

УДК 544.773.422

А. И. ИВАНЕЦ,
В. Г. ПРОЗОРОВИЧ, Т. Ф. КУЗНЕЦОВА

СИНТЕЗ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ ОКСИДА МАРГАНЦА(IV)

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси
Минск, Республика Беларусь*

Методом химической конденсации при восстановлении перманганата калия пероксидом водорода или хлоридом марганца(II) получены гидрозолы оксида марганца(IV) двух типов – со щелочной средой и содержанием MnO_2 0,05 масс. % или с кислой средой и содержанием MnO_2 0,02 масс. % соответственно. Изучены основные коллоидно-химические свойства гидрозолей (оптическая плотность, мутность, pH и ζ -потенциал, размер и форма частиц дисперсной фазы), а также изменение данных свойств в процессе их старения. Показано, что ζ -потенциал золь находится в пределах от $-21,9$ до $-17,5$ мВ. Потеря агрегативной устойчивости золь первого и второго типов наступает в течение 4 и 1 суток соответственно. Эта потеря сопровождается увеличением мутности золь от нуля до 7,3 или до 9,7 FTU, а также снижением pH от 10,8 до 8,6 или от 4,4 до 3,9 соответственно.

Hydrosols of manganese(IV) oxide were prepared by chemical condensation in the process of potassium permanganate reduction with hydrogen peroxide or manganese(II) chloride. The first of these hydrosols had an alkaline media and contained 0.05 weight % of MnO_2 , the second one was slightly acid and contained 0.02 weight % of MnO_2 . Their basic colloidal-chemical properties (absorbance, turbidity, pH and ζ -potential, particle size and shape of the disperse phase particles) and the change of these properties in the process of hydrosols aging had been studied. It was shown that ζ -potential values were in the range from -21.9 to -17.5 mV. The loss of the aggregative stability by sols of the first and of the second type occurred within 4 and 1 days respectively. This loss was accompanied by the growth of sols turbidity from nil to 7.3 or 9.7 FTU and pH diminution from 10.8 to 8.6 or from 4.4 to 3.9 correspondingly.

Ключевые слова: оксид марганца(IV); гидрозолы; коллоидно-химические свойства.

Keywords: manganese oxide(IV); hydrosols; colloidal-chemical properties.

Материалы на основе оксида марганца(IV) широко используются в процессах водоочистки в качестве катализаторов, ионообменников и сорбентов [1–4]. Каталитические и сорбционно-селективные свойства данных материалов зависят от фазового состава и параметров пористой структуры полиморфных модификаций оксида марганца [5, 6]. Для производства мембранно-каталитических материалов на основе оксида марганца(IV) наиболее перспективными

являются методы золь-гель технологии с ее возможностью контроля структуры и состава марганцевооксидных покрытий путем изменения условий золь- и гелеобразования [7].

Ранее методом осаждения с использованием золь-гель метода нами были получены марганцевооксидные катализаторы, нанесенные на доломитовую [8–10] и керамическую [11] подложки, показавшие высокую эффективность в процессах очистки воды от соединений двухвалентного железа. Развитие основ золь-гель синтеза таких материалов, равно как и их объемных аналогов, невозможно без знания основных коллоидно-химических свойств зольей, таких как электрические и оптические свойства, агрегативная устойчивость, коагуляция и др.

Цель настоящей работы – получение гидрозольей оксида марганца(IV) восстановлением перманганата калия пероксидом водорода или хлоридом марганца(II) и изучение основных коллоидно-химических свойств продуктов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение гидрозольей оксида марганца осуществляли методом химической конденсации в сочетании с окислительно-восстановительными реакциями [12–17]. В качестве источника марганца использовали 0,1 масс. % водный раствор перманганата калия, а восстановителей – водные растворы пероксида водорода (1 масс. %) и хлорида марганца(II) (0,1 масс. %). Выбор в качестве восстановителей пероксида водорода и хлорида марганца(II) был основан на литературных данных [16,17], согласно которым их использование приводит к образованию минимальных количеств побочных продуктов реакции (уравнения реакций 1 и 2), существенно влияющих на стабильность зольей и на кристаллическую структуру получаемого оксида марганца.

К 50 см³ раствора перманганата калия при непрерывном перемешивании по каплям добавляли различные количества растворов H₂O₂ и MnCl₂. При этом образовывался гидрозоль темно-вишневой или темно-коричневой окраски. Согласно уравнениям химических реакций, протекающих при получении зольей,



образуется золь оксида марганца(IV), структуру мицеллы которого можно представить в виде формулы



Ионы MnO₄⁻ в данном случае являются потенциалопределяющими. Агрегат [mMnO₂] формирует ядро мицеллы, а его заряд компенсируется некоторым числом противоионов (n-z) K⁺. Эта часть (n-z) противоионов находится в так называемом адсорбционном слое, или в слое жидкости, смачивающем поверхность твердого ядра. Остальная часть x противоионов расположена в жид-

кой фазе в виде диффузного слоя. Ядро вместе с адсорбционным слоем образует коллоидную частицу, которая в отличие от электронейтральной мицеллы в нашем случае заряжена отрицательно.

Для изучения процессов, протекающих при добавлении восстановителей к водному раствору перманганата калия, регистрировали оптические спектры поглощения в видимой области длин волн (400–800 нм), контролируя мутность и pH реакционной смеси. Величину pH при синтезе гидрозолей диоксида марганца измеряли при помощи pH-метра HI 221 (HANNA Instruments). Изучение оптических свойств гидрозолей выполняли на спектрофотометре SP-880 (Metertech Inc.) в видимом диапазоне 400–800 нм. Мутность золь определяли на турбидиметре HI 93703 (HANNA Instruments). Измерение ζ -потенциала проводили на Zeta Phoremeter IV (CAD Instrumentation). Форму и размеры частиц оксида марганца(IV) оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV JEOL (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно уравнениям 1 и 2 о степени взаимодействия перманганата калия с восстановителями напрямую можно судить по уменьшению концентрации перманганат-ионов и изменению pH реакционной смеси. На рис. 1 приведены графические данные изменения оптической плотности реакционной смеси при длине волны 550 нм, характеристической для перманганат-ионов, в зависимости от объема растворов восстановителей.

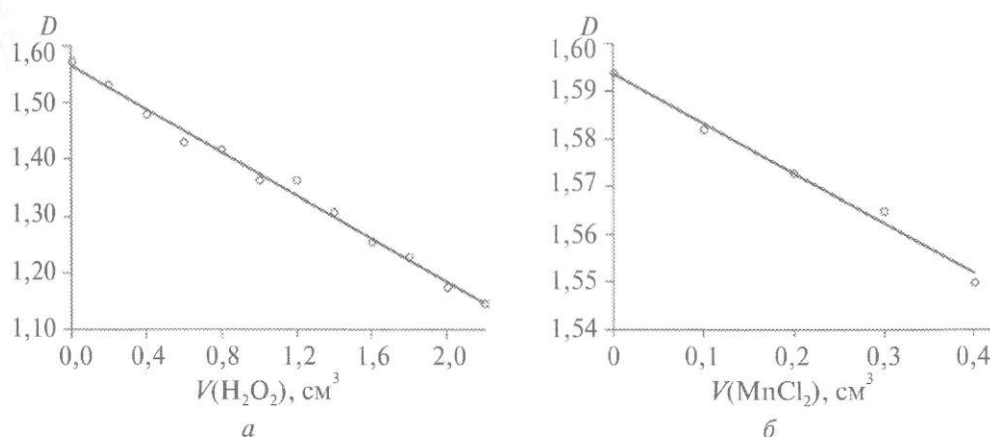


Рис. 1. Изменение оптической плотности реакционной смеси (длина волны 550 нм) при добавлении различных объемов растворов: а – H_2O_2 ; б – $MnCl_2$

Из рис. 1, а видно, что добавление к раствору перманганата калия от 0,2 до 2,2 cm^3 раствора пероксида водорода сопровождается линейным снижением оптической плотности в диапазоне 1,6–1,1. Дальнейшее добавление

раствора пероксида водорода приводит к резкому скачку мутности, что свидетельствует о потере агрегативной устойчивости гидрозолей. При этом реальное количество израсходованного пероксида водорода превышает теоретически рассчитанное количество, необходимое для полного восстановления перманганат-ионов, на 25–30 %. По нашему мнению, это обусловлено каталитическим разложением пероксида водорода в присутствии образующегося в ходе реакции оксида марганца(IV).

На рис. 1, б видно, что в отличие от реакции с пероксидом водорода при восстановлении перманганата калия хлоридом марганца(II) наблюдается незначительное уменьшение оптической плотности. Добавление больших объемов раствора хлорида марганца(II) приводит к электролитной коагуляции золя под действием двухзарядных ионов Mn^{2+} , что сопровождается резким ростом мутности реакционной смеси и выпадением гелеобразного осадка диоксида марганца. Следует отметить, что вне зависимости от используемого восстановителя оптические спектры реакционной смеси имеют характеристические пики перманганат-ионов. Это свидетельствует об их избытке и косвенно подтверждает факт включения их в состав мицеллы в качестве потенциалопределяющих ионов.

Согласно данным по изменению pH реакционных смесей в ходе восстановления перманганата калия при использовании пероксида водорода происходит ожидаемый рост pH от 5,5 до 10,8 (рис. 2, а). В случае использования хлорида марганца(II) наблюдается снижение pH от 5,5 до 4,4 (рис. 2, б). Таким образом, синтезированные гидрозоли имеют щелочную (pH 10,8) и кислую (pH 4,4) среду при использовании пероксида водорода и хлорида марганца(II) в качестве восстановителей соответственно.

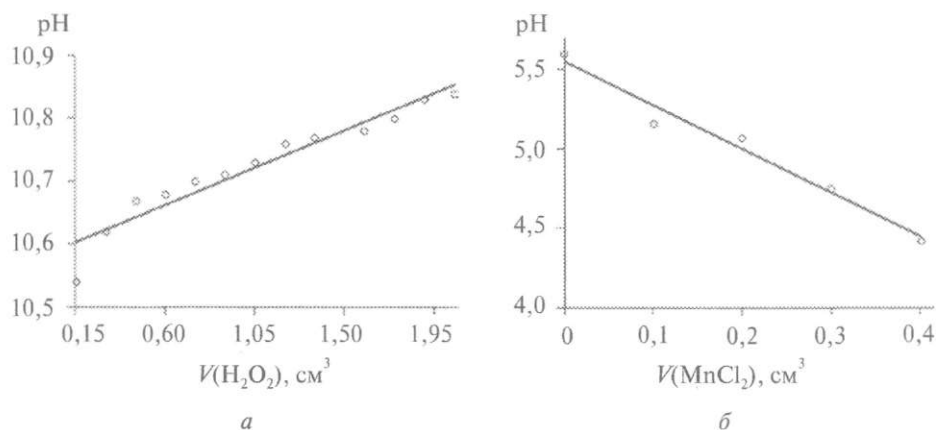


Рис. 2. Изменение pH реакционной смеси при добавлении различных объемов растворов: а – H_2O_2 ; б – $MnCl_2$

Измеренные значения ζ -потенциала золей, полученных с использованием максимальных объемов растворов пероксида водорода и хлорида марганца(II), которые не приводят к потере их агрегативной устойчивости, составляют $-21,9$ и $-17,5$ мВ соответственно. Отрицательное значение ζ -потенциала подтверждает, что вне зависимости от используемого восстановителя перманганат-ионы являются потенциалопределяющими. Расчетное содержание оксида марганца(IV) в синтезированных гидрозолях составляет $0,05$ и $0,02$ масс. % при использовании пероксида водорода и хлорида марганца соответственно.

Для практического использования гидрозолей оксида марганца(IV) важно изучить процессы, протекающие при их старении. С использованием турбидиметрического метода установлено, что в результате самопроизвольной коагуляции гидрозоль, полученный с использованием пероксида водорода, теряет агрегативную устойчивость в течение 4 суток. При этом наблюдается рост мутности от 0 до $7,3$ FTU. Золь, полученный с использованием хлорида марганца(II), является менее устойчивым и теряет агрегативную устойчивость в течение 1 суток, что сопровождается ростом мутности от 0 до $9,7$ FTU.

Обращает на себя внимание характер изменения рН золей при старении (рис. 3). Установлено, что старение золя, полученного с использованием пероксида водорода, сопровождается изменением рН от $10,8$ до $8,6$ (рис. 3, а), что несколько неожиданно и, по нашему мнению, обусловлено замещением потенциалопределяющих перманганат-ионов, концентрация которых в ходе реакции падает, на гидроксидные ионы, концентрация которых в ходе восстановления перманганата калия пероксидом водорода растет. В ходе старения золя, полученного с использованием хлорида марганца(II), наблюдается

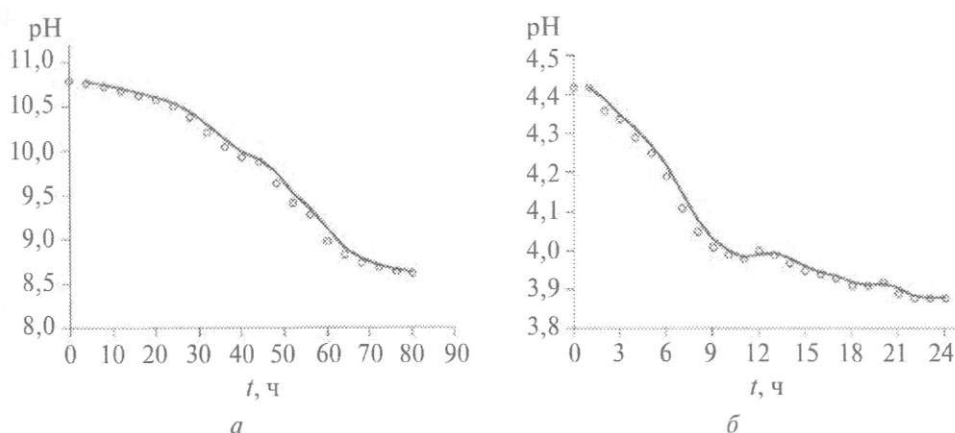
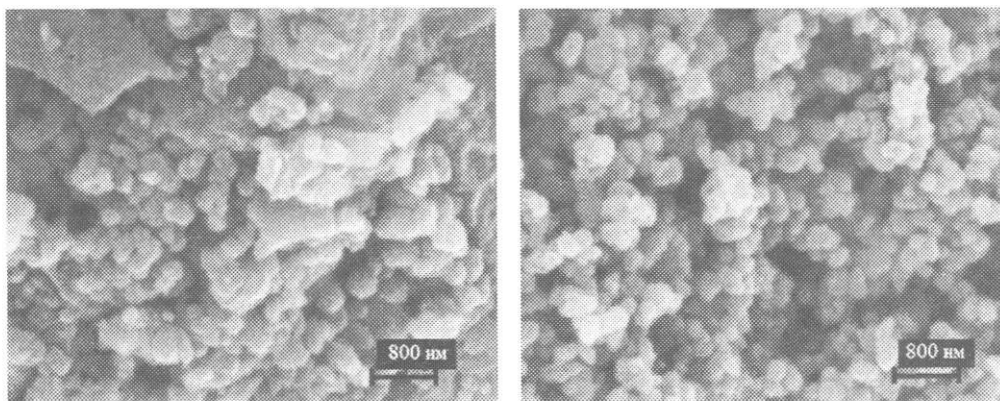


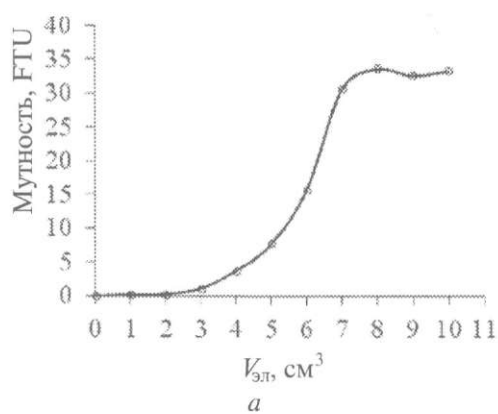
Рис. 3. Зависимость рН гидрозоля оксида марганца от времени старения.
Восстановитель: а – H_2O_2 ; б – MnCl_2



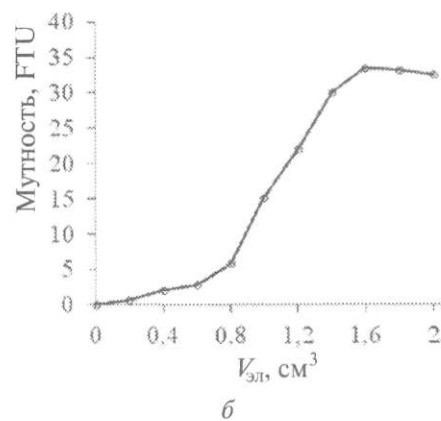
а

б

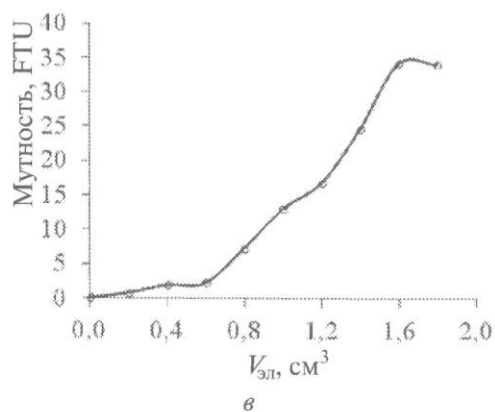
Рис. 4. Микрофотография диоксида марганца,
полученного при использовании восстановителя:
а – H_2O_2 ; б – $MnCl_2$



а



б



в

Рис. 5. Зависимость мутности гидрозоля
оксида марганца(IV), полученного
восстановлением перманганата калия
хлоридом марганца(II),
от объема электролита:
а – 10 см^3 $0,05 \text{ М}$ раствора KCl ; б – 2 см^3
 $0,001 \text{ М}$ раствора $CaCl_2$;
в – $1,8 \text{ см}^3$ $0,001 \text{ М}$ раствора $AlCl_3$

дальнейшее снижение pH от 4,4 до 3,9 единиц, по-видимому, обусловленное восстановлением перманганат-ионов двухвалентным марганцем, что приводит к потере агрегативной устойчивости золя.

На рис. 4 приведены электронно-микроскопические снимки образцов оксида марганца(IV), полученных в ходе старения золь, отмытых от электролитов и высушенных при 80 °С. Из представленных снимков видно, что частицы оксида марганца(IV), независимо от выбранного восстановителя, имеют форму, близкую к сферической. При этом образец, полученный с использованием пероксида водорода, представлен агрегатами преимущественно размером 200–400 нм с включением частиц микронного размера. Образец диоксида марганца, полученного с использованием хлорида марганца(II), состоит из однородных более мелких агрегатов размером 100–200 нм.

Учитывая более высокую агрегативную устойчивость и концентрацию золя оксида марганца(IV), полученного с использованием пероксида водорода, была проведена оценка его агрегативной устойчивости в присутствии электролитов KCl, CaCl₂ и AlCl₃ (рис. 5).

На основании данных рис. 5 рассчитаны значения порогов коагуляции гидрозоль диоксида марганца, которые составили $6,9 \cdot 10^{-3}$; $3,1 \cdot 10^{-5}$ и $3,1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ для KCl, CaCl₂ и AlCl₃ соответственно. Соотношение данных величин для одно-, двух- и трехзарядных катионов составляет 223 : 1 : 1, что не соответствует правилу Шульца – Гарди. Данный результат может быть обусловлен гидролизом ионов алюминия в щелочной среде (pH 10,8) гидрозоля оксида марганца(IV).

ВЫВОДЫ

Методом химической конденсации при восстановлении перманганата калия пероксидом водорода или хлоридом марганца(II) получены гидрозоль оксида марганца(IV) с содержанием MnO₂ 0,05 масс. %, pH 10,8, ζ-потенциалом –21,9 мВ, а также с содержанием MnO₂ 0,02 масс. %, pH 4,4, ζ-потенциалом –17,5 мВ соответственно.

Установлено, что гидрозоль, полученный восстановлением перманганата калия пероксидом водорода, теряет агрегативную устойчивость в течение 4 суток, что сопровождается увеличением мутности от 0 до 7,3 FTU и снижением pH от 10,8 до 8,6 единиц, обусловленным замещением потенциалоопределяющих перманганат-ионов гидроксид-ионами. Гидрозоль, полученный восстановлением перманганата калия хлоридом марганца(II), теряет агрегативную устойчивость в течение 1 суток, что также сопровождается увеличением мутности от 0 до 9,7 FTU и снижением pH от 4,4 до 3,9 единиц.

Образцы оксида марганца(IV), полученные в ходе старения отмытых от электролитов золь и высушенные при 80 °С, имеют глобулярную структуру.

ру и состоят из агрегатов размером 200–400 нм с включением частиц микронного размера или из однородных более мелких агрегатов размером 100–200 нм при использовании пероксида водорода или хлорида марганца(II) соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Dyer A., Pillinger M., Harjula R.* [et al.]. Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides // *J. Mat. Chem.* 2000. Vol. 10. P. 1867–1874.
2. *Саенко Е. В., Колышкина А. С., Вольхин В. В.* Динамика трехкомпонентного обмена на катионите со структурой литий-марганцевой шпинели // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81, № 2. С. 315–319.
3. *Genuino H. C., Njagia E. C., Benbowa E. M.* [et al.]. Enhancement of the photodegradation of N-nitrosodimethylamine in water using amorphous and platinum manganese oxide catalysts // *J. Photochem. And Photobiol. A: Chemistry.* 2011. Vol. 217, Iss. 2–3. P. 284–292.
4. *Li J., Li L., Cheng W.* [et al.]. Controlled synthesis of diverse manganese oxide-based catalysts for complete oxidation of toluene and carbon monoxide // *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 244. P. 59–67.
5. *Suib S. L.* Porous metals and metal oxides // *Molec. Sci. and Chem. Eng.* 2013. Vol. 5. P. 151–168.
6. *Munichandraiah N., Devaraj S.* Electrochemical supercapacitor studies of nanostructured $\{\alpha\}$ -MnO₂ synthesized by microemulsion method and the effect of annealing // *J. Electrochem. Soc.* 2007. Vol. 154, Iss. 2. P. 80–88.
7. *Shpeizer B. G., Bakhmoutov V. I., Zhang P.* [et al.]. Transition metal–alumina/silica supermicroporous composites with tunable porosity // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects.* 2010. Vol. 357, Iss. 1–3. P. 105–115.
8. *Иванец А. И., Ратько А. И., Кузнецова Т. Ф.* [и др.]. Влияние термообработки на физико-химические свойства Cu- и Mn-содержащих оксидных катализаторов // *Неорганич. материалы.* 2012. Т. 48, № 9. С. 1028–1033.
9. *Иванец А. И., Кузнецова Т. Ф., Азарова Т. А.* [и др.]. Синтез и свойства Mn-оксидных катализаторов, нанесенных на доломитовую подложку // *Физика и химия стекла.* 2013. Т. 39, № 6. С. 920–926.
10. *Иванец А. И., Воронец Е. А.* Влияние природы Mn-оксидных прекурсоров на физико-химические свойства нанесенных катализаторов // *Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2014. № 3. С. 4147.
11. *Иванец А. И., Кузнецова Т. Ф., Воронец Е. А.* Окисление двухвалентного железа в воде на марганцево- и меднооксидных катализаторах // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2012. Вып. 8. С. 30–36.*
12. *Ching S., Roark J. L.* Sol-gel route to the tunneled manganese oxide cryptomelane // *Chem. of Materials.* 1997. Vol. 9. P. 750–754.
13. *Bello-Teodoro S., Pérez-Garibay R., Uribe-Salas A.* The controlled oxidative precipitation of manganese oxides from Mn(II) leach liquors using SO₂ / air gas mixtures // *Minerals Engineering.* 2011. Vol. 24, Iss. 15. P. 1658–1663.

14. *Händel M., Rennert T., Totsche K. U.* Synthesis of cryptomelane- and birnessite-type manganese oxides at ambient pressure and temperature // *J. Colloid and Interf. Sci.* 2013. Vol. 405. P. 44–50.

15. *Иванова Н. Д., Иванов С. В., Болдырев Е. И.* [и др.]. Высокоэффективные оксидомарганцевые катализаторы реакции окисления СО // *Журн. прикл. химии.* 2002. Т. 75. С. 1452–1455.

16. *Aminul Islam Md., Muhibur Rahman M.* Soluble colloidal manganese dioxide: formation, identification and prospects of application // *Коллоидный журн.* 2013. Т. 75, № 5. С. 591–595.

17. *Xu M., Wang H., Lei D.* [et al.]. Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide: Adsorption behavior and mechanism // *J. Environmental Sci.* 2013. Vol. 25, Iss. 3. P. 479–486.

Поступила в редакцию 01.12.2014