

УДК 544.653.3+546.72+546.57

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ *n*-АМИНОФЕНОЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ Fe–Ag-КОМПОЗИТОВ¹

© 2023 г. Н. М. Иванова^а, Я. А. Висурханова^{а, *}, Е. А. Соболева^а, З. М. Мулдахметов^а

^аТОО “Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан”, Караганда, Казахстан

*e-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

После доработки 23.02.2023 г.

Принята к публикации 06.03.2023 г.

n-Аминофенол получен электрокаталитическим гидрированием *n*-нитрофенола с применением в качестве катализаторов Ag + Fe + Fe₃O₄ (или Fe₂O₃) композитов, образующихся в ходе термической обработки и электрохимического восстановления феррита серебра, AgFeO₂. Образцы AgFeO₂ синтезированы методом соосаждения в присутствии и без полимера (поливинилового спирта, поливинилпирролидона). Установлено влияние полимеров на фазовые составы металлокомпозитов, формирующихся на стадии синтеза, а также в результате термической обработки и электрохимического восстановления. Показана высокая электрокаталитическая активность приготовленных Fe–Ag-содержащих композитов в электрогидрировании *n*-нитрофенола с повышением скорости гидрирования в 2.2–2.7 раза по сравнению с его электрохимическим восстановлением в аналогичных условиях.

Ключевые слова: *n*-аминофенол, электрокаталитическое гидрирование, *n*-нитрофенол, Fe–Ag-катализаторы, феррит серебра, структурно-фазовые изменения

DOI: 10.31857/S0424857023100067, EDN: WJCKG

ВВЕДЕНИЕ

n-Аминофенол (*n*-АФ, *n*-NH₂–C₆H₄–OH) является промежуточным реагентом в синтезе ряда лекарственных препаратов, например, известного жаропонижающего и болеутоляющего средства “парацетамол”, который оказался одним из самых востребованных лекарств в период коронавирусной пандемии. В аминофенолы стремятся также перевести нитрофенолы путем каталитической деструкции по причине их известного статуса загрязнителей окружающей среды, опасных для здоровья человека. В обоих случаях для получения *n*-АФ необходимы эффективные катализаторы, поиск которых продолжается и в настоящее время.

В литературе последних двадцати лет в качестве катализаторов гидрирования *n*-нитрофенола (*n*-НФ) предлагают разнообразные каталитические системы. Это микро- и наночастицы (НЧ) металлов [1–4], НЧ металлов, нанесенные на углеродные носители (графен, оксид графена, восстановленный графен, углеродные нанотрубки, активированный уголь и др.) [5–9], или на неорганические оксидные носители [10, 11], НЧ ме-

таллов, стабилизированные полимерами [12, 13] и другие. В обзорных работах [2, 14], посвященных созданию различных нанокатализаторов для восстановления нитрофенолов, приводится еще такой тип стабилизаторов и носителей НЧ металлов, как биологические среды, включающие микроорганизмы, экстракты растений, фруктов и др.

Электрохимическое восстановление нитрофенолов, как и многих нитроароматических производных, сопровождается образованием побочных продуктов (азокси-, азо-, гидро- и других соединений) и существенным образом зависит от природы электролита и материала катода [15, 16]. Без побочных продуктов электрохимическая трансформация *n*-НФ в *n*-АФ была недавно осуществлена в кислой среде на золотом и серебряном электродах [17]. Для проведения электрокаталитического гидрирования нитросоединений используют модифицированные электроды и разнообразные электродные покрытия, включая биметаллические наночастицы, металл-углеродные композиты и др. [18].

В данной работе проведены исследования процессов электрокаталитического гидрирования *n*-НФ с применением биметаллических Fe–Ag-композитов в качестве электрокатализаторов. Ранее нами были проведены исследования электрокаталитического гидрирования нитрофенолов на

¹ По материалам XX Всероссийского Совещания “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

катоде, активированном скелетными катализаторами [19]. С помощью метода вероятностно-детерминированного планирования эксперимента было выведено обобщенное многофакторное уравнение, адекватно описывающее электрокаталитический процесс гидрирования *o*-нитрофенола на Ni Ренея при одновременном влиянии нескольких факторов.

Биметаллические Fe–Ag-композиты чаще всего получают в виде наночастиц в форме “ядро в оболочке”, в которых ядром является ферромагнитное железо, а оболочкой серебро с эффектом плазмонного резонанса, с целью изучения их оптических, магнитных и фотокаталитических свойств [20–22]. Фотокаталитическая активность в процессе восстановления *n*-НФ была установлена для наночастиц α -Fe₂O₃@Ag [23]. В этой же работе приведен краткий обзор исследований по созданию наночастиц оксид железа@Ag в форме “ядро в оболочке” и их применению, включая каталитическое восстановление *n*-НФ в *n*-АФ с использованием борогидрида натрия как восстановителя.

Нами Fe–Ag-композиты получены путем термического разложения феррита серебра (AgFeO₂) и его электрохимического восстановления, изучено влияние полимеров, вводимых в среду соосаждения в ходе синтеза феррита серебра, на фазовый состав и электрокаталитическую активность образующихся Fe–Ag-частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Различные образцы феррита серебра были синтезированы методом соосаждения в водно-щелочном растворе без и в присутствии полимерных стабилизаторов (поливинилового спирта (ПВС) с молекулярной массой 9000–10000 и поливинилпирролидона (ПВП) с молекулярной массой 10000) с последующей термической обработкой (ТО). Методика синтеза, практически аналогичная методике синтеза феррита меди(II), CuFe₂O₄ [24], заключается в следующем:

AgNO₃ и Fe(NO₃)₃·9H₂O в эквимольных количествах (по 0.06 молей) растворяли в 300 мл дистиллированной воды. Добавляли 2 М водный раствор NaOH до pH 12 при повышении температуры смеси до 70°C. Реакционную смесь перемешивали 3 ч и наблюдали образование красно-рубинового (в случае AgFeO₂) и черного (AgFeO₂ + ПВС/ПВП) осадков. Их фильтровали и тщательно промывали дистиллированной водой, нагревая до 50°C, а в случае с полимерами — дистиллированной водой комнатной температуры. Осадок высушивали при 80°C. Одинаковые количества полученного осадка обрабатывали при 500 и 700°C в течение 2 ч в условиях с ограниченным доступом кислорода (в тиглях с закрытыми

крышками). Затем продукт измельчали на электрической мельнице Tube Mill control.

Структурно-фазовые особенности синтезированных образцов феррита серебра были исследованы на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) с использованием CuK α -излучения в диапазоне углов (2 θ) 15°–90°.

Морфологические особенности термически обработанных образцов ферритов серебра, а также Fe–Ag-композитов, полученных после электрохимических экспериментов, были изучены на растровом сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN MIRA 3 (Чехия) с применением детекторов вторичных (SE) и обратно рассеянных (BSE) электронов. Образцы анализировались с напылением проводящего слоя углерода. Элементный анализ композитов был выполнен с применением энергодисперсионного детектора X-Act (Oxford Instruments).

Термогравиметрический анализ (ТГА) полимеров ПВС и ПВП проводили на приборе LabSYS evo TGA/LTA/DSC analyser (Setaram, France) в воздушной среде при скорости нагрева 10°C/мин в области температур 30–630°C.

Электрохимическое восстановление образцов AgFeO₂ с целью получения Fe–Ag-композитов было выполнено в ячейке, разделенной на анодную и катодную части диафрагмой (МА-40). Эксперименты были проведены при силе тока 2.5 А и температуре 30°C в водно-щелочном растворе католита (2%-ный раствор NaOH), анолит — 20%-ный раствор NaOH. Порошок феррита серебра (массой 1 г) был нанесен на горизонтально расположенный медный катод (площадью 0.126 дм²), плотно прилегающий к дну электролизера, с внешней стороны которого расположен магнит (магнитная индукция создаваемого магнитного поля ~0.05 Тл). Образцы, обладающие магнитными свойствами, в ходе исследуемых процессов хорошо удерживались на поверхности катода. Дополнительные эксперименты были выполнены в другой ячейке с катодом площадью 0.091 дм². Анодом служила платиновая сетка. Электрокаталитический синтез *n*-АФ проводили сразу после стадии электрохимического восстановления феррита серебра, т.е. в присутствии сформированных Fe–Ag-композитов. Органическое вещество (*n*-НФ), растворенное в небольшом количестве 2%-ного раствора щелочи, вносилось в ячейку, которая затем герметично закрывалась, подключали ток и делали замеры объемов выделяющихся газов (водорода и кислорода) — по ним затем рассчитывались все характеристики исследуемого процесса. Исходная концентрация *n*-НФ в католите составляла 0.040 М.

Для подтверждения образования в исследуемых процессах продукта *n*-АФ были сняты спектры водно-щелочных растворов католита до и по-

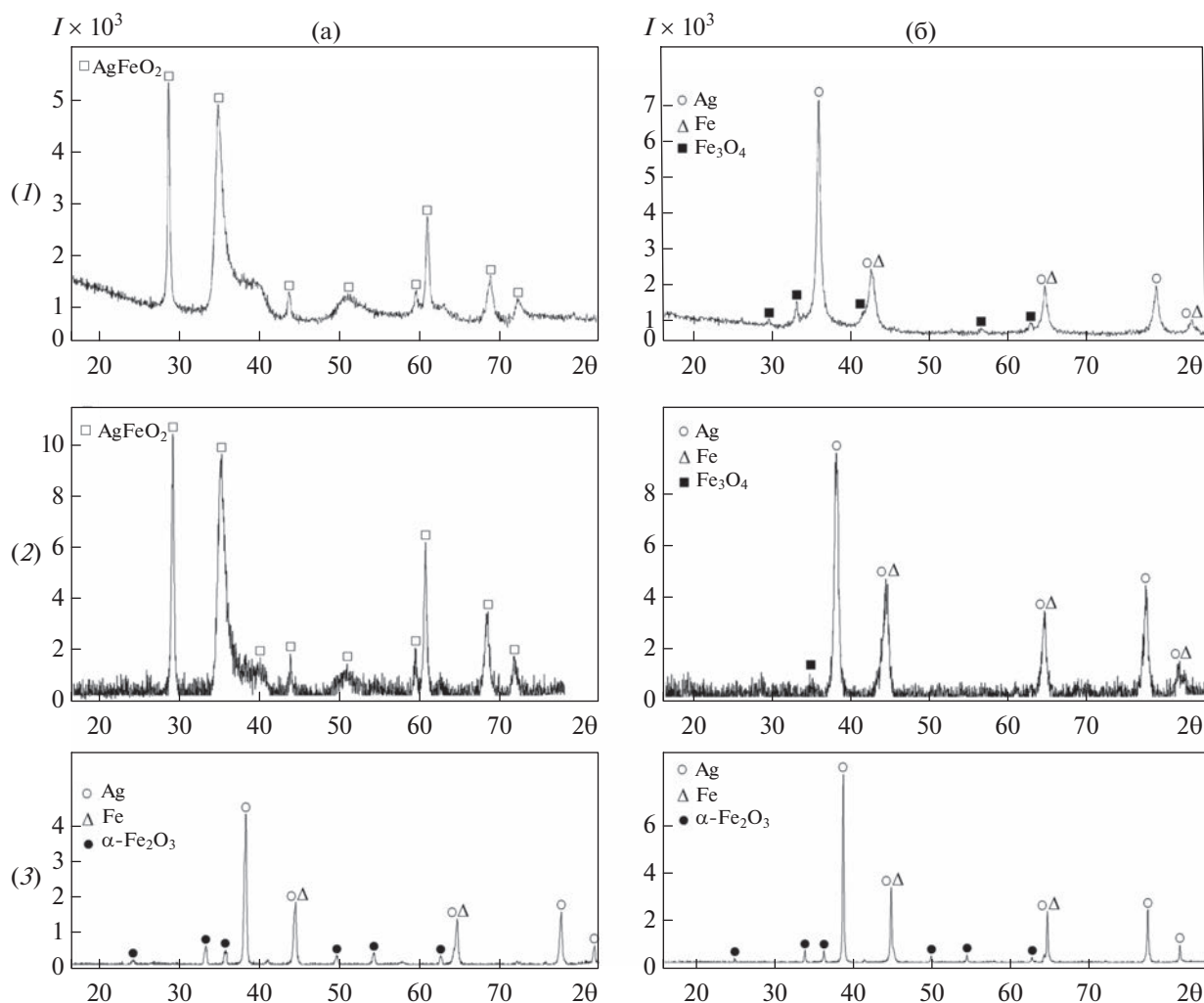


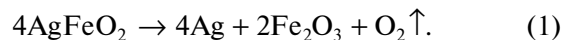
Рис. 1. Рентгенограммы образцов AgFeO_2 после ТО (а) при 80 (1), 500 (2) и 700°C (3) и после электрохимических экспериментов (б).

сле электрохимического восстановления $n\text{-НФ}$ и его электрокаталитического гидрирования на одном из полученных Fe-Ag -композитов в УФ-видимом (UV-Vis) диапазоне длин волн (250–500 нм) на спектрофотометре SHIMADZU UV-1900i (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали рентгенофазовые (РФ) анализы осадка, полученного после проведения соосаждения из растворов нитратов серебра(I) и железа(III) (без добавления полимера) и высушивания при 80°C, уже при такой низкой температуре образуются кристаллические фазы феррита серебра AgFeO_2 (рис. 1, 1а). По дифракционным рефлексам на рентгенограмме его фазовый состав соответствует РФ-данным для феррита серебра с ромбоэдрической структурой [25].

В ходе термической обработки при 500°C фазовый состав полученного образца AgFeO_2 сохраняется (рис. 1, 2а), а при 700°C происходит его разложение с образованием кристаллических фаз серебра и оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематита), очевидно, согласно следующему уравнению реакции:



Это согласуется с данными работ [25, 26], в которых было установлено, что распад феррита серебра с потерей кислорода и образованием указанных продуктов происходит в области температур 600–700°C. На микрофотографиях образцов AgFeO_2 (рис. 2), выполненных с использованием BSE-детектора, показана сравнительно однородная структура образца после синтеза и появление частиц восстановленного серебра в образце с ТО при 700°C.

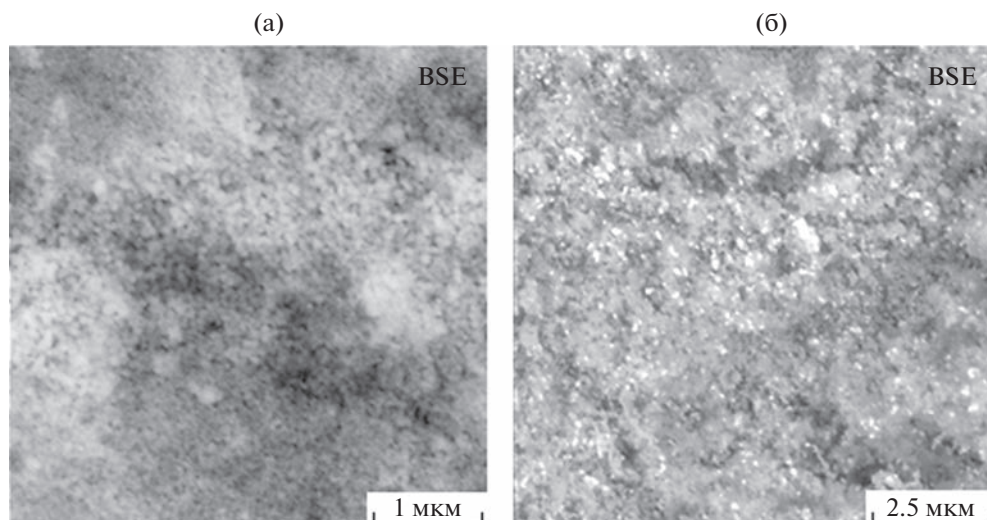
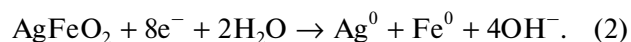


Рис. 2. Микрофотографии образцов AgFeO_2 после синтеза (а) и после ТО при 700°C (б).

Электрохимическое восстановление образцов AgFeO_2 , полученных после высушивания при 80°C и обработанного при 500°C , сопровождается образованием кристаллических фаз серебра и оксида железа Fe_3O_4 (магнетита), что было установлено РФ-анализами (рис. 1, 1б и 2б). Из Fe_3O_4 , состоящего из двух оксидов железа FeO и Fe_2O_3 , в результате электрохимического восстановления возможно также образование железа в нуль-валентном состоянии. Причем восстановлению подвергается, по-видимому, оксид двухвалентного железа FeO , его способность к электрохимическому восстановлению в подобных условиях была показана нами в работе [27]. На рентгенограммах пики серебра и железа соответствуют практически одним и тем же углам 2θ , например для Ag это углы 44.5° , 64.5° и 81.8° , для Fe — 44.3° , 64.4° , 81.6° . В фазовом составе образца AgFeO_2 (500°C) после электрохимических экспериментов почти отсутствуют кристаллические фазы оксидов железа

(рис. 1, 2б), что указывает на его практически полное электрохимическое восстановление в заданных условиях и формирование Fe-Ag -композиата, вероятно, по следующему обобщенному уравнению реакции:



Образец AgFeO_2 (700°C), состоящий из кристаллических фаз Ag и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, сохраняет их в ходе электрохимических экспериментов, и кроме них в его составе появляются кристаллические фазы восстановленного железа в небольшом количестве (рис. 1, 3б).

После соосаждения катионов металлов в среде с добавлением полимера и отделения осадков от фильтрата в составе прекурсоров феррита металла остается небольшое количество полимера на поверхности оксидных и гидроксидных частиц. Кроме того, в составе всех композитов до и после термической обработки методом энергодисперсионной спектроскопии было обнаружено присутствие натрия. Влияние оставшегося полимера (ПВС, ПВП), возможно совместно с натрием, на изменение фазового состава образующегося феррита металла в ходе термической обработки при $500\text{--}900^\circ\text{C}$ было установлено нами для феррита меди(II) [24].

Согласно проведенным ТГА-исследованиям обоих полимеров в воздушной среде (рис. 3), основной распад полимера ПВС происходит в диапазоне температур $290\text{--}450^\circ\text{C}$ (с потерей $\sim 75\%$ от исходной массы), полимера ПВП — $340\text{--}500^\circ\text{C}$ (с $\sim 70\%$ потери массы). При этом происходят деструктивные изменения в этих полимерах с выделением оксидов углерода, метана, водорода, оксида азота, являющихся потенциальными восстановителями катионов металлов.

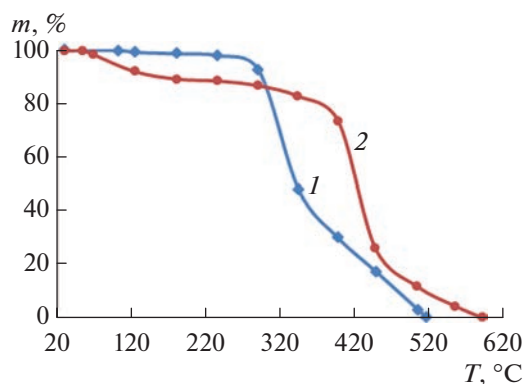


Рис. 3. Кривые ТГА для полимеров ПВС (1) и ПВП (2).

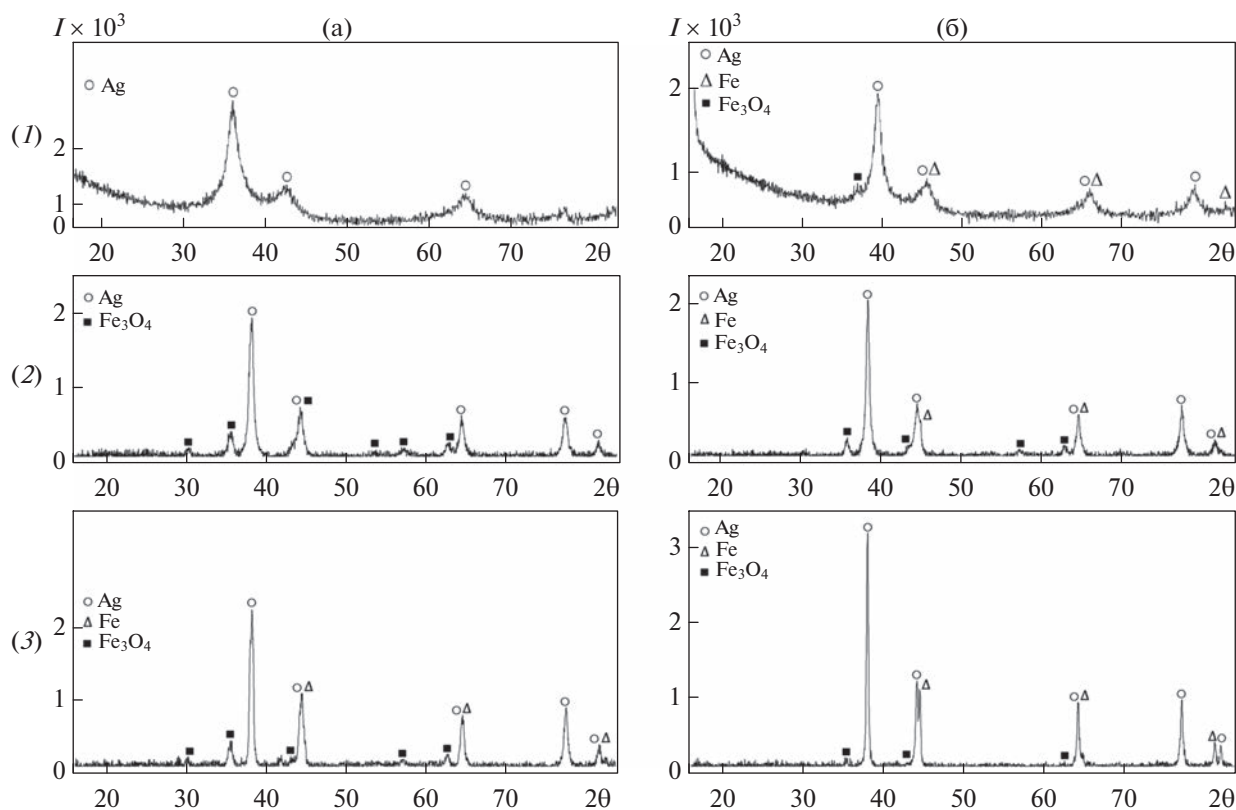


Рис. 4. Рентгенограммы образцов $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$ после ТО (а) при 80 (1), 500 (2) и 700°C (3) и после электрохимических экспериментов (б).

В случае феррита серебра(I) полимеры ПВС и ПВП оказывают влияние на фазовый состав формирующегося феррита серебра еще в ходе синтеза. Как следует из рис. 4, 1а, в составе образца $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$ уже после синтеза и высушивания при 80°C имеется восстановленное серебро. Можно предположить, что в ходе синтеза поливиниловый спирт действует на катионы серебра как восстановитель подобно спиртам в полиольных способах восстановления катионов металлов. Пики на рентгенограмме, соответствующие кристаллическим фазам серебра, уширены, что указывает на ультратонкие размеры частиц серебра, а также присутствие аморфной фазы, состоящей из осадженного гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и остатков полимера. В электрохимической ячейке происходит дополнительное восстановление катионов серебра и, возможно, железа, а также, согласно РФ-анализам, появляются кристаллические фазы оксида железа, Fe_3O_4 , в небольшом количестве (рис. 4, 1б).

Термическая обработка феррита серебра, синтезированного с добавлением ПВС полимера, при 500°C приводит к формированию фаз серебра и Fe_3O_4 с более четкими пиками на рентгенограмме (рис. 4, 2а). Аналогичный фазовый состав

имеет и образец $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$ (700°C) (рис. 4, 3а). На микрофотографиях всех трех образцов $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$ (рис. 5) видно, что их структура не такая рыхлая, как в случае AgFeO_2 (без полимера) (рис. 2), при этом размеры частиц восстановленного серебра увеличиваются с повышением температуры ТО. Следует добавить, что наличие в этих образцах магнетита придает им магнитные свойства.

Эти композиты сохраняют свои фазовые составы после электрохимических экспериментов с прохождением частичного электрохимического восстановления катионов железа (рис. 4, 2б и 3б). Таким образом, в случае этих образцов образования самого феррита серебра (вопреки обозначениям) не происходит, а в результате ТО и электрохимического восстановления формируются композиты $\text{Ag} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{Ag} + \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Согласно РФ-анализам, по структурно-фазовым изменениям в ходе ТО и электрохимических экспериментов образцы $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ занимают промежуточное положение между образцами AgFeO_2 (без полимеров) и $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$. В образце $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ после синтеза и высушивания при 80°C присутствуют кристаллические фазы и феррита серебра, и восстановленного сереб-

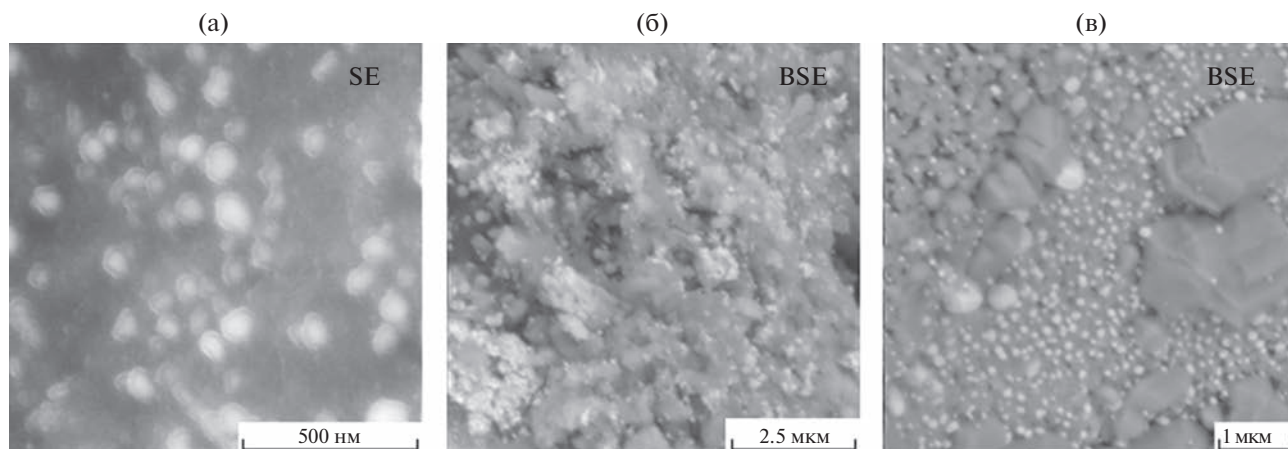


Рис. 5. Микрофотографии образцов $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$ после синтеза (а) и после ТО при 500°C (б) и при 700°C (в).

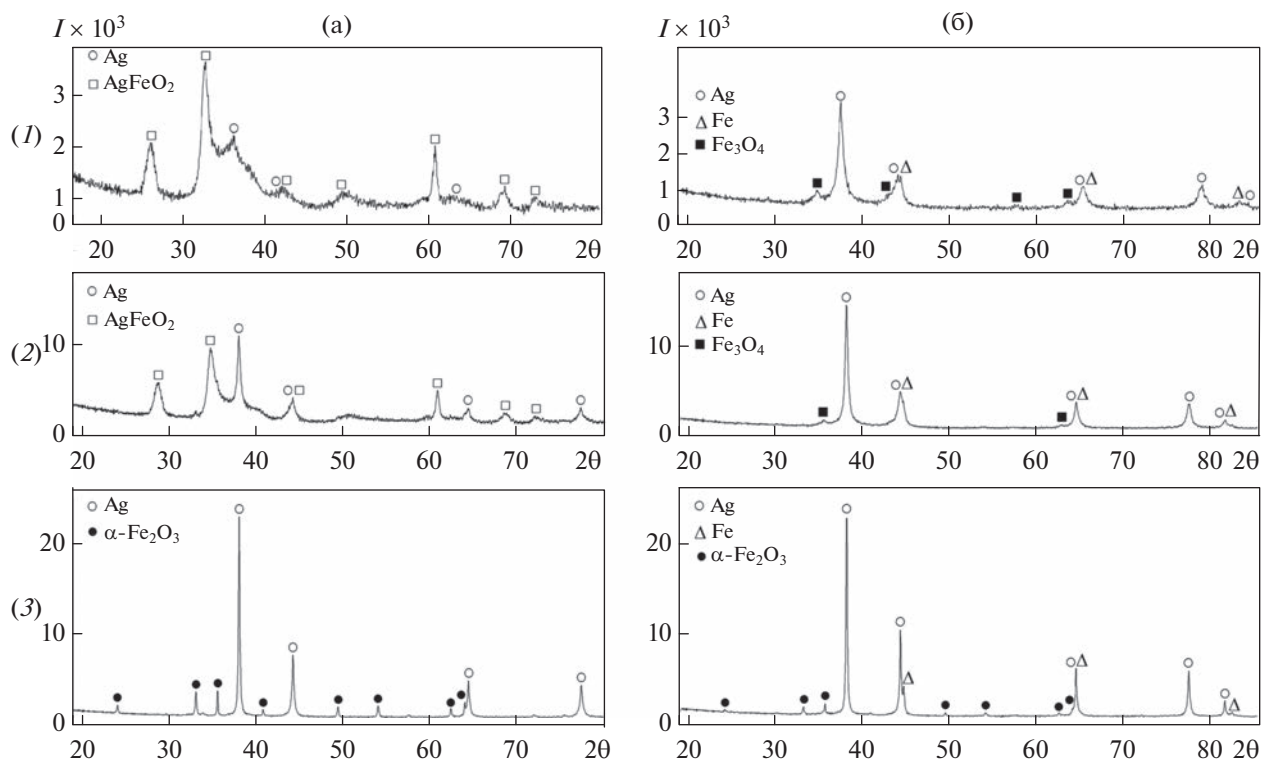


Рис. 6. Рентгенограммы образцов $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ после ТО (а) при 80°C (1), 500°C (2) и 700°C (3) и после электрохимических экспериментов (б).

ра (рис. 6, 1а). Эти же фазы сохраняются и в ходе ТО образца при 500°C , однако с заметным снижением интенсивности пиков феррита серебра, что указывает на его частичный распад, и повышением интенсивности пиков серебра (рис. 6, 2а). Полный распад феррита серебра происходит при обработке этого образца при 700°C с образованием кристаллических фаз серебра и оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по реакции (1). Электрохимическое вос-

становление термически обработанных образцов $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ приводит к образованию композитов $\text{Ag} + \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{Ag} + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 6, 1б–3б).

Возрастание содержания серебра в образцах $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ с повышением температуры ТО от 80 до 500°C , а также структура образующегося композита $\text{Ag} + \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ показаны на микрофотографиях рис. 7.

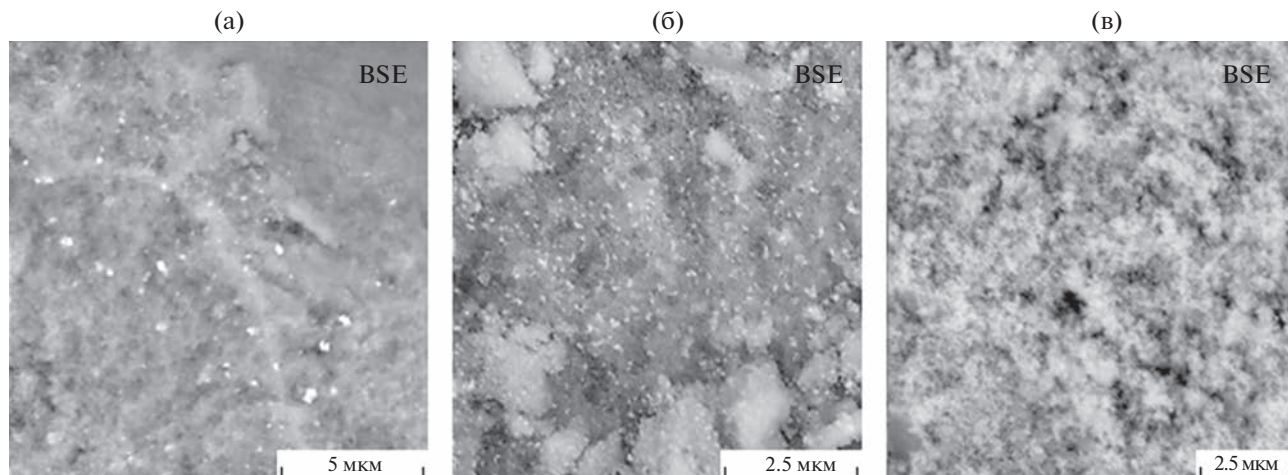
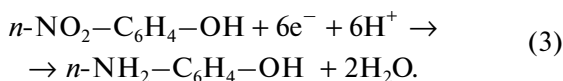


Рис. 7. Микрофотографии образцов $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ (80°C) после синтеза (а) и $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ (500°C) до (б) и после (в) электрохимических экспериментов.

В электрохимической системе все синтезированные и термически обработанные образцы феррита серебра сначала были частично или полностью восстановлены, затем применены для активации медного катода в электрогидрировании n -НФ, которое без возможных побочных процессов можно описать уравнением (3):



Полученные результаты представлены в табл. 1, в которой приведены такие характеристики, как τ — продолжительность электрохимического восстановления образцов феррита серебра, V_{H_2} — объем водорода, участвующего в этом процессе; W — средняя скорость гидрирования n -НФ за период, равный $\alpha = 0.25$; η — коэффициент использования водорода при $\alpha = 0.25$; α — степень превращения n -НФ и B_T — выход вещества по току (или фарадеевская эффективность), вычисленный для двух значений $\alpha = 0.25$ и 0.50 в предположении селективного образования n -АФ.

Согласно выполненным РФ-анализам, в электрохимической ячейке все синтезированные и термически обработанные образцы феррита серебра восстанавливаются с образованием металлического серебра, оксида железа (Fe_3O_4 или Fe_2O_3) и частично восстановленного железа. В электрохимических исследованиях феррита серебра, описанных в работе [25], было установлено прохождение восстановления ионов серебра ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$) и частичного восстановления ионов железа ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$). В проведенных нами экспериментах по восстановлению приготовленных образцов феррита серебра было отмечено, что выделение кислорода из анодной части ячейки не полностью компенсируется водородом из катод-

ной части ячейки, что указывает на участие водорода в исследуемом процессе восстановления. Какие объемы водорода задействованы в этих восстановительных процессах, указано в табл. 1 (V_{H_2}). Можно предположить, что водород принимает участие в следующей цепочке превращений: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$, но более вероятно его участие в восстановлении двухвалентного железа. Из приведенных значений V_{H_2} в табл. 1 следует, что степень электрохимического восстановления приготовленных образцов AgFeO_2 и $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$ выше, чем образцов $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$, что обусловлено частичным химическим восстановлением последних еще в ходе синтезов (рис. 4).

Сформированные после электрохимического восстановления композиты в составе $\text{Ag} + \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ (или Fe_2O_3) были изучены на проявление электрокаталитической активности в электрогидрировании n -НФ. Выполненными экспериментами показано (табл. 1), что все приготовленные Fe-Ag -композиты, кроме одного — на основе $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$ (80°C) образца, обладают высокой электрокаталитической активностью в исследуемом процессе. Полученные результаты можно сравнить с данными по электрохимическому восстановлению n -НФ на медном катоде в аналогичных условиях. Так, электрохимическое восстановление n -НФ на Cu -катоде (без катализатора) проходит со скоростью $5.7 \text{ мл H}_2/\text{мин}$ и степенью превращения n -НФ 92.6%. Электрокаталитическое гидрирование n -нитрофенола с применением Fe-Ag -композитов проходит с более высокими скоростями ($\sim 13.0\text{--}15.5 \text{ мл H}_2/\text{мин}$) и степенью его превращения 98.4–100%. В образце $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВС}$ (80°C), имеющем в своем составе восстановленное серебро (рис. 4, *1a*), также про-

Таблица 1. Результаты электрокаталитического гидрирования *n*-НФ на Fe—Ag-композитах, полученных на основе различных образцов феррита серебра

Образцы феррита серебра	Электрохимическое восстановление AgFeO ₂		Электрокаталитическое гидрирование <i>n</i> -НФ				
	τ , мин	V_{H_2} , мл	W , мл H ₂ /мин ($\alpha = 0.25$)	η , %	α , %	V_T , %	
						($\alpha = 0.25$)	($\alpha = 0.50$)
Си-катод	—	0.0	5.7	33.0	92.6	32.6	29.7
Си-катод — доп.*	—	0.0	5.4	31.5	92.3	31.1	27.1
AgFeO ₂ (80°C)	60	136.2	14.9	87.5	100.0	85.5	82.5
AgFeO ₂ (500°C)	70	133.2	15.0	87.5	98.8	86.3	82.0
AgFeO ₂ (500°C) — доп.*	70	166.7	14.1	82.5	100.0	81.0	73.7
AgFeO ₂ (500°C)-1	80	159.8	15.1	87.5	98.9	86.8	82.5
AgFeO ₂ (500°C)-2	30	21.4	14.9	87.5	99.1	85.8	73.0
AgFeO ₂ (500°C)-3	30	13.0	14.0	81.3	98.9	80.6	76.3
AgFeO ₂ (500°C)-4	30	13.0	13.8	80.0	98.9	79.4	74.4
AgFeO ₂ (500°C)-5	30	13.0	13.5	80.0	98.4	77.3	70.6
AgFeO ₂ (500°C)-6	30	13.0	13.4	77.5	98.7	77.1	74.6
AgFeO ₂ (700°C)	70	82.2	14.7	85.0	99.5	84.5	77.6
AgFeO ₂ + ПВС (80°C)	90	67.2	5.1	30.0	100.0	29.0	29.0
AgFeO ₂ + ПВС (500°C)	80	66.8	12.9	77.5	100.0	74.3	60.0
AgFeO ₂ + ПВС (700°C)	70	49.8	14.1	85.0	100.0	81.0	77.5
AgFeO ₂ + ПВП (80°C)	70	106.1	12.7	75.0	99.8	73.1	73.1
AgFeO ₂ + ПВП (500°C)	60	154.6	15.5	90.0	100.0	88.8	88.0
AgFeO ₂ + ПВП (700°C)	100	109.3	14.9	85.0	100.0	83.9	78.3

* Дополнительно выполненные эксперименты в ячейке с Си-катодом с меньшей площадью поверхности (см. Экспериментальную часть).

ходят электровосстановительные процессы с формированием металлического железа, как и в остальных образцах феррита серебра (табл. 1). Однако, как видно на микрофотографии этого образца (рис. 5а), структура его более плотная и, что можно отметить, частицы восстановленного серебра покрыты слоем пленки, очевидно из ПВС-полимера, которая препятствует доступу органического соединения к их поверхности, как к катализатору. В ходе ТО такого образца при более высоких температурах полимерная пленка разрушается, и частицы сформированного Fe—Ag-композита проявляют свои электрокаталитические свойства (табл. 1).

В таблице приведены также результаты шести экспериментов по электрокаталитическому гидрированию *n*-НФ на Fe—Ag-частицах, образующихся в ходе электрохимического восстановления образца AgFeO₂ (500°C), чтобы проследить изменение их активности в исследуемом процессе. Эксперименты выполнены с применением од-

ной и той же навески катализатора (1 г) в тех же условиях, описанных в Экспериментальной части. Так как образующиеся Fe—Ag-частицы проявляют магнитные свойства, отделение их от продуктов гидрирования в составе католита не вызывало затруднений. Как следует из полученных результатов (табл. 1, диаграмма на рис. 8), скорость гидрирования *n*-НФ к шестому эксперименту снижается приблизительно на 11–12%. При этом степень превращения *n*-НФ, или его конверсия, практически не изменяется (табл. 1).

Основным продуктом электрокаталитического гидрирования *n*-НФ на приготовленных Fe—Ag-композитах в заданных условиях является *n*-АФ. Для подтверждения образования *n*-АФ были сняты UV-Vis-спектры в области 250–500 нм для разбавленных исходного водно-щелочного раствора католита с *n*-НФ и растворов после завершения процесса его электрохимического восстановления и электрокаталитического гидрирования на Fe—Ag-композите, образующемся в ре-

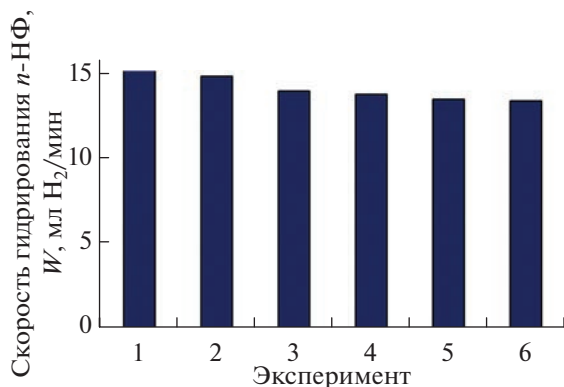


Рис. 8. Изменение скорости гидрирования n -НФ на Fe–Ag-частицах, полученных на основе образца $AgFeO_2$ ($500^\circ C$) (эксперименты 1–6).

зультате электрохимического восстановления образца $AgFeO_2$ ($500^\circ C$) — доп. (табл. 1, рис. 9).

Из приведенных спектров видно, что интенсивная полоса n -НФ вблизи 400 нм в начале электрогидрирования (спектр 1) практически исчезает в спектре 3 раствора католита после электрокаталитического гидрирования n -НФ на Fe–Ag-композите. При этом появляется полоса поглощения продукта n -АФ в области 315 – 320 нм. Электрохимическое восстановление n -НФ на Cu-катоде также проходит с образованием n -АФ, но не полностью, что показывает спектр 2 католита после этого эксперимента.

Значения выходов по току (B_T) n -аминофенола, вычисленные для $\alpha = 0.25$ и 0.50 (табл. 1), получились довольно высокими для электрокаталитического гидрирования n -НФ на Fe–Ag-композитах. Наиболее высокую активность в исследуемом процессе проявил композит Fe + Ag + Fe_3O_4 (в малом количестве), образующийся из образца $AgFeO_2$ + ПВП ($500^\circ C$) (рис. 6, 26). С его применением выход по току n -АФ достигает 88.8% и почти не снижается до прохождения половины процесса.

Константы скорости реакции электрокаталитического гидрирования n -НФ, вычисленные по уравнению скорости реакции псевдопервого порядка по аналогии с расчетами для каталитического восстановления n -НФ с использованием $PdAg$ НЧ и боргидрида натрия [28], но без учета площади поверхности частиц Fe–Ag-композитов, имеют значения 1.4×10^{-3} – $1.6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Рассчитанные константы скорости сопоставимы по порядку, но несколько меньше по величине, с константами скорости каталитических реакций восстановления n -НФ на Pd/Ag НЧ ($4.4 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), Pd НЧ ($6.0 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), Ag НЧ ($2.5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) с использованием стабилизаторов наночастиц [28]. Константы скорости реакции восстановления n -НФ с применением золотосодержащих катали-

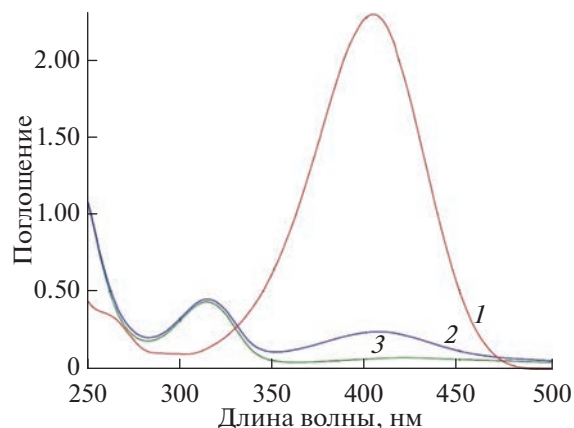


Рис. 9. UV-Vis-спектры n -НФ в начале электрогидрирования (спектр 1), n -АФ после электрохимического восстановления n -НФ (спектр 2) и после электрокаталитического гидрирования n -НФ на Fe–Ag-композите (спектр 3) ($C_{n\text{-НФ}} = 0.11 \text{ mM}$; $C_{n\text{-АФ}} = 0.16 \text{ mM}$).

заторов имеют порядок 10^{-3} – 10^{-2} [2], что объясняется более высокой каталитической активностью благородных (но более дорогостоящих) металлов по сравнению с другими металлами-катализаторами. Однако следует отметить, что электрокаталитические восстановительные процессы не требуют специальных химических восстановителей, и в этом их преимущество.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соосаждением катионов серебра(I) и железа(III) без и с добавлением в реакционную среду полимерного стабилизатора (ПВС, ПВП), а также без и с последующей термической обработкой при 500 и $700^\circ C$ и электрохимическим восстановлением синтезированы композиты, состоящие из восстановленных металлов Ag и Fe и оксида железа (Fe_3O_4 или Fe_2O_3). Образование одного или другого оксида железа определяется фазовыми составами композитов, формирующихся на стадии соосаждения, которые в свою очередь зависят от природы вводимого полимера. Без добавления полимера и высушивания осадка при $80^\circ C$ образуется феррит серебра, термически устойчивый при $500^\circ C$. Его электрохимическое восстановление сопровождается формированием композитов $Ag + Fe + Fe_3O_4$, а термическая обработка при $700^\circ C$ — композита $Ag + Fe + Fe_2O_3$. Проведение соосаждения катионов металлов в присутствии полимера ПВС приводит к образованию восстановленного серебра в составе аморфного осадка, термическая обработка которого и электрохимическое восстановление дают Fe–Ag-композиты в составе небольшого количества Fe_3O_4 . Промежуточное положение среди образцов $AgFeO_2$ и $AgFeO_2 + ПВС$ занимают композиты, получен-

ные с применением полимера ПВП: AgFeO_2 + ПВП. Таким образом, добавление полимера в среду осаждения позволяет управлять фазовым составом Fe–Ag-композитов и, следовательно, их свойствами.

Приготовленные порошковые композиты $\text{Ag} + \text{Fe} + \text{оксид железа}$ применены для активации катода в электрогидрировании *n*-нитрофенола. Установлена их высокая электрокаталитическая активность: скорость гидрирования *n*-НФ повышается в 2.2–2.7 раза по сравнению с его электрохимическим восстановлением, его конверсия достигает максимальных значений. На примере образца AgFeO_2 (500°C) показана хорошая каталитическая стабильность получаемого на его основе Fe–Ag-композита при повторном электрокаталитическом гидрировании *n*-НФ. Основным продуктом электрокаталитического гидрирования *n*-НФ является *n*-аминофенол, что подтверждено UV-Vis-спектрами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (научно-техническая программа № BR10965230).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sahiner, N., Ozay, H., Ozay, O., and Aktas, N., A soft hydrogel reactor for cobalt nanoparticles preparation and use in the reduction of nitrophenols, *Appl. Catal. B.*, 2010, vol. 101, no. 1, p. 137. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.09.022>
2. Zhao, P., Feng, X., Huang, D., Yang, D., and Astruc, D., Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, vol. 287, p. 114. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.002>
3. Zhang, W., Tan, F., Wang, W., Qiu, X., Qiao, X., and Chen, J., Facile, template-free synthesis of silver nanodendrites with high catalytic activity for the reduction of *p*-nitrophenol, *J. Hazard Mater.*, 2012, vols. 217–218, p. 36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.056>
4. Negrete-Vergara, C., Alvarez-Alcalde, D., Moya, S.A., Paredes-Garcia, V., Fuentes, S., and Venegas-Yazigi, D., Selective hydrogenation of aromatic nitro compounds using unsupported nickel catalysts, *ChemistrySelect*, 2022, vol. 7, no. 20, Article number: e202200220. <https://doi.org/10.1002/slct.202200220>
5. Vaidya, M.J., Kulkarni, S.M., and Chaudhari, R.V., Synthesis of *p*-aminophenol by catalytic hydrogenation of *p*-nitrophenol, *Org. Process. Res. Dev.*, 2003, vol. 7, no. 2, p. 202. <https://doi.org/10.1021/op025589w>
6. Li, Y., Cao, Y., and Jia, D., Enhanced catalytic hydrogenation activity of Ni/reduced graphene oxide nanocomposite prepared by a solid-state method, *J. Nanopart. Res.*, 2018, vol. 20, Article number: 8. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-4069-2>
7. Ding, J., Chen, L., Shao, R., Wu, J., and Dong, W., Catalytic hydrogenation of *p*-nitrophenol to produce *p*-aminophenol over a nickel catalyst supported on active carbon, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2012, vol. 106, no. 1, p. 225. <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0417-x>
8. Gupta, V.K., Atar, N., Yola, M.L., Ustundag, Z., and Uzun, L., A novel magnetic Fe@Au core-shell nanoparticles anchored graphene oxide recyclable nanocatalyst for the reduction of nitrophenol compounds, *Water Res.*, 2014, vol. 48, no. 1, p. 210. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.027>
9. Kim, J.D., Choi, M.Y., and Choi, H.C., Catalyst activity of carbon nanotube supported Pd catalysts for the hydrogenation of nitroarenes, *Mater. Chem. Phys.*, 2016, vol. 173, p. 404. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.030>
10. Morales, M.V., Conesa, J.M., Rodrigues-Ramos, I., Rocha, M., Freire, C., and Guerrero-Ruiz, A., CuPd bimetallic nanoparticles supported on magnesium oxide as an active and stable catalyst for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, *Intern. J. Green Technology*, 2017, vol. 3, p. 51. <https://doi.org/10.30634/2414-2077.2017.03.5>
11. Kästner, C. and Thünemann, A.F., Catalytic reduction of 4-nitrophenol using silver nanoparticles with adjustable activity, *Langmuir*, 2016, vol. 32, no. 29, p. 7383. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01477>
12. Xiao, C., Chen, S., Zhang, L., Zhou, S., and Wu, W., One-pot synthesis of responsive catalytic Au@PVP hybrid nanogels, *Chem. Comm.*, 2012, vol. 48, p. 11751. <https://doi.org/10.1039/c2cc36002k>
13. Nemanashi, M. and Meijboom, R., Synthesis and characterization of Cu, Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, vol. 389, no. 1, p. 260. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.012>
14. Din, M.I., Khalid, R., Hussain, Z., Hussain, T., Mujahid, A., Najeeb, J., and Izhar, F., Nanocatalytic assemblies for catalytic reduction of nitrophenols: A critical review, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2020, vol. 50, no. 4, p. 322. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1637241>
15. Hammerich, O., *Reduction of nitro compounds and related substrates*, In: Organic Electrochemistry, 5th ed., Eds.: Hammerich O., Speiser B., Boca Raton: CRC Press (Taylor & Francis Group), 2015, p. 1149–1200. <https://doi.org/10.1201/b19122-36>
16. Wirtanen, T., Rodrigo, E., and Waldvogel, S.R., Recent advances in the electrochemical reduction of substrates involving N–O bonds, *Adv. Synth. Catal.*, 2020, vol. 362, p. 2088. <https://doi.org/10.1002/adsc.202000349>

17. Serra, A., Artal, R., Pozo, M., Garcia-Amoros, J., and Gomez, E., Simple environmentally-friendly reduction of 4-nitrophenol, *Catalysts*, 2020, vol. 10, Article number: 458 (12 pp.).
<https://doi.org/10.3390/catal10040458>
18. Song, J., Huang, Z.-F., Pan, L., Li, K., Zhang, X., Wang, L., and Zou, J.-J., Review on selective hydrogenation of nitroarene by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic reactions, *Appl. Catal. B*, 2018, vol. 227, p. 386.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.052>
19. Иванова, Н.М., Соболева, Е.А., Кулакова, Е.В., Малышев, В.П., Кириллос, И.В. Восстановление нитрофенолов в электрокаталитической системе. *Журн. прикл. химии*. 2009. Т. 82. № 3. С. 428. [Ivanova, N.M., Soboleva, E.A., Kulakova, E.V., Malyshev, V.P., and Kirilyus, I.V., Reduction of nitrophenols in an electrocatalytic system, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2009, vol. 82, p. 421.]
<https://doi.org/10.1134/s1070427209030148>
20. Sridharan, K., Endo, T., Cho, S.-G., Kim, J., Park, T.J., and Philip, R., Single step synthesis and optical limiting properties of Ni-Ag and Fe-Ag bimetallic nanoparticles, *Opt. Mater.*, 2013, vol. 35, p. 860.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.10.053>
21. Gayen, R.N. and Laha, P., Single-step synthesis and optical properties of bimetallic Fe-Ag nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2017, vol. 17, p. 666.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2017.12389>
22. Nabiyouni, G. and Ghanbari, D., Fe-Ag nanocomposite: Hydrothermal preparation of Iron nanoparticles and silver dendrite like nanostructures, *J. Nanostruct.*, 2017, vol. 7, no. 2, p. 111.
<https://doi.org/10.22052/JNS.2017.02.004>
23. Sharma, G. and Jeevanandam, P., A facile synthesis of multifunctional Iron oxide@Ag core-shell nanoparticles and their catalytic applications, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, no. 36, p. 6126.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201301193>
24. Иванова, Н.М., Соболева, Е.А., Висурханова, Я.А., Мулдахметов, З. Электрохимическое получение Fe-Cu-композитов на основе феррита меди(II) и их электрокаталитические свойства. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 579. [Ivanova, N.M., Soboleva, E.A., Visurkhanova, Ya.A., and Muldakhmetov, Z., Electrochemical synthesis of Fe-Cu composites based on copper(II) ferrite and their electrocatalytic properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 433.]
<https://doi.org/10.1134/s1023193520070034>
25. Farley, K.E., Marschilok, A.C., Takeuchi, E.S., and Takeuchi, K.J., Synthesis and electrochemistry of silver ferrite, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2011, vol. 15, no. 2, p. A23.
<https://doi.org/10.1149/2.010202esl>
26. Murthy, Y.L.N., Rao, T.K., Kasiviswanath, I.V., and Singh, R., Synthesis and characterization of nano silver ferrite composite, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2010, vol. 322, p. 2071.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.01.036>
27. Ivanova, N.M., Visurkhanova, Ya.A., Soboleva, E.A., and Kenzhetaeva, S.O., Two-step fabrication of iron-containing polyaniline composites for electrocatalytic hydrogenation of nitroarenes, *Electrochem. Comm.*, 2018, vol. 96, p. 66.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.09.016>
28. Nasretdinova, G.R., Fazieeva, R.R., Osin, Y.N., Evtjugin, G., Gubaidullin, A.T., Ziganshina, A.Y., and Yanikin, V.V., Methylviologen mediated electrochemical synthesis of catalytically active ultrasmall bimetallic PdAg nanoparticles stabilized by CTAC, *Electrochem. Acta*, 2018, vol. 285, p. 149.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.109>