

СТАТЬЯ

УДК 544.4:546

**РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ СЕРЕБРЯНОГО КАТАЛИЗАТОРА****Камбарова Г.Б., Ли С.П., Худайбергенова Э.М., Жоробекова Ш.Ж.***Институт химии и фитотехнологий Национальной академии наук Кыргызской Республики,
Бишкек, e-mail: gulnara_kambarova@mail.ru*

Одним из широко используемых на практике окислителей является пероксид водорода. По сравнению с другими окислителями пероксид водорода обладает рядом преимуществ: он вступает в различные реакции окисления и восстановления, разлагается с образованием кислорода и воды. В обычных условиях происходит медленное спонтанное разложение: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Высокую скорость окисления загрязнителей пероксидом водорода можно обеспечить при использовании катализаторов процесса его разложения. Одним из эффективных катализаторов для разложения пероксида водорода является серебро. Цель работы – изучить кинетику разложения пероксида водорода в водной среде при различных температурах, значениях pH среды в присутствии катализатора, синтезированного пропиткой угля раствором соли серебра. Остаточная концентрация пероксида водорода определена йодометрическим методом. Текстура поверхности серебряного катализатора и его элементный состав изучены сканирующей электронной микроскопией. Изучение кинетики протекающих при этом процессов позволяет выяснить механизм реакций и возможность управления процессом. Рассчитаны константы скорости реакции процесса разложения пероксида водорода. Описана морфология испытанного катализатора, облегчающая образование промежуточного активированного комплекса с участием серебра, координационных центров угля и молекул пероксида водорода. Для описания механизма процесса, протекающего с участием катализатора, могут быть использованы различные подходы. Авторами исследуемый катализатор рассмотрен в качестве модели ферментов и для кинетических расчетов использована схема Михаэлиса – Ментен. Установлено, что, согласно уравнению Михаэлиса – Ментен и графическому изображению его в координатах Хилла, в рассматриваемой реакции реализуется механизм каталитического разложения пероксида водорода, включающий образование промежуточного активированного комплекса с участием дробного числа молекул субстрата. Исследования выявили, что скорость разложения пероксида водорода нелинейно зависит от концентрации ионов серебра, достигая своего максимального значения при определенной концентрации, после чего она начинает уменьшаться.

Ключевые слова: катализатор, кинетика, пероксид водорода, уравнение Михаэлиса – Ментен, координаты Хилла**DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE
IN THE PRESENCE OF A SILVER CATALYST****Kambarova G.B., Li S.P., Khudaybergenova E.M., Zhorobekova Sh.Zh.***Institute of chemistry and phytotechnology of the National Academy of Sciences of Kyrgyz Republic,
Bishkek, e-mail: gulnara_kambarova@mail.ru*

One of the oxidizing agents widely used in practice is hydrogen peroxide. Compared with other oxidizing agents, hydrogen peroxide has several advantages: it enters into various oxidation and reduction reactions, decomposes to form oxygen and water. Under normal conditions, slow spontaneous decomposition occurs: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. A high rate of oxidation of pollutants by hydrogen peroxide can be achieved by using catalysts for its decomposition. Silver is one of the most effective catalysts for the decomposition of hydrogen peroxide. The aim of the work: to study the kinetics of hydrogen peroxide decomposition in an aqueous medium at different temperatures, pH values of the medium in the presence of a catalyst synthesized by impregnating carbon with a silver salt solution. The residual concentration of hydrogen peroxide was determined by the iodometric method. The surface texture of the silver catalyst and its elemental composition were studied by scanning electron microscopy. Studying the kinetics of the processes involved in this process makes it possible to clarify the mechanism of reactions and the possibility of controlling the process. The reaction rate constants of the hydrogen peroxide decomposition process are calculated. The morphology of the tested catalyst is described, facilitating the formation of an intermediate activated complex involving silver, coal coordination centers, and hydrogen peroxide molecules. Various approaches can be used to describe the mechanism of the process involving a catalyst. The authors considered the studied catalyst as a model of enzymes and used the Michaelis-Menten scheme for kinetic calculations. It has been established that according to the Michaelis-Menten equation and its graphical representation in Hill coordinates, the reaction under consideration implements a mechanism of catalytic decomposition of hydrogen peroxide, including the formation of an intermediate activated complex involving a fractional number of substrate molecules. Studies have revealed that the decomposition rate of hydrogen peroxide depends non-linearly on the concentration of silver ions, reaching its maximum value at a specific concentration, after which it begins to decrease.

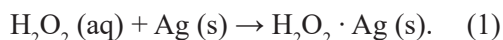
Keywords: catalyst, kinetics, hydrogen peroxide, Michaelis – Menten equation, Hill coordinates

Введение

Одним из широко используемых на практике окислителей является пероксид водорода. Его часто применяют в качестве отбеливателя, антисептика, гидрирующего агента, а также для очистки сточных вод [1]. По сравнению с другими окислителями пероксид водорода обладает рядом преимуществ: он вступает в различные реакции окисления и восстановления, разлагается с образованием кислорода и воды. В отсутствии катализаторов происходит медленное спонтанное разложение:



Высокую скорость окисления загрязнителей пероксидом водорода можно обеспечить при использовании катализаторов процесса его разложения [3; 4]. Одним из эффективных катализаторов для разложения пероксида водорода является серебро [5]. Реакция разложения протекает на поверхности катализатора. Вначале молекулы пероксида водорода адсорбируются на активных центрах поверхности серебра, а затем адсорбированный пероксид водорода подвергается разложению. Адсорбция пероксида водорода протекает по следующей схеме [6]:



На поверхности происходят следующие превращения:



Образовавшаяся вода остается в жидкой фазе, а кислород десорбируется с поверхности катализатора в газовую фазу.

Особое значение имеет изучение кинетики протекающих при этом процессов, поскольку это позволяет выяснить механизм реакций и возможность управления процессом. Для описания механизма процесса, протекающего с участием катализатора, могут быть использованы различные подхо-

ды [7]. Катализаторы можно рассматривать в качестве моделей ферментов [8].

Цель исследования – изучить кинетику разложения пероксида водорода в водной среде при различных температурах, значениях pH среды в присутствии катализатора, синтезированного пропиткой угля раствором соли серебра (Ag-Y).

Материалы и методы исследования

Синтез и свойства полученного катализатора подробно описаны одним из авторов ранее [9]. Проанализировано временное изменение концентрации пероксида водорода в растворах с фиксированной начальной концентрацией равной 170 мг/л при разных значениях pH и температуры. Кислую среду создавали добавлением соляной кислоты в раствор, щелочную – гидроксидом натрия. Контроль вели по показаниям pH-метра. Реакцию проводили в термостатируемой установке при 50–90 °C.

По окончании времени реакции (10–60 мин) остаточную концентрацию пероксида водорода в растворе определяли общеизвестным йодометрическим методом [10, с. 49].

СЭМ проводили 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).

Результаты исследования и их обсуждение

Пероксид водорода при комнатной температуре без катализатора разлагается очень медленно: например, за первые 10 мин скорость его разложения равна $0,70 \cdot 10^{-5}$ моль/лсг (табл. 1).

Присутствие серебряного катализатора ускоряет реакцию разложения пероксида водорода (табл. 2).

Таблица 1

Кинетические данные по разложению пероксида водорода

t, мин	$[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot 10^{-3}$, моль/л	$V \cdot 10^{-5}$, моль/лсг	$m \cdot 10^3$, моль/л
10	4,58	0,70	0,46
20	4,26	0,53	0,43
30	4,10	0,27	0,41
40	4,00	0,17	0,40
50	3,95	0,08	0,39
60	3,92	0,05	0,39

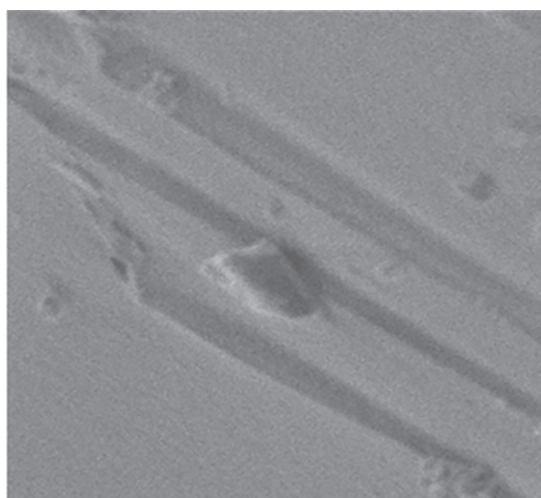
Источник: составлено авторами на основе полученных данных в ходе исследования.

Таблица 2

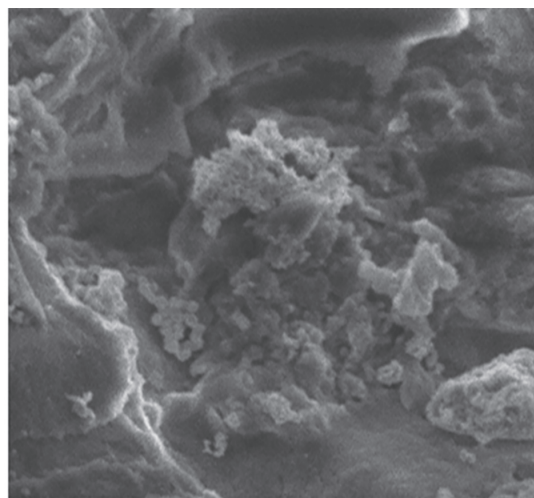
Кинетические данные по разложению пероксида водорода
в присутствии катализатора Ag-Y ($t = 25^\circ\text{C}$, $m_{\text{кат}} = 0,1 \text{ г}$)

t, мин	$[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot 10^{-3}$, моль/л	$1/[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot 10^{-3}$, л/моль	$V \cdot 10^{-5}$, моль/лсг	$m \cdot 10^3$, моль/л
10	2,49	0,40	5,85	0,25
20	2,28	0,44	0,35	0,23
30	2,14	0,48	0,23	0,21
40	2,00	0,50	0,23	0,20
50	1,87	0,53	0,22	0,19
60	1,77	0,56	0,17	0,18

Источник: составлено авторами на основе полученных данных в ходе исследования.



а



б

Рис. 1. Микрофотографии СЭМ: а – исходный уголь, б – Ag-Y
Источник: составлено авторами по результатам данного исследования

Для описания механизма процесса, протекающего с участием катализатора, могут быть использованы различные подходы. Катализаторы можно рассматривать в качестве модели ферментов [8]. Предполагается, что реакция разложения пероксида водорода в присутствии серебряного катализатора протекает через образование промежуточного комплекса между реагентом и катализатором [11].

На активность катализатора оказывает существенное влияние его морфология.

Снимки СЭМ полученных образцов показывают наличие пористой структуры. Образец исходного угля (рис. 1, а) имеет плотную поверхностную структуру. Текстура поверхности серебряных катализаторов (рис. 1, б) состоит из плотно сросшихся глобул, между которыми просматриваются пустоты, образующие бугристую текстуру поверхности.

Как было отмечено в работе [9], серебро на поверхности катализатора имеет кристаллическую структуру. Описанная здесь морфология нанесенного катализатора облегчает формирование промежуточных активированных комплексов с молекулами субстрата. Увеличение скорости реакции разложения H_2O_2 с ростом его концентрации объясняется увеличением частоты эффективных столкновений между молекулами пероксида водорода и активными центрами катализатора Ag-Y, что и приводит к значительному ускорению процесса (рис. 2).

О каталитической активности катализатора можно судить по константе Михаэлиса, которая выражает сродство катализатора к субстрату [12]. Чем меньше константа Михаэлиса, тем выше активность катализатора и тем интенсивнее будет протекать катализ (табл. 3).

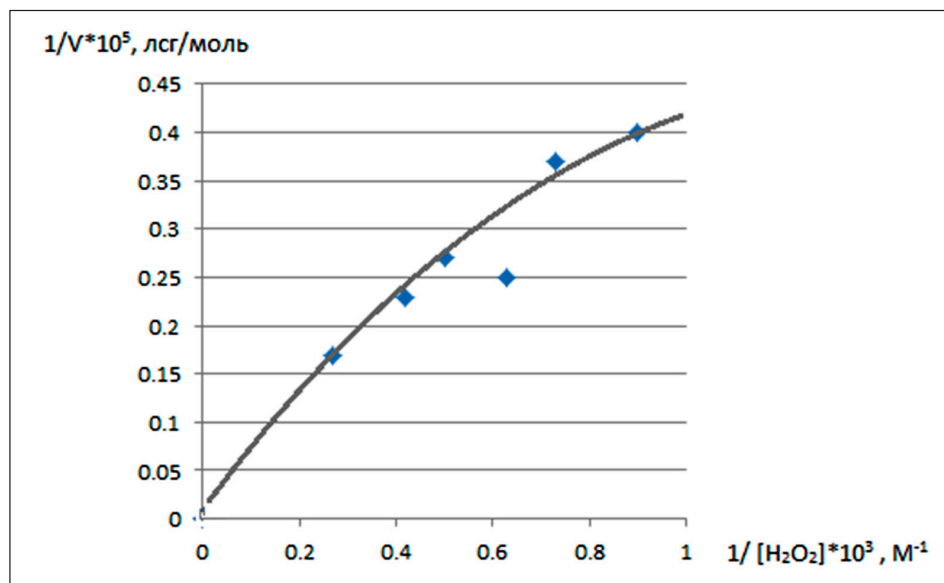


Рис. 2. Зависимость скорости разложения пероксида водорода от его концентрации по схеме Михаэлиса – Ментен в присутствии Ag-Y
Источник: составлено авторами по результатам данного исследования

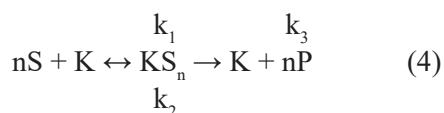
Таблица 3

Значения констант скорости реакции и Михаэлиса разложения пероксида водорода в присутствии катализатора Ag-Y при разных температурах

T, °C	$K \cdot 10^{-3}, 1/c$	$V_m \cdot 10^{-4}, \text{моль/лсг}$	$K_m \cdot 10^{-4}$
25	1,77	2,0	1,4
35	2,50	2,5	1,1
45	3,16	3,3	1,9

Источник: составлено авторами на основе полученных данных в ходе исследования.

Для описания изучаемого процесса выбрана общая модель, которая предполагает связывание с катализатором «n» молекул субстрата и описывается следующей схемой [13]:



Согласно схеме Михаэлиса – Ментен скорость реакции в данном случае выражается следующим уравнением:

$$V = V_m [S]^n / K_m + [S]^n. \quad (5)$$

При дальнейшей трансформации данного выражения

$$V = V_m [S]^n / K_m + [S]^n; \quad (6)$$

$$V K_m + V [S]^n = V_m [S]^n; \quad (7)$$

$$V K_m = V_m [S]^n - V [S]^n; \quad (8)$$

$$V K_m = [S]^n (V_m - V); \quad (9)$$

$$V / (V_m - V) = [S]^n / K_m \quad (10)$$

получаем следующее уравнение

$$\lg (V / V_m - V) = n \lg S - \lg K_m, \quad (11)$$

позволяющее определить значение «n» по наклону прямой зависимости $\lg (V / V_m - V)$ от $\lg [S]$ в координатах Хилла [14].

Результаты исследований показали, что «n» имеет дробное значение (рис. 3). Это может быть объяснено одновременным связыванием молекул субстрата с активными центрами катализатора при формировании промежуточного активированного комплекса. Образующиеся при этом координационные узлы представляются неоднородными, то есть могут включать как одну, так и две молекулы субстрата. Возможно также, что связывание одной молекулы субстрата влияет на эффективность связывания другой.

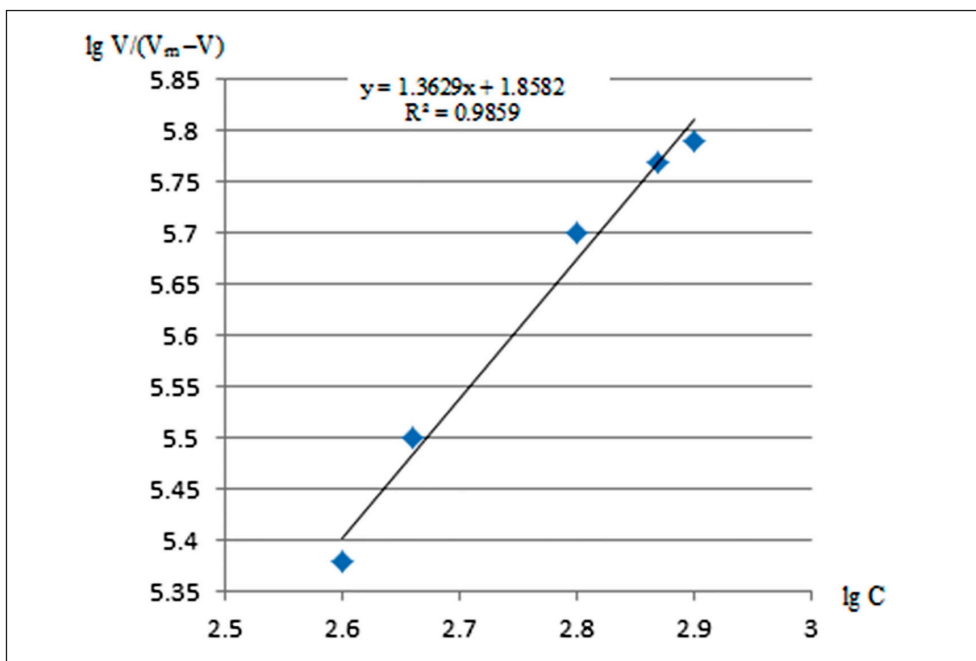


Рис. 3. Зависимость скорости разложения пероксида водорода от его концентрации в координатах Хилла в присутствии катализатора Ag-Y
Источник: составлено авторами по результатам данного исследования

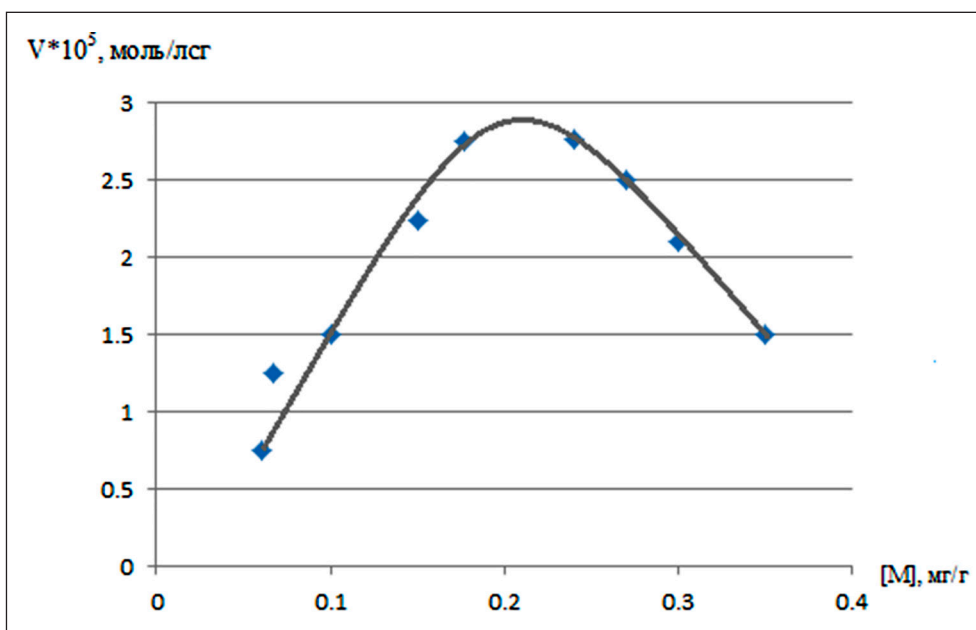


Рис. 4. Зависимость скорости разложения пероксида водорода от содержания металла в фазе Ag-Y
Источник: составлено авторами по результатам данного исследования

Состав координационных узлов, образующихся в катализаторе при разных концентрациях иона металла, оказывает влияние на формирование в процессе реакции промежуточного активированного комплекса

и, следовательно, на каталитическую активность. Как показано на рис. 4, зависимость скорости разложения пероксида водорода от концентрации ионов металла проходит через экстремум.

Вероятно, что в области небольших концентраций серебра в фазе катализатора формирование промежуточных активированных комплексов облегчено за счет участия более устойчивых координационных узлов, образующихся при вовлечении в процесс комплексообразования наиболее доступных лигандных групп катализатора [15]. Повышение скорости реакции, соответствующее последующему интервалу увеличения содержания ионов металлов в катализаторе, следует отнести к увеличению каталитически активных центров в реакционной системе. Однако при дальнейшем увеличении содержания ионов металла в массе катализатора происходит их диффузия вглубь матрицы угля. При этом насыщенность координационной сферы ионов металла лигандными группами катализатора увеличивается. Как следствие, возрастает конкурентность координационных центров по лигандным группам катализатора, уменьшается их устойчивость, и образование промежуточного активного комплекса затрудняется, что, вероятно, объясняется понижением каталитической активности.

Заключение

В рамках данного исследования была изучена кинетика разложения пероксида водорода в водной среде в присутствии серебряного катализатора, синтезированного методом пропитки угля солью серебра. Полученные данные позволили определить закономерности процесса, включая влияние температуры и pH на скорость реакции, а также выявить каталитическую активность разработанного катализатора Ag-U в различных условиях. Результаты работы подтверждают эффективность данного подхода к синтезу катализаторов для реакций разложения пероксида водорода и могут служить основой для дальнейших исследований по оптимизации процесса и разработке новых, более эффективных каталитических систем.

Список литературы

1. Раздьяконова Г.И., Кохановская О.А., Лихолобов В.А. Саморазложение пероксида водорода на поверхности дисперсного углерода // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2015. Т. 7 (2). С. 180–190. DOI: 10.17725/rensit.2015.07.180.
2. Khalil L.B., Girgis B.S., Tawfik T.A. Decomposition of H_2O_2 on activated carbon obtained from olive stones // J. Chem. Technol. and Biotech. 2011. Vol. 76. P. 1132–1140. URL: <https://scijournals.onlinelibrary.wiley.com> (дата обращения: 04.06.2025).
3. Морозов А.Р., Родионов А.И., Каменчук И.Н. Кинетика разложения пероксида водорода в воде // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII. № 5. С. 46–49. URL: <https://www.muctr.ru> (дата обращения: 04.06.2025).
4. Клементьев В.Н., Кормилина Е.А., Назарова А.В., Окунцев Р.С. Стабилизация и разложение пероксида водорода в процессе эпоксицирования пропилена на гетерогенном титан-силикатном катализаторе TS-1 // Известия СПбГТИ(ТУ). 2015. № 28. С. 29–33. DOI: 10.15217/issn1998984-9.2015.28.29.
5. Kudaybergenov S.E., Talykhanova G.S., Selenova B.S. Polymer protected and gel immobilized gold and silver nanoparticles in catalysis // Journal of inorganic and organometallic polymers and materials. 2016. Vol. 26, Is. 6. P. 1198–1211. DOI: 10.1007/s10904-016-0373-z.
6. Fueangfakan Chutrakulwong, Kheamrutai Thamaphat. Green synthesis of silver nanoparticles using durian rind extract and optical characteristics of surface plasmon resonance-based optical sensor for the detection of hydrogen peroxide // Green Processing and Synthesis. 2023. Vol. 12. P. 1–11. DOI: 10.1515/gps-2023-0070.
7. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. 3-е изд., испр. и доп. М.: Химия, 1985. 590 с.
8. Cook P.F., Cleland W.W. Enzyme kinetics and mechanism. Carland science, 2007. 428 p. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.chem.msu.ru>. (дата обращения: 04.06.2025).
9. Камбарова Г.Б. Синтез нанесенных на углеродный носитель серебряных катализаторов и изучение их физико-химических свойств // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2023. № 4. С. 73–77. DOI: 10.17513/mgrfi.13534.
10. Фидченко М.М. Углеродно-минеральные адсорбенты и катализаторы для очистки сточных вод от ПАВ: дис. ... канд. тех. наук. Москва, 2023. 155 с.
11. Баранова В.Н., Селиванец Е.И., Боровская Л.В. Влияние внешних факторов на ферментативные реакции // The scientific heritage. 2021. № 79. С. 37–40. DOI: 10.24412/9215-0365-2021-79-2-37-40.
12. Stryer L. The Michaelis – Menten model accounts for the kinetic properties of many enzymes // Engl. 2015. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK22430> (дата обращения: 04.06.2025).
13. Pędziwiatr P., Mikołajczyk F., Zawadzki D., Mikołajczyk K., Bedka A. Decomposition of hydrogen peroxide – kinetics and review of chosen catalysts // Acta Innovations. 2018. Vol. 26. P. 45–52. URL: <https://www.actainnovations.com> (дата обращения: 04.06.2025).
14. Кобозев Н.И. Избранные труды. М.: МГУ, 1978. 422 с. [Электронный ресурс]. URL: <https://search.unatlib.ru> (дата обращения: 04.06.2025).
15. Kobotaeva N.S., Skorokhodova T.S., Razdyakono-va G.I., Poleschuk O.. Physicochemical properties and catalytic activities of metal-carbon carrier composite materials // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91 (7). P. 1197–1203. DOI: 10.1134/S0036024417070172.