

УДК 54-44; 544.478-03

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.090>

Олена МАКІДО, Галина ХОВАНЕЦЬ, Оксана ХАВУНКО

СИНТЕЗ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ МАГНІТНИХ ЧАСТИНОК CoFe_2O_4

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: khovanets_galyna@ukr.net*

Одержано золь-гель методом магніточутливі наноструктуровані каталізатори типу ядро-оболонка. Запропоновано багатостадійну технологію виготовлення композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$, яка охоплює три етапи: 1) синтез частинок CoFe_2O_4 , які утворюють магніточутливе ядро; 2) нанесення стабілізуючого шару кремнезему золь-гель методом; 3) формування зовнішнього шару CuO , який проявляє каталітичні властивості. Проведено якісні та кількісні мікроаналізи отриманого композита. Досліджено каталітичну дію одержаного композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ у процесі ініційованого окиснення кумену. Використання $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ як каталізатора дає змогу збільшити швидкість процесу окиснення на порядок. Спостерігається пряма залежність зростання швидкості реакції від кількості задіяного каталізатора. Каталізатор $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ продемонстрував здатність працювати без втрати каталітичної активності декілька циклів без регенерації і є перспективним для використання у процесах окиснення вуглеводнів.

Ключові слова: гетерогенний каталіз, золь-гель синтез, каталізатори типу ядро-оболонка, ТЕОС, ініційоване окиснення кумену.

Вступ

Розвиток сучасних технологій виробництва хімічних продуктів і матеріалів, переробки нафтової та нафтохімічної сировини, захисту навколишнього середовища та виробництва енергії у світі на 80–90 % базується на каталітичних процесах [1–3]. Перевагою використання гетерогенних каталізаторів є не тільки їхня висока активність і селективність, а й простота розділення систем та виділення такого каталізатора без забруднення кінцевих продуктів синтезу [4–6]. Однією з основних вимог, що ставлять до синтезу каталізаторів нового покоління, є управління структурою активного компонента на молекулярному та супрамолекулярному рівні, що і має забезпечити їхні якісні характеристики в гетерогенно-каталітичних реакціях [7].

За останні роки значно зросло використання як каталізаторів для різних технологічних процесів нанодисперсних порошоків металів та їхніх оксидів [8, 9]. Зокрема, оксиди перехідних металів використовують у процесах окиснення вуглеводнів (циклогексану, кумену тощо) та у процесах очищення природних і стічних вод [10,

11]. Наявність магнітних іонів металів у складі наноструктурованих оксидних каталізаторів, зокрема йонів Fe, Co, Ni дає змогу створити каталізатори з магнітними властивостями, так звані магнітокеровані каталізатори, що забезпечує ефективне вилучення їх із середовища у разі накладання магнітного поля [12].

Серед різних магнітних наночастинок шпінелеві ферити MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Mg}$) є одними з найбільш важливих і цікавих складних оксидів, які можуть відігравати подвійну роль каталізатора та магнітного сепарабельного об'єкта [13, 14]. Проте істотним недоліком для технологічного використання є їхня агломерація. Вона зменшує площу специфічних поверхонь та рівень міжконтактної вільної енергії, що призводить до зниження реактивності частинок і стає лімітуючим чинником якості кінцевого продукту.

Нанесення зовнішнього покриття з кремнезему золь-гель методом для стабілізації синтезованих наночастинок дає змогу уникнути подібних обмежень [15, 16]. До переваг золь-гель технології з використанням алкоксисиланів (наприклад, тетраетоксисилану [17]) можна зачислити високу чистоту кінцевих продуктів, бо алкоксиди достатньо легко очищаються від інших елементів ще на стадії синтезу або у постобробці, простоту нанесення покриттів, регулювання пористості поверхні, низькі енергетичні затрати та екологічну чистоту процесу [18, 19]. Наявність на поверхні частинок силанольних груп, які можуть легко реагувати з різноманітними зв'язуючими агентами для ковалентного приєднання специфічних лігандів значно розширює напрямки їхнього застосування [20].

Мета нашої праці – створити каталітичні системи на основі магнітного ядра, стабілізованого оксидом кремнію та активними центрами на поверхні частинок, які можуть використовуватись у різних процесах. Такі пористі каталізатори з магнітними властивостями (типу ядро-оболонка) мають багато переваг: хороша адсорбційна здатність, можливість магнітної сепарації і рециркуляції за кімнатної температури та термостійкість, а їхня розробка є актуальним питанням для хімічного синтезу та екології, відновлення водних ресурсів [21]. Відновлення водних ресурсів сьогодні досить актуальне, оскільки інтенсивного розвитку набуває сучасний напрям каталізу – «зелена хімія» [1, 22, 23]. Він спрямований на розроблення ефективних каталізаторів для різноманітних процесів промислового виробництва, для захисту об'єктів навколишнього середовища від небезпечних забрудників [24, 25], зокрема, тонке очищення стічних вод від органічних забрудників методом Фентона [26].

Експериментальна частина

Матеріали

Для досліджень використовували: ферум(III) нітрат нонагідрат $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч., «Сфера сім»); кобальт(II) нітрат гексагідрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., «Сфера сім»); мідь(II) оцтовокисла моногідрат $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.а., «Синбіас»); лимонна кислота моногідрат $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (х.ч., «Сфера сім»); аміак водний 25%, NH_4OH (х.ч.а., «Сфера сім»); гідроксид натрію NaOH (х.ч., «Сфера сім»); тетраетоксисилан (тетраетилловий ефір ортосиліцієвої кислоти) (ТЕОС) (х.ч., «Сфера сім»); етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ч.); ізопропілбензен (кумен) (х.ч.а., «Sigma-Aldrich»); ацетонітрил (ACN) (х.ч.а., «Lab-Scan»); α, α' -азобісізобутиронітрилу (AIBN) (х.ч.а., «Sigma-Aldrich»).

Для магнітної сепарації використовували постійний неодимовий магніт 30×15 мм.

Методи дослідження

Морфологію синтезованих композитів на основі магнітних частинок CoFe_2O_4 досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) із застосуванням приладу EVO-40XVP (Carl Zeiss) з системою мікроаналізу INCA Energy 350.

Кінетику радикально-ланцюгової реакції окиснення кумену з використанням як каталізатора композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ досліджували газоволюмометричним методом шляхом вимірювання кількості поглиненого кисню [27]. Окиснення кумену виконували в присутності ініціатора – азобісізобутиронітрилу (AIBN) в ацетонітрилі (ACN). Проведено порівняння максимальної швидкості окиснення кумену в середовищі ACN за наявності лише AIBN та за наявності AIBN і композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$.

Метод синтезу композитів $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$

Виготовлення каталізатора на основі оксиду міді, осажденного на поверхні магніточутливого ядра, стабілізованого шаром SiO_2 , відбувалось в три етапи.

На першому етапі проводили синтез частинок фериту кобальту, що характеризуються магнітними властивостями. Одержання наночастинок CoFe_2O_4 проводили за допомогою методу співосадження з розчину солей заліза та кобальту шляхом додавання гідроксиду амонію за присутності ПАР. Для синтезу були використані нітрати Fe(III) та Co(II) у співвідношенні 2:1, реакцію проводили, інтенсивно перемішуючи за температури 80°C .

Додаючи у реакційне середовище ПАР (лимонна кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), утворені гідроксиди заліза та кобальту переходять в розчинний стан у вигляді цитратів $(\text{FeCo} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Отримані цитрати після випаровування прожарювали за температурою 300°C протягом 3 год. Під час прожарювання в атмосфері кисню відбувається розклад цитратів з утворенням частинок фериту кобальту з яскраво вираженими магнітними властивостями, а виділення вуглекислого газу та водяної пари під час розкладу формує пористий матеріал з розвиненою питомою поверхнею [28].

Покриття утворених частинок CoFe_2O_4 тонким шаром SiO_2 проводили для стабілізації частинок та запобігання їхній агрегації, а також для формування хімічних зв'язків із модифікаторами на наступних етапах завдяки наявності у поверхневому шарі матеріалу силанольних груп діоксиду кремнію.

Осадження SiO_2 проводили методом золь-гель синтезу з використанням тетраетоксисилану (ТЕОС) як прекурсора діоксиду кремнію. До диспергованих у воді частинок CoFe_2O_4 додавали спиртовий розчин ТЕОС і розчин гідроксиду амонію для проведення лужного гідролізу ТЕОС на поверхні частинок. Кількість тетраетоксисилану розраховували з мольного співвідношення $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{SiO}_2 = 2,5:1$. Отриманий осад промивали до $\text{pH} = 7$, після чого до нього додавали розчин ацетату міді за співвідношення $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{CuO} = 1:1$. Осадження Cu(OH)_2 проводили додаванням еквімолярної кількості 2 М розчину NaOH за інтенсивного перемішування протягом 2 год.

Узагальнена схема процесу зображена на рис. 1.

Після промивання композит висушували за 100°C та прожарювали за 300°C для утворення оксиду міді на поверхні частинок.

Результати та обговорення

Дослідження морфології поетапно одержаних осадів CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ виявило, що частинки фериту кобальту мають дрібнодисперсну

структуру мікронних розмірів (рис. 2,а). Аналіз отриманих спектрів довів, що, крім фериту кобальту, частина атомів феруму існує у вигляді мінералу маггеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 2,б). Поява маггеміту небажана з двох причин. По-перше, маггеміт нестійкий до нагрівання і необоротно трансформується в діапазоні температур $300^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ у гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, який є антиферомагнітним оксидом [29]. По-друге, поява фракції маггеміту приводить до зміни стехіометричного складу фериту кобальту, від якого залежать магнітні властивості утвореного фериту [30]. При нанесенні на поверхню частинок CoFe_2O_4 шарів SiO_2 (рис. 2,в) та CuO (рис. 2,г), отримані частинки мають розміри в межах 100 нм та розвинуту поверхню.

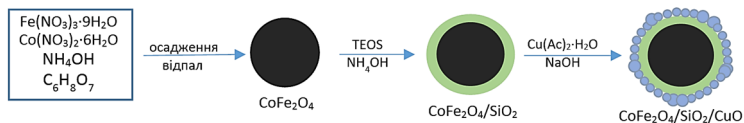


Рис. 1. Технологічна схема одержання частинок $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$.

Fig. 1. Technological scheme for obtaining $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ particles.

Каталітичну дію отриманого композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ перевіряли у процесі ініційованого окиснення кумену молекулярним киснем. Окиснення кумену виконували без каталізатора та з використанням як каталізатора композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$.

Результати проведених досліджень виявили, що додавання $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ композита до реакційного середовища приводить до зростання швидкості реакції на порядок. Спостерігається також пряма залежність швидкості окиснення кумену від кількості каталізатора у реакторі (див. табл., рис. 3).

Таблиця

Залежність швидкості ініційованого окиснення кумену від кількості каталізатора

Table

Dependence of the rate of initiated oxidation of cumene on the amount of catalyst

Номер досліджу	AIBN, моль/л	$m(\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO})$, г	$W \cdot 10^5$, моль \cdot л $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$
1	0,02	–	2,2
2	0,02	0,01	21,5
3	0,02	0,005	14,7
4	0,02	0,0025	6,3
5	0,02	Залишки з попереднього досліджу	2,7

Для підтвердження цього припущення проведено дослідження зміни швидкості реакції окиснення кумену від кількості циклів використання каталізатора. Після кожного дослідження каталізатор утримували магнітом у реакторі, промивали ацетонітрилом 3 рази і просушували в сушильній шафі протягом доби за $T = 150^\circ\text{C}$. На рис. 4 зображено кінетичні криві процесу окиснення кумену молекулярним киснем при повторному використанні каталізатора. Номери кривих на графіку відповідають порядковому номеру циклу використання каталізатора. Як засвідчили результати, для трьох циклів використання одержаний каталізатор демонструє хорошу відтворюваність процесу окиснення кумену молекулярним киснем без втрати активності, тобто без зміни кількості каталітичних центрів на поверхні

каталізатора, що дотично підтверджує хімічний зв'язок центрів CuO з інертним шаром SiO_2 .

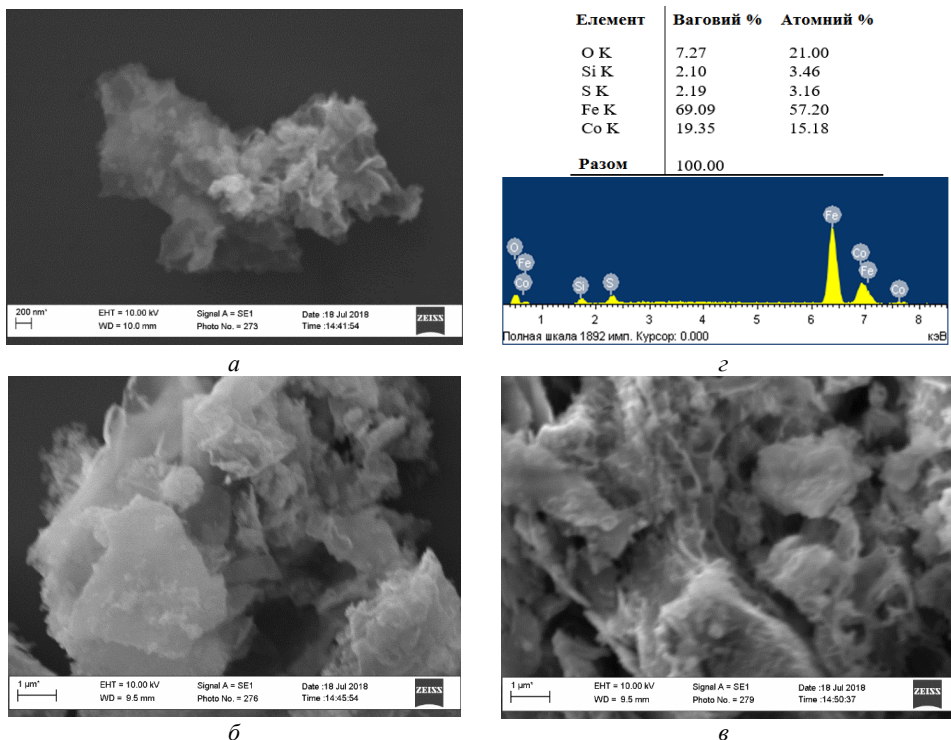


Рис. 2. SEM-зображення зразків синтезованих композитів: CoFe_2O_4 (а), $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (б), $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ (в) та спектрограма складу зразка CoFe_2O_4 (г).

Fig. 2. SEM-image of samples of synthesized composites: CoFe_2O_4 (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (b), $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ (c) and spectrogram of the composition of the sample CoFe_2O_4 (d).

Висновки

Розроблено методику синтезу наноструктурованого каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ з магніточутливим ядром на основі магнітних частинок CoFe_2O_4 , на які золь-гель методом нанесена оболонка SiO_2 з хімічно зв'язаним каталітичним шаром CuO .

Методом SEM з'ясовано, що частинки фериту кобальту мають дрібнодисперсну структуру мікронних розмірів. Аналіз спектрів свідчить про присутність у композиті, крім CoFe_2O_4 , ще і частинок маггеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, що слабо впливає на магнітну сепарабельність каталізатора. Спостерігається зростання розміру частинок зі збереженням розвинутої поверхні у разі нанесення на поверхню частинок CoFe_2O_4 щільного шару SiO_2 та шару CuO .

З'ясовано, що композит $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$, виготовлений за запропонованою технологією, може слугувати каталізатором для процесу ініційованого окиснення кумену молекулярним киснем і дає змогу збільшити швидкість процесу на порядок.

Цей каталізатор продемонстрував можливість багатократного використання без хімічного відновлення і втрати своєї активності.

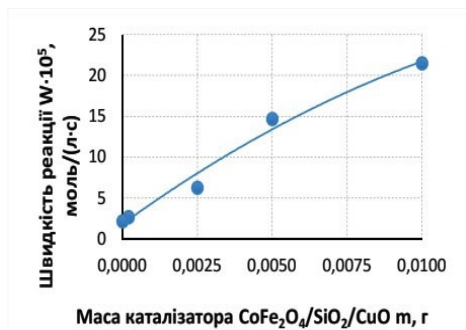


Рис. 3. Залежність швидкості реакції ініційованого окиснення кумену від кількості каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$.

Fig. 3. Dependence of the reaction rate of the initiated oxidation of cumene on the amount of catalyst $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$.

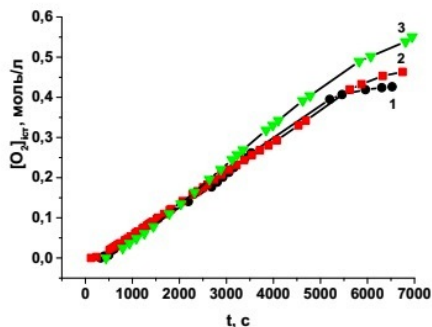


Рис. 4. Кінетичні криві окиснення кумену молекулярним киснем з повторним використанням каталізатора:

1, 2, 3 – цикли використання каталізатора.

Fig. 4. Kinetic curves of oxidation of cumene by molecular oxygen with reuse of the catalyst: 1, 2, 3 – catalyst use cycles.

Отримані результати свідчать про високу якість одержаного каталізатора та перспективність його використання у хімічних процесах.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Onuegbu T.U., Ogbuagu A.S., Ekeoma M.O.* The role of catalysts in green synthesis of chemicals for sustainable future. *J. Basic Phys. Res.* 2011. Vol. 2(1). P. 86–92.
2. *Chernenko Y.M., Voloshin M.D., Laricheva L.P.* Catalysts and sorbents: textbook. - Kamyanse: DDTU, 2017. 317 p. (in Ukrainian).
3. *Krylov O.V.* Heterogeneous catalysis. Moscow: Akademkniga, 2004. 679 p. (in Russian).
4. *Kolasinski K.K.* Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience: 3-rd Ed. New York: Wiley, 2012. 50 p. (<https://doi.org/10.1002/9781119941798>).
5. *Ananikov V.P., Beletskaya I.P.* Application of nanoscale, homogeneous and heterogeneous catalytic systems in organic synthesis: changes in the structure of the active center during a chemical reaction in solution. *Russ. nanotechn.* 2009. Vol. 4(7–8). P. 56–67 (in Russian).
6. *Bukhtiyarov V.I.* Modern trends in the development of surface science as applied to catalysis. The elucidation of the structure–activity relationships in heterogeneous catalysts. *Russ. Chem. Reviews.* 2007. Vol. 76(6). P. 553–581. (<http://doi.org/10.1070/RC2007v076n06ABEH003721>).
7. *Somorjai G.A., Park J.Y.* Molecular factors of catalytic selectivity. *Angew. Chem.* 2008. Vol. 47(48). P. 9212–9228. (<https://doi.org/10.1002/anie.200803181>).
8. *Khimach N.Ju., Polunkin E.V.* Nanostructured catalysts. *Catalys. petrochem.* 2012. Vol. 21. P. 86–98. (in Ukrainian).
9. *Dontsova T.A., Nahirniak S.V., Astrelin I.M.* Metaloxide Nanomaterials and Nanocomposites of Ecological Purpose. *J. Nanomat.* 2019. Vol. 2019. 31 p. (<https://doi.org/10.1155/2019/5942194>).

10. *Védrine J.C.* Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis. – Amsterdam: Elsevier, 2018. 618 p. (<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811631-9.00001-6>).
11. *Ludviková J., Jiráková K., Kovanda F.* Mixed oxides of transition metals as catalysts for total ethanol oxidation. Chem. Papers. 2012. Vol. 66(6). P. 589–597. (<https://doi.org/10.2478/s11696-011-0127-x>).
12. *Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I.* Chemistry of Metal Alkoxides. Boston: Kluwer Academic Publ., 2002. 568 p.
13. *Faraji M., Yamini Y., Rezaee M.* Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization and Applications. J. Iran. Chem. Soc. 2010. Vol. 7(1). P. 1–37. (<https://doi.org/10.1007/BF03245856>).
14. *Cheng T., Zhang D., Li H., Liu G.* Magnetically recoverable nanoparticles as efficient catalysts for organic transformations in aqueous medium. Green Chem. 2014. Vol. 16(7). P. 3401–3427. (<https://doi.org/10.1039/C4GC00458B>).
15. *Levy D., Zayat M.* The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications: 3 Vol. Set. – Weinheim: Wiley-VCH, 2015. 1616 p. (<https://doi.org/10.1002/9783527670819>).
16. *Cauqui M.A., Rodriguez-Izquierdo J.M.* Application of the sol-gel methods to catalyst preparation. J. Non-Cryst. Solids. 1992. Vol. 147–148. P. 724–728. ([https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80707-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80707-0)).
17. *Azlina H.N., Hasnidawani J.N., Norita H., Surip S.N.* Synthesis of SiO₂ Nanostructures Using Sol-Gel Method. Acta Phys. Polon. A. 2016. Vol. 129(4). P.842–844. (<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.129.842>).
18. *Yamaura M., Camilo R.L., Sampaio L.C., Macêdoc M.A., Nakamura M., Toma H.E.* Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 279(2–3). P. 210–217. (<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.01.094>).
19. *Kudryavtsev P., Figovsky O.* Sol-gel technology of porous composites. – Germany: Lambert Acad. Publ., 2015. 476 p. (in Russian)
20. *Mornet S., Portier J., Duguet E.* A method for synthesis and functionalization of ultrasmall superparamagnetic covalent carriers based on maghemite and dextran. J. Magn. Magn. Mater. 2005. Vol. 293(1). P. 127–134. (<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.01.053>).
21. *Yu B., He L., Wang Y., Cong H.* Multifunctional PMMA@Fe₃O₄@DR Magnetic Materials for Efficient Adsorption of Dyes. Materials. 2017. Vol. 10(11). 1239. 12 p. (<https://doi.org/10.3390/ma10111239>).
22. *Volovych I.* Sol-gel processes in catalysis: catalyst synthesis, application, recycling and combination to tandem reactions in microemulsions: dissert. dr. rer. nat. Berlin: Techn. Univers., 2014. 124 p.
23. *Golub E.O., Golub N.P., Gomonay V.I., Szekeresh K. Yu., Kozma A.A., Halushkay J.V., Palok V.V., Foros N.M., Hlebena H.F., Kish Yu.Yu.* Heterogeneous oxidation of light hydrocarbons on zeolite catalysts. Nauk. visn. Uzhgorod. univ. Ser. Him. 2017. Vol. 1(37). P. 94–98.
24. *Atalay S., Ersöz G.* Novel Catalysts in Advanced Oxidations of Organic Pollutants. Springer Intern. Publ., 2016. 60 p. (<https://doi.org/10.1007/978-3-319-28950-2>).
25. *Li Z., Wang J., Liu M., Chen T., Chena J., Gea W., Fuace Z., Pengac R., Zhaice X., Lu Y.* Core-shelled mesoporous CoFe₂O₄-SiO₂ material with good adsorption and high-temperature magnetic recycling capabilities. J. Phys. Chem. Solids. 2018. Vol. 115. P. 300–306. (<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.12.056>).
26. *Costa R.C.C., Lelis M.F.F., Oliveira L.C.A., Fabris J.D., Ardisson J.D., Riosa R.R.V.A., Silvaa C.N., Lago R.M.* Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe_{3-x}M_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. J. Hazard. Mater. 2006. Vol. 129(1–3). P. 171–178. (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.028>).

27. *Efimova I.V., Smirnovà O.V., Opeida I.A., Vakhitova L.N.* Effect of ascorbic acid and superoxide anion on the processes of inhibition of chain-radical oxidation in an aprotic medium. *Vopr. Khim. Khimich. Tekhnol.* 2020. Vol. 4. P. 55–59 (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.32434/0321-4095-2020-131-4-55-59>).
28. *Danks A.E., Hallb S.R., Schnepf Z.* The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horiz.* 2016. Vol. 3(2). P. 91–112. (<https://doi.org/10.1039/C5MH00260E>).
29. *Katasonov P.A., Garifullin R.A.* Thermal characterization of magnetite obtained by means of plasmaelectrolytic syntesys. *Letters on Mater.* 2013.Vol. 3. P. 322–325. (<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2013-4-322-325>).
30. *Frolova L.A.* Physico-chemical bases of hydrophase technology of production of spinel ferrites of 3d-metals: Dissert. Dr. Techn. Sci. Dnipro: Ukr. State Univer. Chem. Techn., 2021. 405 p.

SUMMARY

Olena MAKIDO, Galyna KHOVANETS', Oksana KHAVUNKO

SYNTHESIS OF CATALYSTS BASED ON MAGNETIC PARTICLES CoFe_2O_4

*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L.M. Lytvynenko NAS of Ukraine, Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine
e-mail: khovanets_galyna@ukr.net*

The development of effective catalysts for various industrial production processes, to protect the environment from hazardous pollutants, in particular, fine treatment of wastewater from organic pollutants by the Fenton method is a very relevant modern direction of catalysis – «green chemistry». Therefore, we have obtained magnetic-sensitive core-shell catalysts based on stabilized SiO_2 particles of cobalt ferrite with active centers of copper oxide deposited on the surface by the sol-gel method. Such porous catalysts with magnetic properties have a number of advantages: good adsorption capacity, the possibility of magnetic separation and recirculation at room temperature and thermal stability. Multistage technology for manufacturing of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ composite is proposed. Synthesis of the obtained nanostructured magnetically sensitive catalysts $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ occurs in three stages: 1) synthesis of CoFe_2O_4 particles, which form a magnetically sensitive core; 2) applying a stabilizing layer of silica by sol-gel method; 3) the formation of an outer layer of CuO , which exhibits catalytic properties. Carried out qualitative and quantitative microanalysis of the obtained composite showed that the particles of cobalt ferrite have a finely dispersed structure with sizes up to 100 μm . Sequential deposition of the following layers of SiO_2 and CuO on the surface of CoFe_2O_4 leads to an increase in the size of the particles while maintaining their developed surface. The catalytic action of the obtained $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ composite in the process of the initiated oxidation of cumene was investigated. Oxidation of cumene was performed without catalyst and using $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ composite as catalyst. The use of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ as a catalyst allows to increase the rate of oxidation process by an order. At the same time there is a direct dependence of the growth rate of the reaction on the amount of the involved catalyst. Also, this catalyst demonstrated the ability to work without loss of catalytic activity of several cycles without regeneration. The catalyst $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ is promising for use in the oxidation processes of hydrocarbons.

Keywords: heterogeneous catalysis; sol-gel synthesis; core-shell type catalysts; TEOS; initiated oxidation of cumene.

Стаття надійшла: 10.06.2021.
Після доопрацювання: 30.07.2021.
Прийнята до друку: 30.09.2021.