МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВЕСТНИК
ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2017 № 10

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор) (свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2017

Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа СО РАН, Новосибирск).
И.А. Курзина – председатель научной редакции (Томский государственный университет, Томск).
К.В. Алексеенко – ответственный секретарь (Томский государственный университет, Томск).
E-mail: vestnik_chem@mail.ru.
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Института катализа СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **Таран О.П.** (Института катализа СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Института катализа СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Л.К. Алтунина (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Э.В. Козлов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Кольский научный центр РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слижов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск); **У. Барди** (Флорентийский университет, Италия); **Д.Ю. Мурзин** (Академия Або, г. Турку, Финляндия), **Ю. Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадете Сантос-Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды в Лионе, Франция); **Лотар Найнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, Химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ
Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет А.И. Лелоюр, Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.
Подписано в печать 26.12.2017 г. Формат 70x108 1/16. Усл. печ. л. 4,71. Тираж 250 экз. Заказ № 3104.
Цена свободная. Дата выхода в свет 30.03.2018 г.
Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательского Дома Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия
Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: http://publish.tsu.ru. E-mail: rio.tsu@mail.ru

© Томский государственный университет, 2017

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Institute of catalysis of SB RAS, Novosibirsk).
I.A. Kurzina – chairman of scientific editorial board (Tomsk State University, Tomsk).
K.V. Alekseenko – responsible secretary (Tomsk State University, Tomsk).
E-mail: vestnik_chem@mail.ru
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T. A. Fedushchyak** (Inctitute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

L.K. Altunina (Institute of petroleum chemistry, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **E.V. Kozlov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestrytakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **D.Yu. Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany)

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, ul. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:
Tomsk State University Publishing House (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)
Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy A.I. Leloyur, E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.
Passed for printing 26.12.2017. Format 70x108$^{1}/_{16}$. Conventional printed sheets 4,71. Circulation – 250 copies. Order N 3104.
634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.
Tel. +7 (382-2)- 52-98-49. http://publish.tsu.ru. E-mail: rio.tsu@mail.ru

© Tomsk State University, 2017

Вестник Томского государственного университета. Химия
2017 № 10

СОДЕРЖАНИЕ

Полянская Е.М., Таран О.П. Исследование функциональных групп на поверхности окисленного углеродного материала Сибунит методами кислотно-основного титрования и РФЭС……..……..... 6

Лукоянов И.А., Приходько С.А., Адонин Н.Ю., Панченко В.Н., Тимофеева М.Н. Влияние кислотности ионных жидкостей бренстедовского типа на скорость реакции ацетализации глицерина с ацетоном..... 27

Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Бабенков Д.Е. Оптимизация условий проведения анализа проб сложного состава методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой…… 36

Яшник С.А., Гаврилова А.А., Суровцова Т.А., Шикина Н.В. Влияние условий предобработки марганецсодержащего катализатора на его окислительно-восстановительные свойства…… 45

CONTENTS

Polyanskaya E.M., Taran O.P. Study of functional groups on the surface of the oxidized carbon material Sibunit by acid-base titration and XPS…..... 6

Lukoyanon I.A., Prikhodko S.A., Adonin N.Y., Panchenko V.N., Timofeeva M.N. Effect of acidity of Bronsted acidic ionic liquids on reaction between glycerol and acetone…… 27

Otmakhov V.I., Rabtsevich E.S., Babenkov D.E. Optimizing analysis of samples with complicated composition by inductively coupled plasma mass spectrometry…… 36

Yashnik S.A., Gavrilova A.A., Surovstova T.A., Shikina N.V. Influence of the conditions of pretreatment of Mn-containing catalyst on its redox properties…….. 45

УДК 546,26; 544,723
DOI 10.17223/24135542/10/1

Е.М. Полянская[1], О.П. Таран[1, 2]

[1] Институт катализа СО РАН (г. Новосибирск, Россия)
[2] Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск, Россия)

Исследование функциональных групп на поверхности окисленного углеродного материала Сибунит методами кислотно-основного титрования и РФЭС

Проведены обзор литературы об исследованиях химического состава поверхности углеродных материалов методами кислотно-основного титрования и РФЭС и экспериментальное сравнительное исследование качественного и количественного состава поверхностных групп восьми образцов окисленного различными окислителями (сухим и влажным воздухом, H_2O_2, $NaClO$ и HNO_3) углеродного материала Сибунит-4©. Найдено частичное соответствие результатов, полученных методом РФЭС, с результатами, полученными методом титрования.

Ключевые слова: *углерод; окисление; активация; РФЭС; титрование.*

Введение

Углеродные материалы (УМ) благодаря их большому разнообразию, невысокой стоимости и хорошими адсорбционными свойствами широко используются во многих отраслях техники и в химической промышленности в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей для катализаторов. Кроме того, УМ являются наиболее подходящими сорбентами для очистки воды от различных примесей органической природы вследствие их гидрофобности, следовательно, несущественного поглощения основного компонента – воды. Тогда как многие другие известные сорбирующие материалы – глины, силикаты, цеолиты и др. – гидрофильны и, следовательно, малопригодны для поглощения из воды, например, органических соединений именно потому, что энергия взаимодействия их с молекулами воды близка к энергии сорбции загрязнений или даже превышает ее. По этой же причине, а также ввиду высокой устойчивости к растворению в горячей воде, УМ являются хорошими носителями для катализаторов, используемых в каталитических процессах, осуществляющихся в водной среде. Перспективными каталитическими процессами являются, например, переработка возобновляемого растительного сырья в химические продукты и топливо, а также жидкофазная окислительная очистка сточных вод [1].

Активными центрами для сорбции и / или катализа, как правило, выступают кислородсодержащие группы на поверхности УМ. Хемосорбиро-

ванный кислород может находиться на поверхности углеродных материалов в составе карбоксильных, карбонильных, лактонных, фенольных, хинонных, эфирных, ангидридных, пиронных функциональных групп [2, 3]. Большая часть хемисорбированных атомов кислорода находится на боковых поверхностях графитовых слоев и в местах дефектов поверхности и входит в состав функциональных групп, показанных на рис. 1.

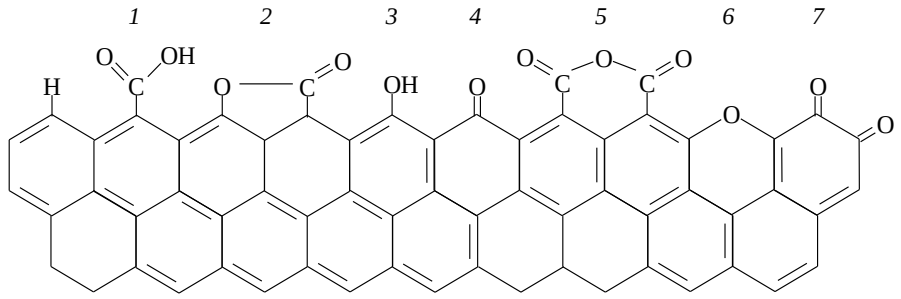


Рис. 1. Кислородсодержащие группы на поверхности углеродных материалов: *1* – карбоксильные; *2* – лактонные; *3* – фенольные; *4* – карбонильные; *5* – ангидридные; *6* – эфирные; 7 – хинонные

Карбоксильные группы *1*, находящиеся рядом, могут образовывать карбоксильные ангидриды *5*, а в соседстве с гидроксильной *3* или карбонильной *4* группами – структуру лактона *2*. Одиночные гидроксильные группы на краях «ароматических» слоев приобретают фенольный характер, а находящиеся рядом карбонильные группы формируют хинонный тип групп *7*. Наконец, кислород может замещать углерод на концах графитового слоя, образуя эфирный *6* или ксантеновый тип групп, который крайне трудно идентифицировать. Группы *1–3* и *5* обладают более или менее выраженными кислотными свойствами, однако константы кислотности могут варьировать на несколько порядков в зависимости от окружения [2]. Так, например, pK_a бензойной кислоты в растворе составляет 4,2, однако ковалентно прикрепленная к поверхности графита 4-гидроксифенильная группа имеет pK_a = 6,45, а к поверхности стеклоуглерода – 3,25 [4].

Карбонильные и эфирные группы, а также их сочетания, образующие пиронные структуры, носят основный характер (рис. 2). Ароматические π-электроны слоев графита тоже могут быть причиной оснóвных свойств углерода [5, 6].

Для определения потенциальных областей использования различных УМ необходима информация об их физико-химических свойствах (влагоемкость, удельная поверхность, химическое состояние поверхности и т.д.). Исследование поверхностных свойств углеродных материалов не является тривиальной задачей ввиду сложности поверхностных функциональных групп и недостаточного понимания их поведения на углеродной поверхности. Элементный анализ является основным методом для получения информации о количественном распределении элементов.

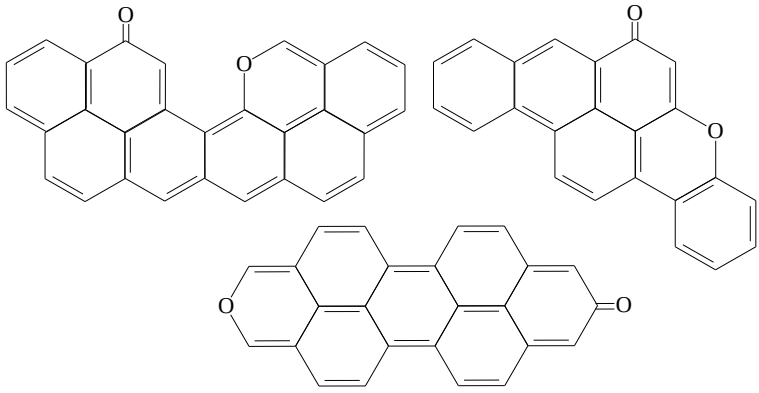


Рис. 2. Возможные структуры основ́ных пиронных групп на поверхности графитового слоя

Кроме того, в настоящее время применяется ряд физико-химических методов, причем для получения более достоверной информации необходимо использовать несколько из нижеперечисленных методов и сравнивать полученные результаты между собой [7, 8]. Физико-химические методы, применяемые для исследования УМ: титрование основаниями различной силы [9, 10, 11], рентгеновская фотоэлектронная и инфракрасная спектроскопия, температурно-программируемая десорбция [2], электрохимические методы [12, 13], спектроскопия комбинационного рассеяния [14]. Методы определения значения pH суспензии углеродного материала [15] и значения pH точки нулевого заряда [16, 17] также могут применяться для суммарной оценки степени заполнения поверхности углеродных материалов кислотными или основными группами. Некоторые из перечисленных методов рассмотрены в обзоре [18].

Цель настоящей работы – анализ литературных данных об исследованиях поверхностных кислотных групп УМ методами кислотно-основного титрования и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также сравнительная проверка применимости этих методов для изучения качественного и количественного состава поверхностных групп окисленного различными способами граффито-подобного УМ Сибунит-4©.

Анализ литературных данных

Определение концентрации поверхностных групп методом кислотно-основ́ного титрования основаниями разной силы. Метод кислотно-основ́ного титрования основаниями разной силы был предложен в 60-х гг. XX в. Х.-П. Бемом [19]. Метод основан на разнице констант кислотности поверхностных групп и, следовательно, различной силе взаимодействия с основаниями. В качестве титрантов обычно используют C_2H_5ONa (в этаноле) или CH_3ONa (в метаноле), NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$. При расчете коли-

чества кислородсодержащих групп на поверхности образцов принимается, что этилатом натрия титруются карбонильные (pK_a = 13–19), фенольные (pK_a = 8–11), лактонные (pK_a = 7–9) и карбоксильные группы (pK_a = 3,3–6,4), гидроксидом натрия – фенольные, лактонные и карбоксильные группы, карбонатом натрия – лактонные и карбоксильные, бикарбонатом натрия – только карбоксильные группы.

Достоинствами этого метода являются достаточно высокая точность, воспроизводимость результатов, довольно высокая чувствительность, возможность определить концентрации поверхностных групп, различающихся по своей природе, и отсутствие необходимости использовать очень сложное и дорогостоящее оборудование. К недостаткам можно отнести трудоемкость и длительность (все измерения проводятся в нескольких параллельных опытах, результат которых усредняется), а также необходимость использовать значительные количества образца.

В большинстве работ, имеющихся в литературе, авторы определяли общую объемную емкость по щелочи [20]. В некоторых работах использовали три титранта: NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$. Этилат натрия почти не применяли, поскольку для его использования необходим абсолютированный этанол, а в присутствии даже следовых количеств воды этилат разлагается на этанол и щелочь. В табл. 1 для примера приведены результаты определения количеств и природы поверхностных групп различных углеродных материалов, полученные методом титрования. Общее содержание кислотных групп на поверхности, рассчитанное из результатов титрования, колеблется в широких пределах от нескольких десятков до нескольких тысяч мкмоль/г. Наименьшая общая концентрация групп среди приведенных в таблице необработанных УМ наблюдалась на поверхности синтетического материала серии Сибунит, а максимальная – углеродной ткани. Концентрация поверхностных групп для окисленных УМ выше, чем для исходных.

Таблица 1

Результаты кислотно-основного титрования основаниями разной силы углеродных материалов различного происхождения, а также подвергнутых разным методам обработки

№	Углеродный материал (предшественник, производитель)	NaOH, мкмоль/г	Na_2CO_3, мкмоль/г	$NaHCO_3$, мкмоль/г	Ссылка
1	Сибунит (УВ, Омск)	40	10		[21]
	AR (кокос, Sutcliffe Speakman Carbon Ltd., Англия)	380	160		
	Norit SGM (торф, Norit, Нидердланды)	140	75		
	Anthralur (торф, Lurgi, Германия)	420	230		
2	CUDU1000 (персиковые косточки, Petrochil S.A., Чили)	410	350	130	[10]
	COX (CUDUокис. 6 М HNO_3 80°C, 1 ч)	1 180	990	430	
	COH (COX восстан. H_2 400°C 10,5 ч)	500	360	230	

Окончание табл. 1

№	Углеродный материал (предшественник, производитель)	NaOH, мкмоль/г	Na_2CO_3, мкмоль/г	$NaHCO_3$, мкмоль/г	Ссылка
3	FM250 (–, Charcoal Cloth Ltd., Англия)	1 600	1 160	1 140	[11]
	AN (FM250 окис. 1 М HNO_3 кипен., 24 ч)	5 670	3 460	3 420	
	AH (FM250 окис. 30% H_2O_2, 48 ч)	1 640	1 280	1 220	
	AS (FM250 окис. насыщ. р-р $(NH_4)_2S_2O_8$ в H_2SO_4, 48 ч)	4 960	4 780	4 650	
	ACG80 (–, Active Carbon Ltd., Индия)	600	470	450	
	GN (ACG80 окис. 1 М HNO_3 кипен., 24 ч)	1 880	910	770	
	GH (ACG80 окис. 30% H_2O_2, 48 ч)	1 020	580	330	
	GS (ACS80 окис. насыщ. р-р $(NH_4)_2S_2O_8$ в H_2SO_4, 48 ч)	1 600	910	720	
4	CI (–, Merck ref. #2514)	970	130	40	[22]
	CI-N (CI окис. 1 М HNO_3 кипен., 24 ч)	1 420	450	280	
	CI-P (CI окис. 30% H_2O_2, 48 ч)	1 090	300	30	
	CI-S (CI окис. насыщ. р-р $(NH_4)_2S_2O_8$ в H_2SO_4, 48 ч)	1 660	430	150	
	CII (–, Warwick Benbassat, ref. #GH-6112, Испания)	650	0	0	
	CII-N (CII окис. 1 М HNO_3 кипен., 24 ч)	1 060	540	510	
	CII-P (CII окис. 30% H_2O_2, 48 ч)	1 330	230	150	
	CII-S (CII окис. насыщ. р-р $(NH_4)_2S_2O_8$ в H_2SO_4, 48 ч)	1 600	560	530	

С использованием метода титрования показано, что в результате окисления различных УМ в абсолютно идентичных условиях получаются разные концентрации различных по природе групп в зависимости от свойств исходного УМ. Так, в работе [22] (см. табл. 1, № 4) при окислении углеродного материала CI 1 М HNO_3 в течение 24 ч концентрация карбоксильных групп составила менее 20% от общего числа кислотных групп на поверхности, тогда как в работе [11] (см. табл. 1, № 3) в тех же условиях окисления для материала FM250 – 60%.

Определение состава поверхностных кислородсодержащих групп углеродных материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является широко используемым методом для исследования химического состава поверхностных групп углеродных материалов. Из спектров РФЭС могут быть получены соотношения атомов кислорода и углерода на поверхности. Более детальную информацию о поверхностных функциональных группах можно получить из разложения 1s сигналов кислорода или углерода. Однако корректное разложение указанных сигналов является нетривиальной задачей, поскольку они состоят из большого количества перекрывающихся линий низкой интенсивности. Кроме того, задача осложняется асимметричностью сигнала C1s, обусловленной графитовым каркасом. Поэтому необходимо сравнение результатов РФЭС с результатами, полученными другими методами. Недостатками метода являются необходимость использовать дорогостоящее оборудование и низкая чувствительность для углеродных образцов с малым содержанием кислорода. Далее приведем не-

сколько примеров исследования химического состояния поверхности УМ с использованием метода РФЭС.

В работе [23] исследовался несколькими способами, в том числе методом РФЭС, состав поверхностных групп трех углеродных материалов различного происхождения (СМ, CN и СС). Атомное соотношения O/C, определенное методом РФЭС, составило 0,029, 0,046 и 0,070 соответственно. Авторы разложили сигналы C1s и O1s. В спектре углерода кроме основной линии с энергией 284,5 эВ, соответствующей C=C связям графита, авторы выделили еще четыре линии, относящиеся к кислородсодержащим группам: 286,0 (–C–O – фенолы и эфиры), 287,0 (–C=O – карбонильные группы), 288,5 эВ (–COO – карбоксильные, ангидридные и сложноэфирные группы) и 290,5 эВ (π–π^* переход на поверхности графита). Пять различных энергий связи выделили авторы в спектре кислорода: 530,0 эВ (неорганический кислород), 531,5 эВ (–C=O – карбонильные и хинонные группы), 532,9 эВ (–C–O – фенольные, лактонные), 533,9 эВ (карбоксильные группы) и 536,0 эВ (адсорбированная вода). Однако полученное из разложения спектра процентное соотношение поверхностных кислородсодержащих групп оказалось практически одинаково для разных образцов, хотя методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) было обнаружено заметное различие между этими образцами.

Поверхностные кислородные комплексы углеродных нановолокон (УНВ) исследовали методами ТПД, РФЭС и ИК-Фурье спектроскопии в работе [24]. Авторы проанализировали РФЭС спектры трех образцов: исходные УВН; УВН, окисленные в атмосфере воздуха при 500°C в течение 2 ч ($УНВ_O$); УВН, окисленные концентрированной HNO_3 при комнатной температуре 12 ч ($УНВ_N$). В спектрах окисленных образцов соотношение интенсивностей сигналов O/C оказалось существенно выше, чем для исходного углеродного материала (УНВ – 0,028, $УНВ_O$ – 0,109, $УНВ_N$ – 0,069), что свидетельствует об увеличении количества кислородных комплексов на поверхности. Разложение спектров C1s и O1s авторы проводили с помощью пяти пиков: C1s – 284,6 эВ (графит), 286,0–286,3 эВ (фенольные, спиртовые, эфирные и C=N группы), 287,3–287,6 эВ (карбонильные и хинонные группы), 288,8–289,6 эВ (карбоксильные и сложноэфирные группы), 290,5–291,2 эВ (карбонатные группы и адсорбированные CO и CO_2); O1s – 531,5–531,9 эВ (карбонильный кислород в хинонах), 532,3–532,8 эВ (карбонильный кислород в сложных эфирах и карбоксильных ангидридах и кислородный атом гидроксильных групп), 533,1–533,8 эВ (некарбонильный атом в сложных эфирах и ангидридах), 534,3–535,6 эВ (карбоксильные группы) и 536,0–536,5 эВ (адсорбированная вода). Авторы наблюдали хорошее соответствие между результатами, полученными методами ТПД, ИК и РФЭС, и сделали вывод о том, что в процессе окисления кислородом существенно увеличивается концентрация карбонильных, а азотной кислотой – карбоксильных групп.

Исследование влияния окислительной предобработки на химию поверхности активированного угля, используемого в качестве носителя для

катализатора на основе родиевого диаминового комплекса, проводилось в работе [25]. Активированный уголь марки NORIT окисляли азотной кислотой, персульфатом аммония и воздухом при 350°С и исследовали методами ТПД и РФЭС. Спектры углерода и кислорода разлагали следующим набором энергий связи: C1s – 284,6 эВ (графит), 286,0–287,6 эВ (гидроксильные или эфирные группы), 287,3–287,6 эВ (карбонильные или хинонные группы), 288,0–288,5 эВ (карбоксильные или сложноэфирные группы); O1s – 531,2–531,6 эВ (карбонильный кислород кетонов и хинонов), 532,8–533,3 эВ (карбонильный кислород сложных эфиров и ангидридов, гидроксильные группы) и 534,1–535,5 эВ (карбоксильные группы). Полученные результаты подтвердили некоторые из заключений, сделанных на основе результатов ТПД, например то, что окислительная обработка водными растворами повышает количество карбоксильных групп и уменьшает количество хинонных комплексов. Однако авторы признали, что соответствие не слишком точное.

Комбинацию метода РФСЭ и адсорбции красителя использовали в работе [26] для исследования модифицированного с помощью циклической вольтамперометрии пиролитического углерода. Спектр углерода, имеющий как минимум три заметных плеча на фоне пика графита, авторы разложили на восемь пиков, а спектр кислорода описали тремя: ~ 530,5, ~ 532,5 и ~ 535 эВ (адсорбированная вода). В заключение авторы отметили, что метод РФЭС хотя и полезен для определения присутствия и относительной концентрации поверхностных групп на углероде, но не подходит для количественных оценок содержания кислорода. Именно поэтому ими был применен химический метод, а именно адсорбция красителя.

Метод РФЭС с угловым разрешением и спектроскопию рассеянных ионов использовали в работе [27] для исследования поверхностных комплексов волокнистого углерода (BASF), окисленного азотной кислотой. Авторы наблюдали формирование карбонильных и карбоксильных групп в результате окисления и отмечали хорошую согласованность и дополняемость результатов, полученных указанными методами.

В работе [28] для исследования кислородсодержащих групп волокнистого углерода, обработанного пероксидом водорода и озоном, использовали комбинацию методов ТПД и РФЭС, выполненных в одной и той же вакуумной установке. Поскольку относительный вклад кислородсодержащих групп в спектр C1s оказался незначительным, авторы анализировали только O1s область спектра, которую раскладывали на четыре пика. Сравнение двух методов дало хорошо согласующиеся результаты. Различные группы были обнаружены на поверхности разным образом обработанных образцов: в основном нефенольные гидроксильные группы для образца активированного пероксидом водорода; карбоксильные для образца, активированного озоном.

Рассмотренные примеры свидетельствуют о том, РФЭС спектры 1s кислорода и углерода могут быть использованы для исследования химического состава поверхности различных УМ, поскольку в литературе имеются

достаточные данные о соответствии энергии связи углерода и кислорода с химической природой кислородсодержащих групп на поверхности углерода. Отмеченные различия в оценке разными авторами надежности результатов метода РФЭС при изучении кислородсодержащих функциональных групп на поверхности УМ может быть связано с разной концентрацией кислорода на поверхности УМ. Кроме того, энергия связи кислорода и углерода в составе даже одинаковых по природе функциональных групп может несколько отличаться в зависимости от таких факторов, как рядом расположенные функциональные группы и природа углеродного материала.

Таблица 2

Значение энергий связи поверхностных кислородсодержащих групп углеродных материалов по данным метода РФЭС (O1s и C1s)

Кислород		
Поверхностная группа	Энергия связи, эВ	Ссылки
	531,0	2, 27, 29
	531,2–531,9	23, 24, 25, 30, 31, 32
	532,0	33 (C=O, COOR)
	532,3–532,8	24
	532,8–533,3	23, 25, 27
	533,1–533,8	24, 30
	532,2–532,8	2, 24, 27, 31
	532,8–533,3	23, 25, 30
	533,5	33
	533,0	25
	534,8	30
Кето-енольная	533,3	2
	533,4	30
	534,0	23, 27
	534,2–535,4	2, 24, 25
	534,9	31
	535,5–536,1	2, 27, 30
	536,0–536,5	23, 24
Углерод		
	284,4	25
	284,5	23, 31
	284,6	24, 27, 30, 32, 33
	285,8	25, 31
	286,0–286,3	13, 23, 24, 27, 30, 32, 22
	286,9–287,1	31
	287,3–287,6	13, 24, 27, 30, 32, 33
	288,0–288,5	23, 32
	288,6–289,1	13, 24, 25, 27, 30
	290,1	33
$\Pi \rightarrow \pi^*$	290,5	23

В табл. 2 приведены литературные данные об энергиях связи атомов кислорода и углерода, входящих в состав кислородсодержащих групп на

поверхности УМ. Анализ представленных данных показывает, что энергии связи, по сведениям разных авторов, для одних и тех же функциональных групп различаются от 1,0 эВ (карбонильные, хинные и C=O) до 2,0 эВ (COOR в сложных эфирах, ангидридах и адсорбированный O_2 или H_2O) для O1s и от 0,2 эВ (графит) до 2,1 эВ (карбоксильные и сложноэфирные группы) для C1s областей спектра. В то же время области спектра, отнесенные к различным видам групп, могут заметно перекрываться. Указанные факторы могут усложнять анализ РФЭС спектров УМ.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. В настоящей работе без предварительной очистки использовались следующие реактивы: HCl (ос.ч., Сигма Тек), H_2SO_4 (ос.ч., Реактив), HNO_3 (ос.ч., Реахим), $NaHCO_3$ (х.ч., Реахим), Na_2CO_3 (≥ 99,5% (puriss), Fluka), $NaNO_3$ (Interchem), CaO (ч.д.а., Реахим), NaOH (98%, PA-ACS, Panreac, Испания), C_2H_5ONa (Acros), H_2O_2 (ос.ч., Реахим).

Для приготовления всех растворов использовалась вода, очищенная с помощью установки для очистки воды Milli-Q (Mlllipore, Франция).

Абсолютирование этанола проводили следующим образом: к 50 г CaO, прокаленного при 600°C, добавляли 200 мл 96%-ного этанола и оставляли на несколько дней в конической колбе с хлоркальциевой трубкой. Затем перегоняли в присутствии металлического магния.

В качестве исходного углеродного материала использовали мезопористый графитоподобный углеродный материал Сибунит-4 (С4) (Институт проблем переработки углеводородов, Омск).

Приготовление окисленных образцов Сибунита-4. Образцы С4-N110 и С4-N90 получали, окисляя Сибунит-4 азотной кислотой по методикам, которые были адаптированы из [34].

С4-N110. Навеску Сибунита-4 (50 г) помещали в реактор с обратным холодильником, добавляли 500 мл 6,5 М раствора HNO_3 (1 г/10 мл раствора HNO_3 = 50,1 г/500 мл) и доводили до кипения (температура кипения 108°C) на масляной бане (120°C). Кипятили в течение 1 ч с постоянным перемешиванием на магнитной мешалке. Затем добавляли 500 мл воды, чтобы уменьшить температуру раствора и концентрацию кислоты. Удаляли раствор декантацией. Окисленный образец многократно промывали водой до достижения pH 5 в промывных водах. Образец сушили на воздухе в течение ночи при 100°C, затем при температуре 160°C в токе аргона.

С4-N90. Навеску Сибунита-4 (55 г) помещали в реактор с обратным холодильником, добавляли 150 мл раствора $HNO_3 : H_2O = 1 : 2$, нагревали на водяной бане до температуры 90°C, окисление проводили в течение 2 ч. После этого образец многократно промывали водой до отсутствия в промывном растворе следов нитрат-ионов, наличие которых определяли по реакции с дифенилсульфонатом натрия (чувствительность метода ~ 10^{-8} М). Образец сушили при температуре 160°C в токе аргона.

Методики окисления гипохлоритом натрия адаптированы из работ [35, 36]. Синтез образцов, окисленных гипохлоритом натрия (С4-Cl0,3 и С4-Cl3,5), проводили в круглодонной колбе с газоотводной трубкой и водным затвором при комнатной температуре. Образец сушили при температуре 160°С в токе аргона.

С4-С10,3. К навеске 50,1 г Сибунита-4 добавляли 500 мл 0,54 М раствора NaClO, суспензию перемешивали в течение 20 мин. Реакцию останавливали 1 М соляной кислотой. Образец многократно промывали водой до pH 5 и сушили в течение ночи при температуре 100°С, а затем при температуре 160°С в токе аргона.

С4-С13,5. Данный образец получали так же, как С4-С10,3, но время реакции увеличили до 3,5 ч.

Методики окисления Сибунита пероксидом водорода разработаны с использованием материалов работы [14].

С4-Н0,5. К навеске Сибунит-4 (50,1 г) прибавляли 500 мл раствора 11 М (~ 33 вес. %) H_2O_2. Реакцию проводили при температуре 25°С в течение 30 мин при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Концентрация H_2O_2 в конце реакции составила 8,2 М. Образец отмывали водой до отсутствия пероксида водорода, который определяли по реакции с Ti(IV), сушили на воздухе при 100°С в течение ночи.

С4-Н. Синтез данного образца проводили аналогично синтезу предыдущего образца, за исключением того, что навеску Сибунита брали 10 г, а количество раствора H_2O_2 – 50 мл, реакцию проводили в течение 48 ч. После 24 ч концентрация пероксида водорода составляла 0,94 М, после 48 ч H_2O_2 полностью разлагался. Сушили образец при температуре 160°С в токе аргона.

С4-О1. Навеску 50 г Сибунита-4 помещали в кварцевую ячейку, а ячейку – в печь, снабженную ПИД регулятором температуры. Ячейку продували аргоном в течение 30 мин при комнатной температуре, затем газовой смесью 1 об. % O_2 в Ar. Температуру ячейки повышали до 400°С со скоростью 2°С/мин и поддерживали в течение 2 ч, после чего образец охлаждали до комнатной температуры.

С4-О20. Образец С4-О20 готовился аналогично образцу С4-О1, но в этом случае Сибунит-4 окисляли газовой смесью 20 об. % O_2 в N_2, которую насыщали парами воды, пропуская через сатуратор, термостатируемый при температуре 90°С. Окисление проводили в течение 4 ч при 450°С. Образец сушили в токе аргона при 160°С.

Исследование образцов физико-химическими методами. Исследование образцов при помощи РФЭС было проведено на фотоэлектронном спектрометре AXIS Ultra DLD (Kratos analytical / Shimadzu, Япония) с монохромным AlKα источником излучения (1 486,6 эВ). Образцы наносили на индиевую фольгу.

Коррекцию базовой линии производили с использованием алгоритма Ширли (Shirley-type). Оптимизацию спектра проводили с учетом несколь-

ких условий: энергии связи, соответствующие одинаковым поверхностным группам, для различных образцов не могли отличаться более чем на 0,1 эВ; все пики должны были иметь одинаковые значения ширин на полувысоте и быть симметричными; вклад функций Лоренца и Гаусса в суммарную форму пика должен был быть одинаков для всех компонентов. Оптимизацию осуществляли последовательными итерациями в соответствии с методом наименьших квадратов, пока для каждого спектра не было достигнуто значение статистического критерия $\chi^2 < 1$.

Кислотно-осно́вное титрование основаниями различной силы проводили следующим образом. Углеродный материал в количестве 2–3 г суспендировали в 10 мл 0,2 М раствора основания (водные растворы NaOH, Na_2CO_3 или $NaHCO_3$ и раствор C_2H_5ONa в абсолютированном этаноле) и выдерживали в течение ночи в закрытом сосуде. Углеродный материал отфильтровывали. Из раствора отбирали аликвоту 5 мл, которую добавляли к 25 мл 0,1 М HCl для того, чтобы нейтрализовать непрореагировавшее основание. Раствор анализировали методом обратного титрования 0,2 М раствором NaOH, используя автоматический потенциометрический титратор (АТР-02, Аквилон, Россия). Проводили три параллельных измерения, а результат усредняли. По такой же методике проводили холостое измерение (без углеродного материала). Количество функциональных групп на поверхности УМ вычисляли из разницы между количеством щелочи, израсходованным на холостое измерение и титрование УМ.

Результаты и их обсуждение

По методикам, описанным в экспериментальной части, из графитоподобного пористого УМ Сибунит-4 (С4) было приготовлено 8 образцов, окисленных различными окислителями (табл. 3): сухим и влажным воздухом при высокой температуре (С4-О1, С4-О20), пероксидом водорода низкой и высокой концентрации (С4-Н0,5, С4-Н), гипохлоритом натрия и высокой концентрации (С4-Cl0,3, С4-Cl3,5), азотной кислотой при 90 и 110°С (С4-N90, С4-N110).

Таблица 3

Результаты исследования химического состава поверхности окисленных углеродных образцов методом РФЭС

Углеродный образец	C1s, ат. %	O1s, ат. %	N1s, ат. %	O1s/C1s
С4	98,1 ± 2,0	1,9 ± 0,1	Не идент.	0,019
С4-О1	96,4 ± 1,9	3,6 ± 0,2	Не идент.	0,037
С4-О20	95,4 ± 1,9	4,6 ± 0,2	Не идент.	0,048
С4-Н0,5	96,6 ± 1,9	3,4 ± 0,2	Не идент.	0,036
С4-Н	96,5 ± 1,9	3,5 ± 0,2	Не идент.	0,037
С4-Cl0,3	94,3 ± 1,9	5,8 ± 0,3	Не идент.	0,061
С4-Cl3,5	93,6 ± 1,9	6,3 ± 0,3	Не идент.	0,067
С4-N90	93,2 ± 1,9	6,3 ± 0,3	0,53 ± 0,03	0,067
С4-N110	93,0 ± 1,9	6,2 ± 0,3	0,83 ± 0,04	0,066

Определение количества и природы поверхностных функциональных групп образцов методом кислотно-основного титрования. Информация о количестве и природе функциональных групп на поверхности окисленных образцов была получена методом кислотно-основного титрования основаниями различной силы. Суммарная удельная концентрация кислотных групп на поверхности углеродных материалов уменьшается в следующем ряду: C4-N110 (0,77 ммоль/г) > C4-Cl3,5 (0,65 ммоль/г) > C4-N90 (0,58 ммоль/г) > > C4-Cl0,3 (0,42 ммоль/г) > C4-O20 (0,36 ммоль/г) > C4-H (0,22 ммоль/г) > > C4-H0,5 (0,19 ммоль/г) > C4-O1 (0,10 ммоль/г) ≈ C4 (0,10 ммоль/г).

Метод титрования основаниями разной силы дает возможность определить концентрации функциональных групп с различной силой кислотности (карбонильные, фенольные, лактонные и карбоксильные) (табл. 4). Высокие концентрации карбоксильных и лактонных групп обнаружены только на поверхности образцов, окисленных HNO_3 и NaOCl. Фенольные и карбонильные группы в той или иной степени присутствуют на поверхности всех образцов, в том числе и исходного С4. Исключение составляет образец C4-Cl0,3, который почти не содержит карбонильных групп. Окисление сухой газовой смесью, содержащей 1% кислорода, не привело к дополнительному формированию кислотных групп на поверхности Сибунита.

Исследование поверхности углеродных образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследование химического состава поверхности окисленных образцов методом РФЭС показало, что в процессе обработки окислителями поверхность Сибунита модифицируется (см. табл. 3). При этом полученная концентрация кислорода на поверхности уменьшается в следующем ряду: C4-Cl3,5 ≈ C4-N90 ≈ C4-N110 > > C4-Cl0,3 > C4-O20 > C4-H ≈ C4-O1 ≈ C4-H0,5 > C4. Соотношение концентраций поверхностных атомов кислорода и углерода, оцененное для образцов, окисленных азотной кислотой и гипохлоритом натрия, более чем в три раза превосходит данное соотношение для исходного образца (С4); для образцов, обработанных пероксидом водорода и кислородом, это соотношение выше, нежели для С4, примерно в два раза. Результаты РФЭС коррелируют, хотя и не полностью, с результатами, полученными методом титрования. Так, ряды изменения концентраций поверхностных групп при исследовании окисленных образцов методами РФЭС и кислотно-основного титрования практически одинаковы, в то время как относительные концентрации детектируемого кислорода заметно отличаются. Например, сильно окисленные образцы C4-N110, C4-N90 и C4-Cl3,5 содержат (по результатам титрования) в 7,7, 5,8 и 6,5 раз больше кислородсодержащих групп на поверхности, чем исходный образец С4. Однако по результатам РФЭС количество кислорода на поверхности сильно окисленных образцов примерно втрое больше, чем на поверхности С4.

Для получения более детальной информации о составе поверхностных групп были проанализированы 1s сигналы углерода и кислорода и проведено сравнение спектров исходного УМ и окисленных образцов. Положение сигналов C1s и O1s было стандартизовано относительно положения сигнала графита, принятого за 284,5 эВ [25]. Сравнение C1s спектров исходного и

окисленных образцов Сибунита-4 проводилось в программе EasyPlot. Спектры модифицировались таким образом, чтобы добиться совпадения базовых линий спектров до и после основного пика и исключить ошибки, связанные с техническими особенностями снятия спектров. Обработанные спектры (рис. 3, *а*) содержат очень незначительные различия для исходного и окисленных образцов УМ, а их основной полосой является сигнал графита. Поэтому была предпринята попытка вычитания спектра исходного Сибунита из спектров окисленных образцов. Полученный результат, показанный на рис. 3, *б*, свидетельствует о том, что различия между спектрами настолько незначительны, что не могут быть достоверно интерпретированы, так как спектры вычитания некоторых образцов имеют пики ниже базовой линии.

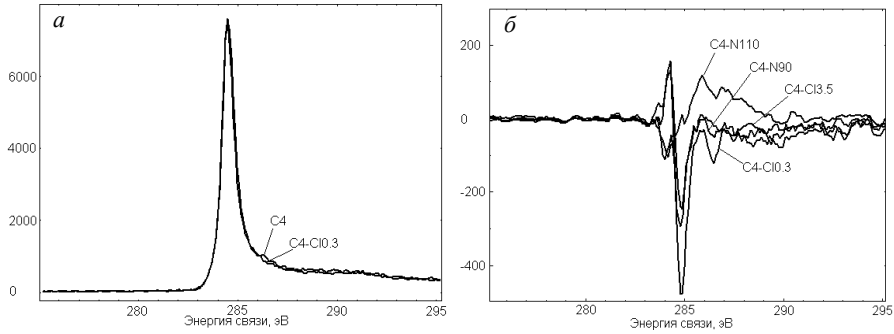


Рис. 3. Сравнение рентгеновских фотоэлектронных спектров C1s исходного Сибунита-4 и окисленных образцов: *а* – различие формы пика C1s образцов C4 и C4-Cl0,3 после модификации спектра; *б* – результат вычитания спектра исходного образца C4 из спектров четырех наиболее окисленных образцов C4-N110, C4-Cl3,5, C4-N90 и C4-Cl0,3

Такая же методика была применена для анализа O1s спектров. В данном случае отличия в спектрах оказались гораздо более существенными, что продемонстрировано на рис. 4.

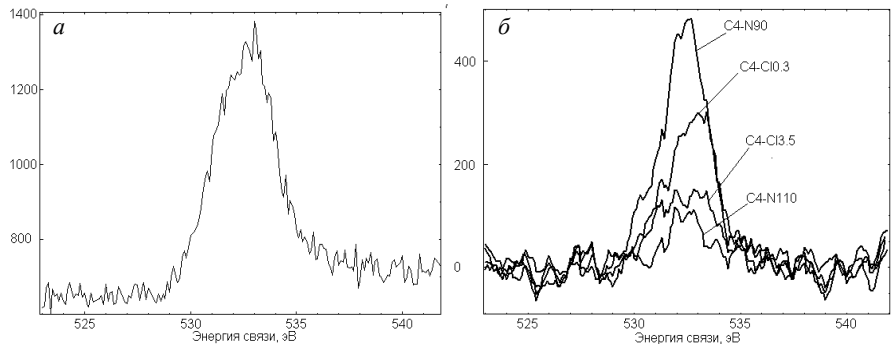


Рис. 4. Сравнение рентгеновских фотоэлектронных спектров O1s исходного Сибунита-4 и окисленных образцов: *а* – спектр O1s образца C4-N110; *б* – результат вычитания спектра исходного образца C4 из спектров четырех наиболее окисленных образцов C4-N110, C4-Cl3,5, C4-N90 и C4-Cl0,3 (по оси *y* отложена относительная интенсивность пиков)

Спектры O1s были обработаны с помощью программы XPSpeak. В результате были получены следующие оптимальные значения параметров: спектры хорошо описываются четырьмя пиками, расположенными на 531,3, 532,9, 533,4 и 536 эВ, значение ширины линии на полувысоте составляет 2,13 эВ, а вклад функции Лоренца в суммарную форму пика – 14% (рис. 5).

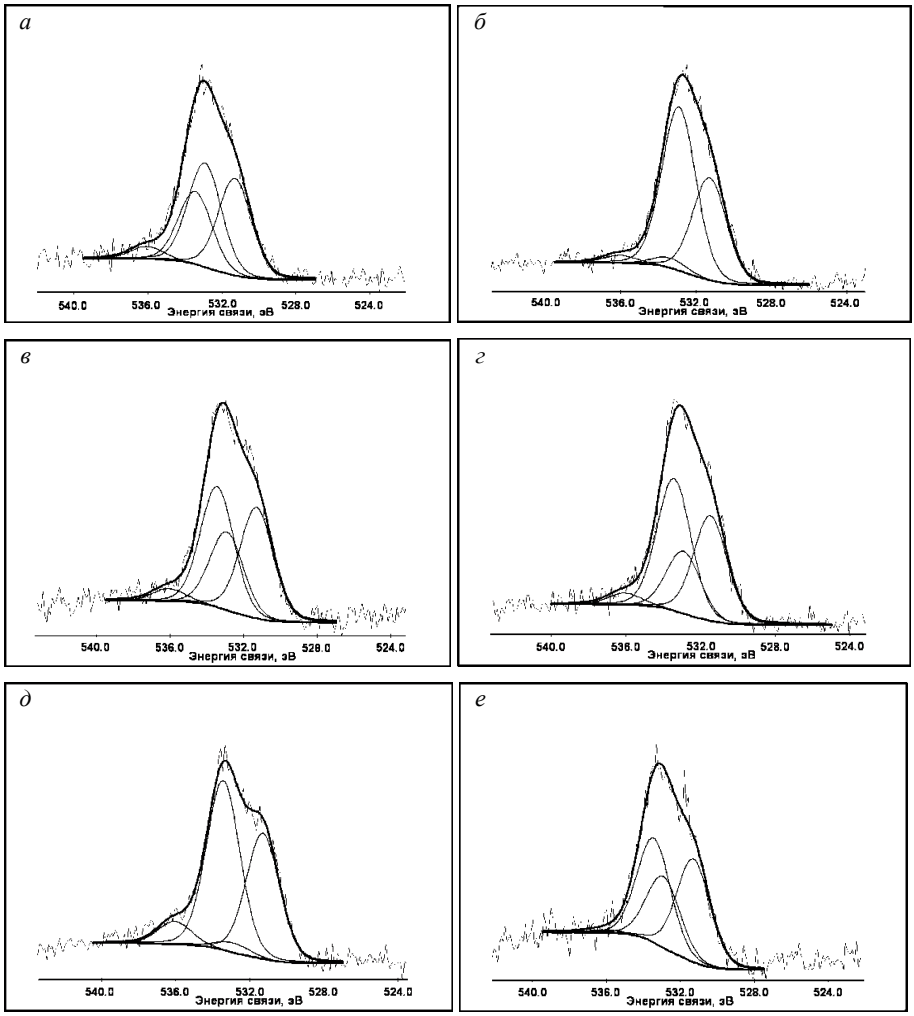


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры O1s некоторых окисленных образцов и исходного Сибунита-4, обработанные в программе XPSpeak: *а* – С4-N110; *б* – С4-N90; *в* – С4-Cl3,5; *г* – С4-Cl0,3; *д* – С4-O1; *е* – С4

Согласно литературным данным, энергия связи 531,3 эВ соответствует связи –С=О в карбонильных и хинонных группах [23–25, 30–32], 532,9 эВ – связи –COOR в сложноэфирных и ангидридных группах [23, 25, 27, 30] или

–C–O в спиртовых и фенольных группах [23, 25, 30], линия 533,4 эВ может быть отнесена к энергии связи некарбонильного атома кислорода в сложных эфирах, ангидридах и карбоксильных группах [29]. Однако большинство авторов линии спектров при 534–535 эВ относят к энергии связи карбоксильных групп [2, 23, 24, 25, 27]. Диапазон 535–536 эВ соответствует адсорбированной воде [2, 27, 30] (см. табл. 2). На основании площадей пиков были рассчитаны процентные содержания различных групп, представленных на поверхности окисленных углеродных образцов (табл. 4).

Таблица 4

Сравнение результатов исследования окисленных углеродных образцов методом РФЭС (O 1s) и кислотно-основного титрования

Углеродный образец	РФЭС, %				Кислотно-основное титрование, %			
	531,3 эВ (–C=O)	532,9 эВ (–C–OH)	533,4 эВ (–COOR)	536,0 эВ (H_2O)	–C=O	–C–OH	–COOR	–COOH
C4	37	25	37	1	65	35	0	0
C4-O1	38	3	52	7	54	46	0	0
C4-H0,5	38	41	19	2	37	51	3	9
C4-Cl0,3	34	20	42	4	2	36	17	45
C4-Cl3,5	34	24	38	4	19	23	15	43
C4-N90	36	58	3	3	45	17	12	26
C4-N110	34	36	26	4	15	29	21	35

Проведено сравнение содержаний поверхностных групп, полученных из результатов РФЭС и кислотно-основного титрования (рис. 6).

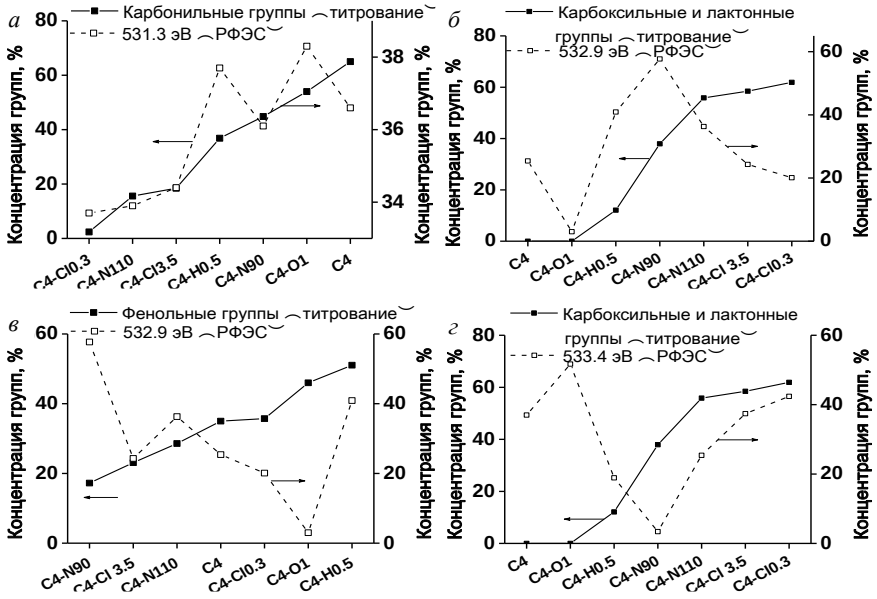


Рис. 6. Корреляции концентраций различных групп на поверхности углеродных материалов, определенные методами кислотно-основного титрования и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Наблюдается удовлетворительная корреляция интенсивности линии при 531,3 эВ с содержанием карбонильных групп на поверхности углеродных материалов, определенным методом кислотно-основного титрования (рис. 7, *а*). Для линии 532,9 эВ корреляция не наблюдалась ни с карбоксильными и лактонными (рис. 7, *б*), ни с фенольными группами (рис. 7, *в*). Количества карбоксильных и лактонных групп, определенные методом титрования, не коррелируют и с энергией связи 533,4 эВ.

В спектрах образцов, окисленных HNO_3, наблюдаются рефлексы при 404–407 эВ, что может быть связано с необратимой адсорбцией нитратионов на поверхности окисленного углерода (см. табл. 3), поскольку энергия связи азота, входящего в состав нитрогруппы, находится в диапазоне 405–406 эВ [37]. Кроме того, в спектрах образцов, окисленных гипохлоритом натрия, наблюдаются слабые сигналы при 199–202 эВ (соотношение сигнал/шум ~ 1,5/1), которые свидетельствуют о присутствии в составе образцов хлора в следовых количествах. Эти данные не могли быть получены другими физико-химическими методами [38].

Заключение

Проведенный обзор литературных данных о применении методов кислотно-основного титрования и РФЭС для определения химического состояния поверхности углеродных материалов позволил выделить возможности, преимущества и недостатки этих методов, а также обосновать необходимость одновременного использования этих методов и сравнения полученных результатов между собой для получения наиболее достоверной информации о качественном и количественном составе поверхностных функциональных групп УМ.

Экспериментальное сравнительное исследование качественного и количественного состава поверхностных групп восьми образцов окисленного различными окислителями (сухим и влажным воздухом, пероксидом водорода, гипохлоритом натрия и азотной кислотой) и при разных условиях графитоподобного УМ Сибунит-4© показало, что все использованные окислители, кроме сухого воздуха, обеспечивают образование на поверхности УМ значительного количества кислородсодержащих групп.

Найдено частичное соответствие результатов, полученных методом РФЭС, с результатами, полученными методом титрования. Ряды изменения концентраций поверхностных групп практически совпадают, но относительные концентрации детектируемого кислорода заметно отличаются. Обнаружена корреляция линии 531,3 эВ O1s спектра с содержанием карбонильных групп на поверхности углерода. Для содержания спиртовых, карбоксильных и сложноэфирных групп корреляций с линиями в спектрах не обнаружено.

Таким образом, для получения наиболее точной информации о химической природе поверхности углеродного материала необходимо использование более широкого комплекса физико-химических методов.

Исследование выполнено в рамках проекта государственного задания V. 47.1.12 при поддержке РАН и ФАНО России.

Литература

1. Таран О.П., Яшник С.А., Тарабанько В.Е., Кузнецов Б.Н., Пармон В.Н. Гетерогенно-каталитическое окисление воды и органических веществ в водной среде / под ред. О.П. Таран, В.Н. Пармона. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2017. 385 с.
2. Figueiredo J.F., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Órfão J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons // Carbon. 1999. V. 37, № 9. P. 1379–1389.
3. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon. 1994. V. 32, № 5. P. 759–769.
4. Abiman P., Crossley A., Wildgoose G.G., Jones J.H. et al. Investigating the thermodynamic cause behind the anomalously large shifts in pKa values of benzoic acid-modified graphite and glass carbon surfaces // Langmuir. 2007. V. 23. P. 7847–7852.
5. Oliveira L.C.A., Silva C.N., Yoshida M.I., Lago R.M. The effect of H_2 treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H_2O_2 decomposition // Carbon. 2004. V. 42, № 11. P. 2279–2284.
6. Santos V.P., Pereira M.F.R., Faria P.C.C., Órfão J.J.M. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H_2O_2 in the presence of modified activated carbons // J. Hazard. Mater. 2009. V. 162, № 2–3. P. 736–742.
7. Kinoshita K. Carbon. Electrochemical and physicochemical properties. New York : Wiley-Interscience, 1988. 533 p.
8. Wan Mohd Ashri Wan Daud, Houshamnd A.H. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon // J. Nat. Gas Chem. 2010. V. 19, № 3. P. 267–279.
9. Fortuny A., Font J., Fabregat A. Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalysts // Appl. Catal., B. 1998. V. 19, № 3–4. P. 165–173.
10. Aguilar C., García R., Soto-Garrido G., Arriagada R. Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon // Appl. Catal., B. 2003. V. 46, № 2. P. 229–237.
11. Pradhan B.K., Sandel N.K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons // Carbon. 1999. V. 37, № 9. P. 1323–1332.
12. Bleda-Martínez M.J., Lozano-Castelló D., Morallón E., Cazorla-Amorós D. et al. Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials // Carbon. 2006. V. 4, № 13. P. 2642–2651.
13. Moreno-Castilla C., Ferro-Garcia M.A., Joly J.P., Bautista-Toledo I. et al. Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments // Langmuir. 1995. V. 11, № 11. P. 4386–4392.
14. Qui N.V., Scholz P., Krech T., Keller T.F. et al. Multiwalled carbon nanotubes oxidized by UV/H_2O_2 as catalyst for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene // Catal. Commun. 2011. V. 12, № 6. P. 464–469.
15. Zazo J.A., Fraile A.F., Rey A., Bahamonde A. et al. Optimizing temperature of Fe/activated carbon catalysts for CWPO // Catal. Today. 2009. V. 143, № 3–4. P. 341–346.
16. Preočanin T., Kallay N. Application of «Mass-titration» to determination of surface charge of metal oxides // Croatica Chemica Acta. 1998. V. 71, № 4. P. 1117–1125.
17. Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F. On the characterization of acid and basic sites on carbons by various techniques // Carbon. 1999. V. 37, № 8. P. 1215–1221.
18. Shfeeyan M.S., Daud W.M.A.W., Houshmand A., Shamiri A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsortption // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2010. V. 89. P. 143–151.

19. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups // Advances in Catalysis / ed. by E.E. Eley, H. Pines, P.B. Weisz. New York, London : Academic Press, 1966. V. 16. P. 179–274.
20. Tarkovskaya I.A. Oxidized carbon. Kiev : Naukova Dumka, 1981.
21. Okhlopkova L.B., Lisitsyn A.S., Likholobov V.A., Gurrant M., Boehm H.P. Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides. Influence of pore structure of the support // Appl. Catal., A. 2000. V. 204, № 2. P. 229–240.
22. Santiago M., Stüber F., Fortuny A., Fabregat A. et al. Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol // Carbon. 2005. V. 43, № 10. P. 2134–2145.
23. Rey A., Faraldos M., Bahamonde A., Casas J.A. et al. Role of the activated carbon surface on catalytic wet peroxide oxidation // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 8166–8174.
24. Zhou J.-H., Dui Z.-J., Zhu J., Li P., Chen D., Dai Y.-C., Yuan W.-K. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FTIR // Carbon. 2007. V. 45. P. 785–796.
25. Keleme S.R., Freund H. XPS characterisation of Glassy-carbon surface oxidized by O_2, CO_2 and HNO_3 // Energy Fuels. 1988. V. 2. P. 111–118.
26. Georgiou P., Walton J., Simtzis J. Surface modification of pyrolyzed carbon fibers by cyclic voltammetry and their characterization with XPS and dye adsorption // Electochimica Acta. 2010. V. 55. P. 1207–1216.
27. Desimoni E., Casella G.L., Morone A., Salvi A.M. XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-fiber surfaces and the cleaning of these surfaces // Surf. Interface Anal. 1990. V. 15, № 10. P. 627–634.
28. Rosenthal D., Ruta M., Schlögl R., Kiwi-Minsker L. Combines XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers // Carbon. 2010. V. 48, № 6. P. 1835–1843.
29. Wildgoose G.G., Lawrence N.S., Leventis H.C., Jiang L. et al. X-ray photoelectron spectroscopy studies of graphite powder and multiwalled carbon nanotubes covalently modified with Fast Black K: evidence for a chemical release mechanism via electrochemical reduction // J. Mater. Chem. 2005. V. 15, № 9. P. 953–959.
30. Gardner S.D., Singamsetty Ch.S.K., Booth G.L., He G.-R., Pittman Ch.U. Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS // Carbon. 1995. V. 33. P. 587–595.
31. Xu T., Yang Sh., Lu J., Xue Q. et al. Characterization of nanocrystalline diamond films implanted with nitrogen ions // Diamond Relat. Mater. 2001. V. 10, № 8. P. 1441–1447.
32. Lemus-Yegres L.J., Such-Basáñez I., Román-Martínez M.C., Salinas-Martínez de Lecea C. Catalytic properties of a Ph-diamine complex anchored on activated carbon: effect of different surface oxygen groups // Appl. Catal., A. 2007. V. 331. P. 26–33.
33. Darmstadt H., Roy Ch., Kakiaguine S. ESCA characterization of commercial carbon blacks and of carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires // Carbon. 1994. V. 32, № 8. P. 1399–1406.
34. Kuzin I.A., Strashko B.K. Production and investigation of ion-exchange properties of oxidized carbons // Rus. J. Appl. Chem. 1966. V. 39. P. 603–608.
35. Gallezot P., Chaumet S., Perrard A., Isnard P. Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysts // J. Catal. 1997. V. 168, № 1. P. 104–109.
36. Haydar S., Moreno-Catilla C., Ferro-García M.A., Carrasco-Marín F. et al. Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO_2 and CO from activated carbons // Carbon. 2000. V. 38, № 9. P. 1297–1308.
37. Pels J.R., Kapteijn F., Moulijn J.A., Zhu Q. et al. Evolution of nitrogen functionalities in carboneous materials during pyrolysis // Carbon. 1995. V. 33, № 11. P. 1641–1653.
38. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L., Descorme C., Besson M., Parmon V. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solution: I. Surface properties of the oxidized Sibunit samples // Catal. Ind. 2010. V. 2, № 4. P. 381–386.

Информация об авторах:
Полянская Елена Михайловна, младший научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: pem11@yandex.ru
Таран Оксана Павловна, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия), E-mail: oxanap@catalysis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 10, 6-26. DOI: 10.17223/24135542/10/1

E.M. Polyanskaya[1], O.P. Taran[1, 2]

[1] Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS (Novosibirsk, Russian Federation)
[2] Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russian Federation)

Study of functional groups on the surface of the oxidized carbon material Sibunit by acid-base titration and XPS

The literature on the application of acid-base titration and XPS methods to determine the chemical state of the surface of carbon materials was reviewed and the possibilities, advantages, and disadvantages of these methods discussed. Simultaneous use of these methods and comparison of the results was justified to obtain the most reliable information on the qualitative and quantitative composition of the surface functional groups of carbon materials.

An experimental comparative study was conducted of the qualitative and quantitative composition of the surface groups of eight samples oxidized with various oxidants (dry and wet air, hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and nitric acid) and under different conditions of the graphite-like carbon of the Sibunit series. The application of all the oxidants except of dry air produced a significant number of oxygen-containing groups on the surface of the carbon.

The results obtained by the XPS method and the results obtained by the titration method partially corresponded. The series of changes in the concentration of surface groups nearly coincided, but the relative concentrations of the detectable oxygen differed markedly. A correlation was found between the 531.3 eV line of the O1s spectrum and the content of carbonyl groups on the carbon surface. There were no correlations with lines in the spectra for the content of alcohol, carboxyl, and ester groups.

Thus, to obtain the most accurate information about the chemical nature of the surface of a carbon material, it will be necessary to use a wider set of physicochemical methods.

Key words: *carbon; oxidation; activation; XPS; titration.*

References

1. Taran O.P., Yashnik S.A., Taraban'ko V.E., Kuznetsov B.N., Parmon V.N. Heterogeneous catalytic oxidation of water and organic substances in an aqueous medium / eds. Taran O.P., Parmon V.N. Novosibirsk: Publishing house of SB RAS, 2017. 385 p.
2. Figueiredo J.F., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Órfão J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon.* 1999;37(9):1379–1389.

3. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 1994;32(5):759–769.
4. Abiman P., Crossley A., Wildgoose G.G., Jones J.H. et al. Investigating the thermodynamic cause behind the anomalously large shifts in pKa values of benzoic acid-modified graphite and glass carbon surfaces. *Langmuir*. 2007;23:7847–7852.
5. Oliveira L.C.A., Silva C.N., Yoshida M.I., Lago R.M. The effect of H_2 treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H_2O_2 decomposition. *Carbon*. 2004:42(11):2279–2284.
6. Santos V.P., Pereira M.F.R., Faria P.C.C., Órfão J.J.M. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H_2O_2 in the presence of modified activated carbons. *J. Hazard. Mater*. 2009;162(2-3):736–742.
7. Kinoshita K. Carbon. Electrochemical and physicochemical properties. New York: Wiley-Interscience, 1988. 533 p.
8. Wan Mohd Ashri Wan Daud, Houshamnd A.H. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. *J. Nat. Gas Chem*. 2010;19(3):267–279.
9. Fortuny A., Font J., Fabregat A. Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalysts. *Appl. Catal., B.* 1998;19(3-4):165–173.
10. Aguilar C., García R., Soto-Garrido G., Arriagada R. Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon. *Appl. Catal., B.* 2003;46(2):229–237.
11. Pradhan B.K., Sandel N.K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon.* 1999;37(9):1323–1332.
12. Bleda-Martínez M.J., Lozano-Castelló D., Morallón E., Cazorla-Amorós D. et al. Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials. *Carbon*. 2006;4(13):2642–2651.
13. Moreno-Castilla C., Ferro-Garcia M.A., Joly J.P., Bautista-Toledo I. et al. Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments. *Langmuir*. 1995;11(11):4386–4392.
14. Qui N.V., Scholz P., Krech T., Keller T.F. et al. Multiwalled carbon nanotubes oxidized by UV/H2O2 as catalyst for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Catal. Commun*. 2011;12(6):464–469.
15. Zazo J.A., Fraile A.F., Rey A., Bahamonde A. et al. Optimizing temperature of Fe/activated carbon catalysts for CWPO. *Catal. Today*. 2009;143(3-4):341–346.
16. Preočanin T., Kallay N. Application of "Mass-titration" to determination of surface charge of metal oxides. *Croatica Chemica Acta*. 1998;71(4):1117–1125.
17. Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F. On the characterization of acid and basic sites on carbons by various techniques. *Carbon*. 1999;37(8):1215–1221.
18. Shfeeyan M.S., Daud W.M.A.W., Houshmand A., Shamiri A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsortption. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2010;89:143–151.
19. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups. In Advances in Catalysis (ed. by Eley E.E., Pines H., Weisz P.B.). New York, London: Academic Press. 1966;16:179–274.
20. Tarkovskaya I.A. Oxidized carbon. Kiev: Naukova Dumka, 1981. (In Russian)
21. Okhlopkova L.B., Lisitsyn A.S., Likholobov V.A., Gurrant M., Boehm H.P. Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides. Influence of pore structure of the support. *Appl. Catal., A.* 2000;204(2):229–240.
22. Santiago M., Stüber F., Fortuny A., Fabregat A. et al. Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol. *Carbon*. 2005;43(10):2134–2145.
23. Rey A., Faraldos M., Bahamonde A., Casas J.A. et al. Role of the activated carbon surface on catalytic wet peroxide oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47:8166–8174.

24. Zhou J.-H., Dui Z.-J., Zhu J., Li P., Chen D., Dai Y.-C., Yuan W.-K. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FTIR. *Carbon*. 2007;45:785–796.
25. Keleme S.R., Freund H. XPS characterisation of Glassy-carbon surface oxidized by O_2, CO_2 and HNO_3. *Energy Fuels*. 1988;2:111–118.
26. Georgiou P., Walton J., Simtzis J. Surface modification of pyrolyzed carbon fibers by cyclic voltammetry and their characterization with XPS and dye adsorption. *Electochimica Acta*. 2010;55:1207–1216.
27. Desimoni E., Casella G.L., Morone A., Salvi A.M. XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-fiber surfaces and the cleaning of these surfaces. *Surf. Interface Anal.* 1990;15(10):627–634.
28. Rosenthal D., Ruta M., Schlögl R., Kiwi-Minsker L. Combines XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers. *Carbon*. 2010;48(6):1835–1843.
29. Wildgoose G.G., Lawrence N.S., Leventis H.C., Jiang L. et al. X-ray photoelectron spectroscopy studies of graphite powder and multiwalled carbon nanotubes covalently modified with Fast Black K: evidence for a chemical release mechanism via electrochemical reduction. *J. Mater. Chem*. 2005;15(9):953–959.
30. Gardner S.D., Singamsetty Ch.S.K., Booth G.L., He G.-R., Pittman Ch.U. Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS. *Carbon*. 1995;33:587–595.
31. Xu T., Yang Sh., Lu J., Xue Q. et al. Characterization of nanocrystalline diamond films implanted with nitrogen ions. *Diamond Relat. Mater*. 2001;10(8):1441–1447.
32. Lemus-Yegres L.J., Such-Basáñez I., Román-Martínez M.C., Salinas-Martínez de Lecea C. Catalytic properties of a Ph-diamine complex anchored on activated carbon: effect of different surface oxygen groups. *Appl. Catal. A*. 2007;331:26–33.
33. Darmstadt H., Roy Ch., Kakiaguine S. ESCA characterization of commercial carbon blacks and of carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires. *Carbon*. 1994;32(8):1399–1406.
34. Kuzin I.A., Strashko B.K. Production and investigation of ion-exchange properties of oxidized carbons. *Rus. J. Appl. Chem*. 1966;39:603–608.
35. Gallezot P., Chaumet S., Perrard A, Isnard P. Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysts. *J. Catal*. 1997;168(1):104–109.
36. Haydar S., Moreno-Catilla C., Ferro-García M.A., Carrasco-Marín F. et al. Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO_2 and CO from activated carbons. *Carbon*. 2000;38(9):1297–1308.
37. Pels J.R., Kapteijn F., Moulijn J.A., Zhu Q. et al. Evolution of nitrogen functionalities in carboneous materials during pyrolysis. *Carbon*. 1995;33(11):1641–1653.
38. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L., Descorme C., Besson M., Parmon V. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solution: I. Surface properties of the oxidized Sibunit samples. *Catal. Ind*. 2010;2(4):381–386.

Information about the authors:
Polynskaya Elena M., Junior Researcher, Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation): pem11@yandex.ru
Taran Oxana P., Lead Scientist, Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation), professor of Department of Engineering Issues of Ecology of Novosibirsk State Technical University Sciences (Novosibirsk, Russian Federation): E-mail: oxanap@catalysis.ru

УДК 542.97
DOI 10.17223/24135542/10/2

И.А. Лукоянов[1], С.А. Приходько[2], Н.Ю. Адонин[2], В.Н. Панченко[1, 2], М.Н. Тимофеева[1, 2]

[1] Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск, Россия)
[2] Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)

Влияние кислотности ионных жидкостей бренстедовского типа на скорость реакции ацетализации глицерина с ацетоном

Представлены результаты исследования кислотных и каталитических свойств ионных жидкостей бренстедовского типа имидазолиевого ряда A[HSO_4], A[CF_3SO_3], A[CH_3SO_3] и A[CH_3COO] в реакции циклоконденсации глицерина с ацетоном. С использованием кондуктометрического метода рассчитаны термодинамические показатели кислотности (pK_a). Показано, что скорость реакции коррелирует с показателем кислотности ионной жидкости. Продемонстрирована возможность многократного использования A[HSO_4] в качестве катализатора.

Ключевые слова: *ионные жидкости бренстедовского типа; константы кислотной диссоциации; ацетализация; глицерин; ацетон.*

В последние годы в связи с широкой доступностью глицерина (I), являющегося побочным продуктом производства биодизеля (10% от его общего производства), и его низкой стоимостью значительное внимание уделяется развитию процессов с его использованием в качестве строительного блока. Одним из таких перспективных направлений является синтез пяти- (II) и шестичленных ацеталей (III) на основе глицерина (рис. 1). Эти соединения широко востребованы в производстве полимеров, фармацевтической и косметической промышленности и других отраслях.

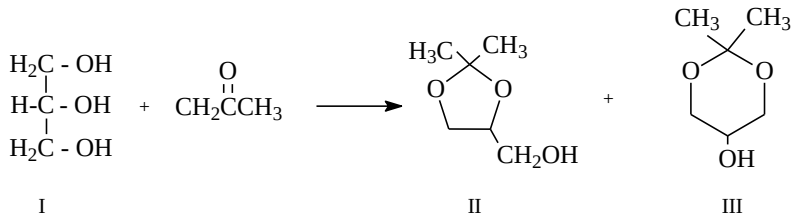


Рис. 1. Реакция конденсации глицерина с ацетоном

В литературе в качестве катализаторов предложено использовать п-толуолсульфокислоту, катиониты КУ-2-8 и Амберлист-15 [1]. Однако эти системы имеют недостатки, связанные с регенерацией и низкой ста-

бильностью катализаторов, поэтому поиск новых каталитических систем является важной задачей.

Решением данной проблемы может быть применение систем на основе ионных жидкостей (ИЖ). Легкость отделения, обусловленная их низкой растворимостью во многих органических средах, обеспечивает возможность их многократного использования. В последние 15 лет значительное внимание уделяется синтезу и исследованию кислотно-каталитических свойств ИЖ бренстедовского типа, которые в своем составе имеют ион водорода (H^+), чаще всего в кислых функциональных группах, например $[HSO_4]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[CH_3SO_3]^-$ [2, 3]. Изменяя природу катиона или аниона, можно варьировать в широких пределах их кислотные свойства и таким образом управлять как скоростью, так и селективностью процесса [Там же]. Для оценки силы кислотного центра в этих соединениях чаще всего используют индикаторный метод, основанный на измерении спектрофотометрически протонированных и непротонированных форм индикаторов в растворе [2–4]. Однако применение результатов этого метода для объяснения каталитических свойств ИЖ требует наличия данных для большого количества концентраций растворов. Кроме того, необходимо учитывать специфическое взаимодействие между катионом или анионом и индикатором, используемым для анализа кислотности раствора. В данной работе для оценки силы кислотного центра ИЖ бренстедовского типа имидазолиевого ряда $A[HSO_4]$, $A[CF_3SO_3]$, $A[CH_3SO_3]$ и $A[CH_3COO]$ и его влияния на каталитические свойства в реакции циклоконденсации глицерина с ацетоном (см. рис. 1) нами предложено использовать термодинамические показатели кислотности (pK_a).

Экспериментальная часть

В работе использовали глицерин (99,5%, Sigma-Aldrich), ацетон (99,5%, Sigma-Aldrich), ацетонитрил ч.д.а, окись пропилена (Sigma-Aldrich), метанол (Acros Organics), H_2SO_4 (98%, о.с.ч.).

ИЖ бренстедовского типа были получены по адаптированной методике, описанной в работе [5]. ИЖ синтезирована добавлением к цвиттериону, полученному из 1-метилимидазола и 1,4-бутансультона при 80–90°С, эквимолярного количества соответствующей кислоты. Структуры и обозначения ИЖ приведены в табл. 1.

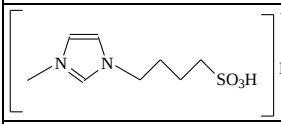
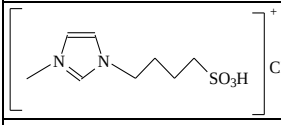
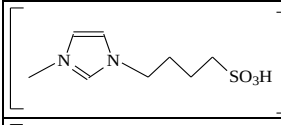
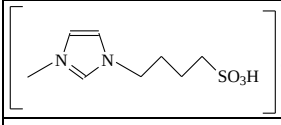
Электропроводность ацетоновых растворов ИЖ была измерена при 25°С в области концентраций $7{,}5\cdot10^{-6}$–$4\cdot10^{-4}$ моль/л. Измерения проводились в стеклянной ячейке с платиновыми электродами, размер которых ($1 \times 0{,}1$) см^2. Константа электрохимической ячейки ($k = 0{,}5636$) была определена с использованием стандартных растворов KCl по методике, описанной в работе [6].

Реакция конденсации глицерина с ацетоном проводилась в стеклянном термостатированном реакторе, снабженном мешалкой и обратным холодильником, при 55°С. В реактор загружалось 0,52 ммоль катализатора,

21,7 ммоль глицерина, 43,6 ммоль ацетона и 0,16 ммоль октадекана. Для анализа состава реакционной смеси через определенные интервалы времени отбирался 1 мл реакционной массы, продукты реакции экстрагировались смесью, состоящей из 5 мл этилацетата, 0,5 мл воды и 0,1 г гидрокарбоната натрия. Эфирный слой отделялся, и растворенная вода удалялась при добавлении сульфата натрия.

Таблица 1

Структуры ИЖ бренстедовского типа, значения их предельной молярной электропроводности (λ_0), и констант диссоциации (pK) в растворе ацетона

	Обозначение	λ_0	pK_a	PA_{HA}* (кДж/моль)
	A[HSO_4]	67,4	5,12	1307 ± 21
	A[CF_3SO_3]	109,3	5,07	1278 ± 9
	A[CH_3SO_3]	48,2	5,77	1393 ± 9
	A[CH_3COO]	41,1	6,40	1459 ± 8
HCl	–	–	4,0 [7]	1395 ± 1
HNO_3	–	–	3,6 [Там же]	1358 ± 1
CF_3SO_3H	–	–	2,7 [Там же]	1278 ± 9

* PA_{HA} – протонное сродство аниона сопряженной кислоты [8].

Полученный раствор анализировался методом ГЖХ. Хроматографический анализ проводился на хроматографе Agilent 7820 с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка HP-5 25 м).

Результаты и их обсуждение

Исследование кислотных свойств ИЖ бренстедовского типа

Кондуктометрические измерения проводились в растворе ацетона с содержанием воды < 0,01 мас. %. Молярная электропроводимость разбавленных растворов (λ) рассчитывалась по формуле:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot (\chi - \chi_0)}{C} \quad (1)$$

где λ – эквивалентная электропроводность раствора 1-1 электролита ($Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г\text{-}экв^{-1}$), χ – удельная электропроводность раствора 1-1 электро-

лита (Ом·см$^{-1}$), χ_0 – удельная электропроводность растворителя (для ацетона $1 \cdot 10^{-7}$ Ом·см$^{-1}$), C – молярная концентрация вещества (моль/л).

Значения λ (рис. 2) были получены с помощью уравнения Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}\,, \qquad (2)$$

где λ_0 – предельная молярная электрическая проводимость, т.е. электрическая проводимость при бесконечном разведении ($\lambda \to \lambda_0$ при $C \to 0$), A – эмпирическая константа, зависящая от природы растворителя. Рассчитанные значения λ_0 приведены в табл. 1.

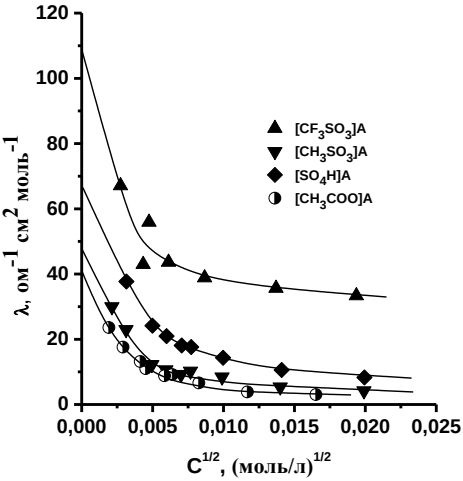


Рис. 2. Корреляция $C^{1/2}$–λ для растворов ИЖ бренстедовского типа в ацетоне при 25°С

Для расчета константы диссоциации был использован графический метод. Уравнение

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - C}\,, \qquad (3)$$

где $\alpha = \lambda/\lambda_0$, преобразовано в уравнение

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{\lambda \cdot C}{\lambda_0^2 \cdot K_d}\,. \qquad (4)$$

Прямая линия, полученная в координатах $1/\lambda$–λC, отсекает отрезок на оси ординат, равный $1/\lambda_0$, а тангенс угла наклона прямой равен $\frac{1}{\lambda_0^2 \cdot K_d}$. Корреляции в координатах $1/\lambda$–λC приведены на рис. 3.

Определенные данным методом значения показателей кислотности (pK_a) приведены в табл. 1. Для сравнения показаны значения pK_a для минеральных кислот, таких как HCl, HNO_3 и CF_3SO_3H. Представленные данные указывают на то, что кислые ИЖ слабее этих кислот, что, вероятно, можно объяснить влиянием имидазолиевого фрагмента на подвижность протона.

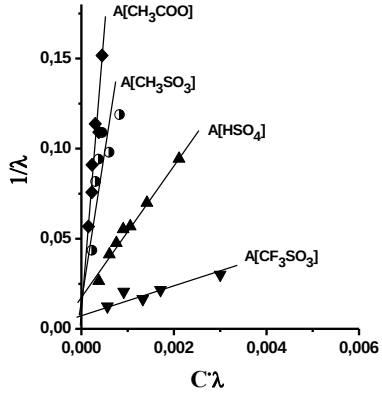


Рис. 3. Корреляция 1/λ–λ*C* для растворов ИЖ бренстедовского типа в ацетоне при 25°C

Согласно полученным данным, сила кислоты ИЖ зависит от типа аниона и снижается в ряду:

$$A[HSO_4] \sim A[CF_3SO_3] > A[CH_3SO_3] > A[CH_3COO].$$

В целом этот ряд согласуется с изменением величины протонного сродства сопряженной кислоты (PA), то есть с силой аниона. Данную корреляцию можно объяснить в рамках электростатической теории. Рассматривая анион как сферу, имеющую отрицательный заряд, равный основности аниона, нетрудно заметить, что уменьшение количества атомов кислорода в анионе приводит к увеличению плотности заряда на атоме кислорода и, соответственно, к уменьшению значения константы диссоциации кислоты.

Исследование каталитических свойств ИЖ бренстедовского типа

Каталитические свойства ИЖ бренстедовского типа были исследованы в реакции циклоконденсации глицерина с ацетоном (см. рис. 1) при 55°C и мольном соотношении ацетон/глицерин, равном 2:0. Основные результаты показаны в табл. 2.

Таблица 2

Каталитические свойства ИЖ в реакции циклоконденсации глицерина с ацетоном*

Время, мин	Конверсия (I)**, %	Селективность, %	
		(II)**	(III)**
60	38,3	97,9	2,1
180	88,6	98,7	1,3
240	100	98,2	1,8
60	30,7	98,0	2,0
180	70,6	97,9	2,1
60	23,7	97,8	2,2
180	52,1	98,7	1,3
60	20,3	97,7	2,3
180	43,5	98,2	1,8

* Условия эксперимента: 21,7 ммоль глицерина, 43,6 ммоль ацетона, 0,52 ммоль катализатора, 0,16 ммоль октадекана, 55 °C.

** Обозначение см. на рис. 1.

Согласно полученным данным, основным продуктом реакции является пятичленный золькеталь (4-гидроксиметил-2,2-диметил-1,3-диоксолан) (II, см. рис. 1) с селективностью 97,7–98,7%. Селективность по шестичленному ацеталю (2,2-диметил-1,3-диоксанол-5) (III, см. рис. 1) не превышает 2,3%, что характерно для бренстедовских кислот.

Как видно из представленных результатов (см. табл. 2), скорость реакции и, соответственно, выход (II) зависят от типа аниона, входящего в состав ИЖ, и снижаются в ряду:

$$A[HSO_4] > A[CF_3SO_3] > A[CH_3SO_3] > A[CH_3COO].$$

Этот ряд объясняется изменением величин pK_a, рассчитанных по данным кондуктометрических измерений (рис. 4). Выход (II) возрастает с увеличением силы кислотного центра ИЖ бренстедовского типа. Наблюдаемая корреляция согласуется с механизмом реакции в присутствии бренстедовских кислот, согласно которому в присутствии брендстедовских кислот продукты (II) и (III) образуются в результате трансформации короткоживущего карбкатиона, возникающего благодаря активации карбонильной группы на бренстедовском кислотном центре.

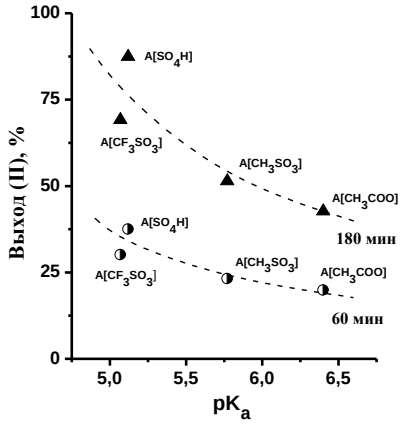


Рис. 4. Влияние силы ИЖ (pK_a) на выход (II)
в реакции циклоконденсации глицерина (I) с ацетоном

На примере наиболее активной системы $A[HSO_4]$ изучена возможность многократного использования ИЖ. Циклические испытания проводили при мольном соотношении ацетон/глицерин = 4,1/0,8 мол. % в присутствии катализатора и 0,25 мол. % октадекана, в течение 240 мин при 55°С. После каждого каталитического цикла продукты реакции выделяли экстракцией этилацетатом, а $A[HSO_4]$ сушили под вакуумом при 110°С в течение 2 ч и использовали в следующем цикле. Экспериментальные данные указывают на то, что каталитические свойства $A[HSO_4]$ не изменяются существенно в течение 3 циклов (рис. 5). Выход (II) в 1-м, 2-м, 3-м циклах был 98,2, 97,9 и 97,5% соответственно.

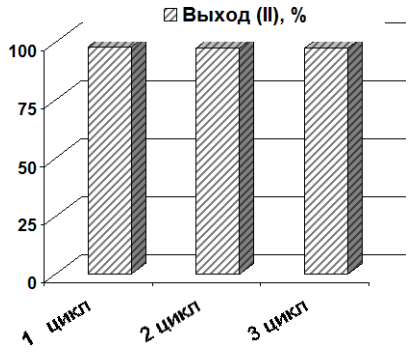


Рис. 5. Изменение выхода (II) в циклических испытаниях каталитических свойств $A[HSO_4]$ в реакции циклоконденсации глицерина (I) с ацетоном

Заключение

В работе представлены результаты измерения электропроводности кислых ИЖ имидазолиевого ряда состава $A[HSO_4]$, $A[CF_3SO_3]$, $A[CH_3SO_3]$ и $A[CH_3COO]$, термодинамические показатели кислотности (pK_a), рассчитанные по кондуктометрическим данным. Установлено, что величина pK_a зависит от типа аниона и снижается в ряду $A[HSO_4] \sim A[CF_3SO_3] > A[CH_3SO_3] > > A[CH_3COO]$.

Каталитические свойства ИЖ исследованы в реакции циклоконденсации глицерина с ацетоном. Согласно полученным данным, основным продуктом реакции является пятичленный золькеталь (II) с селективностью 97,7–98,7%, скорость реакции и выход (II) коррелируют с порядком изменения силы кислоты (pK_a). Показана возможность многократного использования $A[HSO_4]$ в качестве катализатора. В течение трех циклов в присутствии $A[HSO_4]$ выход (II) существенно не изменялся и составлял 97,5–98,2%.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710082-8).

Литература

1. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. Простые эфиры и ацетали – перспективные продукты нефтехимии из возобновляемого сырья (обзор) // Нефтехимия. 2015. Т. 1, № 55. С. 3–24.
2. Greaves T.L., Drummond C.J. Protic ionic liquids: Properties and applications // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 206–237.
3. Amarasekara A.S. Acidic ionic liquids // Chem. Rev. 2016. V. 116, № 10. P. 6133–6183.
4. Xing H.; Wang T.; Zhou Z.; Dai Y. The sulfonic acid-functionalized ionic liquids with pyridinium cations: acidities and their acidity–catalytic activity relationships // J. Mol. Catal., A: Chem. 2007. V. 264, № 1. P. 53–59.
5. Gui J., Cong X., Liu D., Zhang X., Hu Z. Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification // Catal. Commun. 2004. V. 5, №. 9. P. 473–477.

6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.И. Пономаревой. Л. : Химия, 1963. 231 с.
7. Timofeeva M.N. Acid catalysis by heteropoly acids // Appl. Catal., A: Gen. 2003. V. 256, № 1. P. 19–35.
8. Johnson K.E., Pagni R.M., Bartmess J. Brønsted acids in ionic liquids: fundamentals, organic reactions, and comparisons // Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly. 2007. V. 138, № 11. P. 1077–1101.

Информация об авторах:
Лукоянов Иван Андреевич, студент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: ivan_lukoyanov95@mail.ru
Приходько Сергей Александрович, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник Института катализа СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: spri@catalysis.ru
Панченко Валентина Николаевна, канд. хим. наук, научный сотрудник Института катализа СО РАН; доцент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: panchenko@catalysis.ru
Адонин Николай Юрьевич, д-р хим. наук, заведующий лабораторией каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений Института катализа СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: adonin@catalysis.ru
Тимофеева Мария Николаевна, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник Института катализа СО РАН; профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: timofeeva@catalysis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 10, 27-35. DOI: 10.17223/24135542/10/2

A. Lukoyanon[1], S.A. Prikhodko[2], N.Y. Adonin[2], V.N. Panchenko[1, 2], M.N. Timofeeva[1, 2]

[1] Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia)
[2] Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia)

Effect of acidity of Bronsted acidic ionic liquids on reaction between glycerol and acetone

Bronsted acidic ionic liquids (BAILs) with an imidazole cation (A), such as A[HSO₄], A[CF₃SO₃], A[CH₃SO₃], and A[CH₃COO], were synthesized. The acid properties of BAILs in acetone were studied by the conductometric method. The dissociation constants (pK_a) were calculated from electrical conductivity data. It was found that the acidic strength of BAILs in acetone decreases in the following order: A[HSO₄] ~ A[CF₃SO₃] > A[CH₃SO₃] > A[CH₃COO]. This trend is an agreement with the proton affinity of conjugate acid and electrostatic theory.

Catalytic properties of BAILs were investigated in the reaction between glycerol and acetone. This reaction can be of interest because of glycerol transformation to biodiesel additives, for example, five-membered solketal (2,2-dimethyl-l,3-dioxane-4-methanol, (II)), which improves the cold properties and lowers viscosity in biodiesel formulation. The catalytic properties of BAILs were investigated at 55°C at an acetone/glycerol molar ratio of 2.0 and an amount of BAIL of 0.8 mol.%. It was found that in the presence of BAILs, the main product was (II) with 97.7–98.7% selectivity. Selectivity towards six-membered acetal (2,2-dimethyl-dioxane-5-ol) was insignificant, which is typical for Bronsted acids.

Analysis of acidic and catalytic properties of BAILs indicates that Bronsted acidity is a key factor for the adjustment of the reaction rate. The reaction rate and yield of (II) decrease with decreasing pK_a. The high reaction rate and yield of (II) are

achieved in the presence of A[HSO$_4$] with high Bronsted acidity (pK_a). This trend is an agreement with the reaction mechanism, which is based on the transformation of a short-lived cation formed by the activation of the oxygen atom of the carbonyl group of acetone on Bronsted active site of catalyst.

Stability of A[HSO$_4$] catalyst in the reaction mixture was investigated by a recycling test at an acetone/glycerol molar ratio of 4.1 and an A[HS0$_4$] amount of 0.8 mol.%, at 55 °C for 240 min. After each catalytic cycle, A[HS0$_4$] was separated from the reaction mixture by extraction of products by ethyl acetate. A[HS0$_4$] was desiccated under vacuum at 110 °C for 2 h. It was demonstrated that A[HS0$_4$] can be used repeatedly without significant loss in catalytic activity during at least three catalytic cycles. The yields of (II) in cycles after 240 min of reaction were 98.2, 97.9, and 97.5%, respectively.

Keywords: *Bronsted acidic ionic liquids; dissociation constants; acetalyzation; glycerol; acetone.*

References:

1. Maksimov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and Acetals, Promising Petrochemicals from Renewable Sources. *J. Petroleum Chemistry.* 2015;55(1):3–24. (In Russian)
2. Greaves T.L., Drummond C.J. Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chem. Rev.* 2008;108:206–237.
3. Amarasekara A.S. Acidic ionic liquids. *Chem. Rev.* 2016;116(10):6133–6183.
4. Xing H., Wang T., Zhou Z., Dai Y. The sulfonic acid-functionalized ionic liquids with pyridinium cations: acidities and their acidity-catalytic activity relationships. *J. Mol. Catal., A: Chem.* 2007;264(1):53–59.
5. Gui J., Cong X., Liu D., Zhang X., Hu Z. Novel Bransted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification. *Catal. Commun*. 2004;5(9):473–477.
6. Handbook of physicochemical values / ed. A.A. Ravdelya, A.I. Ponomareva. L.: Chemistry, 1963. 231 p. (In Russian)
7. Timofeeva M.N. Acid catalysis by heteropoly acids. *Appl. Catal., A: Gen*. 2003;256(1):19–35.
8. Johnson K.E., Pagni R.M., Bartmess J. Bransted acids in ionic liquids: fundamentals, organic reactions, and comparisons. *Monatshefte fur Chemie / Chemical Monthly.* 2007;138(11):1077–1101.

Information about the authors:
Lukoyanov Ivan A., Student, Department of Ecological Problems of Technosphere Safety, Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: ivan 1 ukoyanov95@mai1.ru
Timofeeva Maria N., Doctor of Chemical Sciences, Leading Research Fellow, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; Professor, Department of Ecological Problems of Technosphere Safety, Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: timofeeva@catalvsis.ru
Panchenko Valentina N., Associate Professor, Department of Ecological Problems of Technosphere Safety, Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: panchenko@catalysis.ru
Adonin Nikolay Yu., Doctor of Chemical Sciences, Head, Laboratory of Catalytic Processes for Elementoorganic Synthesis, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia). E-mail: adonin@catalysis.ru
Prikhodko Sergey A., Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia). E-mail: spri@catalysis.ru

Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 10. С. 36–44

УДК 543.51
DOI 10.17223/24135542/10/3

В.И. Отмахов, Е.С. Рабцевич, Д.Е. Бабенков

Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск, Российская Федерация)

Оптимизация условий проведения анализа проб сложного состава методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Метод масс-спектрометрии в настоящее время является одним из интенсивно развивающихся методов аналитической химии. Однако серьезной проблемой метода является наличие спектральных помех. С использованием термодинамического моделирования показана возможность образования множества заряженных полимолекул и обоснована необходимость их учета при проведении анализа. На основании математических расчетов выведено 32 уравнения математической коррекции для учета спектральных интерференций.

Ключевые слова: метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой; спектральные помехи; термодинамическое моделирование.

Введение

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в настоящее время, благодаря высокой чувствительности и возможности выполнения многоэлементного и изотопного анализа, является одним из интенсивно развивающихся методов количественного анализа. Тем не менее основной проблемой при проведении ИСП-МС анализа является наличие спектральных помех [1]. Спектральные помехи вызываются атомными или молекулярными ионами, имеющими такую же массу, что и изотоп анализируемого элемента. Можно выделить несколько типов спектральных помех: изобарные атомные, многозарядные и молекулярные (полиатомные) ионы [2]. Из многозарядных ионов наибольший вклад дают двухзарядные ионы. Наиболее значимые проблемы вызывают молекулярные (полиатомные) ионы, представляющие собой ассоциации ионов аргона и его примесей, а также взаимодействия между собой компонентов растворителя и матрицы, в сумме дающих массу, совпадающую с массой определяемого изотопа. Наличие спектральных помех приводит к резкому увеличению пределов обнаружения элементов и снижению точности проведения анализа. Большинство наиболее серьезных полиатомных наложений в ИСП-МС вызвано ионами, которые содержат кислород в сочетании с элементами, присутствующими в плазмообразующем газе (Ar), поступающими из воздуха и кислот, используемых при растворении пробы и находящихся в самой пробе [3], и ионами, образованными с самим плазмообразующим газом.

Одним из способов устранения помех данного типа является применение приборов высокого разрешения, принцип действия которых основан на использовании двойной фокусировки за счет комбинирования магнитного и электростатического анализаторов. Коммерческие приборы высокого разрешения имеют максимальное разрешение в диапазоне от 7 500 до 12 000, так что от большинства интерференций можно освободиться. При этом следует иметь в виду, что увеличение разрешения от 300 до 3 000 ведет к уменьшению чувствительности примерно на порядок [4].

В настоящей работе для анализа проб сложного состава использован квадрупольный ИСП-МС низкого разрешения Agilent 7500cx. Приборы с квадрупольным масс-анализатором более просты в эксплуатации и значительно дешевле, поэтому и составляют основную долю мирового парка ИСП масс-спектрометров. Разрешение анализатора в таких приборах составляет около 300, соответственно, разделение анализируемых ионов происходит недостаточно эффективно вследствие спектральных помех. Проблема интерференций молекулярных ионов, формируемых элементами матрицы, аргоном и элементами растворителя, частично, а в ряде случаев радикально, решается в этих приборах путем использования реакционной ячейки либо вывода специальных индивидуальных для каждого изотопа интерференционных уравнений. Суть таких уравнений сводится к математической коррекции образующихся ионов.

Цель настоящей работы – оценка и учет вклада полиатомных интерференций при анализе на ИСП-МС низкого разрешения Agilent 7500cx путем термодинамического моделирования и вывода индивидуальных уравнений математической коррекции.

Термодинамическое моделирование

Для оценки возможности образования кислородосодержащих молекулярных ионов в индукционно-связанной плазме проведено термодинамическое моделирование с использованием программы HSC Chemistry (Финляндия) [5]. Метод термодинамического моделирования основан на анализе поведения сложной многокомпонентной гетерогенной высокотемпературной системы. Способ расчета основан на минимизации изобарно-изотермического потенциала [6]. В качестве модельных образцов для эксперимента – расчета и ввода данных в программу HSC Chemistry – использованы стандарты состава сланца черного (СЛг-1), (СЧС-1), (ССЛ-1) Иркутского института геохимии им. А.П. Виноградова [7]. Выбор данных образцов обусловлен возможностью исследования матричных и взаимных влияний при определении редких и редкоземельных элементов (РЗЭ) методом ИСП-МС. Пробоподготовка проводилась по следующей схеме [8, 9]: навеска массой 0,1 г обрабатывалась смесью $HF : HNO_3$ (3 : 1) и помещалась в систему микроволнового разложения Start D (Milestone). После этого образец выпаривался досуха, обрабатывался концентрированной HCl, затем вновь выпаривался и обрабатывался концентрированной HNO_3. Объем раствора

вскрытой пробы составлял 15 мл. После стократного, а в ряде случаев тысячекратного, разбавления азотнокислый раствор подвергался анализу. С помощью термодинамического моделирования проведена оценка возможности образования заряженных кислородсодержащих полимолекул, способных приводить к спектральным интерференциям при проведении анализа.

Термодинамический расчет проведен на примере матричных элементов Al и Ba, которые в первую очередь могут приводить к спектральным интерференциям при определении редких, редкоземельных и некоторых других элементов, входящих в состав стандартов. Начальная концентрация матричных элементов в стандартах составляла: для Al (8,0 мас. %), Ba (0,1 мас. %) и РЗЭ – около 0,0006 мас. %. После перевода стандартного образца в раствор путем вскрытия пробы концентрация составила соответственно для Al (0,53 мг/мл), Ba (7,0 мкг/мл) и редкоземельных элементов 0,04 мкг/мл.

Расчет равновесного состава проводился при давлении 1 атм. Температура в расчетах менялась от 6 000 до 9 000 К с постоянным дискретным шагом 500 К.

Из рис. 1, 2 видно, что матричные влияния элементов алюминия и бария, обусловленные появлением заряженных оксидов в аналитической зоне, могут привести к спектральным интерференциям при определении следующих элементов: $^{45}Sc^{+}$ – $^{27}Al^{18}O^{+}$; $^{147}Sm^{+}$ – $^{130}Ba^{16}OH^{+}$; $^{151}Eu^{+}$ – $^{135}Ba^{16}O^{+}$, $^{134}Ba^{16}OH^{+}$.

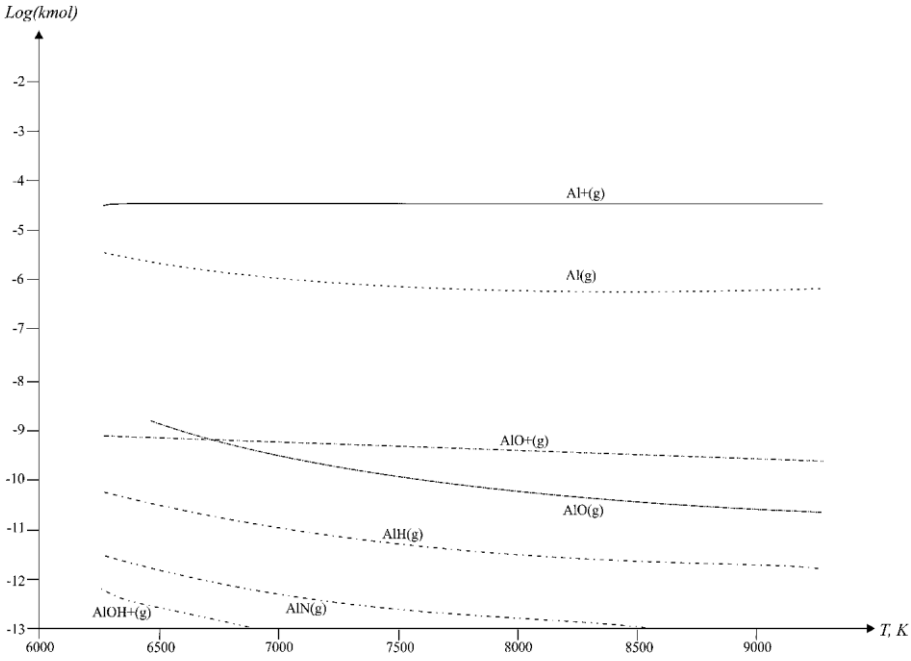


Рис. 1. Равновесные концентрации атомов, ионов и соединений матричного элемента алюминия в аналитической зоне плазмы

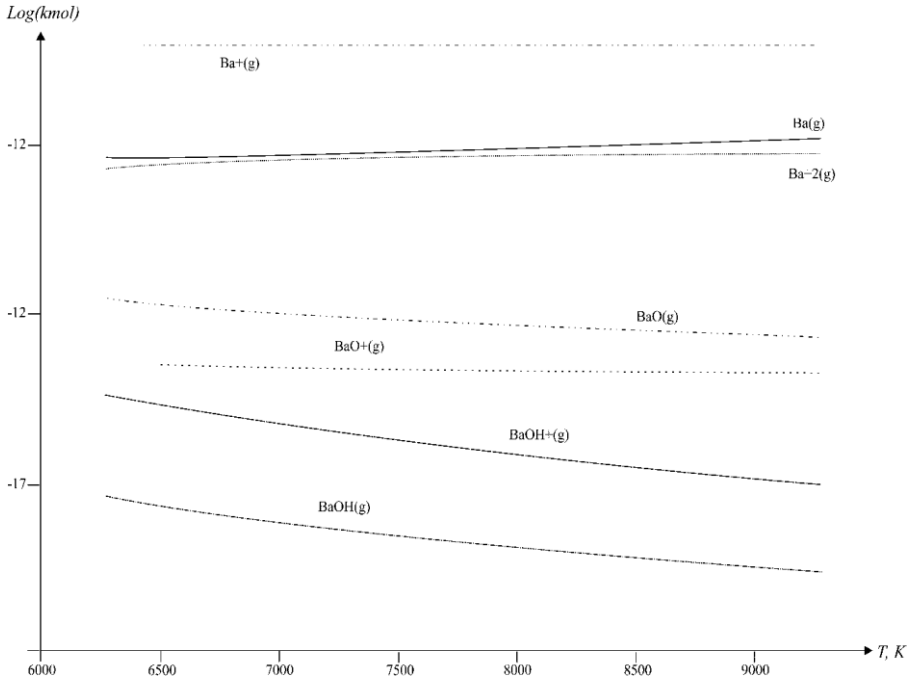


Рис. 2. Равновесные концентрации атомов, ионов и соединений матричного элемента бария в аналитической зоне плазмы

На примере лантана и гадолиния (рис. 3, 4) показано, что в аналитической зоне при анализе растворов, содержащих редкоземельные элементы, при установлении термодинамического равновесия появляются оксиды в нейтральном и заряженном состоянии, которые по массе могут совпадать с ионами некоторых РЗЭ. В результате расчетов для всех редкоземельных элементов установлено наличие заряженных кислородсодержащих полимолекул. При этом заряженные ионы оксидов легких элементов могут приводить к интерференциям при определении средних РЗЭ, а оксиды средних – к интерференциям тяжелых РЗЭ: $^{157}Gd^{+}$ – $^{139}La^{18}O^{+}$; $^{159}Tb^{+}$ – $^{141}Pr^{18}O^{+}$; ^{163}Dy – $^{145}Nd^{18}O^{+}$; $^{165}Ho^{+}$ – $^{149}Sm^{16}O^{+}$; $^{167}Er^{+}$ – $^{151}Eu^{16}O^{+}$, $^{149}Sm^{18}O^{+}$; $^{169}Tm^{+}$ – $^{153}Eu^{16}O^{+}$, $^{151}Eu^{18}O$; $^{172}Yb^{+}$ – $^{156}Gd^{16}O^{+}$, $^{156}Dy^{16}O^{+}$, $^{154}Gd^{18}O^{+}$, $^{154}Sm^{18}O^{+}$; $^{175}Lu^{+}$ – $^{157}Gd^{18}O^{+}$; $^{178}Hf^{+}$ – $^{162}Dy^{16}O^{+}$, $^{162}Er^{16}O^{+}$, $^{160}Gd^{18}O^{+}$, $^{160}Dy^{18}O^{+}$; $^{181}Ta^{+}$ – $^{165}Ho^{16}O^{+}$.

Таким образом, термодинамические расчеты показывают необходимость учета спектральных интерференций, вызванных появлением заряженных молекулярных ионов в аналитической зоне при определении редких, редкоземельных и некоторых других элементов в пробах сложного состава.

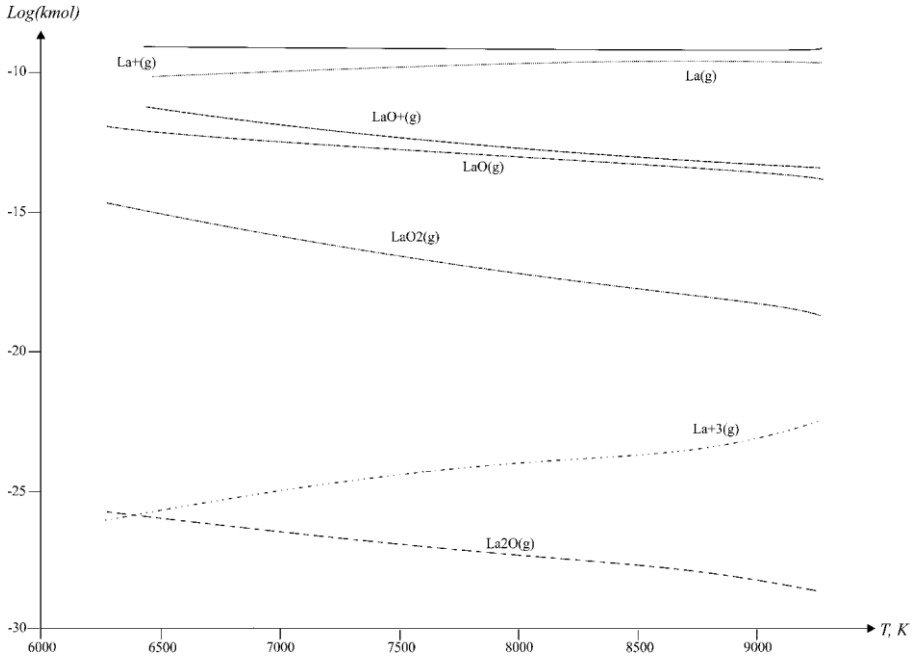


Рис. 3. Равновесные концентрации атомов, ионов и соединений лантана в аналитической зоне плазмы

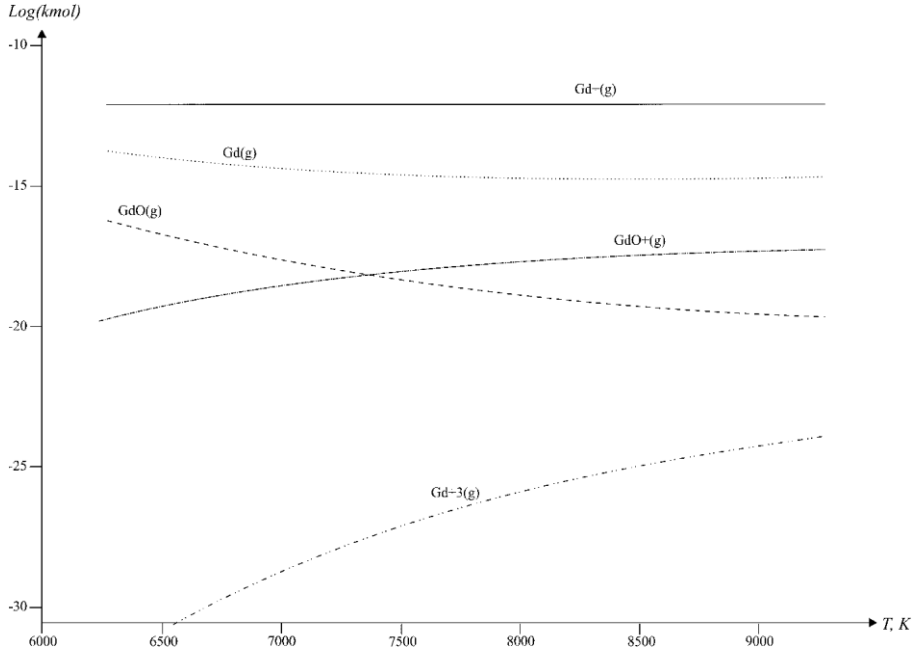


Рис. 4. Равновесные концентрации атомов, ионов и соединений гадолиния в аналитической зоне плазмы

Вывод уравнений математической коррекции

Данные уравнения подразумевают введение двух типов коэффициентов – теоретически и практически обоснованных. Первый тип выводится при переходе от одного изотопа к другому путем соотношения их природной распространенности. Второй тип коэффициентов получается при анализе чистых растворов анализируемых элементов.

Для вывода коэффициентов, учитывающих вероятность появления молекулярных ионов разного типа, была приготовлена серия моноэлементных растворов для 27 элементов в азотнокислой и солянокислой средах. Растворы готовили путем последовательного разбавления сертифицированных растворов (Perkin Elmer) 1 000 мг/л до концентрации аналитов 50 мкг/л. Для разбавления растворов использовали воду, очищенную с помощью системы Milli-Q Element (Millipore, Франция). Кислоты марки о.с.ч. были очищены в системе SubPUR (Milestone, Италия). Готовили 2 серии растворов – в 2%-ной азотной кислоте и 2%-ной соляной кислоте. В приготовленных растворах определялись отношения аргидных, оксидных, хлоридных, нитридных и гидридных ионов к номинальной массе иона.

На основании математических расчетов, учитывающих распространенность изотопов и коэффициентов, полученных из проведенного эксперимента, для каждого анализируемого изотопа было выведено индивидуальное уравнение математической коррекции возникающих наложений. Общий вид уравнений можно представить следующим образом:

$$Me^n = Me^n{}_{\text{измеренное}} - ak_{Ar}\cdot Me^m - bk_o\cdot Me^l - ck_{Cl}\cdot Me^p - dk_H\cdot Me^s - ek_N\cdot Me^t$$

где Me^m, Me^l, Me^p, Me^s, Me^t – изотопы налагающихся элементов; k_{Ar}, k_o, k_{Cl}, k_N, k_H – коэффициенты, учитывающие вклад аргидных, оксидных, хлоридных, нитридных и гидридных ионов соответственно; *a*, *b*, *c*, *d*, *e* – коэффициенты, учитывающие природную распространенность изотопов.

Таким образом, было выведено 32 уравнения для следующих изотопов: Sc^{45}, Rb^{85}, Sr^{88}, Y^{89}, Zr^{90}, Nb^{93}, Cs^{133}, Ba^{137}, La^{139}, Ce^{140}, Pr^{141}, Nd^{145}, $Sm^{147, 149}$, Eu ^{151}, $Gd^{158, 160}$, Tb^{159}, $Dy^{161, 163}$, Ho^{165}, $Er^{166, 167}$, Tm^{169}, $Yb^{171, 172}$, Lu^{175}, Hf^{178}, Ta^{181}, Pb^{208}, Th^{232}, U^{238}.

Некоторые из выведенных уравнений представлены ниже:

$$La^{139} = La^{139}{}_{\text{измеренный}} - ak_{Ar}\cdot Ru^{99} - bk_{Ar}\cdot Rh^{103} - ck_o\cdot Te^{125} - dk_o\cdot Sb^{121} - ek_o\cdot Sn^{118} - fk_{Cl}\cdot Pd^{105} - gk_{Cl}\cdot Ru^{99} - k_N\cdot Te^{125};$$

$$Sm^{149} = Sm^{149}{}_{\text{измеренный}} - ak_{Ar}\cdot Ag^{107} - bk_{Ar}\cdot Cd^{111} - ck_o\cdot Ba^{135} - dk_o\cdot Te^{125} - ek_{Cl}\cdot Cd^{111} - fk_{Cl}\cdot Sn^{118};$$

$$Sc^{45} = Sc^{45}{}_{\text{измеренный}} - ak_{Ar}\cdot Li^7 - bk_{Ar}\cdot Be^9 - ck_o\cdot Si^{28} - dk_o\cdot Sb^{121} - ek_o\cdot Al^{27} - k_{Cl}\cdot Bd^{10} - f\cdot CO_2H.$$

Заключение

С помощью термодинамического моделирования показана необходимость учета спектральных интерференций, вызванных появлением кис-

лородосодержащих ионов в аналитической зоне при анализе нитратных растворов редкоземельных элементов. Обоснована необходимость введения коэффициентов, учитывающих влияние ионов оксидов на формирование аналитического сигнала. На основании математических расчетов выведено 32 индивидуальных уравнения математической коррекции для учета спектральных интерференций следующих изотопов Sc^{45}, Rb^{85}, Sr^{88}, Y^{89}, Zr^{90}, Nb^{93}, Cs^{133}, Ba^{137}, La^{139}, Ce^{140}, Pr^{141}, Nd^{145}, $Sm^{147, 149}$, Eu^{151}, $Gd^{158, 160}$, Tb^{159}, $Dy^{161, 163}$, Ho^{165}, $Er^{166, 167}$, Tm^{169}, $Yb^{171, 172}$, Lu^{175}, Hf^{178}, Ta^{181}, Pb^{208}, Th^{232}, U^{238}.

Литература

1. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург : УрО РАН, 2006.
2. Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 1. С. 12–22.
3. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 4. С. 335–369.
4. Outokumpu HSC Chemistry® for Windows // Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Version 5.1.
5. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Термодинамическое моделирование для атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2005. 76 с.
6. Петров Л.Л. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ : каталог. Иркутск, 2006. 54 с.
7. Аношкина Ю.В., Асочакова Е.М., Бухарова В.И., Отмахов В.И., Тишин П.А. Оптимизация условий пробоподготовки углеродистых геологических пород для последующего анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 1. С. 47–58.
8. Отмахов В.И., Варламова Н.В., Петрова Е.В. Структурно-методологическая схема создания методик анализа оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 8. С. 15–17.

Информация об авторах:

Отмахов Владимир Ильич, д-р техн. наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Рабцевич Евгения Сергеевна, аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: evgenia882-a@mail.ru

Бабенков Денис Евгеньевич, аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: denis_babenkov@list.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 10, 36-44. DOI: 10.17223/24135542/10/3

V.I. Otmakhov, E.S. Rabtsevich, D.E. Babenkov

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)

Optimizing analysis of samples with complicated composition by inductively coupled plasma mass spectrometry

Mass spectrometry is one of the most current and evolving methods in analytical chemistry. One of the main problems of this method is spectral interference, which leads to a sharp increase in the detection limits for some elements and decrease of analysis accuracy. The most significant cause of spectral interference is molecular (polyatomic) ions, which are associations of argon ions and their impurities, as well as interactions of the solvent components and matrix with each other, which can show a mass that coincides with the mass of the isotope being identified. The possibility of formation of a large number of polymolecules and the necessity of accounting for it in analysis are presented in this work, using thermodynamic modeling. As model samples for the experiment, standard samples of black shale were used that were created by the Irkutsk Institute of Geochemistry named after A.P. Vinogradov, and modeling was carried out using the program HSC Chemistry. Thermodynamic calculations were carried out on Al and Ba, for example, because these elements can influence identifying rare and rare-earth elements. Temperatures in the calculations varied from 6000 K to 9000 K in increments of 500 K.

One of the methods to account for and eliminate spectral interference is deriving individual equations for mathematical correction. These equations involve introducing two types of coefficients, theoretically and practically based. The first type of coefficients is derived during the transition from one isotope to another by the ratio of their natural prevalence. The second type can be obtained by analyzing pure solutions of the elements studied. On the basis of mathematical calculations that account for the prevalence of isotopes and coefficients that were obtained from the experimental results for each isotope, the individual equations for mathematical correction of interference were derived. The general form of the equations can be presented as:

$$Me^n = Me^n{}_{measured} - a \cdot k_{Ar} \cdot Me^m - b \cdot k_o \cdot Me^l - c \cdot k_{Cl} \cdot Me^p - d \cdot k_H \cdot Me^s - e \cdot k_N \cdot Me^t$$

where Me^m, Me^l, Me^p, Me^s, Me^t are isotopes of interference elements; k_{Ar}, k_o, k_{Cl}, k_N, k_H are coefficients that account for contribution of ions with argon, oxygen, chlorine, nitrogen, and hydrogen respectively, and a, b, c, d, e are coefficients that account for the natural prevalence of isotopes.

In conclusion, 32 equations were derived for the following isotopes: Sc^{45}, Rb^{85}, Sr^{88}, Y^{89}, Zr^{90}, Nb^{93}, Cs^{133}, Ba^{137}, La^{139}, Ce^{140}, Pr^{141}, Nd^{145}, $Sm^{147,149}$, Eu^{151}, $Gd^{158,160}$, Tb^{159}, $Dy^{161,163}$, Ho^{165}, $Er^{166, 167}$, Tm^{169}, $Yb^{171,172}$, Lu^{175}, Hf^{178}, Ta^{181}, Pb^{208}, Th^{232}, and U^{238}.

Key words: *mass spectrometry; inductively coupled plasma; spectral interference; thermodynamic modeling.*

References

1. Pupyshev A.A., Surikov V.T. Mass-spektrometriya s induktivno svyazannoy plasmoy. Obrazovanie ionov. Ekaterinburg: UrO RAN, 2006. (In Russian)
2. Karandashev V.K., Turanov A. N, Orlova T. A, Lezhnev A.E., Nosenko S.V., Zolotareva N.I., Moskvina I.R. Use of mass spectrometry with inductively coupled plasma method for element analysis of surrounding medium objects. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials.* 2007;73(1):12–22. (In Russian)

3. Pupyshev A.A., Epova E.N. Spektralnye pomehi poliatomnykh ionov v metode mass-spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoy. *Analitika i control.* 2001;5(4):335–369. (In Russian)
4. Outokumpu HSC Chemistry® for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Version 5.1.
5. Pupyshev A.A., Danilova D.A. Termodinamicheskoe modelirovanie dlya atomno-emissonnoy spektroskopii s induktivno svyazannoy plazmoy. Ekaterinburg: UGTU-UPI, 2005:76.
6. Petrov L.L. Standartnye obraztsy khimicheskogo sostava prirodnykh mineralnykh veshchestv : Catalog. Irkutsk, 2006:54.
7. Anoshkina Yu.V., Asochakova E.M., Buharova V.I., Otmakhov V.I., Tishin P.A. Optimizatsiya usloviy probopodgotovki uglerodistykh geologicheskikh porod dlya posleduyushchego analiza metodom mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoy. *Analitika i kontrol.* 2013;17(1):47–58.
8. Otmakhov V.I., Varlamova N.V., Petrova E.V. Structural-Methodological Scheme of Developing the Methods for Analysis of Oxide Materials Using Atomic-Emission Spectroscopy. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials.* 2008;74(8):15–17.

Information about authors:
Otmakhov Vladimir I., PhD, Professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: otmahov2004@mail.ru
Rabtsevich Evgeniya S., Postgraduate student, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: evgenia882-a@mail.ru
Babenkov Denis E., Postgraduate student, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: denis_babenkov@list.ru

УДК 544.478.01; 544.478.1
DOI 10.17223/24135542/10/4

С.А. Яшник, А.А. Гаврилова, Т.А. Суровцова, Н.В. Шикина

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)

Влияние условий предобработки марганецсодержащего катализатора на его окислительно-восстановительные свойства

Окислительные свойства пропиточных катализаторов на основе MnO_x, нанесенных совместно с глицином на керамические блоки из оксида алюминия и кремния, были исследованы методом термопрограммируемого восстановления водородом. Установлено, что окислительно-восстановительные свойства указанного катализатора существенным образом зависят от условий предобработки.

Ключевые слова: *марганецсодержащий катализатор; катализаторы глубокого окисления; оксид марганца; MnO_x; ТПВ-H_2.*

Введение

Оксиды марганца давно применяются в качестве активного компонента катализаторов глубокого окисления углеводородов и монооксида углерода [1–8]. Это связано с высоким потенциалом окислительной способности оксидов марганца со степенями окисления +4 и +3 [6–8], склонностью MnO_x к термической активации за счет образования дефектной шпинели Mn_3O_4 [1, 2], синергетическим эффектом в окислительной активности при добавлении MnO_x к благородным металлам [9, 10, 12]. Кроме того, предшественники, используемые для нанесения MnO_x, имеют низкую себестоимость по сравнению с высокоактивными катализаторами на основе благородных металлов [9–12].

Для приготовления катализаторов, содержащих MnO_x, практический интерес представляет нетрадиционный метод синтеза «сжигание в растворе» (solution combustion synthesis). Этот метод был впервые предложен J.J. Kingsley и K.C. Patil [13]. Принцип нанесения и закрепления активного компонента заключается в смешении насыщенных растворов солей каталитически активных переходных металлов и подходящего органического топлива (мочевина, карбогидразид, гидразид малеиновой кислоты и др.) как восстанавливающего агента. Окислительно-восстановительная смесь поджигается и сгорает в результате самораспространяющейся реакции горения. В момент образования кратковременной тепловой волны, как правило, формируются нанокристаллические оксидные частицы [14–20], которые можно закрепить на поверхности и в порах керамических носителей.

Диспергирование нанокристаллических частиц по керамической матрице предотвращает их спекание при последующих термических обработках. Пример диспергирования наночастиц на пористом носителе с помощью solution combustion синтеза рассмотрен в работе [19], в которой получен катализатор с удельной поверхностью, почти в 2 раза превышающей поверхность носителя. Перспективы метода самораспространяющегося синтеза продемонстрированы и для приготовления катализаторов на носителях блочного типа [21–23]. Нами были изучены оксидные катализаторы на стеклотканях (один из видов непористых структурированных носителей), в которых активные центры были сформированы методом синтеза «сжигание в растворе» [24, 25]. Данный метод приготовления обеспечивал однородное распределение активных компонентов в приповерхностном слое стеклоткани в виде частиц со структурой шпинелей Co_3O_4 и $(Co, Ni)Co_2O_4$ или NiO, имеющих размер 10–20 нм и прочно связанных с носителем. Каталитические системы показали высокую активность и стабильную работу в реакциях окисления углеводородов, CO и углекислотного риформинга метана.

При сгорании восстанавливающего агента в синтезе «сжигание в растворе» возможна реализация условий, при которых оксиды переходных металлов, включая MnO_x, могут частично или полностью восстанавливаться. Как известно, окислительно-восстановительные свойства каталитически активного компонента оказывают значимое влияние на активность и стабильность каталитической системы в целом в реакциях глубокого окисления углеводородов. Не исключено также, что наночастицы MnO_x могут подвергаться различным окислительно-восстановительным превращениям в присутствии и при отсутствии кислорода в реакционной среде. Например, при близких температурах обработки (550–650)°C в инертной атмосфере аргона карбонат марганца превращается в MnO, в воздушной атмосфере – в Mn_2O_3 [26], причем MnO уже при 400°C окисляется до Mn_3O_4, но имеет низкую поверхность [26]. Однако систематическая информация о состоянии нанесенных оксидов MnO_x отсутствует в литературе.

Цель данной работы – изучение закономерностей формирования окислительно-восстановительных свойств катализаторов на основе оксидов марганца, нанесенных методом совместной пропитки с глицином на керамический блочный носитель с низкой удельной поверхностью, путем предварительной обработки в инертных и окислительных средах при температурах 200 и 450°C. Температуры обработки выбраны с учетом температурного интервала, в котором проявляется каталитическая активность систем на основе MnO_x в реакциях окисления углеводородов [1, 2, 5, 10]. Термопрограммируемое восстановление водородом позволило нам также сделать предположение о составе каталитически активных фаз в катализаторе на основе пористой алюмосиликатной матрицы, содержащем MnO_x, поскольку их невозможно было идентифицировать методом рентгенофазового анализа в силу высокой дисперсности и низкой концентрации MnO_x в катализаторе.

Экспериментальная часть

В качестве носителя использовали керамический блок сотовой структуры из алюмосиликатной керамики с удельной поверхностью 13,5 $м^2/г$ и влагоемкостью 0,2 $см^3/г$, из которого готовили фракцию размером 0,5–1,0 мм.

Синтез катализатора проводили методом пропитки по влагоемкости носителя раствором азотнокислой соли $Mn(NO_3)_2$ с добавлением глицина (мольное соотношение Mn/глицин = 1/0,7) с последующей сушкой в потоке горячего воздуха и прокаливанием при температуре 450°С в воздушной атмосфере. Содержание MnO_x составляло 3,5 мас. % в расчете на MnO_2. Удельная поверхность катализатора практически не отличалась от таковой, измеренной для носителя 13,5 $м^2/г$, объем пор был близок к объему пор носителя и составлял около 0,2 $см^3/г$. Фазовый состав катализатора был идентичен составу носителя, состоящего, по данным РФА, из α-SiO_2 (кварц) и α-Al_2O_3 (корунд).

Эксперименты по термопрограммируемому восстановлению водородом (ТПВ-H_2) осуществляли на установке, оборудованной проточным реактором и детектором по теплопроводности. Восстановление проводили в интервале температур от 25 до 950°С, со скоростью подъема температуры 10°С/мин, пропуская смесь 10% H_2 в Ar со скоростью 30 $см^3$/мин через навеску образца. Масса навески составляла 100 мг, размер частиц 250–500 мкм, для снятия экзотермических эффектов образец смешивали со 100 мг кварца с аналогичным размером частиц. Воду, образующуюся в ходе восстановления, удаляли из газовой смеси вымораживанием в ловушке при температуре –70°С. Количество поглощенного водорода калибровали относительно водорода, потребляемого на восстановление оксида меди при аналогичных условиях, предполагая, что CuO восстанавливается полностью в одну стадию.

Перед проведением ТПВ-H_2 эксперимента образец подвергали предварительной обработке в потоке различных сред: 1) аргона; 2) смеси кислорода (10 об. %) в аргоне; 3) кислорода. Газовый поток продували через слой катализатора со скоростью 30 $см^3$/мин при температуре 200°С или 450°С в течение 1 ч. После предварительной обработки образец охлаждали в той же среде до комнатной температуры, отдували аргоном при комнатной температуре и проводили ТПВ-H_2 эксперимент.

Для каждого эксперимента путем интегрирования рассчитывали количество поглощенного образцом водорода и находили мольное соотношение поглощенного водорода к содержанию Mn, определяемому рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL ADVANT'X. Учитывая литературную информацию о температурных интервалах восстановления различных оксидов марганца [10–12, 26–28], кривые ТПВ-H_2 разлагали на отдельные гауссовы компоненты с помощью программы Origin и определяли долю отдельных состояний марганца в катализаторе.

Результаты и их обсуждение

В литературе детально обсуждаются окислительно-восстановительные свойства четырех оксидов марганца: MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 и MnO. Как для массивных [26–28], так и для нанесенных на пористые матрицы оксидов MnO_x [29, 30] доказанным считается, что восстановление низших оксидов марганца со степенями окисления (IV, III) протекает стадийно с формированием в качестве промежуточного и конечного продуктов восстановления Mn_3O_4 и MnO соответственно. Анализ литературных данных показывает, что температурные интервалы восстановления MnO_2 и Mn_2O_3 водородом перекрываются, причем температура восстановления оксида марганца зависит как от природы предшественника, взятого для получения MnO_x, так и от температуры его прокаливания. Отметим, что температуры восстановления нанесенных MnO_x несколько отличаются от восстановления массивных оксидов, хотя и близки к ним. Например, массивный оксид MnO_2, полученный разложением карбоната марганца при 400°C на воздухе, восстанавливается стадийно с двумя основными пиками поглощения водорода при 250–260 и 360 °C и соотношением поглощенного водорода в них 2 : 1 [26], что коррелирует со стехиометрией восстановления MnO_2 до Mn_3O_4, а затем до MnO. Восстановление MnO_2, полученного разложением нитрата марганца в аналогичных условиях, протекает труднее, в частности температура второго пика поглощения водорода составляет около 440°C.

Массивный оксид Mn_2O_3, полученный из карбоната марганца прокаливанием на воздухе при 550°C, восстанавливается в две стадии при 230 и 400°C [26], а Mn_2O_3 из ацетата марганца (400°C) – при температурах 305 и 420°C [Там же]. Более высокие температуры восстановления (360 и 450°C) характерны для Mn_2O_3, полученного прокаливанием гидроксида марганца при 750°C [27]. Эта тенденция усиливается при повышении температуры синтеза Mn_2O_3 до 1 050°C: пики на ТПВ-H_2 кривой перестают разрешаться (445 и 500°C), но общее поглощение водорода, отнесенное к количеству Mn в образце (H_2/Mn), составляло 0,54 и указывало на восстановление α-Mn_2O_3 до MnO [Там же]. Во всех случаях соотношение между водородом, поглощенным в первую и во вторую стадию восстановления Mn_2O_3, составляет около 1 : 2, что соответствует стехиометрии восстановления Mn_2O_3 до Mn_3O_4 и далее до MnO.

Окристаллизованный Mn_3O_4, полученный разложением карбоната марганца в аргоне при 650°C и затем в кислороде при 400°C, восстанавливается в одну стадию при температуре (460–470)°C [26], т.е. при температуре, превышающей температуру восстановления Mn_3O_4, формирующегося в ходе поэтапного восстановления MnO_2 и Mn_2O_3.

Таким образом, для идентификации оксидов марганца необходимо использовать не только наблюдаемые температурные интервалы восстановления образцов, но и мольное соотношение поглощенного водорода к количеству марганца в образце и соотношение количеств водорода, поглощенных в отдельных температурных интервалах. Такой принцип был ис-

пользован ранее в работе F. Kapteijn [29] для характеристики частиц MnO_2 и Mn_2O_3 размером 2–4 нм, формирующихся в ходе прокаливания при 500°С в окислительной среде из нитрата или ацетата марганца, нанесенных на оксид алюминия. Образцы из азотнокислой соли марганца имели два узких пика поглощения водорода на кривых ТПВ-H_2 при (305–325)°С и (385–410)°С с явным преобладанием площади первого пика, а их положение практически не зависело от содержания Mn в образце (1–6 мас. %). Увеличение температуры прокаливания приводило к смещению температуры первого пика в область больших температур и уширению пиков, а преобладающим становился второй пик. Наблюдаемые закономерности авторы [29] связали с укрупнением частиц MnO_x и увеличением доли Mn_2O_3 соответственно. Мы попробовали использовать описанный подход для изучения фазового состава катализатора, содержащего MnO_x, на основе алюмосиликатного носителя.

На рис. 1 приведены кривые поглощения водорода содержащим MnO_x катализатором, подвергнутым предварительной обработке в различных условиях при варьировании как состава газовой смеси, так и температуры.

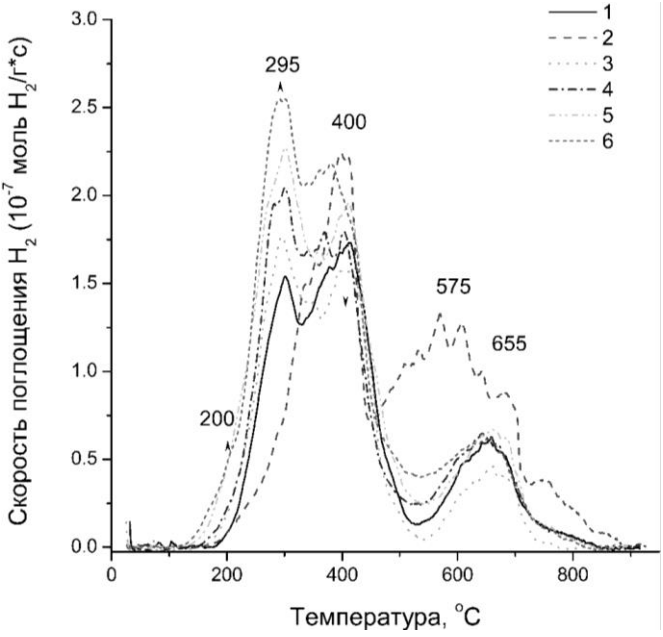


Рис. 1. Влияние условий предобработки на ТПВ-H_2 профиль нанесенного катализатора, содержащего MnO_x: *1* – Ar / 200°С / 1 ч; *2* – Ar / 450°С / 1 ч; *3* – 10% O_2 + Ar / 200°С / 1 ч; *4* – 10% O_2 + Ar / 450°С / 1 ч; *5* – O_2 / 200°С / 1 ч; *6* – O_2 / 450°С / 1 ч. Содержание MnO_2 – 3,5 мас. %

При всех изученных условиях предварительной обработки на кривых ТПВ-H_2 наблюдается заметное поглощение водорода ($5{,}65 \cdot 10^{-5}$ моль H_2/г) с выраженным максимумом в области температур (655–665)°С. Поскольку это поглощение наблюдается и на кривой ТПВ-H_2 алюмосиликатного но-

сителя, то мы связали его с восстановлением катионов Fe(II, III), входящих в состав алюмосиликатной матрицы в виде высокодисперсных частиц оксидов Fe_2O_3 / FeO или в виде модифицирующих катионов в решетке оксидов кремния и алюминия.

Анализ данных ТПВ-H_2 для катализатора, содержащего MnO_x, показывает, что состав оксидных соединений марганца зависит от условий предварительной обработки. Интенсивность поглощения водорода оксидами MnO_x, восстанавливающимися при температурах 200 и (295–300)°C, растет как при понижении температуры предварительной обработки от 450 до 200°C, так и при смене состава среды от инертной (Ar) на окислительную. Так, после предварительной обработки в аргоне при 200°C профиль ТПВ-H_2 катализатора в области температур до 550°C имеет два плохо разрешенных пика поглощения водорода при 295 и (350–400)°C, полное поглощение водорода соответствует H_2/Mn = 0,49. Пик с максимумом при (350–400)°C асимметричен в сторону низких температур, поэтому его можно разложить на пики с максимумами 360 и 410°C (рис. 2, *а*). В соответствии с литературными данными [26–30], наблюдаемые особенности кривых ТПВ-H_2 указывают, что в составе катализатора весь марганец находится в виде высокодисперсных частиц Mn_2O_3 и Mn_3O_4 различной дисперсности. Частицы Mn_2O_3 восстанавливаются до Mn_3O_4 (295°C) и затем до MnO (400°C). Частицы Mn_3O_4, присутствующие в катализаторе после синтеза и термической обработки при 200°C / Ar перед ТПВ-H_2 экспериментом, восстанавливаются до MnO при 360°C, при этом их температура восстановления несколько ниже, чем температура восстановления Mn_3O_4, образующего при стадийном восстановлении Mn_2O_3.

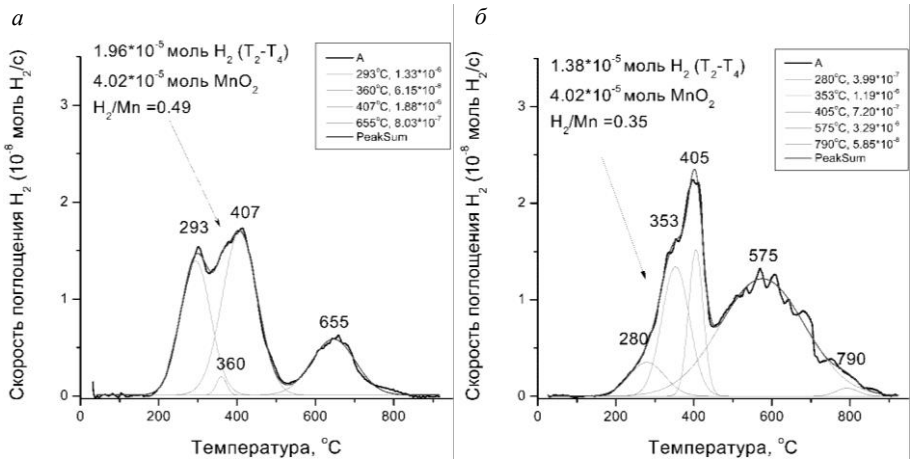


Рис. 2. Разложение ТПВ-H_2 профилей катализатора, содержащего MnO_x, на отдельные компоненты. Обработка в потоке аргона при 200 (*а*) и 450°C (*б*). T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 составляют 200, 280–300, 350–380, 400–410 и 645–665°C, соответственно, и соответствуют восстановлению MnO_2–Mn_3O_4, Mn_2O_3–Mn_3O_4, Mn_3O_4–MnO, катионов Fe^{3+} в носителе

При повышении температуры предварительной обработки в аргоне до 450°С наблюдаются снижение интенсивности поглощения водорода в области пика с максимумом 295°С и его смещение в область 280°С, а также увеличение интенсивности асимметричного пика поглощения водорода с максимумом (350–400)°С (рис. 2, б). Это указывает на снижение доли Mn_2O_3 и увеличение доли Mn_3O_4 в исходном катализаторе. Сопоставление наблюдаемого и теоретического поглощения водорода в указанных температурных интервалах указывает, что концентрации Mn_2O_3 и Mn_3O_4 изменяются практически вдвое при повышении температуры обработки в аргоне (таблица).

Состав и содержание отдельных оксидов марганца в катализаторе, содержащем MnO_x, обнаруживаемых методом ТПВ-H_2

Условия обработки		Температуры максимумов поглощения H_2, °С	H_2/Mn^*	Отношение площадей пиков при T_2/T_3	Предполагаемые состояния MnO_x и их превращение
Среда	*T*, °С				
Ar	200	295, 360, 400 655 (носитель)	0,49	1/1,41	60% Mn_2O_3 (–Mn_3O_4–MnO) 30% Mn_3O_4 (–MnO)
Ar	450	280, 350, 400 575–655 (широкий)	0,34	1/1,80	35% Mn_2O_3 (–Mn_3O_4–MnO) 55% Mn_3O_4 (–MnO) MnO
10% O_2 в Ar	200	200 (плечо), 295, 350, 410 665 (носитель)	0,51	1/0,84	90% Mn_2O_3 (–Mn_3O_4–MnO) допированный Mn^{4+} (не более 1%) до 10% Mn_3O_4 (–MnO)
10% O_2 в Ar	450	200 (плечо), 300, 360, 410 665 (носитель)	0,56	1/1,24	85% Mn_2O_3 (–Mn_3O_4–MnO) допированный Mn^{4+} (не более 2%) 15% Mn_3O_4 (–MnO)
O_2	200	200 (плечо), 295, 400 655 (носитель)	0,67	1/2,10	22%MnO_2 (–Mn_3O_4–MnO) 45% Mn_2O_3 (–Mn_3O_4–MnO) 10% (Mn_3O_4–MnO) 25% $Mn^{4+, 3+}$ с сильным взаимодействием (–Mn^{2+})
O_2	450	200 (плечо), 295, 380, 420 655 (носитель)	0,72	1/1,23	20%MnO_2 (–Mn_3O_4–MnO) 50% Mn_2O_3 (–Mn_3O_4–MnO) 10% (Mn_3O_4–MnO) 25% $Mn^{4+, 3+}$ с сильным взаимодействием (–Mn^{2+})

* Без учета вклада носителя (пик при 655°С).

Изменение среды предобработки катализатора с аргона на кислородсодержащую среду приводит к росту интенсивности пика поглощения водорода с максимумом при 300°С, а также к появлению плеча в области температуры 200°С (см. рис. 1, кривые *3*–*6*). Этот эффект наблюдается при обоих использованных нами температурах предобработки катализатора: 200 и 450°С. Плечо в области 200°С на кривых ТПВ-H_2 соответствует первой стадии восстановления MnO_2 до Mn_3O_4. Доля MnO_2 в катализаторе,

обработанном при 200 и 450°С, одинакова и составляет 20–22% (см. таблицу). Пик поглощения водорода с максимумом при 300°С соответствует восстановлению Mn_2O_3 до Mn_3O_4. Доля Mn_2O_3 составляет 45–50%. Кроме того, в профиле ТПВ-H_2 катализатора, подвергнутого обработке в кислородсодержащей среде, присутствуют частицы оксида Mn_3O_4, восстанавливающиеся при (360–380)°С, но их доля снижается втрое (до 10–15%) по сравнению с катализатором, обработанным в инертной среде.

При повышении концентрации кислорода в кислородсодержащей среде (от 10 до 100%) наблюдается повышение интенсивности поглощения водорода в области пика с максимумом 295°С и плеча при 200°С. Это указывает на тенденцию к увеличению доли Mn_2O_3 и MnO_2 в катализаторе, обработанном в средах с большей концентрацией кислорода. В образце, обработанном в кислороде при 200 и 450°С, присутствуют также катионы Mn^{3+} и Mn^{4+}, входящие с состав соединений с сильным взаимодействием с носителем и восстанавливающиеся при (460–480)°С до Mn^{2+}.

Заключение

На основании проведенного исследования катализатора, содержащего MnO_x, методом ТПВ-H_2 показано влияние условий предварительной обработки образцов на соотношение оксидов MnO_2/Mn_2O_3/Mn_3O_4 в катализаторе и, соответственно, на корректность идентификации указанных фаз в приготовленном катализаторе. При тренировке в аргоне при 450°С реакционноспособный кислород, который может быть активен в реакции окисления бутана, удаляется с образца и активный компонент характеризуется в основном фазой Mn_3O_4. Предобработка в чистом кислороде способствует формированию наиболее окисленных состояний марганца, что является маловероятным для частично восстановительных условий приготовления катализатора методом solution combustion synthesis. Таким образом, наиболее корректными условиями предобработки для характеризации свежеприготовленного MnO_x-содержащего катализатора методом ТПВ-H_2 является предобработка в аргоне при 200°С. Однако в окислительных условиях каталитических испытаний катализатора, содержащего MnO_x, может происходить окисление существующих в исходном катализаторе фаз MnO_x, и именно эти фазы будут давать существенный вклад в активность катализатора в реакциях окисления углеводородов. Эти фазы MnO_2/Mn_2O_3 были идентифицированы в катализаторе после его предварительной обработки в окислительных условиях с содержанием кислорода 10 об. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-43-540747).

Литература

1. Цырульников П.Г., Сальников В.С., Дроздов В.А., Стукен С.А., Бубнов А.В., Григоров Е.И., Калинкин А.В., Зайковский В.И. Исследование термоактивации алюмо-

марганцевых катализаторов полного окисления // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32 (2). С. 439–446.
2. Tsyrulnikov P.G., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Boronin A.I., Koscheev S.V., Starostina T.G., Bubnov A.V., Kudrya E.N. Phase transformations in the thermoactivated $MnOx$-Al_2O_3 catalytic system // J. Molec. Catal., A. 2002. V. 179. P. 213–220.
3. Yashnik S.A., Shikina N.V., Ismagilov Z.R., Zagoruiko A.N., Kerzhentsev M.A., Parmon V.N., Zakharov V.M., Braynin B.I., Favorski O.N., Gumerov A.M. Structured catalyst and combined reactor loading for methane combustion in a gas turbine power plant // Catal. Today. 2009. V. 147. P. S237–S243.
4. Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Yashnik S.A., Zagoruiko A.N., Kerzhentsev M.A., Ushakov V.A., Sazonov V.A., Parmon V.N., Zakharov V.M., Braynin B.I., Favorskii O.N. Technology of methane combustion on granulated catalysts for environmentally friendly gas turbine power plants // Catal. Today. 2010. V. 155. P. 35–44.
5. Yashnik S.A., Ushakov V.V., Leonov N.L., Ismagilov Z.R. High-performance Mn-Al-O catalyst on reticulated foam materials for environmentally friendly catalytic combustion // Eurasian Chemico-Technological J. 2015. V. 17. P. 145–158.
6. Wu Z., Tang N., Xiao L., Liu Y., Wang H. MnO_x/TiO_2 composite nanoxides synthesized by deposition-precipitation method as a superior catalyst for NO oxidation // J. Colloid. Interface Sci. 2010. V. 352. P. 143–148.
7. Pozan G.S. Effect of support on the catalytic activity of manganese oxide catalyts for toluene combustion // J. Hazard. Mater. 2012. V. 221–222. P. 124–130.
8. Augustin M., Fenske D., Bardenhagen I., Westphal A., Knipper M., Plaggenborg T., Kolny-Olesiak J., Parisi J. Manganese oxide phases and morphologies: A study on calcination temperature and atmospheric dependence // Bailstein J. Nanotechnol. 2015. № 6. P. 47–59.
9. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. Dependence of Synergetic Effect of Palladium-Manganese-Hexaaluminate Combustion Catalyst on Nature of Palladium Precursor // Top. Catal. 2012. V. 55, № 11–13. P. 818–836
10. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Denisov S.P., Danchenko N.M. Synergetic effect of Pd addition on catalytic behavior of monolithic platinum–manganese–alumina catalysts for diesel vehicle emission control // Appl. Catal., B. 2016. V. 185. P. 322–336.
11. Яшник С.А., Суровцова Т.А., Ищенко А.В., Каичев В.В., Исмагилов З.Р. Структура и свойства Pt-модифицированных Pd-Mn-гексаалюминатных катализаторов высокотемпературного окисления метана // Кинетика и катализа. 2016. Т. 57, №4. С. 535–547.
12. Yashnik S.A., Chesalov Yu.A., Ishchenko A.V., Kaichev V.V., Ismagilov Z.R. Effect of Pt addition on sulfur dioxide and water vapor tolerance of Pd-Mn-hexaaluminate catalysts for high-temperature oxidation of methane // Appl. Catal., B. 2017. V. 204. P. 89–106.
13. Kingsley J.J., Patil K.C. A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particle a-Alumina and Related Oxide Materials // Mater. Lett. 1988. V. 6. P. 427–432.
14. Patil K.C., Hedge M.S., Rattan R., Aruna S.T. Nanocrystalline Oxide Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications. London : World Scientific, 2008.
15. González-Cortés S.L., Xiao T.-C., Green M.L.H. Urea-matrix combustion method: a versatile tool for the preparation of HDS catalysts // Stud. Sur. Sci. Catal. 2006. V. 162. P. 817–824.
16. González-Cortés S.L., Imbert F.E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS) // Appl. Catal., A: Gen. 2013. V. 452. P. 117–131.
17. Groven L.J., Pfeil T.L., Pourpoint T.L. Solution combustion synthesized cobalt oxide catalyst precursor for $NaBH_4$ hydrolysis // Intern. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38, № 15. P. 6377–6380.

18. Reddy L.H., Reddy G.K., Devaiah D., Reddy B.M. A rapid microwave-assisted solution combustion synthesis of CuO promoted CeO_2–M_xO_y (M = Zr, La, Pr and Sm) catalysts for CO oxidation // Appl. Catal., A: Gen. 2012. V. 28. P. 297–305.
19. Mukasyan A.S., Dinka P. Novel approaches to Solution-Combustion Synthesis of Nanomaterials // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2007. V. 16, № 1. P. 23–35.
20. Ghose R., Hwang H.T., Varma A. Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method: Catalyst optimization and kinetic studies // Appl. Catal., A: Gen. 2014. V. 472. P. 39–46.
21. Завьялова У.Ф., Барбашова П.С., Лермонтов А.С., Шитова Н.Б., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Дроздов В.А., Яшник С.А., Исмагилов З.Р., Цырульников П.Г. Самораспространяющийся синтез блочных катализаторов нейтрализации выхлопных газов Pd-CeO_2/Al_2O_3 // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48 (1). С. 171–176.
22. Sharma S., Hegde M.S. Single step direct coating of 3-way catalysts on cordierite monolith by solution combustion method: high catalytic activity of $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$ // Catal. Lett. 2006. V. 112. P. 69–75.
23. Russo N., Mescia D., Fino D., Saracco G., Specchia V. N_2O decomposition over perovskite catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 4226–4231.
24. Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z. Nanosized Co-Ni / Glass Fiber Catalysts Prepared by "Solution-Combustion" Method // Nanoscience and Nanotechnology. 2013. V. 3 (1). P. 1–9.
25. Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides // J. Energy Chemistry. 2013. V. 22. P. 811–818.
26. Kapteijn F., Smgoredjo L., Andreini A., Moljin J.A. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia // Appl. Catal., B. 1994. V. 3. P.173–189.
27. Leith I.R., Howden M.G. Temperature-Programmed Reduction of Mixed Iron-Manganese Oxide Catalysts in Hydrogen and Carbon Monoxide // Appl. Catal. 1988. V. 37. P. 75–92.
28. Stobbe E.R., de Boer B.A., Geus J.W. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides // Catal. Today. 1999. V. 47. P. 161–167.
29. Kapteijn F., van Langeveld A.D., Moulijn J.A., Andreini A., Vuurman M.A., Turek A.M., Jehng J.M., Wachs I.E. Alumina-supported manganese oxide catalysts. I. Characterization: Effect of precursor and loading // J. Catal. 1994. V. 150. P. 94–104.
30. Koh D.J., Chung J.S., Kim Y.G., Lee J.S., Nam I.-S., Moon S.H. Structure of Mn-Zr Mixed Oxide Catalysts and Their Catalytic Properties in the CO Hydrogenation Reaction // J. Catal. 1992. V. 138. P. 630–639.

Информация об авторах:

Яшник Светлана Анатольевна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: yashnik@catalysis.ru

Гаврилова Анна Алексеевна, инженер лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: gavraa@catalysis.ru

Суровцова Татьяна Анатольевна, инженер лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: surtav@mail.ru

Шикина Надежда Васильевна, ведущий инженер лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: shikina@catalysis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 10, 45-57. DOI: 10.17223/24135542/10/4

Yashnik S.A., Gavrilova A.A., Surovstova T.A., Shikina N.V.

Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS (Novosibirsk, Russian Federation)

Influence of the conditions of pretreatment of Mn-containing catalyst on its redox properties

Among the oxides of transition metals, manganese oxides are the most promising for developing effective catalysts for the deep oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide. This is due to the high potential of the oxidizing ability of manganese oxides with oxidation states of +4 and +3, the propensity MnOx to thermal activation due to the formation of defective spinel Mn3O4, and a synergistic effect in oxidative activity when MnOx is added to noble metals and some oxides of transition metals (Cu, Fe, and etc.).

Often, the redox and catalytic properties of the supported catalysts depend on the preparation mode and the conditions of heat treatment that control both the composition and the defectiveness of the structure of the catalytically active metal and its interaction with the support. For the preparation of modern MnOx-containing catalysts, a nontraditional method of synthesis such as solution combustion synthesis, proposed by for the first time Kingsley and Patil [citation], is of practical interest. The principle of supporting and anchoring the active component consists of mixing saturated solutions of salts of catalytically active metals and organic fuel with reducing properties (for example, urea), depositing them on the supports, and initiating a self-propagating burning reaction.

In this paper, the regularities in the formation of redox properties of MnOx-containing catalysts during thermal treatment in inert and oxidizing media at 200 and 450 °C were studied. The catalyst was prepared by co-impregnation with glycine on a ceramic honeycomb support with a low specific surface. The treatment temperatures were chosen taking into account the temperature range in which the catalytic activity of MnOx-based systems is manifested in hydrocarbon oxidation reactions.

Analysis of the TPR-H2 data showed that during pretreatment in argon at 450 °C, the reactive oxygen species that can be active in the butane oxidation was removed from the surface sample and the active component was characterized by the Mn3O4 phase. Pretreatment in oxygen (100 vol.%) promoted the formation of the most oxidized states of manganese, which is unlikely for the conditions of catalyst preparation by the method of solution combustion synthesis. Based on the results of TPR-H2, it was concluded that the most correct pretreatment conditions for characterizing the freshly prepared MnOx-containing catalyst is pretreatment in argon at 200 °C. However, under oxidizing conditions of catalytic tests of the MnOx-containing catalyst, oxidation of the MnOx phases existing in the initial catalyst could occur, and these phases make a significant contribution to the activity of the catalyst in hydrocarbon oxidation reactions. These phases of MnO2/Mn2O3 were identified in the catalyst after its preliminary treatment under oxidizing conditions with an oxygen content of 10 vol.%.

References

1. Tsyrulnikov P.G., Salnikov V.S., Drozdov V.A., Stuken S.A., Bubnov A.V., Grigorov E.I., Kalinkin A.V., Zaikovskii V.I. Investigation of thermal activation of aluminum-manganese total oxidation catalysts. *Kinet. Catal.* 1991;32:387–394.

2. Tsyrulnikov P.G., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Boronin A.I., Koscheev S.V., Starostina T.G., Bubnov A.V., Kudrya E.N. Phase transformations in the thermoactivated $MnOx-Al_2O_3$ catalytic system. *J. Molec. Catal. A.* 2002;179:213–220.
3. Yashnik S.A., Shikina N.V., Ismagilov Z.R., Zagoruiko A.N., Kerzhentsev M.A., Parmon V.N., Zakharov V.M., Braynin B.I., Favorski O.N., Gumerov A.M. Structured catalyst and combined reactor loading for methane combustion in a gas turbine power plant. *Catal. Today*. 2009;147:S237–S243.
4. Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Yashnik S.A., Zagoruiko A.N., Kerzhentsev M.A., Ushakov V.A., Sazonov V.A., Parmon V.N., Zakharov V.M., Braynin B.I., Favorskii O.N. Technology of methane combustion on granulated catalysts for environmentally friendly gas turbine power plants. *Catal. Today*. 2010;155:35–44.
5. Yashnik S.A., Ushakov V.V., Leonov N.L., Ismagilov Z.R. High-performance Mn-Al-O catalyst on reticulated foam materials for environmentally friendly catalytic combustion. *Eurasian Chemico-Technological J.* 2015;17:145–158.
6. Wu Z., Tang N., Xiao L., Liu Y., Wang H. MnO_x/TiO_2 composite nanoxides synthesized by deposition-precipitation method as a superior catalyst for NO oxidation. *J. Colloid. Interface Sci.* 2010;352:143–148.
7. Pozan G.S. Effect of support on the catalytic activity of manganese oxide catalyts for toluene combustion. *J. Hazard. Mater*. 2012;221–222:124–130.
8. Augustin M., Fenske D., Bardenhagen I., Westphal A., Knipper M., Plaggenborg T., Kolny-Olesiak J., Parisi J. Manganese oxide phases and morphologies: A study on calcination temperature and atmospheric dependence. *Bailstein J. Nanotechnol*. 2015;6:47–59.
9. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. Dependence of Synergetic Effect of Palladium-Manganese-Hexaaluminate Combustion Catalyst on Nature of Palladium Precursor. *Top. Catal*. 2012;55(11-13):818–836.
10. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Denisov S.P., Danchenko N.M. Synergetic effect of Pd addition on catalytic behavior of monolithic platinum–manganese–alumina catalysts for diesel vehicle emission control. *Appl. Catal. B.* 2016;185:322–336.
11. Yashnik S.A., Surovtsova T.A., Ishchenko A.V., Kaichev V.V., Ismagilov Z.R. Structure and properties of Pd–Mn hexaaluminate catalysts modified with platinum for the high-temperature oxidation of methane. *Kinetics and Catalysis*. 2016;57(4):528–539.
12. Yashnik S.A., Chesalov Yu.A., Ishchenko A.V., Kaichev V.V., Ismagilov Z.R. Effect of Pt addition on sulfur dioxide and water vapor tolerance of Pd-Mn-hexaaluminate catalysts for high-temperature oxidation of methane. *Appl. Catal., B.* 2017;204:89–106.
13. Kingsley J.J., Patil K.C. A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particle a-Alumina and Related Oxide Materials. *Mater. Lett.* 1988;6:427–432.
14. Patil K.C., Hedge M.S., Rattan R., Aruna S.T. Nanocrystalline Oxide Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications. London: World Scientific, 2008.
15. González-Cortés S.L., Xiao T.-C., Green M.L.H. Urea-matrix combustion method: A versatile tool for the preparation of HDS catalysts. *Stud. Sur. Sci. Catal*. 2006;162:817–824.
16. González-Cortés S.L., Imbert F.E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). *Appl. Catal., A: Gen.* 2013;452:117–131.
17. Groven L.J., Pfeil T.L., Pourpoint T.L. Solution combustion synthesized cobalt oxide catalyst precursor for $NaBH_4$ hydrolysis. *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2013;38(15):6377–6380.
18. Reddy L.H., Reddy G.K., Devaiah D., Reddy B.M. A rapid microwave-assisted solution combustion synthesis of CuO promoted $CeO_2–M_xO_y$ (M = Zr, La, Pr and Sm) catalysts for CO oxidation. *Appl. Catal., A: Gen.* 2012;28:297–305.
19. Mukasyan A.S., Dinka P. Novel approaches to Solution-Combustion Synthesis of Nanomaterials. *Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2007;16(1):23–35.

20. Ghose R., Hwang H.T., Varma A. Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method: Catalyst optimization and kinetic studies. *Appl. Catal., A: Gen*. 2014;472:39–46.
21. Zavyalova U.F., Lermontov A.S., Tretyakov V.F., Burdeinaya T.N., Lunin V.V., Barbashova P.S., Shitova N.B., Drozdov V.A., Tsyrulnikov P.G., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. Self-propagating synthesis of Pd-CeO_2/Al_2O_3 automotive monolith catalysts. *Kinetics and Catalysis.* 2007;48(1):162–167.
22. Sharma S., Hegde M.S. Single step direct coating of 3-way catalysts on cordierite monolith by solution combustion method: high catalytic activity of $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$. *Catal. Lett*. 2006;112:69–75.
23. Russo N., Mescia D., Fino D., Saracco G., Specchia V. N_2O decomposition over perovskite catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007;46:4226–4231.
24. Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z. Nanosized Co-Ni / Glass Fiber Catalysts Prepared by "Solution-Combustion" Method. *Nanoscience and Nanotechnology*. 2013;3(1):1–9.
25. Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides. *J. Energy Chemistry.* 2013;22:811–818.
26. Kapteijn F., Smgoredjo L., Andreini A., Moljin J.A. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Appl. Catal., B.* 1994;3:173–189.
27. Leith I.R., Howden M.G. Temperature-Programmed Reduction of Mixed Iron-Manganese Oxide Catalysts in Hydrogen and Carbon Monoxide. *Appl. Catal.* 1988;37:75–92.
28. Stobbe E.R., de Boer B.A., Geus J.W. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides. *Catal. Today.* 1999;47:161–167.
29. Kapteijn F., van Langeveld A.D., Moulijn J.A., Andreini A., Vuurman M.A., Turek A.M., Jehng J.M., Wachs I.E. Alumina-supported manganese oxide catalysts. I. Characterization: Effect of precursor and loading. *J. Catal.* 1994;150:94–104.
30. Koh D.J., Chung J.S., Kim Y.G., Lee J.S., Nam I.-S., Moon S.H., Structure of Mn-Zr Mixed Oxide Catalysts and Their Catalytic Properties in the CO Hydrogenation Reaction. *J. Catal*. 1992;138:630–639.

Information about the authors:
Yashnik Svetlana A., PhD, Senior Researcher, Laboratory of Environmental Catalysis, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: yashnik@catalysis.ru
Gavrilova Anna A., Engineer, Laboratory of Environmental Catalysis of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: gavraa@catalysis.ru
Surovstova Tatyana A., Engineer, Laboratory of Environmental Catalysis of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: surtav@mail.ru