

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 В ПРИСУТСТВИИ ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА МЕЗОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.А. Гордиенко*, аспирант, А.А. Соколова, аспирант,

В.Р. Флид, заведующий кафедрой

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносов,

Москва, 119571 Россия

Автор для переписки, e-mail: gordienkoaa@mail.ru

Вывявлены кинетические закономерности разложения H_2O_2 в присутствии закрепленных на мезопористом углеродном носителе Сибунит оксидов переходных металлов (Co, Rh, Ni, Pd, Cu и Ag). Катализаторы охарактеризованы методами низкотемпературной (-196°C) физической адсорбции азота и хемосорбции CO при 35°C . Скорость реакции каталитического разложения H_2O_2 при $25-70^\circ\text{C}$ измерена волюмометрическим методом. Установлено, что кинетика разложения H_2O_2 зависит от характера взаимодействия поверхностных активных центров с носителем и стабильности кислородсодержащих поверхностных комплексов. На основании экспериментальных данных по влиянию ДМСО и KCl на кинетику каталитического разложения H_2O_2 оценен возможный вклад радикально-цепного механизма реакции.

Ключевые слова: пероксид водорода, каталитическое разложение H_2O_2 , закрепленные на Сибуните оксиды переходных металлов.

Введение

Изучение механизма реакции жидкофазного разложения пероксида водорода в присутствии твердофазных катализаторов, позволяющее выявить активные в окислении интермедиаты, не утратило своей актуальности [1, 2]. Как отмечалось в предыдущих публикациях [3–5], одним из перспективных сегодня направлений в катализе является селективное жидкофазное окисление органических субстратов пероксидом водорода в присутствии твердофазных катализаторов. Они представляют собой гидрофобные керамические (SiO_2 , TiO_2 и т.д.) [6–9] или углеродные [5, 10, 11] носители с закрепленными на их поверхности переходными металлами (Pd, Ag, Cu, Co и т.д.) и их оксидами. Отмечено [12], что определяющим фактором в реакциях селективного окисления является прочность связи активной формы кислорода с поверхностью катализатора.

Ранее активность катализаторов в реакции жидкофазного разложения H_2O_2 было принято связывать с величиной окислительно-восстановительного потенциала $M^{n+}/M^{(n+1)}$ активного компонента [6]. В настоящее время учитывается вклад в механизм разложения H_2O_2 адсорбционных свойств твердофазных катализаторов [13–21]. Так, на основании квантово-химических расчетов [16], подтвержденных экспериментальными данными [17–21], установлено, что в разложении молекулы H_2O_2 на оксидах переходных металлов (TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 и т.д.) основную роль играет поверхность катализатора, способная адсорбировать пероксид водорода с образованием связанных с катионом переходного металла гидроксильного ($\bullet\text{HO}$) или супероксидного ($\bullet\text{O}_2$) радикалов. Этот факт дает возможность изучить роль таких

интермедиатов в селективном окислении. Систематизация факторов, влияющих на механизм каталитического разложения H_2O_2 , может позволить детализировать подходы для направленного решения этих вопросов.

Цель данной работы – выявление закономерностей влияния природы закрепленных на Сибуните оксидов переходных металлов IB и VIIIБ групп 4 – го и 5 – го периодов таблицы Д.И. Менделеева: Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag, характеризующихся различными значениями энергии диссоциации связи металл–кислород ($D^\circ_{\text{M-O}}$) и стандартными окислительно-восстановительными потенциалами (E°), на жидкофазное разложение пероксида водорода.

Экспериментальная часть

Реактивы: 30% водный раствор пероксида водорода (марка «о.с.ч.»), диметилсульфоксид (марка «х.ч.»), хлорид калия (марка «х.ч.») (Химмед, Россия). Носитель Сибунит предоставлен Институтом проблем переработки углеводородов, г. Омск.

Закрепленные на Сибуните оксиды переходных металлов: Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag в количестве 0.43 мкмоль на 1 г катализатора получали по методике пропитки носителя водными растворами солей $PdCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $RhCl_3$, $AgCl$, $CoCl_2$ с последующей сушкой на воздухе и отмывкой от хлорид-ионов (далее – П–Металл/С) [22–24]. Для проверки влияния связи активного компонента с поверхностью носителя готовили катализатор, полученный методом осаждения из водного раствора $PdCl_2$ палладиевых наночастиц на поверхность Сибунита, впоследствии высушенный и отмывтый от хлорид-ионов (далее – О–Pd/С).

Текстульные характеристики образцов: удельную поверхность по БЭТ [25], объем и размер

мезопор (преобладающий диаметр менее 100 нм) [26] определяли с помощью метода низкотемпературной (-196°C) адсорбции азота (ASAP 2020, Micromeritics – ГСИ № 46147-10). Оценку размера и площади поверхности наночастиц оксидов переходных металлов в исследуемых катализаторах определяли по селективной хемосорбции СО при 35°C после предварительной обработки их смесью 10% H_2 – Ar при 250°C в течение 2 ч.

Реакцию разложения H_2O_2 на поверхности твердофазных катализаторов изучали при нейтральном pH в диапазоне температур 25 – 70°C в кинетической области. Критериями выбора кинетической области явились: постоянство удельной каталитической активности (УКА_0) – начальная скорость превращения пероксида водорода, отнесенная к загрузке катализатора в $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$, и независимость скорости реакции от фракционного состава 140 – 70 мкм в условиях быстро протекающей реакции (загрузка катализатора 2.5 – 12.5 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ и число оборотов мешалки 1000 $\text{об}\cdot\text{мин}^{-1}$ при 25 и 70°C). Реакцию проводили в колбе из стекла Пирекс объемом 50 см^3 , которую помещали в масляную баню с термодатчиком, наблюдая за скоростью выделения O_2 волюмометрическим методом. В стандартном опыте в колбу с предварительно нагретой до заданной температуры дистиллированной водой (20 мл) вносили катализатор (фракция менее 70 мкм, загрузка катализатора 2.5 – 7.5 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$, выдержан при 180°C 6 ч на воздухе, охлажден в эксикаторе) и после перемешивания с помощью магнитной мешалки в течение 5 мин

добавляли H_2O_2 . Начальную концентрацию пероксида варьировали в диапазоне 0.06 – 0.22 $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

Разложение пероксида водорода в условиях ингибирования радикально-цепных реакций проводили в присутствии диметилсульфоксида (ДМСО) или хлорида калия в количестве 35% мол. относительно концентрации H_2O_2 .

Результаты и их обсуждение

Согласно классификации ИЮПАК [27], наблюдаемая низкотемпературная (-196°C) изотерма адсорбции азота (рис. 1) на поверхности носителя Сибунит относится к IV – му типу с петлей гистерезиса типа H3. Такой тип изотерм характерен для капиллярной конденсации азота в щелевидных или конусообразных порах [28]. Аналогичные текстурные характеристики наблюдаются и для катализаторов, полученных на его основе (табл. 1). По данным селективной хемосорбции СО при 35°C на поверхности катализаторов, установлено, что нанесение активного компонента в количестве 43 $\text{мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$ на поверхность Сибунита способствует формированию высокодисперсных наночастиц, средний размер которых после восстановления составляет 3.7 и 4.8 нм, а их удельная площадь пропорциональна содержанию активного компонента на поверхности катализатора. Таким образом, наблюдаемые закономерности указывают на равномерное распределение активного компонента по поверхности углеродного носителя вследствие его закрепления на функциональных поверхностных группах [23, 24, 29], что минимизирует вклад размерных эффектов.

Таблица 1. Текстурные характеристики углеродного носителя Сибунит (С) и катализаторов на его основе (содержание металла – 43 $\text{мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$)

№ обр.	Наименование образца	$A_{БЭТ}$, $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	$S_{БЭТ}$	$A_{СМ}$, $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	$D_{МЕ}$, нм	A_M , $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	d_{Me} , нм
1	С	343	128	306	5.6	-	-
2	O–Pd/C	393	121	428	7.5	0.48	4.8
3	П–Pd/C	342	123	328	5.8	0.48	4.8
4	П–Ni/C	318	123	273	5.3	0.51	3.7
5	П–Co/C	315	128	268	5.6	0.40	4.7
6	П–Cu/C	334	115	310	5.7	0.41	4.8
7	П–Ag/C	316	123	266	5.4	-	-
8	П–Rh/C	339	122	328	5.9	0.45	4.7

O – метод осаждения; П – метод пропитки; $A_{БЭТ}$ – удельная поверхность катализатора по методу БЭТ; $S_{БЭТ}$ – константа уравнения БЭТ; $A_{СМ}$ – удельная поверхность катализатора по сравнительному методу;

$D_{МЕ}$ – средний диаметр мезопор, $D_{МЕ} = \frac{4V_{МЕ}}{A_{БЭТ}}$; A_M – удельная поверхность закрепленного металла;

d_{Me} – средний размер наночастиц закрепленного металла.

На рис. 1 представлены кинетические «концентрация пероксида водорода (C) – время реакции (τ)» и логарифмические зависимости $\ln W = f(\ln C)$ и $\ln \text{УКА}_0 = f(\ln C_0)$, где W и УКА_0 – наблюдаемая текущая скорость реакции ($\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$) и начальная удельная каталитическая активность ($\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$), соответственно, в температурном интервале 25 – 70°C для катализаторов П–

Cu/C и П–Pd/C. Аналогичные кривые получены для других катализаторов. Из их анализа следует, что разложение пероксида водорода на поверхности закрепленного катализатора П–Cu/C во всем температурном диапазоне характеризуется кинетическим порядком (n), близким к первому (рис. 1б). Первый порядок по H_2O_2 также наблюдается в реакции с использованием

катализатора П–Ag/C. Наблюдаемый порядок по H_2O_2 на закрепленном катализаторе П–Pd/C характеризуется дробной величиной (от 0 до 1) при низких температурах и стремится к 1 при высоких температурах (рис. 1б). Подобные закономерности наблюдаются при разложении

H_2O_2 на поверхности закрепленных катализаторов П–Co/C и О–Pd/C. Катализаторы П–Ni/C и П–Rh/C проявляют низкую активность в разложении H_2O_2 , наблюдаемый порядок реакции во всем температурном интервале близок к 0.

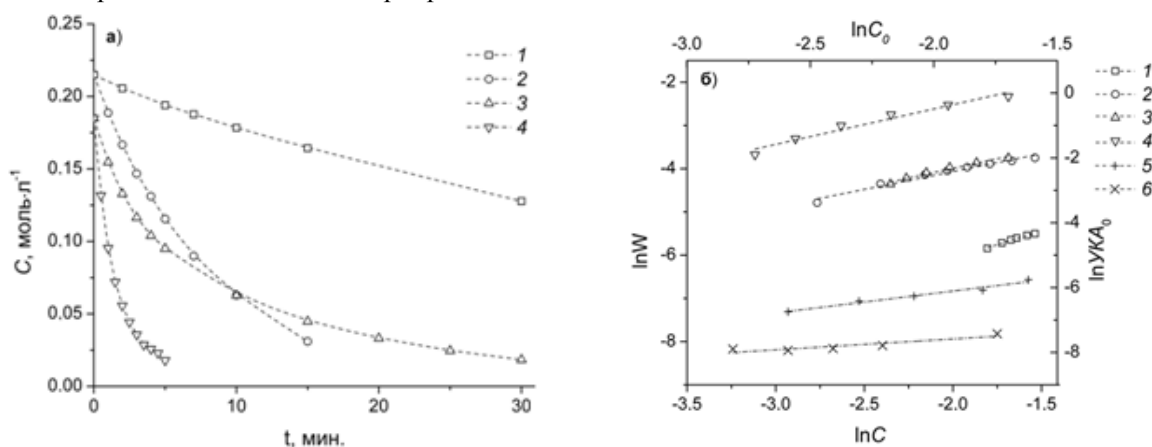


Рис. 1. Кинетические кривые $C=f(t)$ (а) и логарифмические зависимости $\ln W=f(\ln C)$ (б) для П–Pd/C и $C_0=0.22$ моль·л⁻¹: 40°C – $n=1$ (1), 70°C – $n=0.82$ (2); для П–Cu/C и $C_0=0.19$ моль·л⁻¹: 40°C – $n=0.88$ (3), 70°C – $n=0.92$ (4); $\ln W/k_0=f(\ln C_0)$ для П–Cu/C и $C_0=0.08–0.20$ моль·л⁻¹ при 25°C – $n=0.94$ (5); для П–Pd/C и $C_0=0.06–0.18$ моль·л⁻¹ при 25°C – $n=0.47$ (6).

Сопоставление величин TOF_0 (начальная скорость реакции W_0 (моль·мин⁻¹·л⁻¹), отнесенная к суммарному количеству металла (моль М)·л⁻¹) для исследованных катализаторов при низких температурах свидетельствует, что более активные из них (табл. 2, образцы 1 и 2) в отличие от образцов 3–7 имеют целочисленные величины наблюдаемых порядков по H_2O_2 . Такие различия могут быть связаны с проявлением адсорбционных взаимодействий поверхностных центров при разложении H_2O_2 . Замечено, что палладиевый катализатор, полученный методом осаждения (табл. 2, обр. 4), характеризуется повышенной активностью по сравнению с катализатором, полученным пропиточным методом (табл. 2, обр. 5). Это свидетельствует о влиянии характера взаимодействия носителя с поверхностными центрами на их каталитические свойства.

Таблица 2. Кинетические закономерности каталитического разложения H_2O_2 при 25°C

№ обр.	Наименование образца	Наблюдаемый порядок по H_2O_2 (n)	TOF_0 , мин ⁻¹
1	П–Ag/C	≈ 1	211.7
2	П–Cu/C		73.4
3	П–Co/C		19.1
4	О–Pd/C	0–1	23.6
5	П–Pd/C		14.1
6	П–Rh/C		–
7	П–Ni/C	≥ 0	–

Отмечено, что осаждение активного компонента на носитель приводит к формированию слабых поверхностных взаимодействий, тогда как пропитка из раствора способствует закреплению наночастиц на его поверхности [24].

На рис. 2 приведены температурные зависимости в интервале 25–70°C значений TOF_0 , на основании которых определены величины наблюдаемых энергий активации (E_a) и предэкспоненциального множителя (k_0) реакции разложения H_2O_2 на поверхности исследуемых катализаторов (табл. 3). Из сопоставления этих величин следует, что катализаторы можно разделить на две группы. Наиболее активные среди них (П–Ag/C, П–Cu/C) характеризуются низкими значениями E_a и k_0 (табл. 2, обр. 1, 2) и целочисленными порядками по H_2O_2 . Эти металлы имеют высокие значения стандартных электродных потенциалов (E°) и низкую энергию диссоциации связи металл–кислород в соответствующих двухатомных соединениях ($D^\circ_{\text{Me-O}}$) (табл. 4, № 1 и 2, соответственно). Катализатор П–Rh/C, характеризующийся высоким значением E° , малоактивен в разложении H_2O_2 , что, вероятно, связано с высоким значением $D^\circ_{\text{Me-O}}$. Таким образом, в ряду изменения скорости каталитического разложения H_2O_2 $\text{Ag/C} > \text{Cu/C} > \text{Rh/C}$ наблюдается антибатная зависимость энергии диссоциации связи металл – кислород $D^\circ_{\text{M-O}}$ [30]. Отсутствие каталитической активности у П–Ni/C, вероятно, связано с низкими значениями E° и прочной связью металл–кислород $D^\circ_{\text{M-O}}$ (табл. 4, № 4).

Для катализаторов П–Co/C, П–Pd/C и О–Pd/C наблюдаются относительно высокие значения E_a и k_0 (табл. 3, обр. 3 – 5, соответственно). Реакции с участием указанных катализаторов характеризуются наличием дробного порядка по пероксиду водорода, что, по-видимому, указывает на более сложный механизм (табл. 4, № 3 и 5, соответственно).

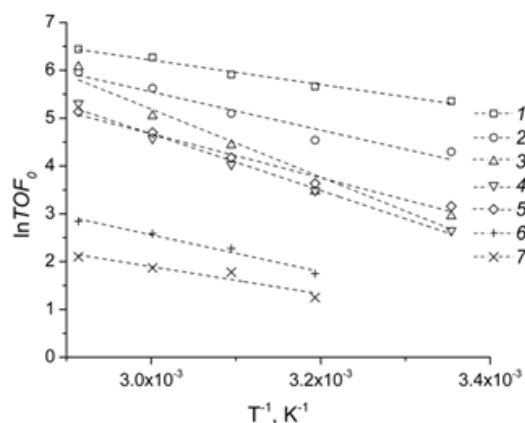


Рис. 2. Логарифмические зависимости величин TOF_0 в температурном интервале 25–70°C для катализаторов П–Ag/C (1), П–Cu/C (2), П–Co/C (3), П–Pd/C (4), О–Pd/C (5), П–Rh/C (6) и П–Ni/C (7).

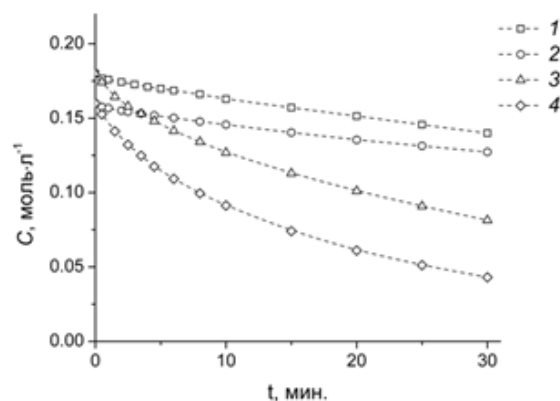


Рис. 3. Кинетические кривые разложения H_2O_2 при 25°C на П–Pd/C в присутствии KCl (1), ДМСО (2) и П–Cu/C в присутствии KCl (3), ДМСО (4). Количество ингибитора 35% мол.

Таблица 3. Величины наблюдаемых энергий активации (E_a) и предэкспоненциальных множителей (k_0) реакции разложения H_2O_2 на поверхности исследуемых катализаторов

№ обр.	Наименование образца	E_a , кДж·моль ⁻¹	k_0 , мин ⁻¹
1	П–Ag/C	21.3	$1.1 \cdot 10^6$
2	П–Cu/C	33.3	$4.2 \cdot 10^7$
3	П–Co/C	59.1	$3.2 \cdot 10^{11}$
4	О–Pd/C	38.2	$1.1 \cdot 10^8$
5	П–Pd/C	49.2	$5.6 \cdot 10^9$
6	П–Rh/C	32.2	$1.4 \cdot 10^6$
7	П–Ni/C	23.8	$3.5 \cdot 10^4$

Таблица 4. Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (E°) и энергий диссоциации связи металл–кислород в двухатомных молекулах (D°_{M-O}) [30, 31]

№ п/п	Наименование металла	E°		D°_{M-O} , кДж/моль
		$M^{(n+1)}/M^{n+}$	В	
1	Ag	Ag^+/Ag^0 Ag^{2+}/Ag^+	0.79 1.98	239
2	Cu	Cu^+/Cu^0 Cu^{2+}/Cu^0 Cu^{2+}/Cu^+	0.52 0.34 0.16	265
3	Pd	Pd^{2+}/Pd^0	0.92	281
4	Ni	Ni^{3+}/Ni^0 Ni^{2+}/Ni^0	2.05 -0.25	357
5	Co	Co^{3+}/Co^{2+} Co^{2+}/Co^0	1.81 -0.28	361
6	Rh	Rh^{3+}/Rh^0 Rh^{4+}/Rh^0	0.80 1.44	377

Таблица 5. Величины начальной наблюдаемой W_0 и нормированной k^{25} скорости реакции разложения H_2O_2 при 25°C в присутствии 35% мол. ингибитора

Катализатор	Без		KCl		ДМСО	
	W_0 , моль·мин ⁻¹ ·л ⁻¹	k^{25} , л·мин ⁻¹ ·(моль М) ⁻¹	W_0 , моль·мин ⁻¹ ·л ⁻¹	k^{25} , л·мин ⁻¹ ·(моль М) ⁻¹	W_0 , моль·мин ⁻¹ ·л ⁻¹	k^{25} , л·мин ⁻¹ ·(моль М) ⁻¹
П–Pd/C	$3.5 \cdot 10^{-3}$	80.8	$2.0 \cdot 10^{-3}$	43.5	$1.7 \cdot 10^{-3}$	45.2
П–Cu/C	$2.4 \cdot 10^{-2}$	369.8	$6.8 \cdot 10^{-3}$	145.8	$8.9 \cdot 10^{-3}$	214.2

Отсутствие подавляющего фактора в реакции разложения H_2O_2 в условиях ингибирования свободных радикалов указывает на незначительный вклад радикальных механизмов и существенную роль природы поверхности катализатора.

Выводы

Совокупностью адсорбционных методов исследования установлены текстурные характеристики активных компонентов катализаторов, представленных закрепленными на мезопористом углеродном носителе Сибуните оксидами

переходных металлов (Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag).

На основании кинетических исследований установлено, что разложение H_2O_2 протекает на поверхности катализаторов. Вклад радикальных процессов незначителен.

Установлена взаимосвязь носителя с активными центрами катализатора. Показано, что прочность адсорбционных взаимодействий металл–кислород является основополагающим фактором в разложении H_2O_2 на закрепленных на Сибуните оксидах переходных металлов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Cota H.M., Katan T., Chin M., Schoenweis F.J. Decomposition of dilute hydroge peroxide in alkaline solution // *Nature*. 1964. V. 4951. P. 1281–1289.
2. McKee D.W. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by mettals and alloys of the platinum group // *J. Catalysis*. 1969. V. 14. P. 355–364.
3. Холдеева О.А. Селективное жидкофазное окисление молекулярным кислородом и пероксидом водорода в присутствии катализаторов «ион металла в неорганической матрице» : дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2006. 352 с.
4. Centia G., Misono M. New possibilities and opportunities for basic and applied research on selective oxidation by solid catalysts: an overview // *Catalysis Today*. 1998. V. 41. P. 287–296.
5. Полянская Е.М. Исследование катализаторов на основе наноразмерных углеродных материалов в реакциях глубокого жидкофазного окисления органических субстратов кислородом и пероксидом водорода : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2011. 20 с.
6. Kitajima N., Fukuzumi S.-I., Ono Y., Formation of superoxide ion during the decomposition of hydrogen peroxide on supported metal oxides // *J. Phys. Chem*. 1978. V. 82. № 13. P. 1505–1509.
7. Voloshin Y., Manganaro J., Lawal A. Kinetics and mechanism of decomposition of hydrogen peroxide over Pd/SiO₂ catalyst // *Ind. & Eng. Chem. Res*. 2008. V. 47. P. 8119–8125.
8. Choudhary V.R., Samanta C., Jana P. Decomposition and/or hydrogenation of hydrogen peroxide over Pd/Al₂O₃ catalyst in aqueous medium: Factors affecting the rate of H₂O₂ destruction in presense of hydrogen // *Appl. Catal. A: General*. 2007. V. 332. P. 70–78.
9. Ono Y., Matsumura T., Kitajima N., Fukurumi S.-I. Formation of superoxide ion during the decomposition of hydrogen peroxide on supported metals // *J. Phys. Chem*. 1977. V. 81. № 13. P. 1307–1311.
10. Choudhary V.R., Gaikwad A.G. Kinetics of hydrogen peroxide decomposition in aqueous sulfuric acid over palladium/carbon: Effect of acid concentration // *Reaction Kinetics & Catal. Lett*. 2003. V. 80. № 1. P. 27–32.
11. Лапко В.Ф., Герасимюк И.П., Куць В.С., Тарасенко Ю.А. Активационные характеристики процесса разложения H₂O₂ на палладий-углеродных катализаторах // *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 84. № 6. С. 1043–1049.
12. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988. 304 с.
13. Lin S.-S., Gurol M.D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism and implications // *Environm. Sci. & Technol*. 1998. V. 32. P. 1417–1423.
14. Lousada C.M., Yang M., Nilsson K., Jonsson M. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on transition metal and lanthanide oxides // *J. Mol. Catal. A: Chem*. 2013. V. 379. P. 178–184.
15. Suh M., Bagus P.S., Pak S., Rosynek M. P., Lunsford J. H. Reactions of hydroxyl radicals on titania, silica, alumina and gold surface // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 2736–2742.
16. Lousada C.M., Johansson A.J., Brick T., Jonsson M. Reactivity of metal oxide clusters with hydrogen peroxide and water – a DFT study evaluating the performance of different exchange-correlation functionals // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. V. 15. P. 5539–5552.
17. Lousada C.M., Johansson A.J., Brick T., Jonsson M. Mechanism of H₂O₂ decomposition on transition metal oxide surfaces // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. P. 9533–9543.
18. Hiroki A., LaVerne J.A. Decomposition of hydrogen peroxide at water-ceramic oxide interfaces // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 3364–3370.
19. Giamello E., Calosso L., Fubini B., Geobaldo F. Evidence of stable hydroxyl radicals and other oxygen radical species generated by interaction of hydrogen peroxide with magnesium oxide // *J. Phys. Chem*. 1993. V. 97. P. 5135–5140.
20. Giamello E., Rumori P., Geobaldo F., Fubini B., Paganini M.C. The interaction between hydrogen peroxide and metal oxides: EPR investigations // *Appl. Magnetic Resonance*. 1996. V. 10. № 1-3. P. 173–192.

21. Anpo M., Che M., Fubini B., Garrone E., Giamello E., Paganini M.C. Generation of superoxide ions at oxide surfaces // *Topics in Catalysis*. 1999. V. 8. P. 189–198.
22. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа Сибунита // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. № 9. С. 609–620.
23. Taran O., Polyanskaya E., Ogorodnikova O., Kuznetsov V., Parmon V., Besson M., Descorme C. Influence of the morphology and surface chemistry on their catalytic performances in the catalytic wet peroxide oxidation of organic contaminants // *Appl. Catal. A: General*. 2010. V. 387. № 1–2. P. 55–56.
24. Семиколенов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» // *Успехи химии*. 1992. Т. 61. В. 2. С. 320–331.
25. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Amer. Chem. Soc.* 1938. V. 60. P. 309–319.
26. ISO 15901-2 Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption. ISO: Geneva, 2006. 30 p.
27. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure & Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.
28. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с. [Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity].
29. Gaillard F., El Hachimi A., Descorme C., Besson M., Joly J.-P., Polyanskaya E.M., Taran O.P., Parmon V.N. Study of oxygen groups at mesoporous carbon surface by a new fast intermittent thermodesorption technique // *Carbon*. 2011. V. 46. № 6. P. 2062–2073.
30. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
31. Bard A.J., Parsons R., Jordan J. Standard potentials in aqueous solution. N.Y.: Marcel Dekker, 1985. 848 p.
32. Lee Y., Lee Ch., Yoon Y. Kinetics and mechanisms of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H₂O₂ process // *Water Res.* 2004. V. 38. № 10. P. 2579–2588.
33. Grigor'ev A.E., Makarov I.E., Pikaev A.K. Formation of Cl₂⁻ in the bulk solution during the radiolysis of concentrated aqueous solutions of chlorides // *High Energy Chem.* 1987. V. 21. P. 99–102.
34. Long C.A., Bielski B.H.J. Rate of reaction of superoxide radical with chloride-containing species // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. P. 555–557.

THE PATTERNS OF LIQUID-PHASE HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITION OVER TRANSITION METAL OXIDES ANCHORED ON MESOPOROUS CARBON SURFACE

A.A. Gordienko[@], A.A. Sokolova, V.R. Flid

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: gordienkoaa@mail.ru

The article is devoted to peculiarities of liquid phase hydrogen peroxide decomposition over transition metal (Ag, Cu, Rh, Pd, Ni or Co) oxides anchored on mesoporous carbon support. The values of activation energy (E_a) and frequency factor (k₀) of the catalytic reaction have been determined with kinetic data at 25–70°C. The reaction rate has been established to depend on the strength of the bond between the transition metal anchored and reactive oxygen species adsorbed. The contribution of free radical mechanism has been estimated with inhibitors of free hydroxy (HO·) and super-oxide (O₂⁻) radicals, e.g., dimethylsulfoxide and potassium chloride, respectively. The mechanism of the liquid phase hydrogen peroxide decomposition over the anchored transition metal oxides has been suggested to involve the formation of surface oxygen-containing transition metal complexes, their decomposition being the limiting step of the reaction.

Keywords: liquid phase hydrogen peroxide decomposition, anchored transition metal oxides.