

СТАТЬЯ

УДК 544.478.02

**СИНТЕЗ НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ
СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ****Камбарова Г.Б.***Институт химии и фитотехнологий Национальной академии наук Республики Кыргызстан,
Бишкек, e-mail: gulnara_kambarova@mail.ru*

Синтезированы серебряные катализаторы на углеродных носителях. В качестве углеродных носителей использовали уголь месторождения Мин-Куш (НУ) и окисленный образец угля (МУ). Модификацию угля азотной кислотой проводили для увеличения на его поверхности кислородсодержащих функциональных групп, являющихся центрами ионной адсорбции. После кислотной модификации в макромолекуле угля уменьшается степень ароматичности, увеличиваются кислородсодержащие фрагменты. Изучены физико-химические свойства катализаторов. Изучение физико-химических свойств показывает наличие микро- и мезопор в структуре углеродных носителей и катализаторов. Имеет место увеличение удельной поверхности углеродного носителя, обработанного кислотой (МУ), а также нанесенного на этот носитель серебряного катализатора (МУ-Ag). Результаты ИК-спектроскопии показывают наличие полос поглощения в серебряных катализаторах, свидетельствующих об ионизации функциональных групп и замене H^+ на M^+ . Положение характеристических полос для связи М-С зависит от природы углеродного носителя. Методом СЭМ установлено, что образец нативного угля имеет плотную поверхностную структуру, при этом морфология материала не изменяется. При химической активации угля азотной кислотой получен углеродный носитель с характерной пористой структурой, рыхлой морфологией поверхности и текстуры. Текстура поверхности серебряных катализаторов состоит из плотно сросшихся глобул, между которыми просматриваются пустоты, образующие бугристую текстуру поверхности. Серебро на поверхности катализаторов имеет кристаллическую структуру.

Ключевые слова: ионная адсорбция, катализатор, окисление, поверхность, углеродный носитель**SYNTHESIS OF SILVER CATALYSTS APPLIED
TO THE CARBON CARRIER AND STUDY
OF THEIR PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES****Kambarova G.B.***Institute of Chemistry and Phytotechnologies of the National Academy of Sciences
of the Kyrgyz Republic, Bishkek, email: gulnara_kambarova@mail.ru*

Silver catalysts on carbon carriers were synthesized. Coal from the Min Kush deposit (NU) and an oxidized sample of coal (MU) were used as carbon carriers. Modification of coal with nitric acid was carried out to increase oxygen-containing functional groups on its surface, which are the centers of ion adsorption. After acid modification in the macromolecule of coal, the degree of aromaticity decreases, oxygen-containing fragments increase. The physicochemical properties of catalysts have been studied. The study of physicochemical properties shows the presence of micro- and mesopores in the structure of carbon carriers and catalysts. There is an increase in the specific surface of the carbon carrier treated with acid (MU), as well as the silver catalyst (MU-Ag) applied to this carrier. The results of IR spectroscopy show the presence of absorption bands in silver catalysts, indicating the ionization of functional groups and the replacement of H^+ with M^+ . The position of the characteristic bands for M-C bond depends on the nature of the carbon carrier. The SEM method established that the sample of native coal has a dense surface structure, while the morphology of the material does not change. With the chemical activation of coal with nitric acid, a carbon carrier with a characteristic porous structure, loose surface morphology and texture was obtained. The surface texture of silver catalysts consists of densely fused globules, between which voids are visible, forming a bumpy surface texture. Silver on the surface of catalysts has a crystalline structure.

Keywords: ion adsorption, catalyst, oxidation, surface, carbon carrier

В последние годы внимание исследователей привлекают серебряные катализаторы, которые в сравнении с металлами платиновой группы значительно дешевле. Серебро, обладая уникальными химическими свойствами, является эффективным катализатором в реакциях гидрогенизации [1, 2]. Серебро используют в качестве катализатора во многих химических реакциях, например в производстве формальдегида и этиленоксида [3].

Целью исследования является создание серебряных катализаторов, нанесенных на углеродные носители, и изучение их физико-химических свойств.

Материалы и методы исследования

В работе в качестве носителей катализаторов использовали: бурый уголь (месторождение Мин-Куш КР) в нативной форме, а также уголь, модифицированный окислением азотной кислотой. Окисленный обра-

зец угля получали обработкой 5% азотной кислотой при 80 °С в течение 2 ч, промывали деионизированной водой до pH 5–6 и сушили при температуре 110 °С. Катализаторы готовили методом ионной адсорбции [4].

Основные физико-химические характеристики полученных катализаторов были определены традиционными методами [5]. Количество и природа функциональных групп на поверхности образцов были определены методом кислотно-основного титрования [6]. ИК-спектроскопический метод анализа выполнен на ИК-спектрометре «Nicolet Avatar 370 GDTS» в диапазоне 4000–400 см⁻¹. ИК-спектры регистрировали в виде таблетки с калия бромидом.

Количественное определение серебра выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-AES Agilent 5110 после четырехкратного кислотного разложения.

Исследование структуры носителей и катализаторов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборе TESCAN Vega 3 LMN, оборудованным энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором Oxford X-ACT с программным обеспечением Oxford AZtec Energy. Качественный и количественный энергодисперсионный химический анализ проводился в режимах сканирования Point-ID (точечное сканирование). Для более точного количественного анализа выбиралась плоская поверхность частиц. Для исследования морфологии поверхности использовался детектор вторичных электронов (SE), обеспечивающий топографический контраст исследуемой поверхности. Для уменьшения заряда поверхности использованы низкие ускоряющие напряжения от 2 до 5 КВ.

Результаты исследования и их обсуждение

Данные по элементному и функциональному составу нативного угля и окисленного азотной кислотой приведены в табл. 1.

По результатам элементного анализа установлено, что количество углерода в нативной форме угля выше, чем в модифицированном угле, а количество кислорода увеличивается. Атомные отношения Н/С и О/С характеризуют структурные особенности органической массы угля. Расчетные значения отношения Н/С характеризуют степень ароматичности угля, а О/С – степень окисления угля. Данные элементного анализа показывают значение возрастания отношения Н/С и О/С после кислотной модификации угля, что свидетельствует об уменьшении степени ароматичности и увеличении кислородсодержащих фрагментов в макромолекуле угля. Результаты определения функциональных групп показали, что при обработке угля кислотой количество всех кислотных центров увеличивается с 4,76 до 8,78 мг-экв/г, -ОН групп с 3,90 до 6,61 мг-экв/г и -COOH групп – с 0,86 до 2,17 мг-экв/г. Уменьшение отношения С/Н указывает на увеличение азотсодержащих фрагментов в структуре угля.

ИК-спектры носителей и катализаторов представлены на рис.1.

В ИК-спектрах рассматриваемых углеродных носителей присутствует широкая и интенсивная полоса поглощения в области 3500–3300 см⁻¹, которая относится к -ОН и =NH группам, образующим водородные связи. Характеристические полосы с максимумом в области 1720–1700 см⁻¹, вероятно, обусловлены колебаниями связи С=О в карбоксильных и альдегидных группах. Поглощение в области 1300–1000 см⁻¹ характерно для деформационных колебаний связи О-Н в спиртовых гидроксилах. Полосы поглощения в области 900–700 см⁻¹ могут быть отнесены к внеплоскостным деформационным колебаниям связей С_{ар}-Н. В области ниже 650 см⁻¹ проявляются колебания скелета углеводородов. Полосы поглощения в области 650–400 см⁻¹ можно отнести к характеристическим колебаниям метильных -CH₃ групп.

Таблица 1

Элементный и функциональный состав угля

Образец	Элементный состав, атом. %					Атомные отношения			Содержание функциональных групп, мг-экв/г	
	С	Н	N	S	O	Н/С	О/С	С/Н	-COOH	-ОН
НУ	46,04	43,20	0,85	0,23	9,68	0,94	0,21	54,16	0,86	3,90
МУ	42,86	43,01	1,10	0,23	12,79	1,00	0,30	38,96	2,17	6,61

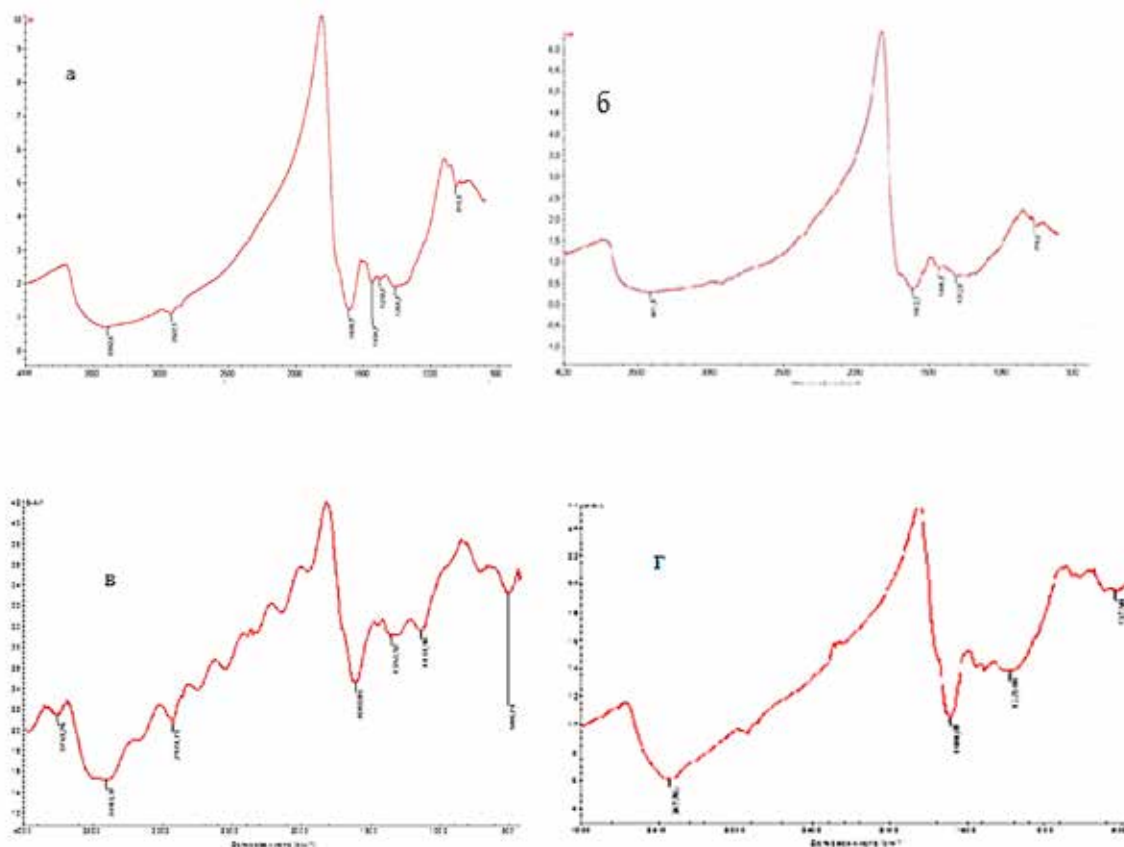


Рис. 1. ИК-спектры носителей НУ (а), МУ (б) и катализаторов НУ-Ag (в), МУ-Ag (г)

В ИК-спектрах угля, обработанного азотной кислотой, в области 1640–1620 cm^{-1} появляется полоса, характерная для валентных колебаний O-N (O-NO₂) групп. Валентные колебания связи C=N в группах, сопряженных с открытой цепью, вызывают поглощение в области 1690–1640 cm^{-1} . Полоса поглощения при 1440–1400 cm^{-1} характерна для деформационных колебаний –CH₂ групп, соединенных с электроакцепторными N⁺ содержащими центрами. Полосы поглощения в области 1340–1250 cm^{-1} характерны для деформационных колебаний –NH групп.

В спектрах нанесенного на углеродный носитель серебра появляется полоса поглощения в области 1620 cm^{-1} , показываю-

щая смещение в низкочастотную область, свидетельствующая об ионизации функциональных групп и замещение H⁺ на Meⁿ⁺. Замещение водорода на ион металла характеризуется поглощением при 1608 cm^{-1} . Полосы в области 661–506 cm^{-1} характерны для колебаний M-C связей. Положение характеристических полос для связи M-C зависит от природы углеродного носителя. При использовании нативного угля валентные колебания связи Ag-C поглощают свет при 506 cm^{-1} , тогда как на окисленном угле связь Ag-C – при 532 cm^{-1} .

Текстурные характеристики углеродных образцов и катализаторов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Текстурные характеристики образцов

Образец	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	W _s , см ³ /г	d, нм	СОЕ, мг-экв/г
НУ	374	0,05	0,02	0,69	0,56
МУ	485	0,45	0,37	0,64	1,44
НУ-Ag	391	0,24	0,05	1,35	–
МУ-Ag	469	0,28	0,04	1,19	–

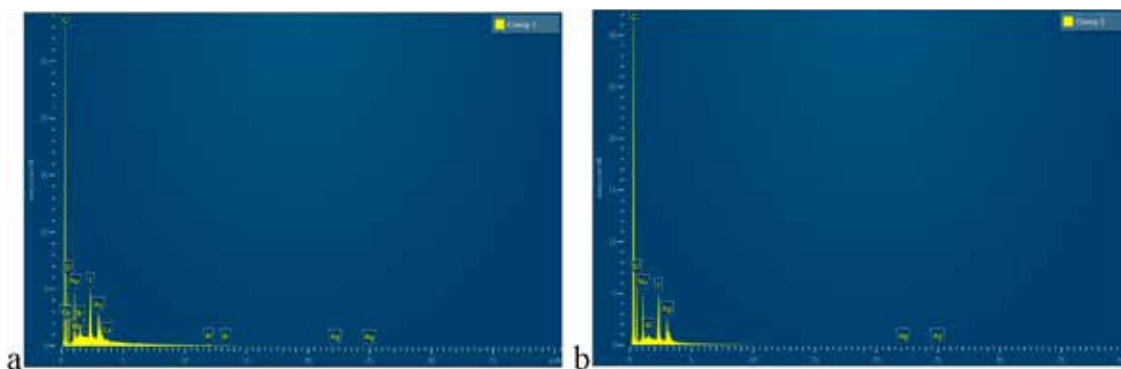


Рис. 2. Данные рентгеновского энергодисперсионного анализа: *a* – HV-Ag, *b* – MV-Ag

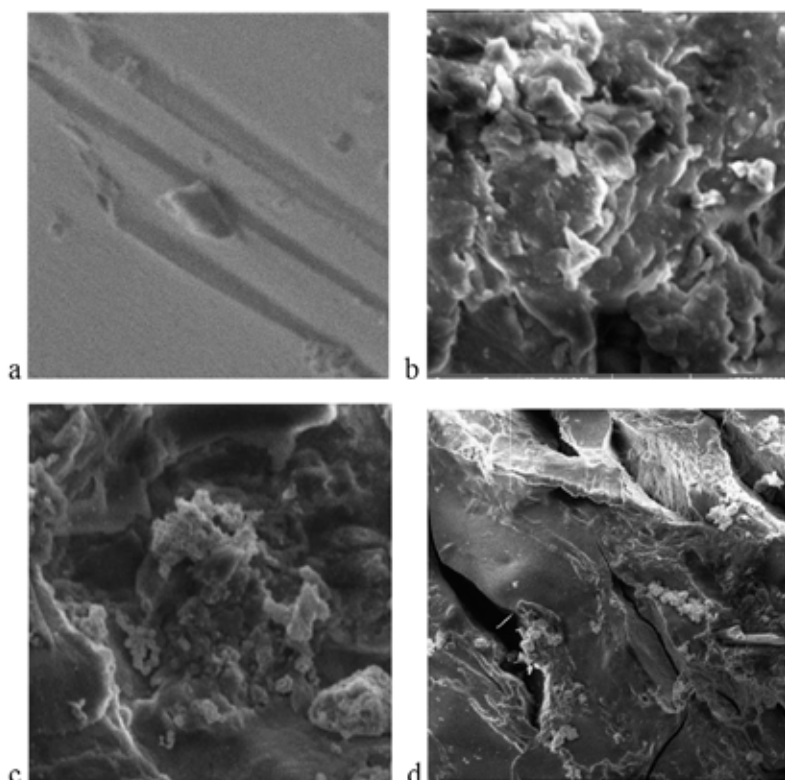


Рис. 3. Снимки СЭМ: HV (*a*), MV (*b*), HV-Ag (*c*), MV-Ag (*d*)

Окисленный образец угля имеет на поверхности большее количество протоногенных групп, чем исходный уголь. Удельная поверхность увеличивается у носителя, обработанного кислотой (MV) и соответствующего катализатора (MV-Ag), что обусловлено наличием микро- и мезопор.

Содержание активного серебра составило 0,96% мас. в HV-Ag, 1,4% мас. MV-Ag, которое подтверждалось с помощью атомно-эмиссионного и рентгеновского энергодисперсионного анализов (рис. 2).

Структура и морфология поверхности носителей и катализаторов изучена сканирующей электронной микроскопией (рис. 3).

Снимки СЭМ полученных образцов показывают наличие пористой структуры. Образец нативного угля (рис. 3, *a*) имеет плотную поверхностную структуру, при этом морфология материала не изменяется. При химической активации угля азотной кислотой получен углеродный носитель с характерной пористой структурой (рис. 3, *b*), рыхлой морфологией поверхности и текстуры. Текстура поверхности серебряных катализаторов (рис. 3 *c*, *d*) состоит из плотно сросшихся глобул, между которыми просматриваются пустоты, образующие бугристую текстуру поверхности. Серебро на поверхности катализаторов имеет кристаллическую структуру.

Заключение

Получены серебряные катализаторы на основе угля Мин-Куш и изучены их физико-химические свойства. Модифицирование угля кислотой приводит к увеличению протоногенных групп на его поверхности. Изучение физико-химических свойств показывает наличие пористой структуры в образцах углеродных носителей и катализаторов, увеличение удельной поверхности у носителя, обработанного кислотой (МУ) и соответствующего катализатора (МУ-Ag), что обусловлено наличием микро- и мезопор.

Список литературы

1. Kudaybergenov S.E., Talykhanova G.S., Selenova B.S. Polymer protected and gel immobilized gold and silver nanopar-

ticles in catalysis // *Journal of inorganic and organometallic polymers and materials*. 2016. Vol. 26. No. 6. P. 1198–1210.

2. Chen Z., Pronkin S., Fellingner T. et al. Merging single atom dispersed silver and carbon nitride to a joint electronic system via copolymerization with silver tricyanomethanide. *ACS Nano*. 2016. Vol. 10. No. 3. P. 3166–3175.

3. Щедрова Д.А., Борисович В.Т. Новые области фабрикации спроса на серебро // *Золото и технологии*. 2018. № 2 (40). С. 118–124.

4. Кагакин Е.И., Лапсина П.И., Додонов В.Г., Кашеварова В.И. Способ получения серебряного катализатора на пористом носителе // Патент РФ № 0002578601. Патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кемеровский государственный университет» (КемГУ), 2016.

5. Галимов Ж.Ф., Дубинина Г.Г., Масагутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. М.: Химия, 1973. 192 с.

6. Жоробекова Ш.Ж., Королева Р.П. Методы анализа гуминовых веществ. Бишкек, 2011. 160 с.