

DOI: 10.58168/E-SEFTFI2024_35-39

УДК 544.723.2

**ОЦЕНКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ CoFe_2O_4 В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
МЕТИЛЕНОВОГО ОРАНЖЕВОГО**

**ASSESSMENT OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF CoFe_2O_4 IN THE OXIDATION
REACTION OF THE METHYLENE ORANGE**

Гудкова Н.А., преподаватель среднего профессионального образования кафедры химии и биотехнологии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

Gudkova N.A., teacher of secondary vocational education of chemistry and biotechnology department, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

Томина Е.В., доктор химических наук, доцент, зав. кафедрой химии и биотехнологии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

Tomina E.V., Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, chairwoman of chemistry and biotechnology department, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

Аннотация: образец нанопорошка феррита кобальта, синтезированного методом спрей-пиролиза, изучен в отношении каталитической активности в модельной реакции окисления метиленового оранжевого пероксидом водорода. Установлено, что скорость реакции с добавлением катализатора CoFe_2O_4 в первые 15 минут превысила скорость реакции без добавления катализатора в 17 раз. Показано, что эффективность окисления красителя метиленового оранжевого в присутствии катализатора феррита кобальта составляет 83,09%, что в 2,75 раза больше по сравнению с эффективностью окисления в отсутствие катализатора.

Abstract: the sample of cobalt ferrite nanopowder synthesized by spray pyrolysis was studied with respect to catalytic activity in a model oxidation reaction of methylene orange with hydrogen peroxide. It was established that in the presence of a catalyst, the reaction rate with the addition of a CoFe_2O_4 catalyst in the first 15 minutes exceeded the reaction rate without the addition of a catalyst by 17 times. It is shown that the oxidation efficiency of the methylene orange dye in the presence of a cobalt ferrite catalyst is 83,09%, which is 2,75 times more than the oxidation efficiency in the absence of a catalyst.

Ключевые слова: феррит кобальта, ферриты-шпинели, катализатор, деструкция красителя, метиленовый оранжевый, очистка воды.

Keywords: cobalt ferrite, spinel ferrites, catalyst, dye degradation, methylene orange, water purification.

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является разработка методов синтеза, исследование состава, структуры и возможностей применения наноразмерных материалов с различными функциональными свойствами и создание новых материалов на их основе [1]. В то же время актуальна проблема разработки новых, более дешёвых, но не менее эффективных катализаторов.

Известно, что каталитические системы на основе ферритов активны во многих процессах, таких как окислительная дегидратация углеводов, разложение спиртов и пероксида водорода, обработка выхлопных газов автомобилей, окисление различных соединений и т.д. [2]. Разработка новых катализаторов на основе ферритов является перспективным направлением в промышленности, т.к. они гораздо дешевле, чем катализаторы на основе платиновых и редкоземельных элементов.

Ферриты со структурой шпинели являются хорошими катализаторами различных процессов. Ионы Fe^{3+} могут легко перемещаться между октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами, стехиометрически варьируя концентрацию других замещающих катионов. Каталитические свойства ферритов в решающей степени зависят от природы ионов, их зарядов и их распределения по октаэдрическим и тетраэдрическим пустотам структуры шпинели [3]. Ферриты-шпинели имеют чрезвычайно стабильную структуру с узкополосными промежутками, что позволяет использовать весь солнечный спектр для разложения токсинов и загрязняющих веществ. Более того, ферриты шпинели, обладающие дисперсной и ферромагнитной природой, могут быть легко извлечены с помощью внешнего магнитного поля [4].

Феррит кобальта входит в класс ферритов переходных металлов со структурой обратной шпинели, где ионы Co^{2+} занимают октаэдрические позиции, а ионы Fe^{3+} неравномерно распределены в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Феррит кобальта является хорошо известным магнитотвердым материалом, обладающим сильной магнито-кристаллической анизотропией, умеренной намагниченностью насыщения, большим коэффициентом магнитострикции, износостойкостью, электрической изоляцией, замечательной химической стабильностью, механической твердостью [4].

Цель данной работы включала синтез методом спрей-пиролиза наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4 и оценку его каталитических свойств в модельной реакции окисления метиленового оранжевого пероксидом водорода.

Каталитические свойства феррита кобальта были исследованы в модельной реакции окисления метиленового оранжевого пероксидом водорода. Реакционный раствор, содержал 0,1 мг/мл метиленового оранжевого и 10% масс. пероксида водорода. Уровень pH раствора – 4.5. Для поддержания pH на постоянном уровне, в ходе реакции, раствор содержал ацетатный буфер. Таким же образом был приготовлен раствор сравнения, содержащий те же компоненты, что и реакционный раствор за исключением метиленового оранжевого.

Каталитическую активность порошка феррита кобальта проверяли, сравнивая концентрации метиленового оранжевого в растворах с катализатором и без него с течением времени.

Измерение концентрации красителя проводили с использованием фотоколориметра «КФК-2». Для измерений использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 10,00 мм. Перед началом исследования, определили аналитическую длину волны для метиленового оранжевого и построили калибровочный график для расчёта концентрации метиленового оранжевого в растворе.

Измерение концентрации для исследования каталитических свойств проводили с интервалами в 15 и 30 минут. Перед измерением оптической плотности реакцию останавливали, удаляя из реакционной смеси катализатор.

Так как концентрация одного из реагентов (пероксида водорода) была намного больше, чем концентрация другого (метиленовый оранжевый) то, возможно определить частный порядок реакции по метиленовому оранжевому методом изолирования Оствальда. Порядок реакции по компоненту (метиленовый оранжевый) определяли графическим методом.

На рис. 1 представлены кинетические кривые реакции окисления метиленового оранжевого без добавления катализатора и в присутствии феррита кобальта.

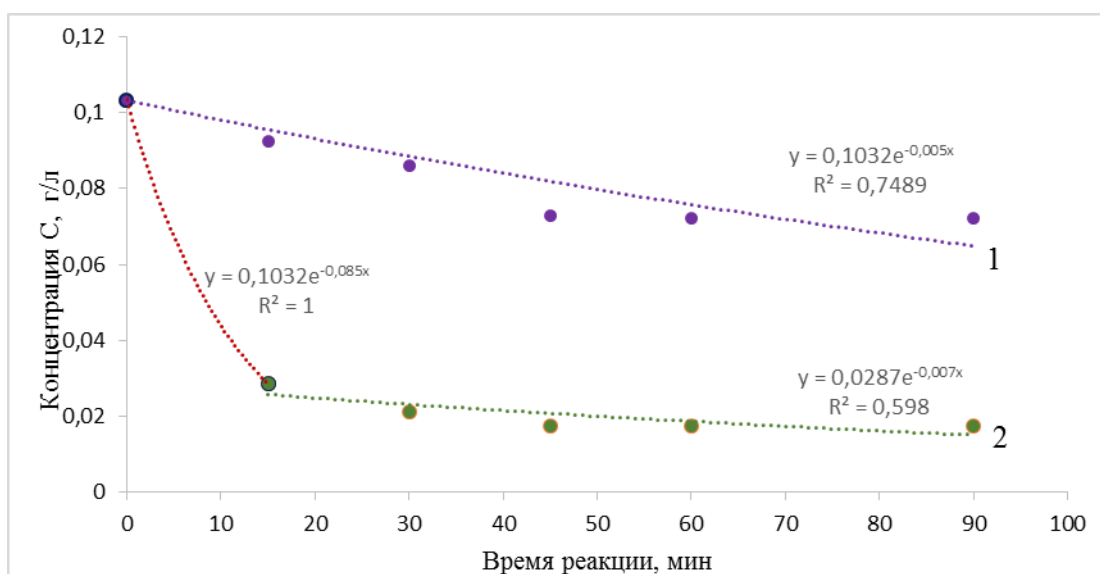


Рисунок 1. Кинетические кривые реакции:

1 – без добавления катализатора, 2 – с добавлением катализатора

Точки аппроксимировали экспоненциальным уравнением, исходя из предположения, что в обоих случаях протекает реакция первого порядка.

Таким образом, константа скорости реакции без добавления катализатора составляла $k_{(6к)} = 0,005 \text{ с}^{-1}$. Константа скорости реакции с добавлением катализатора в первые 15 минут реакции – $k_{1(к)} = 0,085 \text{ с}^{-1}$, далее скорость реакции снижалась, и константа реакции составила $k_{2(к)} = 0,007 \text{ с}^{-1}$. Из уравнений аппроксимации видно, что в присутствии катализатора скорость реакции значительно увеличивается.

Степень деструкции красителя рассчитывали по формуле: $W = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%$,

где W – степень деструкции %, C_0 – концентрация красителя в начальный момент

времени, C_t - концентрация красителя в данный момент времени. По данным расчета строили график (рис. 2).

Через 90 минут реакции с добавлением катализатора степень деструкции составила 83 %, в то время как для реакции без добавления катализатора через 90 минут степень деструкции красителя составила 30 %.

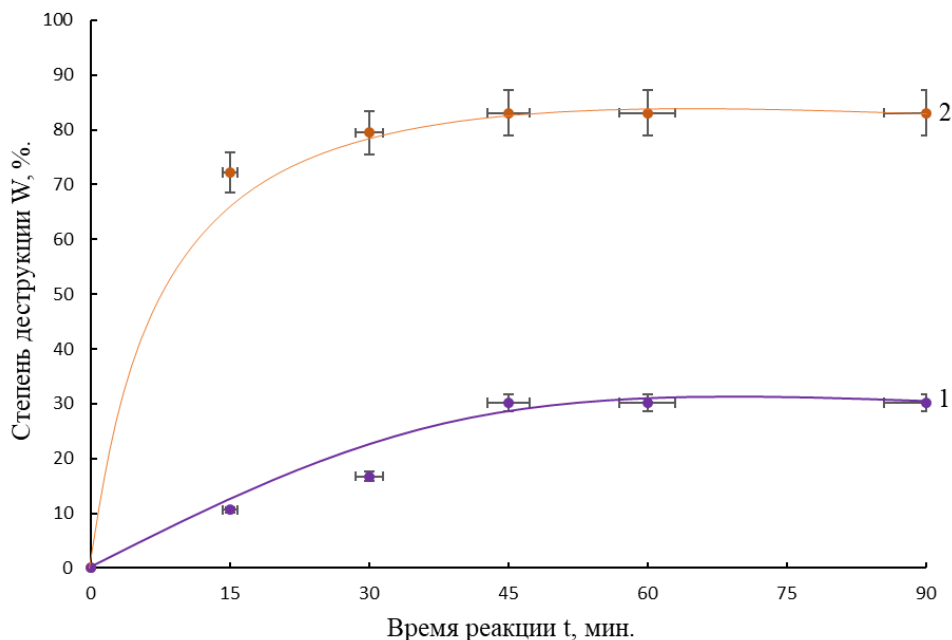


Рисунок 2. Степень деструкции красителя в реакции: 1 – без добавления катализатора; 2 – с добавлением катализатора

В данном случае реакция предположительно протекает аналогично механизму для реакции Фентона. Сначала происходит каталитическое разложение молекулы пероксида водорода в результате её взаимодействия с частицами феррита кобальта. В результате этого взаимодействия образуются радикалы, которые вступают во взаимодействие с молекулой красителя и окисляют её, в общем виде по схеме:



Предположительно, наиболее вероятным местом атаки в молекуле красителя для радикалов послужит азогруппа или бензольные кольца (рис. 3). При этом возможно образование радикалов метиленового оранжевого, гидрирование метиленового оранжевого по бензольному кольцу или образование азоксисоединения.

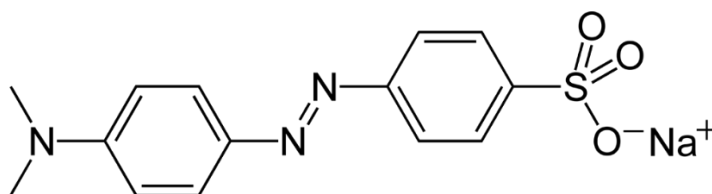


Рисунок 3. Молекула метиленового оранжевого

Таким образом, установлено, что наноразмерный CoFe_2O_4 является эффективным катализатором реакции разложения пероксида водорода с образованием радикалов, выступающих активными окислителями органических соединений. Эффективность окисления красителя метиленового оранжевого в присутствии катализатора составляет 83,09 %.

Список литературы

1. Миттова И. Я. Наноматериалы: синтез нанокристаллических порошков и получение компактных нанокристаллических материалов : учебное пособие для вузов / И. Я. Миттова, Е. В. Томина, С. С. Лаврушина. – Воронеж : Воронежский государственный университет, 2007. – 35 с. – EDN XKPQOL.
2. Mechanochemically synthesized nano-dimensional iron–cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition / E. Manova et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 277, № 1. – P. 119-127.
3. Khan A., Smirniotis P. G. Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – Vol. 280. – № 1-2. – C. 43-51
4. Magnetic and structural properties of nano sized Dy-doped cobalt ferrite synthesized by co-precipitation / Y. Mohammadifar, H. Shokrollahi, Sh. Khameneh Asl, Gh. Yousefi, L. Karimi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 361. – P. 150-156.

References

1. Mittova I. Ya. Nanomaterials: synthesis of nanocrystalline powders and production of compact nanocrystalline materials : a textbook for universities / I. Ya. Mittova, E. V. Tomina, S. S. Lavrushina. – Voronezh : Voronezh State University, 2007. – 35 p. – EDN XKPQOL.
2. Mechanochemically synthesized nano-dimensional iron–cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition / E. Manova et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 277, № 1. – P. 119-127.
3. Khan A., Smirniotis P. G. Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – Vol. 280. – № 1-2. – C. 43-51.
4. Magnetic and structural properties of nano sized Dy-doped cobalt ferrite synthesized by co-precipitation / Y. Mohammadifar, H. Shokrollahi, Sh. Khameneh Asl, Gh. Yousefi, L. Karimi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 361. – P. 150-156.