DOI: 10.17117/nv.2015.02.074

Поступила (Received): 22.06.2015

<http://ucom.ru/doc/nv.2015.02.074.pdf>

pku@npi-tu.ru

Шабельская Н.П., Власенко А.И. Синтез наноразмерного хромита цинка и его каталитические свойства

Shabelskaya N.P., Vlasenko A.I.
Synthesis of nano-sized chromite
of zinc and its catalytic properties

В работе изучен процесс образования нанокристаллического хромита цинка с использованием реакции получения и термического разложения прекурсоров на основе комплексных соединений катионов переходных металлов с лимонной кислотой. Обсужден механизм формирования образцов. Показано, что формирование однофазного образца протекает с выделением помимо основной фазы шпинели $ZnCr_2O_4$ дополнительно фазы сульфата цинка моногидрата, который разлагается при последующей термической обработке. Полученные материалы охарактеризованы с привлечением метода рентгенофазового анализа, Дебая-Шеррера, BET. Синтезированные материалы имеют вид рыхлого пористого порошка и развитую поверхность. Значения площади поверхности, измеренной методом BET, составляют 53,6 м²/г. Установлена высокая каталитическая активность синтезированных материалов в реакции Фентона на примере процесса каталитической деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода. Полученные результаты могут быть полезны для выбора материалов, перспективных для применения в системах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители

Ключевые слова: шпинели, хромиты, катализатор Фентона

The paper studies the process of formation of nanocrystalline zinc chromite reaction using obtain and thermal decomposition of precursors on the basis of complex compounds of transition metal cations with citric acid. Discussed the mechanism of formation samples. It is shown that the formation of the single phase specimen occurs with the release in addition to the main phase of spinel $ZnCr_2O_4$ advanced phase of zinc sulfate monohydrate, which decomposes during the subsequent thermal treatment. The resulting materials were characterized with the use of the method X-ray diffraction, Debye-Scherrer, BET. The synthesized materials have the form of loose powder porous and large surface area. The values of surface area measured by the BET amount of 53.6 m²/g. Set high catalytic activity of synthesized materials in Fenton's reaction on the example of the process of catalytic degradation of methyl orange in the presence of hydrogen peroxide. The obtained results can be useful for the selection of materials, promising for application in wastewater treatment of industrial enterprises using in production of organic dyes

Key words: spinels, chromites, catalyst of Fenton

Шабельская Нина Петровна
Кандидат технических наук, доцент
Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова
г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

Shabelskaya Nina Petrovna
Candidate of Engineering Sciences,
associate Professor
The Southern Russian State Polytechnical University
(NPI) of M. I. Platov
Novocherkassk, st. Prosvesheniya, 132

Власенко Андрей Иванович

Студент

Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)

им. М.И. Платова

г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

Vlasenko Andrey Ivanovitsh

Student

The Southern Russian State Polytechnical University
(NPI) of M. I. Platov

Novocherkassk, st. Prosvesheniya, 132

Введение (Introduction)

Оксидные системы со структурой шпинели на основе хромита цинка $ZnCr_2O_4$ широко используют в качестве катализаторов технически важных процессов, например дегидроциклизации этилендиамина в реакции с глицерином [1, с. 398], прямого метилирования толуола с использованием синтез-газа [2, с. 90], кетонизации карбоновых кислот [3, с. 253], он активен в процессах фотокатализа [4, с. 95, 5, с. 266] и может быть использован в качестве розовых керамических пигментов [6, с. 6981]. Несмотря на многолетние исследования оксидных систем на основе хромита цинка, интерес к таким объектам не ослабевает и в наши дни.

К традиционным методам получения шпинелей следует отнести керамический (из оксидов соответствующих металлов) [7, с. 20, 8, с. 6589], разложение гидроксидов и солей [8, с. 6589]. Внимание исследователей в последние годы концентрируется на изучении возможностей синтеза наноразмерных материалов со структурой шпинели [9, с. 1898, 10, с. 26]. Для получения подобных образцов используют различные методы, в частности – разложение органического компонента реакционной смеси, в качестве которого могут выступать глицин [9, с. 1899], лимонная кислота [11, с. 1205], полиакридамид [12, с. 76]. Нанокристаллические материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с хорошо окристаллизованными поликристаллическими образцами, наиболее существенное из которых – наличие развитой поверхности. Особенно важным данное обстоятельство выступает в процессах, в которых решающим фактором эффективности выступает количество активных центров на единицу массы образца – адсорбционными, каталитическими. Целью настоящего исследования являлось изучение возможности получения наноразмерного хромита цинка, характеристика его структурных особенностей и каталитической активности в реакции окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода.

Материалы и методы (Materials and Methods)

Исходными веществами для получения образцов служили растворы с концентрацией 1.0 моль/л, приготовленные из сульфата хрома (III) 18-водного $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, нитрата цинка (II) 6-водного $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации «хч». Смесь растворов в стехиометрическом соотношении помещали в реакционный сосуд из нержавеющей стали, добавляли концентрированный водный раствор аммиака, поддерживая значения pH в интервале 7.5-8, затем смешивали с раствором лимонной кислоты концентрации 6.0 – 7.0 моль/л, выпаривали до образования сухого остатка и подвергали термообработке до полного разложения органической составляющей.

Фазовый состав изучали на дифрактометре ARL X'TRA, использовали Cu-K α излучение. Идентификацию фазы шпинели проводили по линиям 111, 220, 311, 222, 400, 422, 511, 440. Определение площади поверхности проводили методом БЕТ на аппарате ChemiSorb 2750 в ЦКП «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова.

Расчет среднего размера кристаллов D , нм, проводили по уравнению Дебая-Шеррера [13, с. 204] по линии 311:

$$D = \frac{0.94 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \Theta}$$

где $\lambda = 1,5406$ нм – длина волны, B – полная ширина пика на уровне половины интенсивности, Θ – угол дифракции.

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на модельном растворе метилового оранжевого по методике, описанной в [14, с. 99]. Определение концентрации метилового оранжевого в растворе проводили фотоколориметрическим методом. Степень каталитической деструкции (P) вычисляли по формуле

$$P = \frac{C_0 - C}{C_0} 100$$

где C_0 – начальная концентрация раствора, мг/л; C – текущее значение концентрации раствора, мг/л.

Результаты (Results)

Рентгенограмма синтезированного материала приведена на рис. 1. На рентгенограмме образца (рис. 1, а) присутствуют линии, характеризующие фазы кубической шпинели (PDF Number 010-75-4052) и $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF Number 000-12-0781). Для получения однофазных материалов образцы были подвергнуты дополнительной термической обработке при температуре 800 °С в течение 30 минут. В результате синтезированные материалы представляли собой однофазные образцы со структурой кубической шпинели (рис.1, б).

**Рис. 1. Рентгенограмма образца ZnCr_2O_4 .
Индексированы линии, принадлежащие шпинели**

Образующийся материал имеет вид рыхлого пористого порошка с развитой поверхностью. Значения среднего размера кристаллитов (по уравнению Дебая-Шеррера) составляют $D = 2,5$ нм, площади поверхности (по методу BET) $S_{\text{BET}} = 53,6$ м²/г.

Обсуждение и заключение (Discussion and Conclusion)

Формирование структуры образца ZnCr_2O_4 может протекать по следующему механизму. В водном растворе соли диссоциируют по схеме

В присутствии раствора аммиака образуются осадки гидроксидов:

которые затем растворяются при введении в реакционную систему лимонной кислоты

с формированием хелатных комплексов с участием катионов железа и цинка.

При последующем нагревании происходит разложение комплексов с образованием дисперсного порошка шпинели ZnCr_2O_4 .

Образование нитрата аммония в ходе реакции

и его последующее термическое разложение может способствовать локальному увеличению температуры в зоне реакции и ускорять процесс формирования структуры.

При наличии в системе сульфата хрома (III) возможна дополнительно реакция формирования сульфата цинка

Температура реакционной системы, по-видимому, не достаточна для его разложения, и ZnSO_4 входит в состав продукта синтеза. При проведении заключительного отжига сульфат цинка разлагается с формированием однофазной кубической шпинели.

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на примере реакции окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода. В ходе проведенного исследования установлено, что хромит цинка проявляет каталитическую активность в реакции Фентона. Временная зависимость количества метилового оранжевого, подвергшегося деструкции, приведена на рис. 2.

Рис. 2. Зависимость степени разложения метилового оранжевого от времени протекания реакции

Согласно результатам проведенного исследования, в рассматриваемом процессе удастся достичь практически полного удаления (степень деструкции 97%) органического вещества из водного раствора. Полученные результаты могут быть полезны для выбора материалов, перспективных для применения в системах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители.

Список используемых источников:

1. Venugopal A., Sarkari R., Anjaneyulu C., Krishna V., Kumar M.K., Narender N., Padmasri A.H. Influence of acid-base sites on ZnO-ZnCr₂O₄ catalyst during dehydrocyclization of aqueous glycerol and ethylenediamine for the synthesis of 2-methylpyrazine: Kinetic and mechanism studies // *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 469. P. 398-409.
2. Lee S., Kim D., Lee J., Choi Y., Suh Y.-W., Lee C., Kim T.J., Lee S.J., Lee J.K. An in situ methylation of toluene using syngas over bifunctional mixture of Cr₂O₃/ZnO and HZSM-5 // *Applied Catalysis A: General*. 2013. Vol. 466. P. 90-97.
3. Bayahia H., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. Ketonisation of carboxylic acids over Zn-Cr oxide in the gas phase // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. Vol. 165. P. 253-259.
4. Xu X., Xie Y., Ni S., Azad A., Cao T. Photocatalytic H₂ production from spinels ZnGa_{2-x}Cr_xO₄ (0 ≤ x ≤ 2) solid solutions // *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. Vol. 230. P. 95-101.
5. Xia S., Zhang L., Zhou X., Shao M., Pan G., Ni Z. Fabrication of highly dispersed Ti/ZnO-Cr₂O₃ composite as highly efficient photocatalyst for naphthalene degradation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. Vol. 176-177. P. 266-277.
6. Prim S.R., Garcí'a A., Galindo R., Cerro S., Llusar M., Folgueras M.V., Monro's G. Pink ceramic pigments based on chromium doped M(Al_{2-x}Cr_x)O₄, M=Mg, Zn, normal spinel // *Ceramics International*. 2013. Vol. 39. P. 6981-6989.
7. Шабельская Н.П., Иванов В.В., Таланов В.М., Резниченко Л.А., Таланов М.В., Ульянов А.К. Синтез и фазообразование в системе NiO-CuO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ // *Стекло и керамика*. 2014. № 1. С. 20-24.
8. Gaikwad R.S., Chae S.-y., Mane R.S., Gangri C., Han S.-H., Joo O.-S. Large area (9x9 cm²) electrostatically sprayed nanocrystalline zincite thin films for hydrogen production application // *International J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 6549-6553.
9. Priyadharsini P., Pradeep A., Chandrasekaran G. Novel combustion route of synthesis and characterization of nanocrystalline mixed ferrites of Ni-Zn // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. Vol. 321. P. 1898-1903.
10. Guin D., Baruwati B., Manorama S.V. A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe₂O₄ (A = Fe, Ni, Zn): An efficient catalyst for selective oxidation of styrene // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. Vol. 242. P. 26-31.
11. Шабельская Н.П. Процессы фазообразования в системе NiO – CuO – Fe₂O₃ – Cr₂O₃ при разложении солей // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 55. № 11. С. 1205-1209.

12. Иванов В.В., Ульянов А.К. Шабельская Н.П. Ферриты-хромиты переходных элементов: синтез, структура, свойства. М.: Акад. Естествознания, 2013. 93 с.
13. Jang J.S., Hong S.J., Lee J.S. Synthesis of Zinc Ferrite and Its Photocatalytic Application under Visible Light // *Journal of the Korean Physical Society*. 2009. V. 54. No. 1. P. 204-208.
14. Шабельская Н.П., Власенко А.И., Сулима С.И., Сулима Е.В. Изучение процессов формирования структуры ферритов-хромитов переходных элементов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2015. № 8. С. 99-103.

References:

1. Venugopal A., Sarkari R., Anjaneyulu C., Krishna V., Kumar M.K., Narender N., Padmasri A.H. Influence of acid-base sites on ZnO-ZnCr₂O₄ catalyst during dehydrocyclization of aqueous glycerol and ethylenediamine for the synthesis of 2-methylpyrazine: Kinetic and mechanism studies. *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 469. P. 398-409.
2. Lee S., Kim D., Lee J., Choi Y., Suh Y.-W., Lee C., Kim T.J., Lee S.J., Lee J.K. An in situ methylation of toluene using syngas over bifunctional mixture of Cr₂O₃/ZnO and HZSM-5. *Applied Catalysis A: General*. 2013. Vol. 466. P. 90-97.
3. Bayahia H., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. Ketonisation of carboxylic acids over Zn-Cr oxide in the gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. Vol. 165. P. 253-259.
4. Xu X., Xie Y., Ni S., Azad A., Cao T. Photocatalytic H₂ production from spinels ZnGa_{2-x}Cr_xO₄ (0≤x≤2) solid solutions. *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. Vol. 230. P. 95-101.
5. Xia S., Zhang L., Zhou X., Shao M., Pan G., Ni Z. Fabrication of highly dispersed Ti/ZnO-Cr₂O₃ composite as highly efficient photocatalyst for naphthalene degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. Vol. 176-177. P. 266-277.
6. Prim S.R., Garcí'a A., Galindo R., Cerro S., Llusar M., Folgueras M.V., Monro's G. Pink ceramic pigments based on chromium doped M(Al_{2-x}Cr_x)O₄, M=Mg, Zn, normal spinel. *Ceramics International*. 2013. Vol. 39. P. 6981-6989.
7. Shabel'skaya N.P., Ivanov V.V., Talanov V.M., Reznichenko L.A., Talanov M.V., Ul'yanov A.K. Synthesis and phase formation in the system NiO-CuO-Fe₂O₃-Cr₂O₃. *Glass and Ceramics*. 2014. Vol. 71. Nos. 1-2. P. 18-22.
8. Gaikwad R.S., Chae S.-y., Mane R.S., Gangri C., Han S.-H., Joo O.-S. Large area (9x9 cm²) electrostatically sprayed nanocrystalline zincite thin films for hydrogen production application. *International J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 6549-6553.
9. Priyadharsini P., Pradeep A., Chandrasekaran G. Novel combustion route of synthesis and characterization of nanocrystalline mixed ferrites of Ni-Zn. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. Vol. 321. P. 1898-1903.
10. Guin D., Baruwati B., Manorama S.V. A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe₂O₄ (A = Fe, Ni, Zn): An efficient catalyst for selective oxidation of styrene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. Vol. 242. P. 26-31.
11. Shabel'skaya N. P. Phase Formation Processes in the NiO – CuO – Fe₂O₃ – Cr₂O₃ System upon Salt Decomposition. *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50. No. 11. P. 1114-1118.
12. Ivanov V.V., Ulyanov A.K. Shabel'skaya N.P. Ferrites-chromites of transition elements: synthesis, structure, properties. M., 2013. 93 p.
13. Jang J.S., Hong S.J., Lee J.S. Synthesis of Zinc Ferrite and Its Photocatalytic Application under Visible Light. *Journal of the Korean Physical Society*. 2009. V. 54. No. 1. P. 204-208.
14. Shabel'skaya N.P., Vlasenko A.I., Sulima S.I., Sulima E.V. Study of the processes of structure formation of ferrite-chromites of transition elements. *International Journal of Applied and Fundamental Research*. 2015. No. 8. P. 99-103.