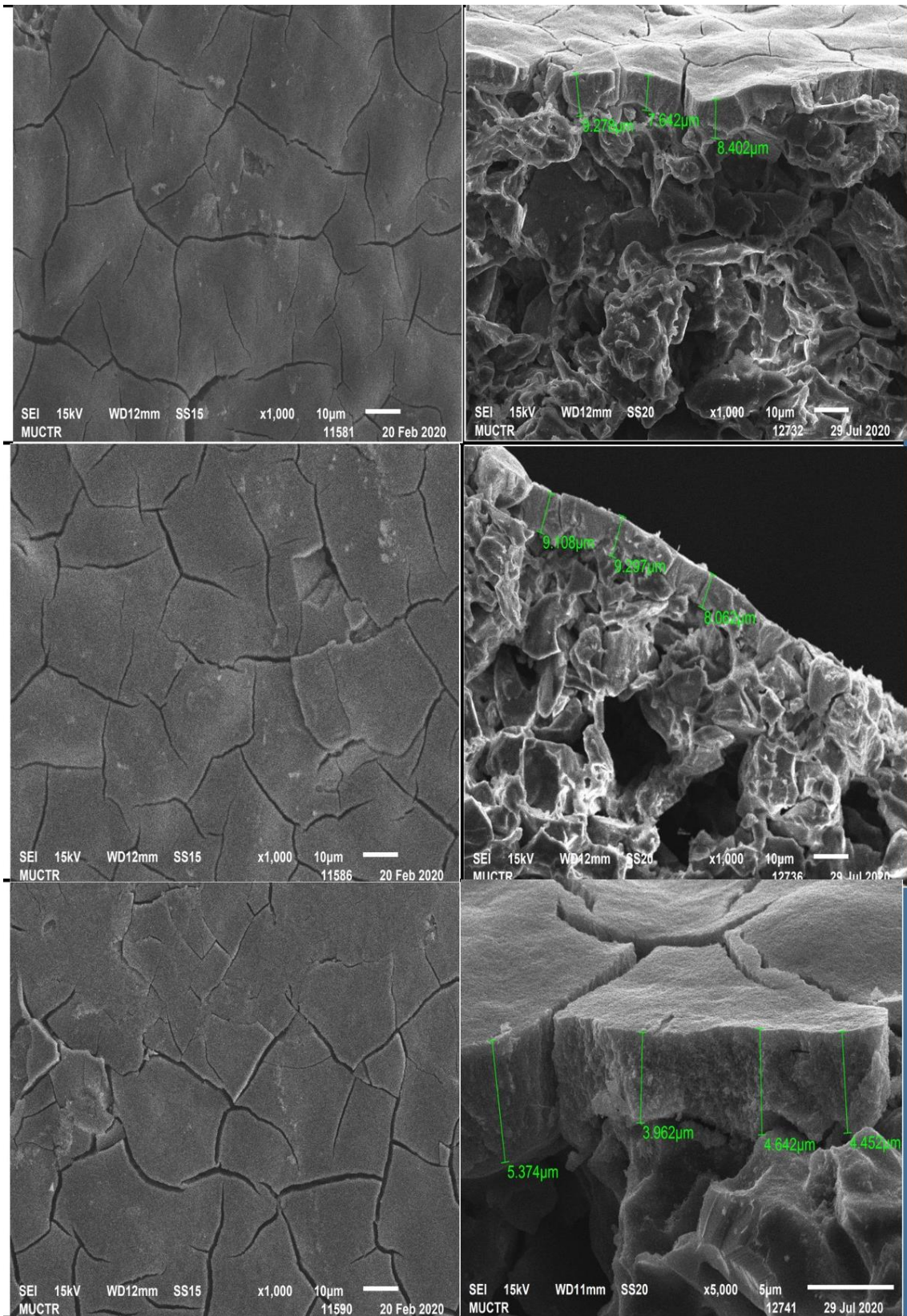


Рисунок 3.20 – Микрофотографии поверхности (слева) и скола (справа) мембран с нанесенными слоями  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2(\text{M})$ , подвергнутым термообработке при 400 (сверху), 500 (в середине) и 600 °C (снизу).

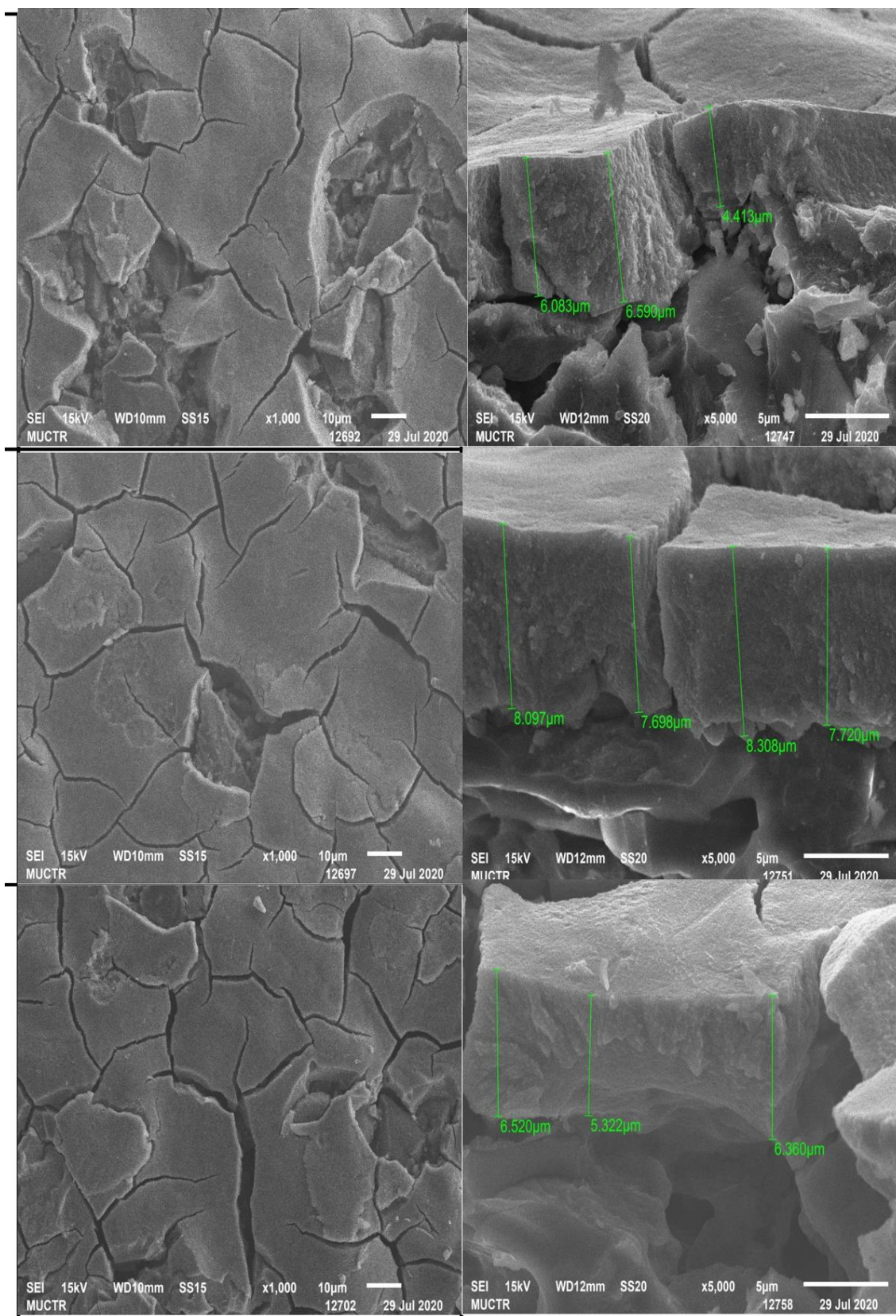


Рисунок 3.21 – Микрофотографии поверхности (слева) и скола (справа) мембран с нанесенными слоями  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2(\text{S})$ , подвергнутыми термообработке при 400 (сверху), 500 (в середине) и 600 °C (снизу).

Таблица 3.10 – Элементный состав слоев, нанесенных при использовании различных золь MnO<sub>2</sub> на подслои из Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (пояснения в тексте).

Каталитические слои	Температура термообработки, °C	Элемент, вес %			
		Mn	Co	Al	O
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MnO <sub>2</sub> (Т)	400	10,86	25,39	0,71	59,08
	500	11,87	23,45	0,04	48,83
	600	5,95	39,18	0,64	43,80
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MnO <sub>2</sub> (Н)	400	0,27	64,21	0,64	29,43
	500	0,81	63,30	0,48	29,48
	600	0,29	36,69	0,16	26,10
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MnO <sub>2</sub> (М)	400	0,83	62,80	-	30,49
	500	-	62,59	0,31	29,38
	600	-	63,28	-	27,70
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MnO <sub>2</sub> (S)	400	-	60,78	0,56	29,95
	500	-	62,59	0,31	29,38
	600	-	63,28	-	27,70
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	400	-	62,21	2,18	29,92
	500	2,63	56,70	0,29	33,24
	600	-	61,20	3,37	30,61

Слои наносили аналогично методике, описанной ранее. Поскольку корректно рассчитать толщину слоя, состоящего из частиц разной природы, не представлялось возможным, то объем золя, пропускаемого через подложку, подбирали на основании теоретических расчетов, чтобы из каждой системы были получены слои одинаковой массы 10 мг.

Полученные фильтраты представляли собой прозрачные бесцветные жидкости, что показывает, что частицы дисперсной фазы не проходили через поры подложки. Для определения содержания марганца и кобальта в растворенной форме фильтраты были проанализированы методом атомно-адсорбционной спектроскопии, полученные результаты представлены в таблице 3.11. Анализ полученных данных показал, что в полученных фильтратах присутствовало незначительное количество марганца и кобальта,

проходящего через мембрану, характерное для содержания металлов в дисперсионной среде золей.

Таблица 3.11 – Содержание Mn и Co в фильтрате после пропускания золей через подложку в процессе нанесения слоев

Использованный для нанесения золь/ Суммарное содержание металлов на мембране, мг/мл (ААС)	Содержание Mn в фильтрате, мг/л (ААС)	Содержание Co в фильтрате, мг/л (ААС)	Содержание Mn в фильтрате, % от суммарного содержания Mn на мембране	Содержание Co в фильтрате, % от суммарного содержания Co на мембране
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2(\text{T}) /$ 2,9	0,006	0,06	0,2	2,1
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2(\text{H}) /$ 2,6	0,005	0,004	0,2	0,15
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2(\text{M}) /$ 2,8	0,03	0,19	1,1	6,7
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2(\text{S}) /$ 2,6	0,06	0,020	2,3	7,8

Полученные образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 2 часов. Были получены микрофотографии поверхности и скола нанесенных слоев, полученных при использовании разных смешанных золей. Примеры микрофотографий приведены на рисунке 3.22 и в Приложении А. В таблице 3.12 приведены данные по элементному составу поверхности нанесенных слоев, полученных методом рентгенофлуоресцентного анализа, результаты которого подтверждают наличие Mn и Co в образцах. Надо отметить, что в образцах наблюдается низкое содержание алюминия и кремния – элементов, входящих в состав подложки. Это косвенно подтверждает, что поверхность подложки полностью покрыта

нанесенным слоем, толщина которого по данным электронной микроскопии составляет 1-2 мкм (см. таблицу 3.12).

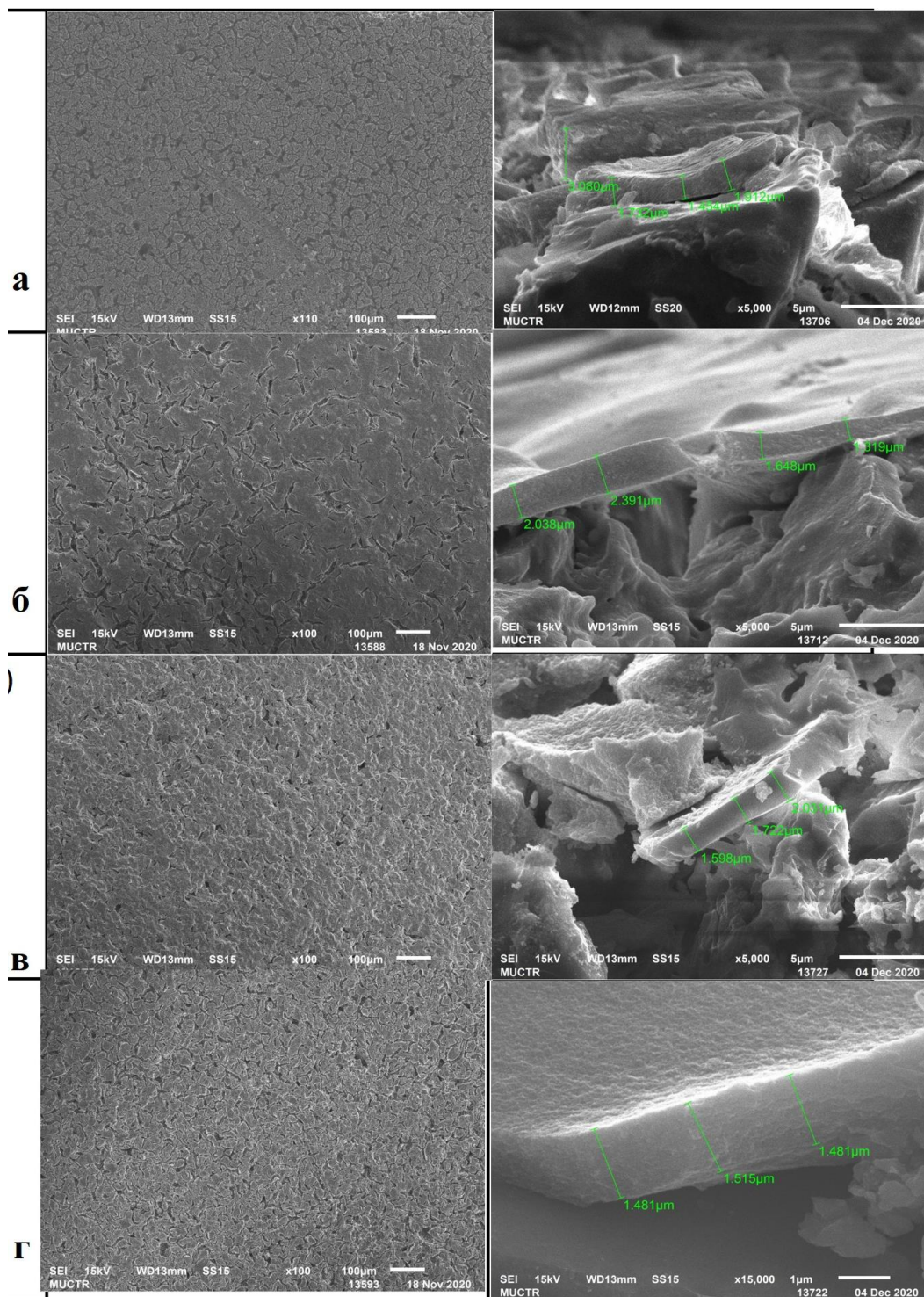


Рисунок 3.22 – Микрофотографии поверхности (слева) и скола (справа) мембран с нанесенными слоями, полученными с использованием золей:

а –  $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{T})$ , б –  $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{H})$ , в –  $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{S})$ ,

г –  $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{S})$  (пояснения в тексте)

Таблица 3.12 – Элементный состав и толщина слоев, нанесенных при использовании различных смешанных золь оксидов марганца и кобальта

Использованный золь/ Толщина слоя, мкм	Элемент, вес %				
	Mn	Co	Al	Si	O
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +MnO <sub>2</sub> (Т) / 2,1	6,28	26,03	7,38	2,38	45,30
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +MnO <sub>2</sub> (Н) / 1,8	2,19	43,03	2,38	0,72	38,48
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +MnO <sub>2</sub> (М) / 1,8	7,54	35,67	2,44	0,75	41,80
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +MnO <sub>2</sub> (S) / 1,2	2,98	27,18	7,00	2,25	46,31

На заключительном этапе работе были получены мембраны с нанесенными слоями золя смеси оксидов марганца и кобальта «Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub>» с суммарной концентрацией в пересчете на оксиды металлов 0,007±0,001%. Объем жидкости (200 мл), отфильтрованной через подложку, подбирали на основании теоретических расчетов.

Полученные фильтраты представляли собой прозрачные бесцветные жидкости, что показывает, что частицы дисперсной фазы не проходили через поры подложки. Для определения содержания марганца и кобальта в растворенной форме фильтраты были проанализированы методом атомно-адсорбционной спектроскопии.

Анализ данных показал, что в полученных фильтратах присутствовало незначительное количество марганца и кобальта, проходящего через мембрану, характерное для содержания металлов в дисперсионной среде золь: содержание Mn составляло порядка 7,0 ± 0,5 мг/л, а содержание Co – порядка 16,5 ± 1,5 мг/л.

Полученные образцы сушили при комнатной температуре, затем обжигали при 400 °С. Микрофотографии поверхности и скола нанесенных слоев приведены на рисунке 3.23 и в приложении А. Анализ микрофотографий позволил сделать вывод, что частицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$  накапливаются в порах подложки за счет инфильтрации наночастиц (рисунок 3.24), при этом наблюдается снижение количества дефектов, что может быть объяснено формированием нанесенного слоя, который частично закрывает поры.

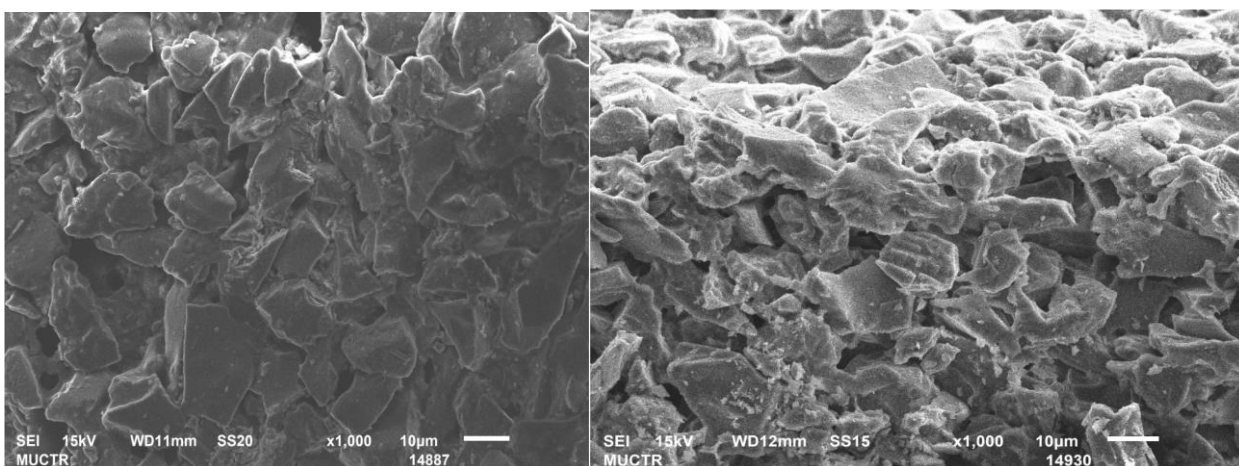


Рисунок 3.23 – Микрофотографии поверхности (слева) и скола (справа) мембраны с нанесенным слоем, полученным при использовании золя смеси оксидов марганца и кобальта (x 1000).



Рисунок 3.24 – Фотография образца мембраны с нанесенным слоем, полученным при использовании золя смеси оксидов марганца и кобальта (пояснения в тексте).

### **3.4. Определение каталитической активности мембран с нанесенными слоями в реакциях разложения $\text{H}_2\text{O}_2$ и окисления красителя в присутствии $\text{H}_2\text{O}_2$ в разбавленных водных растворах**

Каталитические испытания проводили не только для того, чтобы подтвердить каталитическую активность нанесенных слоев, но и для того, чтобы оценить, влияют ли условия синтеза золь с использованием различных реагентов (пероксид водорода, тиосульфат натрия, хлорид марганца и сульфит натрия) на каталитическую активность. Второй задачей являлось сравнить между собой катализаторы, подвергнутые термообработке при температурах 400, 500 и 600 °С в таких каталитических реакциях окисления, как (1) система « $\text{H}_2\text{O}_2$ -катализатор» и (2) система «краситель- $\text{H}_2\text{O}_2$ -катализатор».

Для первой системы для каталитических испытаний было выбрано два образца, полученных из золь, синтез которых проводили с использованием тиосульфата натрия и пероксида водорода. В качестве модельной реакции для проведения каталитических испытаний была выбрана реакция разложения пероксида водорода в разбавленных водных растворах. Данная реакция описывается уравнением первого порядка [98,101] и позволяет получать кинетические кривые как по изменению содержания исходного компонента – пероксида водорода, так и по изменению содержанию конечного компонента – кислорода.

Содержание диоксида марганца в реакционной смеси составляло 30 мг/л, Объем реакционной смеси составлял 200 мл, начальная концентрация пероксида водорода 0,045 моль/л, реакцию проводили при температуре 22 °С при атмосферном давлении. Изменение концентрации в ходе реакции рассчитывали на основе данных о выделившемся объеме кислорода. Объем кислорода измеряли при помощи газометрической установки, схема которой приведена на рисунке 3.25. В колбу (е) объемом 300 мл, содержащую катализатор, наливали рассчитанный объем



дистиллированной воды, подсоединяли колбу к установке для определения объема выделяющегося кислорода (а, с, е), предварительно проверив ее на герметичность. Далее колбу ставили на мешалку (d) и при перемешивании быстро вливали рассчитанный объем  $H_2O_2$ , закрывали герметично крышкой и одновременно включали секундомер, после чего начинали уравнивать жидкость в бюретке (с) и делительной воронке (b) газометрической установки, записывая время и соответствующий объем.

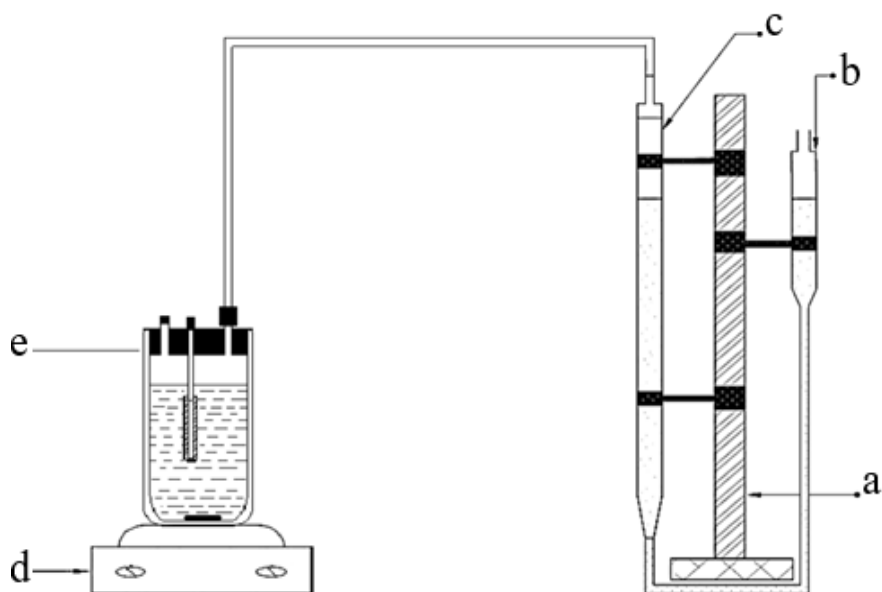


Рисунок 3.25 – Газометрическая установка для измерения объема кислорода где, а - штатив, b – уравнильный сосуд, с - бюретка, d - мешалка, е – колба с мембраной

Типичные зависимости объема выделившегося кислорода и обработка в координатах первого порядка от времени при разложении  $H_2O_2$  с использованием мембран со слоями, подвергнутых обжигу при разных температурах приведены на рисунке 3.26. Как видно, увеличение температуры обжига слоев приводит к снижению каталитической активности образца в разложении пероксида водорода. Поскольку удельная поверхность оксидов меняется в процессе термообработки: для  $MnO_2$  с 32 до 8  $m^2/g$  (« $MnO_2(T)$ ») и с 0,7 до 0,4  $m^2/g$  (« $MnO_2(H)$ »), для  $Co_3O_4$  с 33 до 13  $m^2/g$  [104], то снижение каталитической активности может быть связано как со

снижением удельной поверхности, так и с увеличением количества крупных дефектов в слое при повышении температуры термообработки.

На основе экспериментальных результатов в литературе предложен следующий механизм для системы  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MnO}_2$  [98]:



В процессе разложения наночастицы  $\text{MnO}_2$  восстанавливаются перекисью до иона марганца, а затем марганцевый ион в гидроксидной форме  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  окисляется до  $\text{MnO}_2$ .

Для системы  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  [99] формулирован следующий механизм разложения пероксида водорода на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , который предполагает, что  $\text{Co}^{+3}$ , действуют как активные центры:



На основе данных о выделившемся объеме кислорода была определена максимальная конверсия и рассчитана константа скорости реакции разложения пероксида водорода для каждого эксперимента. В таблице 3.13 приведены результаты кинетических испытаний. Эксперименты показали, что наилучшие результаты показал образец, для синтеза которого использовали тиосульфат натрия « $\text{MnO}_2(\text{T})$ ». Данные об испытании образца мембраны со слоем оксида кобальта приведен в приложении.

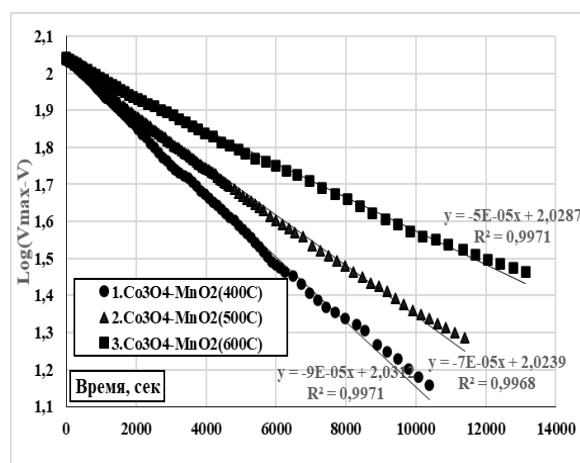
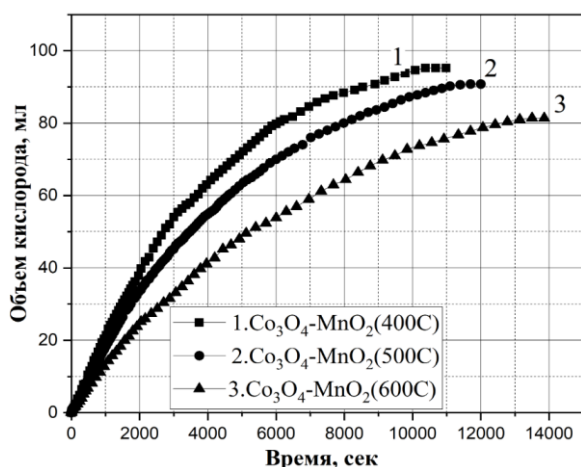
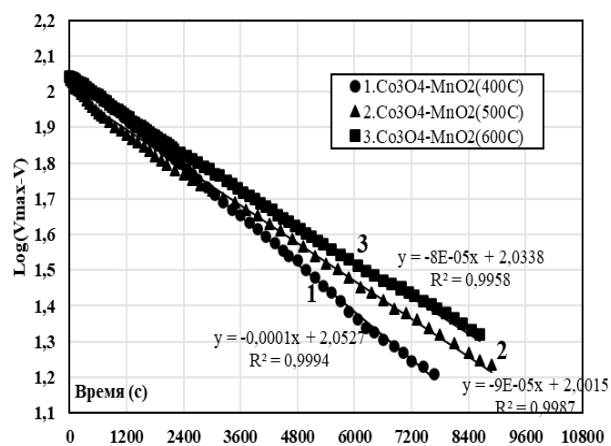
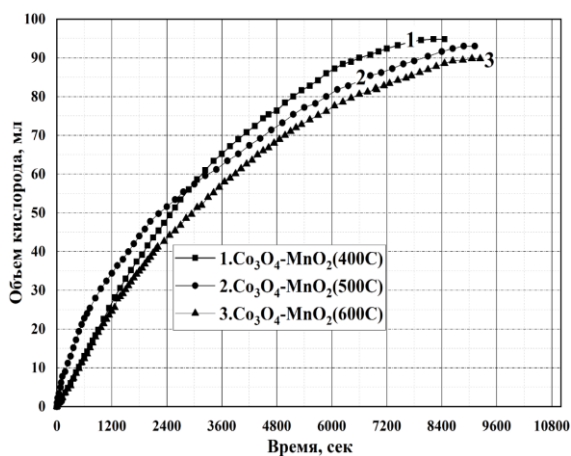


Рисунок 3.26 – Зависимость объема выделившегося  $O_2$  и обработка кинетической кривой в координатах реакции первого порядка от времени реакции при разложении  $H_2O_2$  на катализаторах, полученных с использованием золь « $MnO_2(T)$ » (вверху) и « $MnO_2(H)$ » (внизу), подвергнутых термообработке при 400, 500 и 600 °С

Таблица. 3.13 – Результаты кинетических испытаний

Катализатор	Измеряемые параметры,								
	Константа скорости K, $c^{-1} \cdot 10^4$			Максимальная конверсия $H_2O_2$ , %			Время достижения максимальной конверсии, сек		
	400 °С	500 °С	600 °С	400 °С	500 °С	600 °С	400 °С	500 °С	600 °С
« $MnO_2(T)$ »	1	0,9	0,8	86,6	84,0	82,0	8460	9120	9240
« $MnO_2(H)$ »	0,9	0,7	0,5	86,4	82,6	74,1	10980	12000	13860

Также был рассчитан процент вымывания каталитически активного компонента в реакционной среде после проведения испытания. Полученные результаты представлены в таблице 3.14. Анализ полученных данных показал, что для всех катализаторов во время каталитического процесса вымывание элементов незначительно, то есть эти катализаторы повторно можно использовать. Потери катализаторов с двойным слоем  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  по сравнению с предыдущей работой, в которой исследовали единственный слой  $\text{MnO}_2$ , намного меньше [102].

На следующем этапе работы в качестве модельной реакции было выбрано жидкофазное окисление красителя метиленового синего в водных растворах в присутствии пероксида водорода [80,84,85,117–119]. Все каталитические испытания образцов мембран с нанесенными слоями проводили при аналогичных условиях. Процесс окисления красителя метиленового синего проводили в водных растворах с начальной концентрацией 1,2 мг/л. Масса катализатора составляла 10 мг во всех случаях. Непосредственно перед началом эксперимента в реакционный объем добавлялся раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ , таким образом, чтобы мольное соотношение  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}]$  составляло 5 : 1.

Через каждые 30 мин отбирали аликвоту раствора и определяли концентрацию красителя методом спектрофотометрическим методом (см. раздел 2.2.17). Для сравнения также определяли концентрацию красителя в контрольной пробе (раствор красителя той же концентрации и объема, выдержанный при комнатной температуре в течение времени 0 мин). Эксперимент проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении до тех пор, пока не происходило полное обесцвечивание раствора.

Таблица 3.14 – Данные атомно-адсорбционной спектроскопии

Катализатор	Термо- обработка, °С	Содержание нанесенных элементов на мембране, мг/г		Содержание элементов в реакционной среде, мг/л		Вымывание элементов после катализа, %	
		Mn	Co	Mn	Co	Mn	Co
«MnO <sub>2</sub> (Т)	400	4,85	20,92	0,73	0,01	2,8	0,04
	500	4,76	17,80	0,44	0,02	1,9	0,07
	600	4,65	16,11	0,28	0,007	1,3	0,03
«MnO <sub>2</sub> (Н)	400	4,61	20,53	0,05	0,017	0,2	0,07
	500	4,58	19,98	0,02	0,024	0,08	0,09
	600	4,41	17,72	0,053	0,057	0,24	0,26

Полученные типичные зависимости оптической плотности и процент обесцвечивания водного раствора красителя от времени в ходе проведения экспериментов по окислению красителя с использованием трубчатых мембран с нанесенными слоями из смешанных золь оксидов марганца и кобальта приведены на рисунке 3.27.

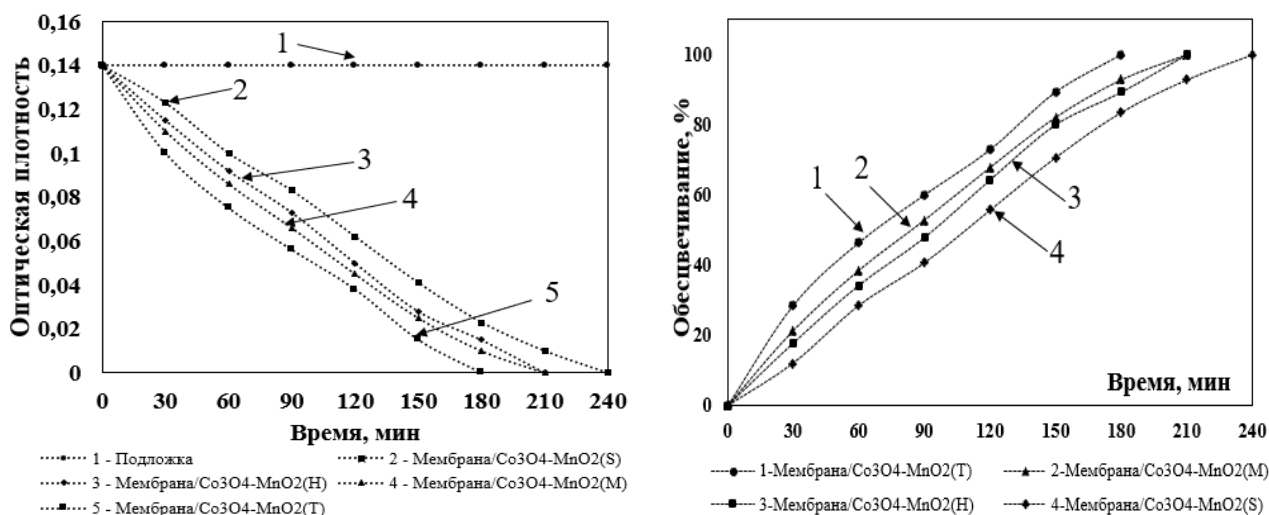


Рисунок 3.27 – Зависимость оптической плотности (слева) и степени разложения (справа) красителя от времени в присутствии мембран с нанесенными слоями, полученных с использованием смешанных золь оксидов марганца и кобальта

Из литературных источников известно, что разложение водного метиленового синего красителя протекает по кинетике первого порядка. На основе полученных значений оптической плотности были получены кинетические зависимости и обработаны в координатах реакции первого порядка. Для нахождения константы скорости по значениям оптической плотности красителя в каждый момент времени, брали натуральный логарифм от этой разницы. Строили зависимость  $\ln(A_t/A_0) = f(\tau)$ , где  $A_0$  - начальная концентрация МВ,  $A_t$  - концентрация по истечении времени  $t$  соответственно. По углу наклона касательной определяли значение константы скорости. Полученная зависимость логарифма изменения концентрации водного раствора красителя от времени приведены на рисунке 3.28.

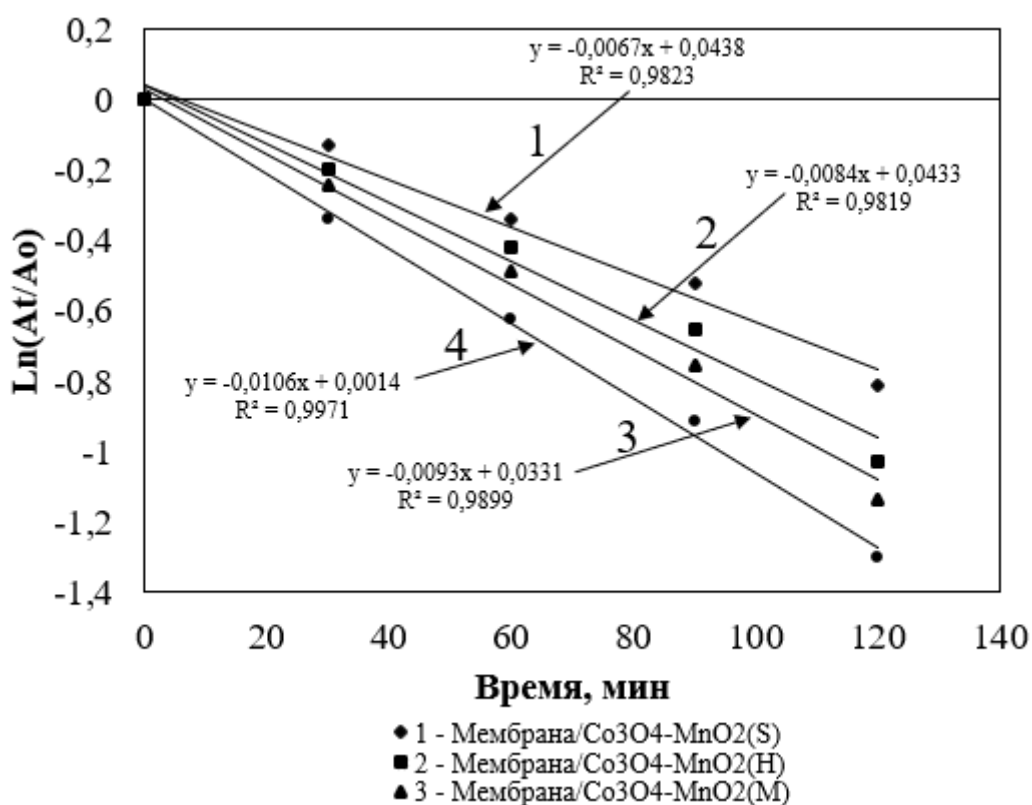


Рисунок 3.28 – Зависимость логарифма оптической плотности красителя от времени при окислении красителя в присутствии мембран с нанесенными слоями, полученных с использованием смешанных золь оксидов марганца и кобальта

Кинетика разложения метиленового синего с использованием трубчатых мембран с нанесенными смешенными слоями оксидов марганца и кобальта при использовании пероксида водорода хорошо описывается кинетической моделью псевдо-первого порядка [78,81,120]. Для сопоставления результатов были выбраны такие параметры, как кажущаяся константа скорости реакции, максимальная конверсия красителя и время, требуемое для ее достижения. В отличие от гомогенных реакций, константа скорости существенно зависит не только от условий проведения эксперимента, но и от свойств гетерогенного катализатора, в частности, от его удельной поверхности и пористых характеристик. Для удобства сопоставления результатов полученные результаты приведены в таблице 3.15.

Таблица. 3.15 – Результаты кинетических испытаний

Испытание мембран с активными слоями	Измеряемые параметры,		
	Время полного разложения $\tau$ , мин	Константа скорости $K$ , мин <sup>-1</sup>	Коэффициент корреляции, $R^2$
$Co_3O_4 \cdot MnO_2(T)$	180	0,0106	0,9971
$Co_3O_4 + MnO_2(M)$	210	0,0093	0,9899
$Co_3O_4 - MnO_2(H)$	210	0,0084	0,9819
$Co_3O_4 + MnO_2(S)$	240	0,0067	0,9823

Как видно из таблицы 3.15, все исследованные каталитические мембраны со слоями показали наличие каталитической активности в реакции разложения красителя в присутствии пероксида водорода. Наилучшие результаты показали мембраны, полученные путем смешивания золя оксида кобальта с золем диоксида марганца с использованием тиосульфата натрия. Методом атомно-адсорбционной спектроскопии было определено

количество Mn и Co смытого с поверхности нанесенных трубчатых мембран в реакционной среде (250 мл) после проведения экспериментов по окислению красителя в присутствии  $H_2O_2$ . Полученные данные ААС представлены в таблице 3.16.

На последнем этапе работы при аналогичных условиях было изучено влияние увеличения массы катализатора, полученных из золь смеси оксидов марганца и кобальта (« $Co_3O_4-MnO_2$ ») с концентрациями  $0,007 \pm 0,001$  % масс. (масса нанесенных слоев 4, 6 и 7 мг), на окисление красителя. На рисунке 3.29 приведены зависимости оптической плотности (слева) и степени разложения (справа) красителя от времени в присутствии мембран с нанесенными слоями, полученных с использованием золь « $Co_3O_4-MnO_2$ ». Для нахождения константы скорости реакции разложения была построена зависимость логарифма оптической плотности красителя от времени при окислении красителя с использованием трубчатых мембран с нанесенными смешанными слоями оксидов марганца и кобальта в присутствии перекиси (рисунок 3.30)

Таблица 3.16 Содержание марганца и кобальта в реакционной среде после каталитических испытаний

№	Смеси разных золь, используемые для нанесения	Содержание катализаторов на мембране, мг (ААС)	Количество Mn вымытого с катализатора в реак. среде, мг/л	Количество Co вымытого с катализатора в реак. среде, мг/л	Вымывание Mn после катализа, %	Вымывание Co после катализа, %
1	$Co_3O_4+MnO_2(T)$	2,83	0,08	0,05	2,8	1,8
2	$Co_3O_4+MnO_2(H_2O_2)$	2,62	0,05	0,04	1,9	1,5
3	$Co_3O_4+MnO_2(S)$	2,34	0,06	0,05	2,6	2,1
4	$Co_3O_4+MnO_2(MnCl_2)$	2,60	0,03	0,02	1,2	0,7



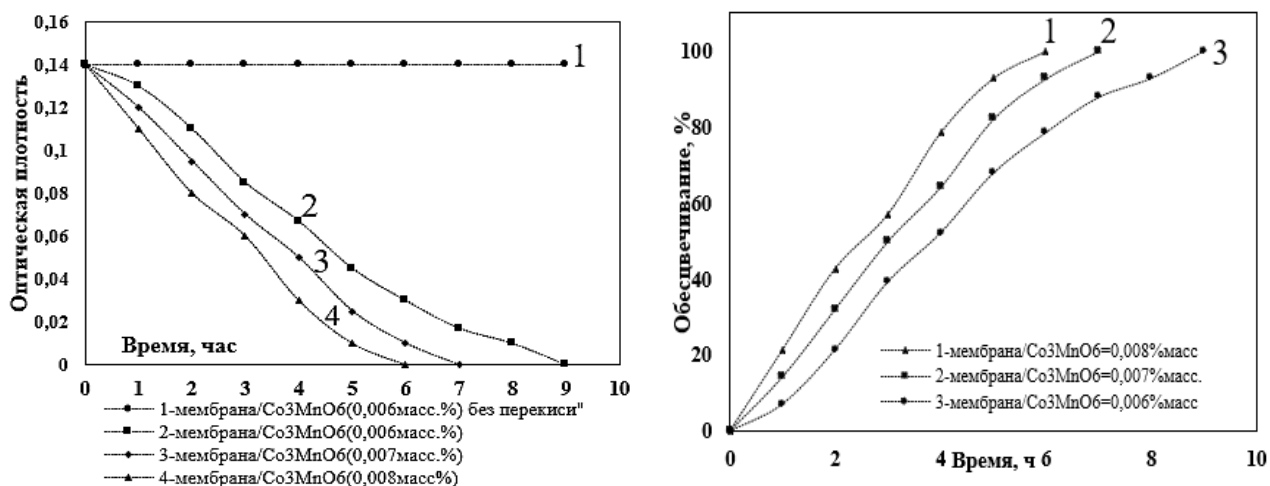


Рисунок 3.29 - Зависимости оптической плотности (слева) и степени разложения (справа) красителя от времени в присутствии мембран с нанесенными слоями, полученных с использованием золей « $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ ».

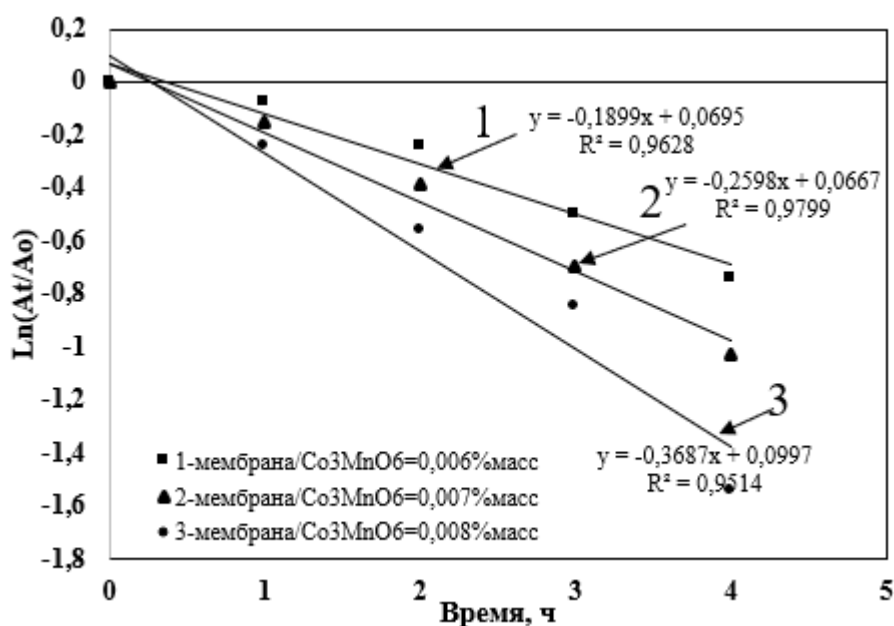


Рисунок 3.30 – Зависимость логарифма оптической плотности красителя от времени при окислении красителя с использованием трубчатых мембран с нанесенными смешенными слоями оксидов марганца и кобальта в присутствии перекиси

Полученные кинетические данные и результаты ААС представлены в таблицах 3.17 и 3.18.

Таблица. 3.17 – Результаты кинетических испытаний

Испытание мембран с активными слоями $\omega_{\text{Co}_3(\text{MnO})_6}$ , % <sub>масс</sub>	Измеряемые параметры,		
	Константа скорости K, мин <sup>-1</sup>	Коэффициент корреляции, R <sup>2</sup>	Время полного разложения $\tau$ , ч
0,006	0,1899	0,9628	9
0,007	0,2598	0,9799	7
0,008	0,3687	0,9514	6

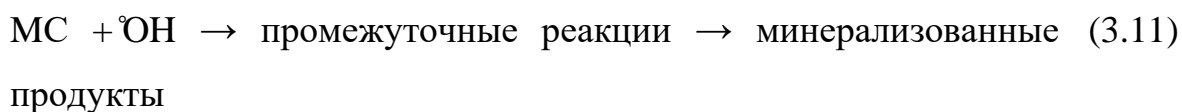
Эксперименты показали, что увеличение массы катализаторов оказывают влияние на разложения водного раствора красителя за счет образования на поверхности мембран более упорядоченных структур, которые проявляют большую активность в процессе катализа.

Таблица 3.18 – Содержание Mn и Co смывого с нанесенных трубчатых мембран в реакционной среде (250 мл) после проведения экспериментов по окислению красителя в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

№	Смеси разных золей, используемые для нанесения $\omega_{\text{Co}_3(\text{MnO})_6}$ , % <sub>масс</sub>	Содержание катализаторов на мембране, мг (ААС)	Количество Mn вымывого с катализатора в реак. среде, мг/л	Количество Co вымывого с катализатора в реак. среде, мг/л	Вымывание Mn после катализа, %	Вымывание Co после катализа, %
1	0,006	2,28	0,19	0,22	8,33	9,64
2	0,007	2,52	0,32	0,29	12,69	11,51
3	0,008	2,88	0,27	0,32	9,37	11,11

Исходя из экспериментальных результатов и литературных данных [79,80] механизм окисления красителей в исследованной системе представляет собой процесс адсорбции–деградации–десорбции.

Предполагаемый механизм разложения метиленового синего (МС):



Сначала  $\text{H}_2\text{O}_2$  и метиленовый синий адсорбируются на поверхности оболочки нанокompозитных частиц. Затем пероксид водорода разлагается с образованием радикалов  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{HOO}\cdot$  и  $\text{O}_2\cdot^-$ . Часть этих радикалов диффундирует на поверхность и непосредственно реагирует с адсорбированными молекулами метиленового синего, разрушая их. Остальные радикалы десорбируются с поверхности, диффундируют в растворе и разлагают молекулы метиленового синего в растворе. И наконец, продукты окисления десорбируются с поверхности катализатора и поступают в раствор, восстанавливая активный потенциал поверхности катализатора.

Мембраны с нанесенными слоями оксида марганца и кобальта, полученные в одну стадию с использованием смешанных золь-оксидов марганца и кобальта, показали минимум вымывания активного компонента с поверхности мембран и стабильность во время проведения каталитической окисления разбавленных водных растворах метиленового синего красителя. Это указывает на то, что данные мембраны можно повторно использовать в каталитической реакции.

## Заключение

1. Разработаны методики синтеза водных дисперсий, содержащих наночастицы оксидов марганца и кобальта, путем получения смеси дисперсий индивидуальных оксидов и путем совместного восстановления солей марганца и кобальта. Были определены некоторые коллоидно-химические свойства синтезированных дисперсий (концентрация золя, размер частиц, pH дисперсионной среды) и порошков, полученных их сушкой и термообработкой.
2. Отработаны основные стадии получения каталитически активных слоев на внешнюю поверхность трубчатых керамических мембран с использованием золь. Установлено, что золи  $MnO_2$ , синтезированные с использованием различных восстановителей, при одинаковых условиях нанесения формируют слои с различными характеристиками, в частности, с различной толщиной и механической прочностью. Наилучшие результаты получены с использованием золя  $MnO_2$ , синтезированного по реакции перманганата калия с хлоридом марганца в качестве восстановителя, при этом толщина нанесенных слоев составляла 10-12 мкм.
3. Предложен способ стабилизации наночастиц диоксида марганца за счет нанесения на подслоя из оксида кобальта. Толщина нанесенного слоя  $MnO_2$  на подслоя невелика и составляет около 1 мкм, при этом толщина полученного первого слоя  $Co_3O_4$  не превышает 8 мкм. Показано, что полученные данным способом нанесенные слои проявляют каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода в разбавленных водных растворах. Наилучшие результаты показали системы, полученные с использованием золь, синтезированных с использованием тиосульфата натрия и пероксида водорода. Термообработка нанесенных катализаторов способствует закреплению слоя на поверхности носителя, но негативно влияет на эффективность катализатора.

4. Разработана методика получения нанесенных слоев на поверхности мембран в одну стадию с использованием смеси золь оксидов марганца и кобальта или с использованием золя, содержащего смесь оксид кобальта и марганца, полученного путем совместного восстановления солей марганца и кобальта. Показано, что использование смеси золь оксидов марганца и кобальта позволяет получить наиболее стабильные слои, вымывание каталитически активного компонента в ходе реакции разложения метиленового синего в присутствии пероксида водорода менее 3%. Наилучшие результаты в реакции разложения метиленового синего в присутствии пероксида водорода показали системы, полученные с использованием золь, синтезированных с использованием тиосульфата натрия.

#### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы:**

Для дальнейшего развития данных работ рекомендуется использовать золи диоксида марганца, синтезированные и использованием тиосульфата натрия и пероксида водорода. Для получения нанесенных катализаторов более эффективно использовать смеси золь оксидов марганца и кобальта. Рекомендуется более детальное исследование каталитической активности нанесенных каталитически активных слоев в реакции разложения различных красителей, в том числе проведение многократного использования или использования в реакторе непрерывного действия.

#### **Список литературы**

1. Ahmad, A.L. Synthesis and characterization of nano-composite alumina-titania ceramic membrane for gas separation / A.L. Ahmad, M.R. Othman, N.F. Idrus // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – №.89. – P. 3187-3193.
2. Xomeritakis, G. Tubular ceramicsupported sol-gel silica-based membranes for flue gas carbon dioxide capture and sequestration / G. Xomeritakis, C.Y. Tsai, Y.B. Jiang, C.J. Brinker // J. Membr. Sci. – 2009. – V. 341. – P. 30-36.
3. Jo, Y. M. Characterization of ceramic composite membrane filters for hot

- gas cleaning / Y.M. Jo, R.B. Hutchison, J.A. Raper // Powder technology. - 1997. - Vol. 91. - № 1. - P. 55-62.
4. Liu, W. Enhanced catalytic performance for toluene purification over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  catalyst through the construction of different  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$  interface / W. Liu et al. // Separation and Purification Technology. - 2021. - Vol. 278. P. 119590.
  5. Karnik, B.S. Fabrication of catalytic membranes for the treatment of drinking water using combined ozonation and ultrafiltration / B.S. Karnik, S.H. Davies, M.J. Baumann, S.J. Masten // Sci. Technol. – 2005. – №.39. – P. 7656-7661.
  6. Cremades, L.V. Comparative Study of the performance of three cross-flow ceramic membranes for water treatment / L.V. Cremades, E. Rodriguez-Grau, R. Mulero, J.A. Cusido // Water SA. – 2007. – №.33. – P. 253-259.
  7. Dong, Y. Cost and efficiency perspectives of ceramic membranes for water treatment / Dong, Y., Wu, H., Yang, F., & Gray, S. // Water Research. - 2022. - Vol. 220. - P. 118629.
  8. Rani, S.L.S. Insights on applications of low-cost ceramic membranes in wastewater treatment: A mini-review / S.L.S. Rani, R.V. Kumar // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. - 2021. - Vol. 4. - P. 100149.
  9. Farid U. Islam, A.K.M. Effects of deposition variables on spray deposited  $\text{MnO}_2$  thin films prepared from  $\text{MnO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  / A.K.M. Farid U1 Islam, R. Islam., K.A Khan // Renewable Energy. – 2005. – №. 30. – Vol. 13. – P. 2289-2302.
  10. Li, D. Gas separation by silicon based inorganic membrane at high-temperature / D. Li, S.T. Hwang // J. Membr. Sci. – 1992. – №.66. – P. 119-127.
  11. Zaman, J. Inorganic membrane reactors / J. Zaman, A. Chakma // J. Membr. Sci. – 1994. – Vol. 92. – P.1-28.
  12. Koukou, M.K. Performance of ceramic membranes at elevated pressure and temperature: effect of non-ideal flow conditions in a pilot scale membrane

separator / M.K. Koukou, N. Papayannakos, N.C. Markatos, M. Bracht, H.M. Van Veen, A. Roskam // J. Membr. Sci. - 1999. - Vol. 155 (2). - P. 241-247.

13. Ahmad, A.L. H<sub>2</sub> separation from binary gas mixture using coated alumina-titania membrane by sol-gel technique at hightemperature region / A.L. Ahmad, M.R. Othma, H. Mukhtar // Int. J. Hydrogen Energy. – 2004. – №.29. – P. 817-828.

14. Lindsay, M.C. AFM, SEM and EDS characterization of manganese oxide coated ceramic water filtration membranes / M.C. Lindsay, J.M. Susan, H.R. Simon Davies // Journal of Membrane Science. – 2010. – №360. – P. 292-302.

15. Lin, Y.S. Improvement of thermal stability of porous nanostructured ceramic membranes / Y.S. Lin, C.H. Chang, R. Gopalan // Ind. Eng. Res. – 1994. – №.33. – P. 860-870.

16. Bredeesen, R. High-temperature membranes in power generation with CO<sub>2</sub> capture / Bredeesen, R. Jordal K, O. Bolland // Chem. Eng. Proc. – 2004. – №.43. – P. 1129-1158.

17. Bai, Z. Layered metal oxides loaded ceramic membrane activating peroxymonosulfate for mitigation of NOM membrane fouling / Z. Bai, S. Gao, H. Yu, X. Liu, J. Tian // Water Research. - 2022. - Vol. 222. - P. 118928.

18. Zhang, C. Surface and pore co-functionalized ceramic membrane with nitrogen doped carbon for enhanced water treatment through coupling peroxymonosulfate activation / C. Zhang et al. // Separation and Purification Technology. - 2022. - Vol. 292. - P. 12099.

19. Karnik, B.S. AFM and SEM characterization of iron oxide coated ceramic membranes / B.S. Karnik, M.J. Baumann, S.J. Masten, S.H. Davies // J. Mater. Sci. – 2006. – №.41. – P. 6861-6870.

20. Bhatia, S. Oxidative coupling of methane (OCM) in a catalytic membrane reactor and comparison of its performance with other catalytic reactors / S. Bhatia, C.Y. Thien, A.R. Mohamed A.R // Chem. Eng. J. – 2009. – №148. – C. 525-532.

21. Makhlof, M.Th. Effect of calcination temperature on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

decomposition activity of nano-crystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prepared by combustion method / M.Th. Makhoulf, B.M. Abu-Zied., T.H. Mansoure // *Applied Surface Science*. – 2013. – Issue. 274. – P. 45–52.

22. Coronas, J. Catalytic reactors based on porous ceramic membranes / J. Coronas, J. Santamaria. // *Catalysis Today*. - 1999. - Vol. 51. - №3-4. - P. 377-389.

23. Qing, W. Functional catalytic membrane development: A review of catalyst coating techniques / W. Qing et al. // *Advances in Colloid and Interface Science*. - 2020. - Vol. 282. - P. 102207.

24. Nataraj, S.K. Cellulose coated  $\alpha$ -alumina ceramic composite tubular membrane for wastewater treatment / S.K. Nataraj, S. Roy, M.B. Patil, M.N. Nadagouda, W.E. Rudzinski, T.M. Aminabhavi // *Desalination*. – 2011. – Vol. 281. – P. 348-353.

25. Karnik, B.S. Effects of ozonation on the permeate flux of nanocrystalline ceramic membranes / B.S. Karnik, S.H.R. Davies, K.C. Chen, D.R. Jaglowski, M.J. Baumann, S.J. Masten // *Water Research*. – 2005. – №.39. – P.728-734.

26. Karnik, B.S. Use of salicylic acid as a model compound to investigate hydroxyl radical reaction in an ozonation membrane filtration hybrid process / B.S. Karnik, S.H. Davies, M.J. Baumann, S.J. Masten // *Environ. Eng. Sci.* – 2007. – №.24. – P.852-860.

27. Karnik, B.S. Removal of *Escherichia coli* after treatment using ozonation-ultrafiltration with iron oxide coated membranes / B.S. Karnik, S.H. Davies, M.J. Baumann, S.J. Masten S. // *Ozone Sci. Eng.* – 2007. – №.29. –P.75-84.

28. Karnik, B.S. TEM characterization of iron-oxide-coated ceramic membranes / B.S. Karnik, M.J. Baumann, L.M. Corneal, S.J. Masten, S.H. Davies // *J. Mater. Sci.* –2009. – №.44. – P.4148-4154.

29. Corneal, L. M. Mn oxide coated catalytic membranes for hybrid ozonation-membrane filtration: Membrane microstructural characterization / L. M. Corneal et al. // *Journal of membrane science*. - 2011. - Vol. 369. - №1-2. - P. 182-187.

30. Wen, J.L. Hybrid Catalytic Ozonation-Membrane Filtration Process with



CeOx and MnOx Impregnated Catalytic Ceramic Membranes for Micropollutants Degradation / J.L Wen, Y. Bao, X. Hu, L. Teik-Thye // Chemical Engineering Journal. – 2019. – №378. – 34 p.

31. Yang, G. A Novel Ceramic Membrane Coated with MnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Catalytic Ozonation for Benzophenone-3 Degradation in Aqueous Solution: Fabrication, Characterization and Performance / G. Yang, X. Bingbing, Q. Fei // Chemical Engineering Journal. – 2016. - Vol. 287. - P. 381-389.

32. Caihua, L. Catalytic Ozonation for Advanced Treatment of Incineration Leachate Using (MnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/AC as a Catalyst / L. Caihua, F. Jiang, D. Sun, B. Qiu // Chemical Engineering Journal. – 2017. – №325. – P.624-631.

33. Song, Z. Hybrid Ceramic Membrane Catalytic Ozonation / Song, Z., Ren, R., Zhang, Y., Li, A., Liu, J., & Qi, F. // Advanced Ozonation Processes for Water and Wastewater Treatment: Active Catalysts and Combined Technologies. - 2022. - P. 313-352.

34. Fujimoto, T. Sonolytical preparation of various types of metal nanoparticles in aqueous solution / T. Fujimoto, R. Oshima, Y. Mizukoshi, T. Nagata, Y. Maeda // Scripta Mater. – 2001. – №44. – P. 2183-2186.

35. Lume-Pereira, C. Chemistry of colloidal manganese dioxide. 1. Mechanism of reduction by an organic radical (a radiation chemical study) / C. Lume-Pereira, S. Baral, A. Henglein, E. Janata // J. Phys. Chem. – 1985. – №89. – P. 5772-5778.

36. Stadniychuk, H.P. Sol-gel-derived thin-film manganese dioxide cathodes / H.P. Stadniychuk, M.A. Anderson, T.W. Chapman // J. Electrochem. Soc. – 1996. – №143. – P. 1629-1632.

37. Bach, S. Sol-gel synthesis of manganese oxides / S. Bach, M. Henry, N. Baffler, J.J. Livage // Solid State Chem. –1990. –№88. – P. 325-333.

38. Luo, Y. Preparation of MnO<sub>2</sub> nanoparticles by directly mixing potassium permanganate and polyelectrolyte aqueous solutions / Y. Luo // Materials Letters. – 2007. – №61. – P. 1893-1895.

39. Иванец, А.И. Золь-гель-синтез и адсорбционные свойства

мезопористого оксида марганца / А.И. Иванец, Т.Ф. Кузнецова, В.Г. Прозорович // Физическая Химия Поверхностных Явлений. – 2015. – Том.89. – №3. – С. 480-485.

40. Kabir-ud, D. Effect of surfactants on the oxidation of oxalic acid by soluble colloidal MnO<sub>2</sub> / D. Kabir-ud, F. Waseefa, K. Zaheer // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – V. 234. – P.159–164.

41. Фомина, Л.В. Исследования электрических свойств золя диоксида марганца / Л.В. Фомина, В.А. Бородкина, А.В. Мисюрина //Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2008. – Т.1. – №.1. – С. 86-95.

42. Youcun, C. Synthesis, characterization and catalytic property of manganese dioxide with different structures / C. Youcun, Z. Duan., M. Shao, Y. Zhao // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2011. – Vol. 22. – №. 8. – P. 1162-1167.

43. Paul, S.F. Electronic Supplementary Information for: Enhanced Permanganate Chemiluminescence / S.F. Paul, M. M.H. Christopher, M.T. Jessica, M. Zoe // Supplementary Material (ESI) for Analyst. – 2010. – V.1. –13 p.

44. Fatemeh, H. A comparative study of hydrothermal and sol–gel methods in the synthesis of MnO<sub>2</sub> nanostructures / H.A. Fatemeh, M. Mehdi Kashani Motlagh, A, Maghsoudipour // J Sol-Gel Sci Technol. – 2009. –№. 51. –P.169–174.

45. Ravinder, N.R. Sol–gel MnO<sub>2</sub> as an electrode material for electrochemical capacitors / N.R. Ravinder, G. R. Ramana // Journal of Power Sources – 2003. – №124. – P.330– 337.

46. Sugantha, M. Nanostructured MnO<sub>2</sub> for Li batteries / M. Saganthaa, P.A. Ramakrishnana, A.M. Hermann, C.P Warmingshb, D.S. Ginley // International Journal of Hydrogen Energy. –2003. – №28. – P.597–600.

47. Bach, S. Birnessite manganese dioxide synthesized via a sol-gel process: a new rechargeable cathodic material for lithium batteries / S. Bach, J. P. Pereira-

- Ramos, R. Messma // *Electrochimica Acta*. –1991. – Vol. 36. – No. 10. – P. 1595-1603.
48. AL-Sagheer, F.A. Surface properties of sol–gel synthesized  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> as assessed by N<sub>2</sub> sorptometry, electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy / F.A. AL-Sagheer, M.I. Zaki // *Colloids and Surfaces*. –V. 173. – Issues. 1–3, –2000. – P.193-204.
49. Yan-jing, Y. Nanostructured amorphous MnO<sub>2</sub> prepared by reaction of KMnO<sub>4</sub> with triethanolamine / Y. Yan-jing, L. En-hui, L. Li-min, H. Zheng-zheng, S. Hai-jie, X. Xiao // *Journal of Alloys and Compounds*. –2010. –V. 505. – 2010. – P. 555-559.
50. Kazushi, S. All-solid-state electrochemical capacitors using MnO<sub>2</sub> electrode/SiO<sub>2</sub>-Nafion electrolyte composite prepared by the sol-gel process / S. Kazushi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago // *Journal of Power Sources* –2014. – №248. – P. 396-399.
51. Dr. Jagtap, S.V. Synthesis By Sol Gel Method And Characterization Of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles / S.V. Dr. Jagtap, A.S.Tale, S.D.Thakre // *International Journal of Research in Engineering and Applied Sciences*. – 2017. – Vol. 7. – № 8. – P. 1-6.
52. Dr. Kapadnis Kailas, H. Synthesis, characterization and gas sensing properties Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiO nanoparticles by thick films fabrication / H. Dr. Kapadnis Kailas, P. Mr. Koli, K. Mr. Kapadnis Hitesh, V. Shinde // *International Journal of Research in Engineer*. - 2016. - Vol. 6. - № 12. - P. 1 - 10.
53. Chao, W. Insights into the Morphological effect of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> crystallite on Catalytic Oxidation of Vinyl Chloride / W. Chao, H. Wenchao H, C. Guangtao, Z. Chuanhui, G. Yanglong // *Journal of catalysts*. – 2019. – Vol. 9 (408). - P. 1- 10.
54. Dingbing, Z. Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles via an ionic liquid-assisted methodology at room temperature / Z. Dingbing, C. Xu, H. Luo, L. Wang, T. Ying // *Materials Letters*. – 2008. – P. 1976–1978.
55. Aliakbar, D. K. Synthesis of new cobalt(III) Schiff base complex: A new

precursor for preparation  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles via solid-state thermal decomposition / D. K. Aliakbar, M. Nikoogar, K. Fejfarova, M. Dusek // Journal of Molecular Structure. – 2014. – Vol. 1071. - P. 6-10.

56. Alem, A. Titania ultrafiltration membrane: Preparation, characterization and photocatalytic activity / A. Alem, H. Sarpoolaky, M. Keshmiri // J. Eur. Ceram. Soc. –2009. – №29. –P. 629-635.

57. Leenaars, A.F.M. The preparation and characterization of alumina membranes with ultra fine pores. Part 2. The formation of supported membranes / Leenaars, A.J. Burggraaf // J. Colloid Interface Sci. – 1985. – №.105. – P.27-40.

58. Klein, L.C. Pore structures of sol-gel silica membranes / L.C. Klei, D. Gallagher // J. Membr. Sci. – 1988. – №. 39. – P.213-220.

59. Bhave, R.R. Inorganic Membranes, Synthesis, Characteristics, and Applications / R.R. Bhave // Van Nostrand Reinhold: New York. – 1991. - 331 p.

60. Jiang, J. General synthesis of large scale arrays of one dimensional nanostructured  $\text{Co}_3\text{O}_4$  directly on heterogeneous substrates / J. Jiang, J.P. Liu, X.T Huang, Y.Y Li, et al. // Crystal Growth and Design. – 2010. – №. 1. – Vol. 10. – P. 70-75.

61. Shojai, F. Monoclinic zirconia microfiltration membranes: Preparation and characterization / F. Shojai, T. Mantyla // J. Porous Mater. – 2001. – №. 8. – P. 129-142.

62. Khemankhem, S. New Ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials: Application for the cuttlefish effluents treatment / S. Khemankhem, A. Larbot, R. Ben Amar // Ceram. Int. – 2009. – №.35. – P.55-61.

63. David, M.D. Wet air oxidation with tubular ceramic membranes modified with polyelectrolyte/Pt nanoparticle films / M.D. David, A. Abusaloua, S. Miachoa, J.A. Dalmon, M.L. Bruening // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – №. 91. – Vol. 8. – P. 180.

64. Daixiong, Z. Fabrication of cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) coating by electrophoretic deposition / Z. Daixiong, L. Xumeing, G. Xiaogang, L. Chuan // Materials Letters.

– 2014. – №. 126. – Vol. 3. – P. 211-213.

65. Daixiong, Z. Kinetics of electrophoretic deposition of nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  coating / Z. Daixiong, X. Wang., P. Xiaofe, W. Qinying, Q. Xiang // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – №. 88. – V. 30. – P. 8967-8973.

66. Marta, S. Spray deposition method for the synthesis of supported catalysts with superior metal dispersion / S. Marta, A. Restuccia, F. Gramm, J. Perez-Ramirez // Microporous and Mesoporous Materials. – 2011. – №. 146. – V. 5. – P. 76-81.

67. Nyan, H.L. Catalytically active membranes for decomposition of organic compounds in aqueous solutions / H.L. Nyan., K.Z. Aung., O.V. Yarovaya., E.A. Abaeva., V.S. Boldyrev // IOP Conf.Ser.: Earth and Environmental Science. – 2021. – V. 815 (012022). – P.1-6.

68. Fang, C. Optimization of the catalytic activity of manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ) nanoparticles for degradation of environmental pollutants / C. Fang, H. Gujarati, F. Osinaga, V. Hsia, M. A. Cheney, M. K. Kharel // Research on Chemical Intermediates. - 2021. - Vol. 47 (9). - P. 3673-3690.

69. Khatri, M. Photocatalytic degradation of dyes using synthesized  $\delta\text{-MnO}_2$  nanostructures / M. Khatri, A. Gupta, K. Gyawali, A. Adhikari, A. R. Koirala, N. Parajuli // Chemical Data Collections. - 2022. - Vol. 39. - P. 100854.

70. Li, H. Catalytic degradation of organic pollutants by manganese oxides: a comprehensive review / H. Li et al. // Environmental Pollutants and Bioavailability. - 2022. - Vol. 34. - № 1. - P. 395-406.

71. Hussain, S. Polyhedral  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$  nanostructures as proficient photocatalysts for vitiation of organic dyes from waste water / S. Hussain et al. // Journal of Molecular Liquids. - 2022. - Vol. 362. - P. 119765.

72. Zhou, J.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  anchored on biochar derived from chitosan ( $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{BCC}$ ) as a catalyst to efficiently activate peroxymonosulfate (PMS) for degradation of phenacetin / J. Zhou, X. Yang, Q. Wei, Y. Lan, J. Guo // Journal of Environmental Management. - 2023. - V. 327 (2). - P. 116895.

73. Liang, J. Activation of peroxymonosulfate (PMS) by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  quantum dots decorated hierarchical  $\text{C@Co}_3\text{O}_4$  for degradation of organic pollutants: Kinetics and radical-nonradical cooperation mechanisms / J. Liang, L. Fu // *Applied Surface Science*. - 2021. - Vol.563. - P. 150335.
74. Li, C. Catalytic ozonation for advanced treatment of incineration leachate using  $(\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4)/\text{AC}$  as a catalyst / C. Li, F. Jiang, D. Sun, B. Qiu // *Chemical Engineering Journal*. - 2017. - Vol. 325. - P. 624-631.
75. Zhao, F. Unraveling Electron-deficient Setaria-viridis-like  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  heterostructure with superior photoelectrocatalytic efficiency for water remediation / Zhao, F. et al. // *Applied Surface Science*. - 2022. - Vol. 573. - P. 151473.
76. Guo, Y. A novel ceramic membrane coated with  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles catalytic ozonation for benzophenone-3 degradation in aqueous solution: fabrication, characterization and performance / Y. Guo, B. Xu, F. Qi // *Chemical Engineering Journal*. - 2016. - V.287. - P. 381-389.
77. Wang, Z. Performance comparison and mechanism investigation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -modified different crystallographic  $\text{MnO}_2$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\delta$ ) as an activator of peroxymonosulfate (PMS) for sulfisoxazole degradation / Z. Wang, Z. Wang, W. Li, Y. Lan, C. Chen // *Chemical Engineering Journal*. - 2022. - Vol. 427. - P. 130888..
78. Siregar, S.S. Synthesis and catalytic activity of Birnessite-Type Manganese Oxide synthesized by solvent-free method / S.S. Siregar, A. Awaluddin // *IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 345. – Issu. 012005. – P. 1–9.
79. Bharati, D. Efficient Dye Degradation Catalyzed by Manganese Oxide Nanoparticles and the Role of Cation Valence / D. Bharati, A. Singha Roy, S. Kapri, S. Bhattacharyya // *Chemistry Select*. – 2016. Vol. 1. – Iss. 14. – pp. 4265-4273.
80. Sie, K.L. Oxidative degradation of dyes in water using  $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Co}^{2+}/\text{peroxymonosulfate}$  / K.L. Sie, W. Shaobin, P. Yuelian // *Journal of*

Harzardous Materials. – 2010. – V. 178. – Iss. 1-3. – pp. 385-589.

81. Kurniati, S. Synthesis and Catalytic Activities of Manganese Oxides Prepared by Precipitation Method: Effects of Mixing Modes of Reactants and Calcination Process / S. Kurniati, S. Asleni, A. Linggawati, S.S Siregar, A. Awaluddin // Journal of Physics: Conference Series. - 2019. - Vol. 1351 (1). - P. 012035.

82. Trung-Dung, D. Fast Degradation of dyes in water using Manganese-Oxide-Coated Diatomite for Environmental Remediation / D. Trung-Dung, A. Narayan Banerjee, T. Quang-Tung, R. Sudipta // Journal of physical and chemistry of solids. – 2016. – V. 98. – pp. 50-58.

83. Xiaoyu, W. Mechanism and process of methylene blue degradation by manganese oxides under microwave irradiation / W. Xiaoyu, M. Lefu, X. Xuebing, L. Libing, L. Guocheng, L. Zhaohui, W. Limei // Applied catalysis B: Environmental. – 2014. – Vol. 160-161. – P. 211-216.

84. Villasenor, J. Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO<sub>2</sub> supported catalysts / J. Villasenor, P. Reyes, G. Pecchi // Catal. Today. – 2002. – №.76. – P. 121-131.

85. Alwin, D.S. Synthesis of nano Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides for visible-light photocatalytic activity / D.S. Alwin, C. Vedhi // International journal of advance research in science and engineering. – 2017. – Vol. 06 (01). – P. 613–623.

86. Wu, X. 3D Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MnO<sub>2</sub> heterostructures grown on flexible substrate and their applications in supercapacitor electrodes and photocatalysts / X. Wu., X. Zheng., Z. Han., W. Yang., F. Qu, B. Liu // Dalton Trans. – 2016. – Vol. 46. – P. 16850-16858.

87. Яровая, О.В. Получение нанесенных катализаторов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием наночастиц Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / О.В. Яровая, У.Л. Мостовая, В.В. Назаров // Химическая Промышленность Сегодня. – 2014. – №. 7. – С. 11-19.

88. Зубов, В.П. Получение керамических микрофильтрационных мембран с селективным слоем на основе Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. / // Дип... работа. / Российский

химико-технологический университет имени Менделеева (РХТУ). - Москва. - 2015. – 110 с.

89. Горячева, В. Окислительно-восстановительное титрование / В. Горячева и соавт. - М.: Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 2016. 32 с.

90. Пятницкий, И. В. Аналитическая химия кобальта / И. В. Пятницкий. - М.: Наука, 1965. - 260 с.

91. JCPDC – International Centre for Diffraction Data – 00-042-1316.

92. JCPDC – International Centre for Diffraction Data – 00-016-0205.

93. JCPDC – International Centre for Diffraction Data – 01-078-1969.

94. JCPDC – International Centre for Diffraction Data – 95-151-4234.

95. JCPDC – International Centre for Diffraction Data – 01-072-1982.

96. Макарова, И.А., Лохова, Н.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов : учеб. Пособие / – 2-е изд. перераб. и доп. – Братск : Изд-во БрГУ, 2011. – 139 с.

97. Зуев, В.В. Определение константы скорости иодирования анилина / СПб: НИУ ИТМО, 2014. – 50 с.

98. Omar, K.K. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on manganese dioxide nanoparticles at different pH values / K.K. Omar // IMPACT: International Journal of Research in Engineering & Technology. – 2014. – V. 2. Issue 5. – P. 241-248.

99. Ahuja, L.D. Physico-Chemical Characteristics of Cobalt Oxides and their Catalytic Activities / L.D. Ahuja, A. S. Brar // Journal of Colloid and Interface Science. – 1975. – Vol. 50. – №.2. – P. 11.

100. Narae, K. Microporous Organic Network Hollow Spheres: Useful Templates for Nanoparticulate  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Hollow Oxidation Catalysts / K. Narae, J. Hoon Park, M. Jin., N. Park and et. al. // Journal of The American Chemical Society. – 2013. – Vol 135 (51). – P. 19115-19118.

101. Akhtar, K. Effect of pH and Temperature on the Catalytic Properties of



Manganese dioxide / K, Akhtar, N. Khalid, M. Ali // *J.Chem. Socpak.* – 2012. – Vol. 34. – №2. – P. 263-267.

102. Ньян Хтет Лин. Характеристика и каталитическая активность мембран с нанесенным слоем  $MnO_2$  / Ньян Хтет Лин, М.В. Дониная, О.В. Яровая, А.Ю. Антонова, М.Л. Хейн // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2019. – Т. 33. – №. 3 (213). – С. 89-91.

103. Лебедева, К.М. Получение каталитически активных мембран с нанесенным слоем  $MnO_2$  с использованием наночастиц / К.М. Лебедева К.М. // *Дип... работа.* / Российский химико-технологический университет имени Менделеева (РХТУ). -Москва. – 2019. – 120 с.

104. Мостовая, У.Л. Синтез и коллоидно-химические свойства золей кислородсодержащих соединений кобальта // *Диссер.на сои.ученой.степени кан.хим.наук: 02.00.11.* – М. 2014. – 152 с.

105. Яровая, О.В. Синтез гидрозолей кислородсодержащих соединений кобальта / О.В. Яровая, У. Л. Мостовая, А. Д. Шабальникова, К. И. Киенская, В. В. Назаров // *Коллоидный журнал.* – 2012. – № 4. – С. 543–548.

106. Biswal, A. Electrodeposition of manganese dioxide: effect of quaternary amines / A. Biswal., B.C. Tripathy., T. Subbaiah., D. Meyrick and M. Minakshi // *Journal of Solid-State Electrochemistry.* – 2013. – V. 17(5). – P. 1349–1356.

107. Devaraj, S. Electrochemical Supercapacitor Studies of Nanostructured  $\alpha$ - $MnO_2$  Synthesized by Microemulsion Method and the Effect of Annealing / S. Devaraj and N. Munichandraiah // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2007. – Vol. 154(2). – P. A80–A88.

108. Luciano, L. Synthesis and characterization of manganese oxides employed in VOCs abatement / L. Luciano., A.P. Miguel., E.A. Jorge and J.T. Horacio // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2005. – V. 61. – P. 114–119.

109. Luciano, L. A theoretical and experimental study of manganese oxides used as catalysts for VOCs emission reduction / L. Luciano., M.A. Peluso., J.E. Sambeth., H. Thomas., G. Mineli and P. Porta // *Catalysis Today.* – 2005. – Vol.

107–108. – P. 133–138.

110. Edy, S. Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions / S. Edy., S. Muhammad., H. Sun., A. Ha-Ming., O.T. Moses and S. Wang // *Applied Catalysis B: Environmental* // . – 2013. –V. 142–143. – P. 729– 735.

111. Xiaodan, S. Preparation and characterization of MnOOH and  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> whiskers / S. Xiaodan., C. Ma., Y. Wang and H. Li // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2002. – Vol. 5. – P. 747–750.

112. Amjad, K. Influence of Fe doping on the Structural, Optical and Thermal Properties of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanowires / K. Amjad., M.T. Arbab., T. Fawad., K. Yaqoob., H. Rafaqat., A. Naureen., R. Shams ur. // *Material Research Express*. – 2019. – Vol. 6. - P. 065043.

113. Hashem, A. M. A. Thermal stabilization of tin- and cobalt-doped manganese dioxide / A. M. A. Hashem., H. A. Mohamed., A. Bahloul., A. E. Eid and C. M. Julien // *Ionics*. – 2008. – Vol. 14. – P. 7–14.

114. Yue, P.B. Pore-functionalized ceramic membrane with isotropically impregnated cobalt oxide for sulfamethoxazole degradation and membrane fouling elimination: synergistic effect between catalytic oxidation and membrane separation / P.B. Yue., J.L. Wen., T.L. Lim, R. Wang, X. Xu // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2019. - Vol. 254. - P. 37-46.

115. Афанасьев, А.М. Применение водных дисперсий наночастиц Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> для получения каталитических активных мембран // Дип... работа: 04.04.01: Российский химико-технологический университет имени Менделеева - Москва - 2020. - 81 с.

116. Pirovano, C. The point of zero charge of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Effect of the preparation procedure / Pirovano C. Trasatti S. // *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, - №180.1-2. - 1984. - P. 171-184.

117. Tong, S.P. Characteristics of MnO<sub>2</sub> catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water / S.P. Tong, W.P. Liu, W.H. Leng, Q.Q. Zhang //

Chemosphere. – 2003. – №.50. – P. 1359-1364.

118. Han, W.L. Excellent performance of mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  nanoparticles in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions / W.L. Han, Q.S. Hong, P. Archana., et al // Applied Catalysts B: Environmental. – 2012. – Vol. 127. - P. 330-335.

119. Sandra, I. pH-Control of Oxidative Degradation of Methylene Blue Over Octahedral Molecular Sieve Cryptomelane-Type Manganese Oxide (OMS-2) and Fe-OMS-2 / I. Sandra, Muhdarina, R. Anggraini, S.S. Siregar, A. Awaluddin // Journal of Physics: Conference Ser. - 2019. - Vol. 1351. - P. 012037.

120. Morena, S.X. Catalytic activity of different sizes of  $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$  in the oxidative degradation of methylene blue with  $\text{H}_2\text{O}_2$  / S.X. Morena, N. Ji-Hyang, M. Reinout // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 467-468. – P. 868-880.

## Приложение А

Таблица 6.1 – Микрофотографии поверхности трубчатых керамических мембран с нанесенными слоями  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$ , подвергнутых термообработке при различных температурах

Использованные золи	Термообработка, °C	Увеличение		
		x 100	x 1000	x 5000
$\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{MnO}_2(\text{T})$	400			
	500			
	600			
$\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{MnO}_2$ (H)	400			
	500			
	600			
$\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{MnO}_2(\text{M})$	400			

	500			
	600			
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MnO <sub>2</sub> (S)	400			
	500			
	600			
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	400			
	500			
	600			

Таблица 6.2 – Микрофотографии скола трубчатых керамических мембран с нанесенными слоями  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$ , подвергнутых термообработке при различных температурах

Каталитические слои	Термообработка, °С	Увеличение		
		x 100	x 1000	x 5000
$\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{MnO}_2(\text{T})$	400			
	500			
	600			
$\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{MnO}_2(\text{H})$	400			
	500			
	600			
$\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{MnO}_2(\text{M})$	400			

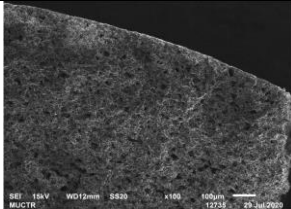
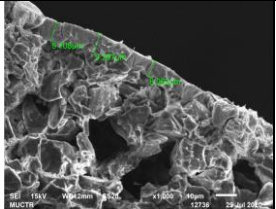
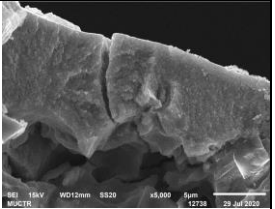
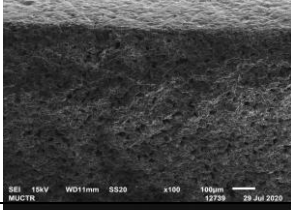
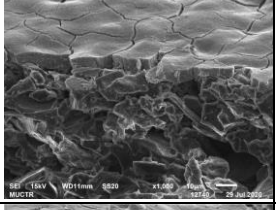
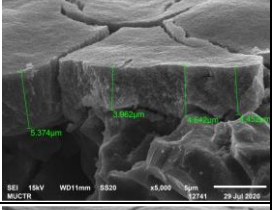
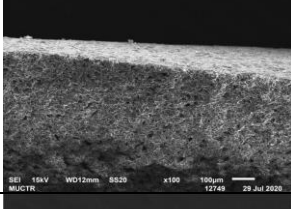
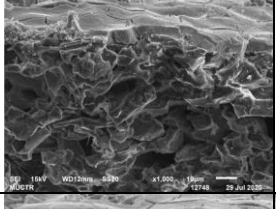
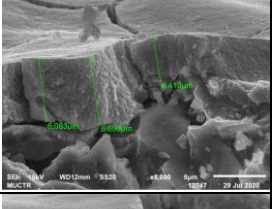
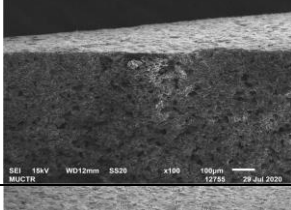
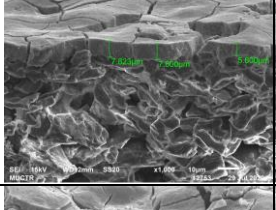
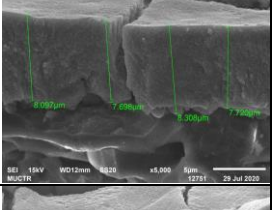
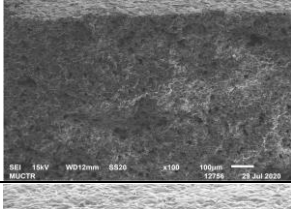
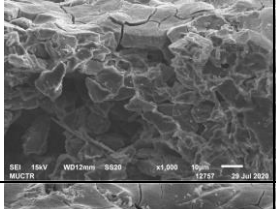
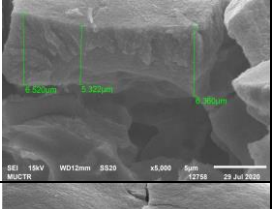
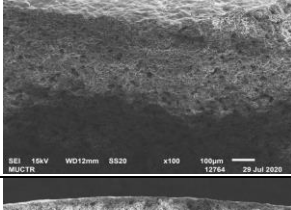
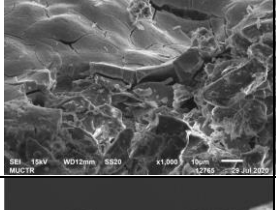
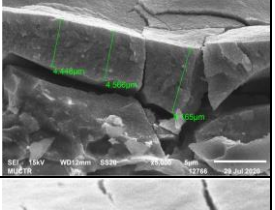
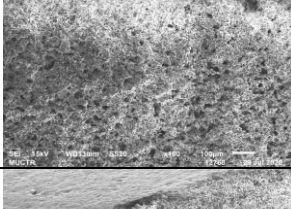
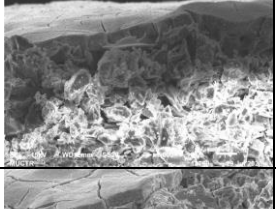
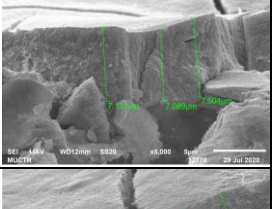
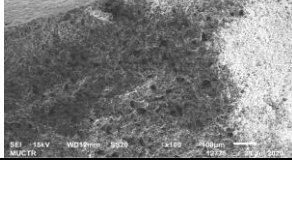
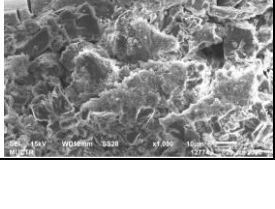
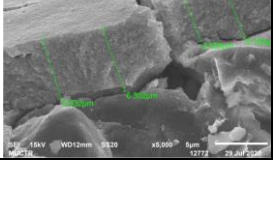
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MnO <sub>2</sub> (S)	500			
	600			
	400			
	500			
	600			
	400			
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	500			
	600			

Таблица 6.3 – Микрофотографии поверхности трубчатых керамических мембран с нанесенными слоями, полученными с использованием смешанных зольей  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$ , высушенных при температуре  $150\text{ }^\circ\text{C}$

Каталитические слои	Увеличение		
	x 100	x 1000	x 5000
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2(\text{T})$			
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2(\text{H})$			
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2(\text{M})$			
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2(\text{S})$			



Таблица 6.4 – Микрофотографии скола трубчатых керамических мембран с нанесенными слоями, полученными с использованием смешанных зольей  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$ , высушенных при температуре  $150\text{ }^\circ\text{C}$

Каталитические слои	Увеличение		
	x 100	x 1000	x 5000
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2(\text{T})$			
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2(\text{H})$			
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2(\text{M})$			
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2(\text{S})$			

Таблица 5 – Микрофотографии поверхности мембран с нанесенными слоями, полученными с использованием золей смеси оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$ , высушенных при комнатной температуре, затем обожженных при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

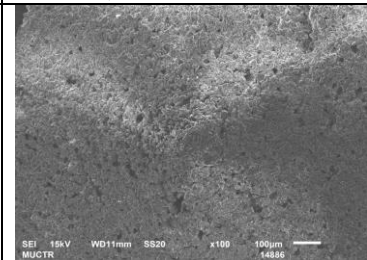
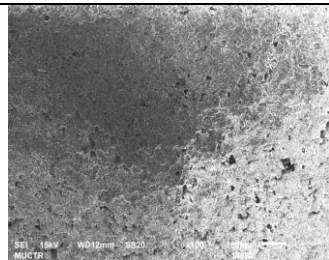
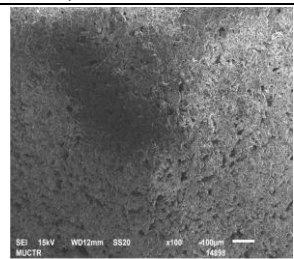
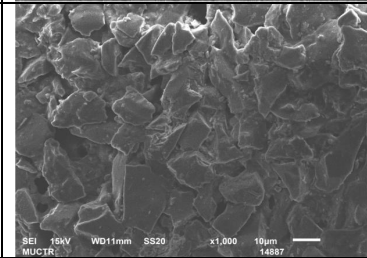
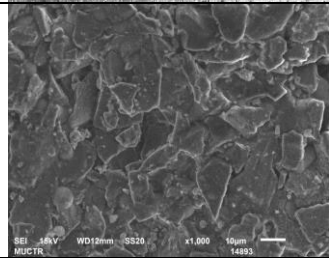
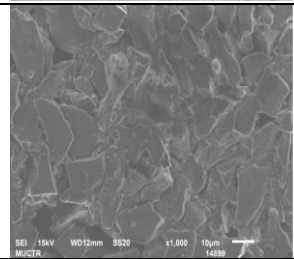
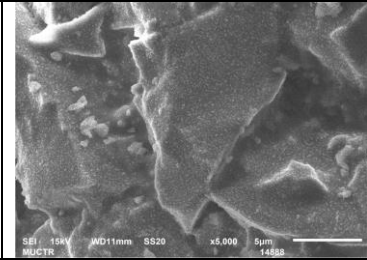
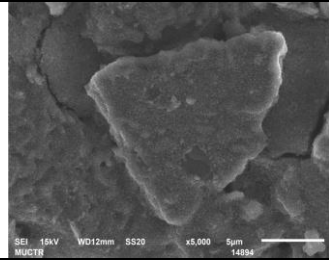
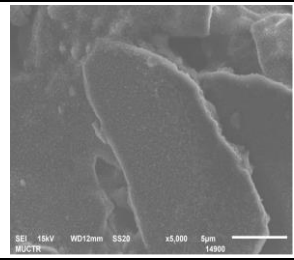
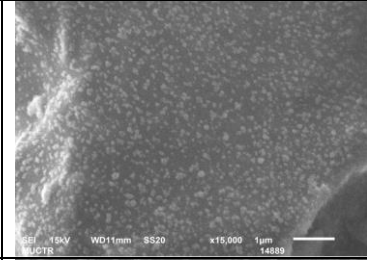
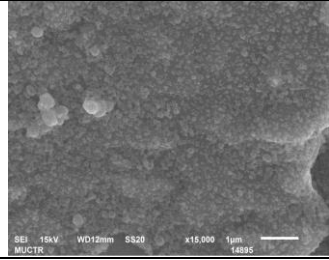
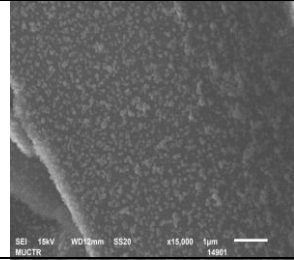
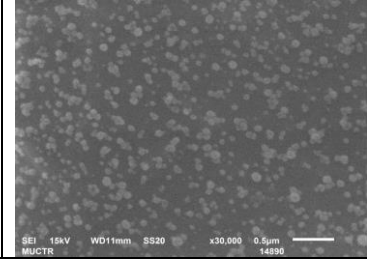
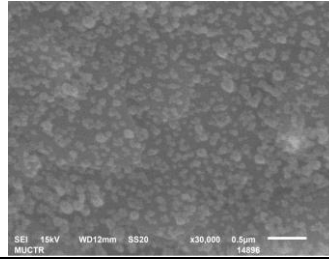
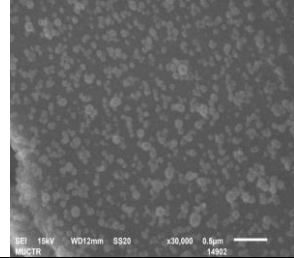
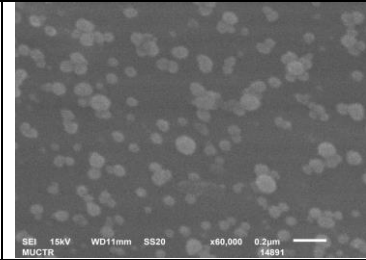
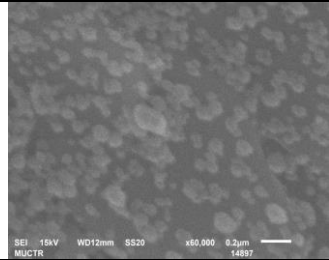
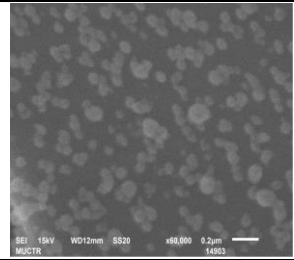
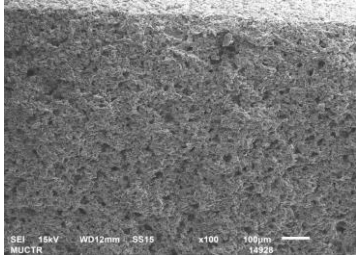
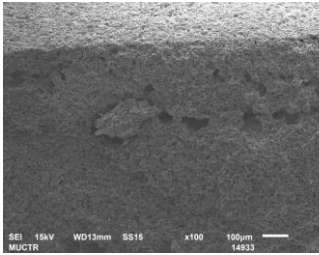
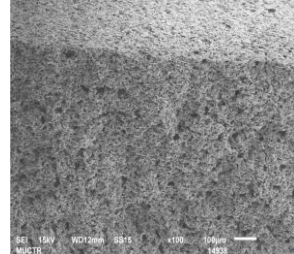
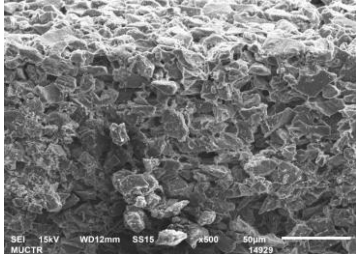
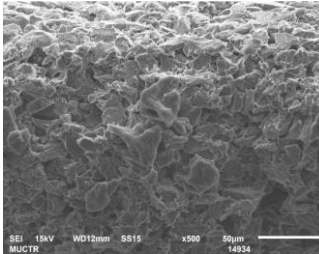
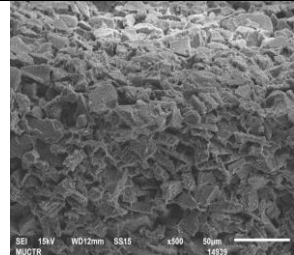
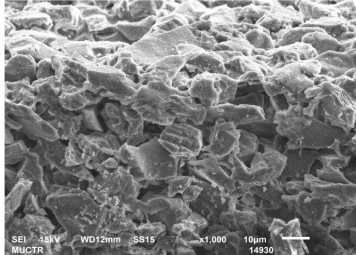
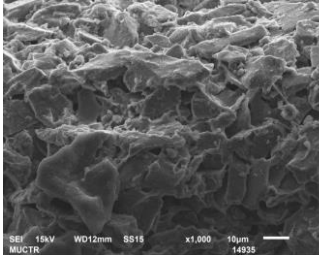
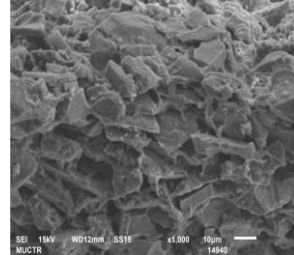
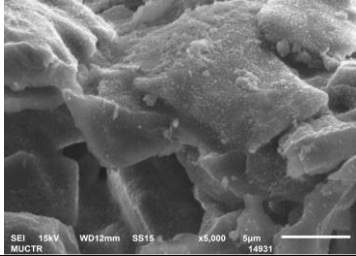
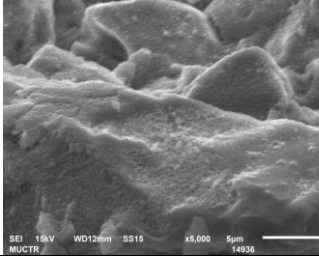
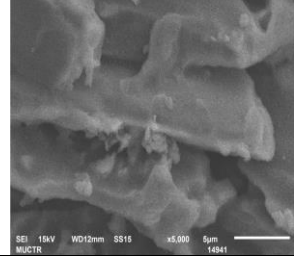
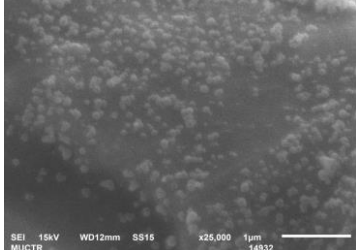
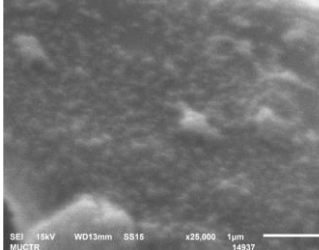
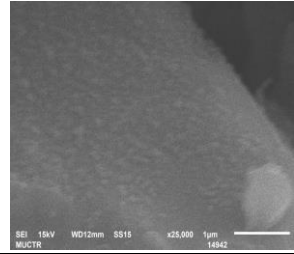
Увеличение	Концентрация использованного золя в пересчете на сумму оксидов		
	0,006 %масс	0,007 %масс	0,008 %масс
x 100			
x 1000			
x 5000			
x 15000			
x 30000			
x 60000			

Таблица 6 – Микрофотографии скола мембран с нанесенными слоями, полученными с использованием золей смеси оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$ , высушенных при комнатной температуре, затем обожженных при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Увеличение	Концентрация использованного золя в пересчете на сумму оксидов		
	0,006 %масс	0,007 %масс	0,008 %масс
x 100			
x 500			
x 1000			
x 5000			
x 25000			

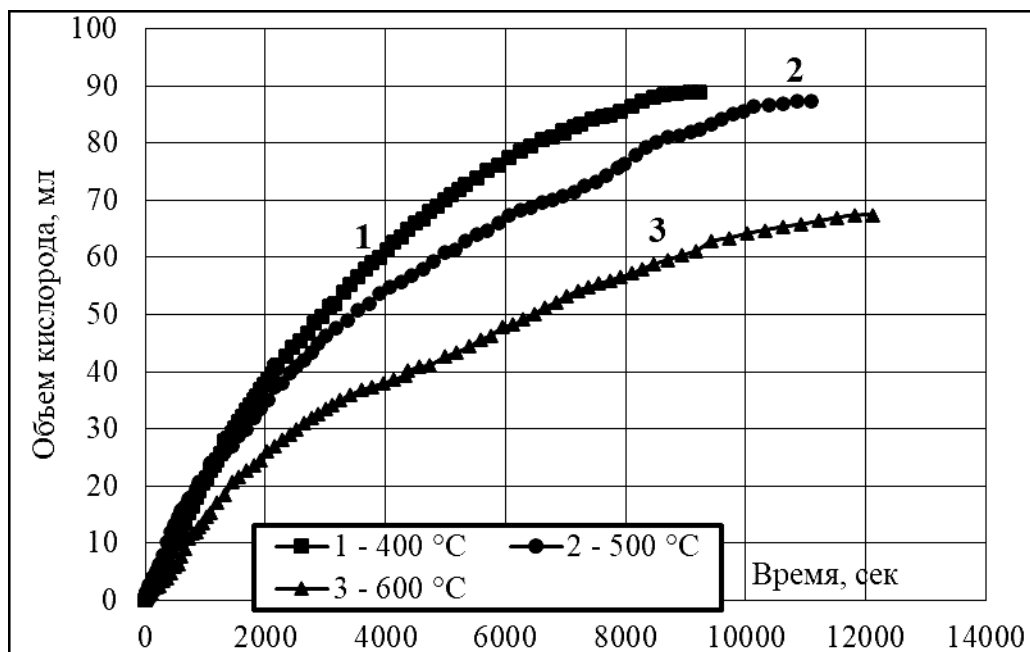


Рисунок 1 – Зависимость объема выделившегося  $O_2$  от времени реакции при разложении  $H_2O_2$  на мембране со слоем  $Co_3O_4$ , подвергнутой термообработке при 400, 500 и 600 °С.

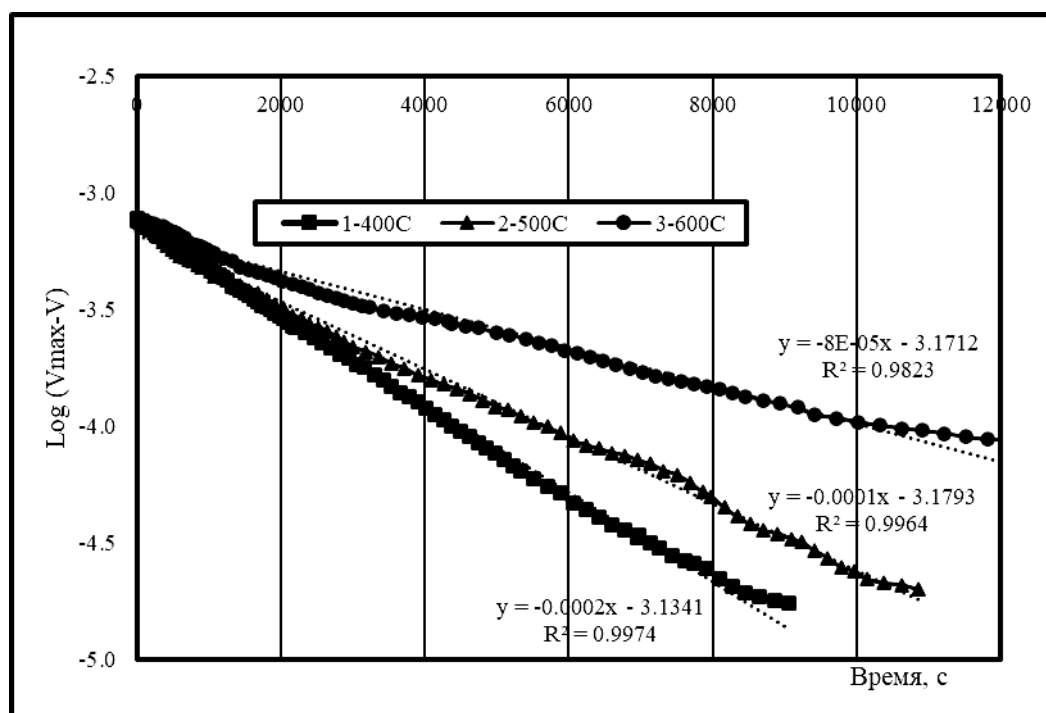


Рисунок 2 – Обработка кинетической кривой в координатах реакции первого порядка от времени реакции при разложении  $H_2O_2$  на со слоем  $Co_3O_4$ , подвергнутой термообработке при 400, 500 и 600 °С.