

УДК 546.57:546.98:661.728.7:546.26:66.092-977

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПРОПИТАННОЙ AgNO_3 И $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

© А.Б. Шишмаков, Ю.В. Микушина*, О.В. Корякова

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620108 (Россия),
e-mail: Mikushina@ios.uran.ru*

Проведено сравнительное исследование процесса карбонизации гранул порошковой целлюлозы и гранул порошковой целлюлозы, пропитанных солями нитрата серебра и палладия. Процесс осуществляли в интервале температур 200–600 °С. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа исследовано влияние присутствия металлов на ход карбонизации порошковой целлюлозы и особенности восстановления серебра и палладия в процессе карбонизации. Установлено, что присутствие в порошковой целлюлозе серебра не оказывает влияние на выход карбонизированного материала. Присутствие палладия в порошковой целлюлозе приводит к тому, что выход карбонизата в интервале температур 300–600 °С оказывается пониженным относительно выхода карбонизата, полученного из порошковой целлюлозы. ИК-спектроскопией установлено, что пропитка солями и последующая сушка при 90 °С гранул порошковой целлюлозы приводит к появлению в ней карбоксильных групп, не наблюдаемых в непропитанной порошковой целлюлозе. При повышении температуры термообработки до 200 °С количество данных групп в серебросодержащем материале резко возрастает, а в палладийсодержащем – остается неизменным. Значительное увеличение количества групп С=О в палладийсодержащем материале начинается при 300 °С. Повышенное относительное содержание С=О групп в металлсодержащем материале сохраняется и в интервале температур 300–500 °С. Присутствие металлов в порошковой целлюлозе при температурах пиролиза 300–500 °С приводит к уменьшению в углеродной матрице содержания С=С группировок относительно метиленовых (метиновых) групп. При 600 °С соотношения функциональных групп в карбонизате из ПЦ и в металлсодержащих карбонизатах одинаковы. РФА зафиксировано появление в металлсодержащих карбонизатах при температуре 300 °С металлического серебра и палладия. С увеличением температуры карбонизации содержание кристаллических $\text{Ag}(0)$ и $\text{Pd}(0)$ в материале растет. Иных форм серебра и палладия в интервале температур 300–600 °С не обнаруживается. Установлено, что в серебросодержащих карбонизатах доступность частиц металла для пероксида водорода увеличивается с ростом температуры пиролиза. Выгорание смолообразных продуктов пиролиза в палладийсодержащих карбонизатах происходит при более низкой температуре, чем в серебросодержащем материале.

Ключевые слова: серебро, палладий, углеродный носитель, порошковая целлюлоза, пиролиз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсной программы Уральского отделения Российской академии наук (проект № АААА-А19-119011790132-7).

Введение

Благородные металлы (Au, Pt, Pd, Ag) на углеродных носителях из растительного сырья ($\text{Me}(0)/\text{C}$) находят широкое применение в органическом синтезе [1–4], процессах очистки воды [5–8] и медицине [6, 9]. Популярность растительного сырья в качестве источника углерода обуславливается его доступностью и возможностью получать углеродную матрицу с высокой удельной поверхностью и относительно низкой себестоимостью [10].

Процесс получения $\text{Me}(0)/\text{C}$ является многостадийным и включает синтез углеродного носителя (карбонизация растительного сырья, активация угля), пропитку носителя солью металла и восстановление металла до нульвалентного состояния [10–12].

Шишмаков Андрей Борисович – научный сотрудник, кандидат технических наук, e-mail: mikushina@ios.uran.ru
Микушина Юлия Владимировна – младший научный сотрудник, e-mail: mikushina@ios.uran.ru
Корякова Ольга Васильевна – научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: ir@ios.uran.ru

Уменьшить количество стадий синтеза $\text{Me}(0)/\text{C}$ можно, если проводить пропитку не готового углеродного материала, а его предшественника, как это предложено в работах [13, 14]. Для

* Автор, с которым следует вести переписку.

получения Pd(0)/C пропитке нитратом палладия подвергали древесные опилки. Восстановление палладия (II) происходило в ходе пиролиза опилок.

Ранее [15] авторами был проведен синтез 1–8% Pd(0)/C путем карбонизации гранул порошковой целлюлозы (ПЦ), пропитанных водным раствором нитрата палладия (II). Было установлено, что палладий в катализаторах присутствует как в виде отдельных наночастиц Pd(0) диаметром 10–70 нм (>95%), равномерно покрывающих углеродные волокна, так и в виде их агрегатов. Как показало исследование, присутствие нитрата палладия в ПЦ при ее карбонизации оказывает воздействие на формирование углеродной матрицы, снижая выход углеродного материала и повышая его общую пористость. В настоящей работе авторы предприняли попытку более детального изучения процесса карбонизации ПЦ-Pd(NO₃)₂, расширив исследование и на карбонизацию ПЦ-AgNO₃.

Цель работы: осуществить карбонизацию гранул ПЦ, ПЦ-AgNO₃ и ПЦ-Pd(NO₃)₂ в интервале температур 200–600 °С и исследовать влияние присутствия металлов на ход карбонизации ПЦ и особенности восстановления серебра и палладия в процессе карбонизации.

Экспериментальная часть

ПЦ получали гидролизом сульфатной целлюлозы Байкальского ЦБК (ТУ ОП 13-027 94 88-08-91) в 2.5 н соляной кислоте при 100 °С. Гидролиз проводили в течение двух часов. Полученный продукт промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтральной pH водной вытяжки. ПЦ отжимали на вакуум-фильтре до содержания в ней влаги 60%(вес.) и прессовали в гранулы диаметром 6 мм, длиной 15–25 мм. Сушили при 90 °С до постоянного веса.

Для синтеза образцов ПЦ-AgNO₃ и ПЦ-Pd(NO₃)₂ производили пропитку воздушно-сухих гранул ПЦ до насыщения (1.7 мл H₂O/г ПЦ) водными растворами AgNO₃ (хч, ГОСТ 1277-75) и Pd(NO₃)₂·2H₂O («Fluka Analytical») palladium(II) nitrate dihydrate) концентрации: 2.7 и 4.4 г/л соответственно.

Образцы ПЦ-AgNO₃ и ПЦ-Pd(NO₃)₂ сушили на воздухе при комнатной температуре сутки, затем в сушильном шкафу при 90 °С 2 суток. Содержание металлов в ПЦ составило 0.3% (вес.).

Гранулы ПЦ, ПЦ-AgNO₃ и ПЦ-Pd(NO₃)₂ загружали в кварцевый реактор с гидрозатвором, нагревали (скорость нагрева 10 °С/мин) до 200, 300, 400, 500 и 600 °С и карбонизировали в течение одного часа при заданной температуре. Остывание карбонизата до комнатной температуры происходило в реакторе без доступа воздуха. Температура карбонизации указана в маркировке образцов: C(200)-C(600), Ag/C(200)-Ag/C(600) и Pd/C(200)-Pd/C(600).

Регистрацию ИК-спектров анализируемых образцов осуществляли в Центре коллективного пользования научным оборудованием ИОС УрО РАН на ИК-Фурье спектрометре «Spectrum One» фирмы Perkin Elmer в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ в виде твердых порошков с использованием приставки диффузного отражения (DRA). Обработку и расчет интенсивностей спектров проводили с использованием специальных программ прикладного программного обеспечения спектрометра.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC («Rigaku», Япония) с вертикальным гониометром, в интервале 2θ=10–75°, скорость сканирования 1 град·мин⁻¹. Использовали Cu-Kα-излучение (40 кВ, 30 мА, λ=1.54184Å). Для автоматической идентификации рентгеновских пиков использовали базу рентгенографических порошковых стандартов PDF-2.

Содержание металлов в образцах контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Thermo Scientific iCAP 6300 Duo («Thermo Scientific», США) после растворения металлов в азотной кислоте. Концентрация серебра в Ag/C(200)-Ag/C(600) составила: 0.32, 0.75, 1, 1.2 и 1.3%(вес.) соответственно. Концентрация палладия в Pd/C(200)-Pd/C(600) составила: 0.32, 0.83, 1.2, 1.5 и 1.88%(вес.) соответственно.

Электронные фотографии образцов были получены на электронном микроскопе GSM-5900LV («Jeol», Япония).

Модельную реакцию распада пероксида водорода на металлсодержащих образцах осуществляли в термостатируемом реакторе, снабженном обратным холодильником, при перемешивании реакционной смеси посредством барботажа воздухом (скорость подачи – 6.2 л/ч), при 50 °С с точностью термостатирования ±0.2 °С. Образцы были предварительно растерты в порошок с частицами <0.1мм. Реакцию проводили в течение 20 мин при начальной концентрации H₂O₂ – 0.94 моль/л. Навески образцов рассчитывали так,

чтобы в них содержалось по 0.0003 г металла. Измерения осуществляли путем остановки реакции и определения содержания исходного вещества.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлена зависимость выхода материала от температуры обработки. При температуре 200 °С убыль массы всех образцов незначительна и составляет несколько процентов. Цвет гранул после термообработки практически не изменился. Газовыделение очень слабое. Очевидно, из гранул на данном этапе удаляется только слабосвязанная вода. При температуре свыше 200 °С начинается сам процесс карбонизации, сопровождающийся активным газовыделением. Выход образцов С(300) и Ag/C(300) составляет ~40% от исходного веса ПЦ(ПЦ-AgNO₃). Выход Pd/C(300) на 10% меньше. При дальнейшем повышении температуры относительное уменьшение выхода палладийсодержащих карбонизатов продолжается. На образцах Pd/C(400), Pd/C(500) и Pd/C(600) выход, относительно С(400)(Ag/C(400)), С(500)(Ag/C(500)) и С(600)(Ag/C(600)), уменьшился на 12, 17 и 27% соответственно. Таким образом, присутствие в ПЦ серебра не оказывает влияние на выход карбонизированного материала. Присутствие палладия в ПЦ приводит к тому, что выход карбонизата в интервале температур 300–600 °С оказывается пониженным относительно выхода карбонизата из ПЦ. Для сравнения: пиролиз целлюлозы, пропитанной солями меди (II) (1% Cu(NO₃)₂/целлюлоза) при 600 °С, так же, как и в случае с нитратом серебра, не сопровождается уменьшением выхода карбонизата [16]. Однако при более низких температурах пиролиза (200–300 °С) наблюдается сдвиг начала интенсивной убыли веса целлюлозы в низкотемпературную область в присутствии введенной в нее соли меди (II) [17].

В спектре ПЦ (рис. 2) наблюдаются следующие полосы поглощения: 3364 см⁻¹ – валентные колебания гидроксильных групп и воды ($\nu(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$), 2899 см⁻¹ – валентные колебания метиленовых ($\nu(\text{CH}_2)$) и метиновых ($\nu(\text{CH})$) групп целлюлозы, 1631 см⁻¹ – деформационные колебания адсорбированной воды ($\delta(\text{H}_2\text{O})$), 1428 см⁻¹ и 1369 см⁻¹ – деформационные колебания групп CH₂ (ножничные колебания) ($\delta(\text{CH}_2)$) и CH ($\delta(\text{CH})$). В области 1200–900 см⁻¹ проявляются: асимметричные валентные колебания моста С-О-С ($\delta(\text{C-O-C})$), валентные колебания групп С-О в спиртовой группе ($\nu(\text{C-O})$) и деформационные колебания гидроксильных ($\delta(\text{OH})$).

При термообработке ПЦ при 200 °С (образец С(200)) вид ИК-спектра не меняется. Единственное незначительное отличие: появление на высокочастотном крыле полосы $\delta(\text{H}_2\text{O})$ уступа с максимумом ~1702 см⁻¹ – карбонильное поглощение карбоксильных групп ($\nu(\text{C=O})$).

Пиролиз ПЦ при 300 °С (образец С(300)) приводит к исчезновению в спектре интенсивной полосы сложной формы с максимумом 1056 см⁻¹ ($\nu(\text{C-O-C})$, $\nu(\text{C-O})$ и $\delta(\text{OH})$). Полоса $\nu(\text{C=O})$ значительно увеличивает свою интенсивность в результате термоокислительной деструкции пиранозных циклов ПЦ [18]. Появляется новая полоса поглощения с максимумом 1607 см⁻¹, которая, очевидно, является результатом наложения полосы $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (остаточная адсорбированная вода) и полосы 1595 см⁻¹ – валентные колебания связи С=C- в ароматическом кольце $\nu(\text{C=C})$. Следует отметить, что присутствие группы полос 1595 и 1437 см⁻¹ (асимметричные деформационные колебания групп -CH₂- ($\delta_{\text{acc.}}(\text{CH}_2)$)) обычно относят к наличию сопряженных С=C- связей конденсированных ароматических структур [16, 17]. Однако отнесение поглощения в этой области к ароматическим структурам не является бесспорным, поскольку происходящие в ходе пиролиза целлюлозы процессы циклизации могут приводить к образованию ароматических фрагментов, включенных в систему сопряжения неароматического характера [16].

В ИК-спектре ПЦ, карбонизированной при 400 °С (образец С(400)), появляется полоса с максимумом 3060 см⁻¹ – валентные колебания =С-Н групп ($\nu(\text{=C-H})$).

В спектре С(500) полоса $\nu(\text{=C-H})$ увеличивает свою интенсивность, а полосы $\nu(\text{CH}_2)$ и $\nu(\text{CH})$ уменьшаются. При этой же температуре карбонизации наблюдается и значительное уменьшение содержания гидроксильных групп и воды (полоса 3543 см⁻¹).

Рост температуры пиролиза в интервале 300–500 °С (образцы С(300)-С(500)) сопровождается в области 1800–1300 см⁻¹ ИК-спектра перераспределением интенсивностей полос $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=C})$ и $\delta(\text{CH}_2)$. В этом же интервале полоса поглощения 1607 см⁻¹ (С(300)), смещается в низкочастотную область вследствие дегидратации карбонизатов.

В спектре С(600) присутствуют только полосы $\nu(\text{=C-H})$, $\nu(\text{C=C})$ и $\delta_{\text{acc.}}(\text{CH}_2)$.

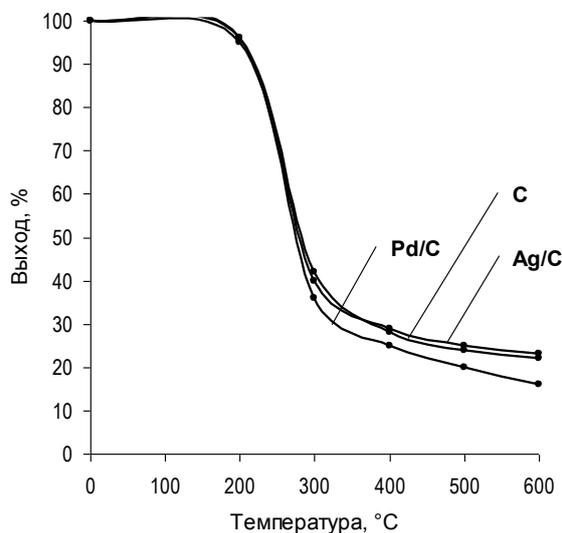


Рис. 1. Зависимость выхода образцов C(200)-C(600), Ag/C(200)-Ag/C(600) и Pd/C(200)-Pd/C(600) от температуры карбонизации

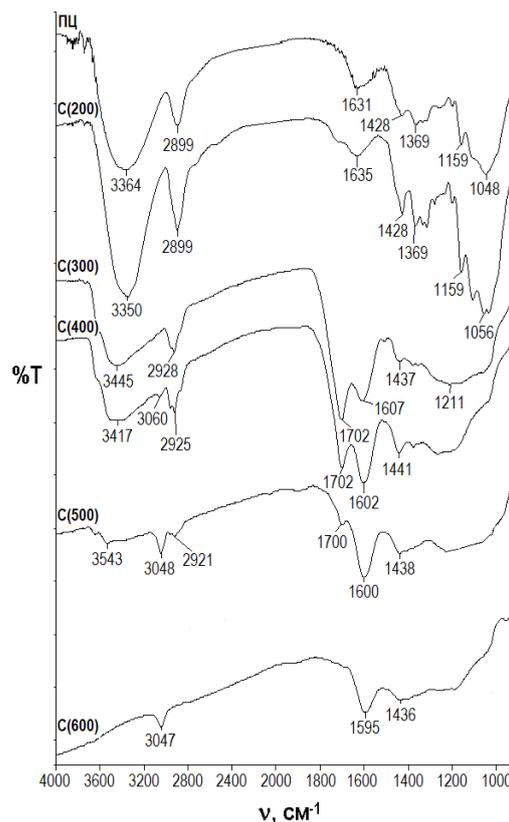


Рис. 2. ИК-спектры ПЦ и образцов C(200)-C(600)

ИК-спектры композитов ПЦ-AgNO₃(Pd(NO₃)₂) и карбонизатов на их основе приведены на рисунках 3 и 4. В спектре ПЦ-AgNO₃ (рис. 3), в отличие от спектра просто ПЦ (рис. 2), наблюдается присутствие полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$, которая проявляется в виде небольшого уступа на полосе $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Термообработка при 200 °C (образец Ag/C(200)) приводит к значительному росту интенсивности полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ (интенсивности полос $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\delta(\text{H}_2\text{O})$ сравниваются). В остальном ИК-спектры образцов C(200)-C(600) и серебросодержащего материала (Ag/C(200)-Ag/C(600)) имеют сходный вид. Следует отметить, что полосы поглощения NO₃⁻ – аниона (1350–1387 см⁻¹) в спектре ПЦ-AgNO₃ не просматриваются, по-видимому, вследствие его низкого содержания в образце и наложения полос поглощения ПЦ.

В ИК-спектре образца ПЦ-Pd(NO₃)₂ (рис. 4), аналогично спектру ПЦ-AgNO₃ (рис. 3), фиксируется слабоинтенсивное поглощение $\nu(\text{C}=\text{O})$. Однако увеличения интенсивности полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ в спектре Pd/C(200), в отличие от спектра Ag/C(200), не наблюдается. Значительное увеличение количества групп C=O в палладийсодержащем материале начинается при 300 °C. Набор полос в ИК-спектрах палладийсодержащего материала, карбонизированного в интервале температур 300–600 °C (образцы Pd/C(300)-Pd/C(600)), не отличается от набора полос в спектрах C(300)-C(600) и Ag/C(300)-Ag/C(600).

Дополнительную информацию о структуре карбонизатов можно получить сопоставлением соотношений интенсивностей полос $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{CH}, \text{CH}_2)$ (табл.). Анализ полученных соотношений выявил следующее:

– во всех рядах образцов C(300)-C(500), Ag/C(300)-Ag/C(500) и Pd/C(300)-Pd/C(500) наблюдается рост соотношения $\nu(\text{C}=\text{C})/\nu(\text{CH}, \text{CH}_2)$. То есть в интервале температур 300–500 °C относительное содержание групп C=C в углях растет. Однако численные значения соотношения на некоторых металлсодержащих образцах отличаются от значений на соответствующих углях C(300)-C(500). Так, соотношение полос $\nu(\text{C}=\text{C})/\nu(\text{CH}, \text{CH}_2)$ образцов Ag/C(500) и Pd/C(500) оказывается меньше такового для соответствующего карбонизата из ПЦ (77% и 67%). Очевидно, присутствие металлов при данной температуре карбонизации приводит к уменьшению в угольной матрице содержания C=C группировок относительно метиленовых (метиновых) групп;

– соотношение полос поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})/\nu(\text{CH}, \text{CH}_2)$ и $\nu(\text{C}=\text{O})/\nu(\text{C}=\text{C})$ в рядах образцов С(300)-С(500), Ag/C(300)-Ag/C(500) и Pd/C(300)-Pd/C(500) уменьшается, что указывает на уменьшение относительного количества карбонильных групп с ростом температуры карбонизации;

– использование нитратов серебра и палладия при пропитке ПЦ способствует росту содержания C=O групп в металлсодержащем карбонизированном материале.

Во всех образцах С(600), Ag/C(600) и Pd/C(600) соотношения интенсивностей полос поглощения $\nu(\text{C}=\text{C})/\nu(\text{C}=\text{H})$ и $\nu(\text{C}=\text{C})/\delta_{\text{acc.}}(\text{CH}_2)$ имеют значения 2.3 и 2.8.

Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии можно сделать заключение о том, что присутствие серебра и палладия в ПЦ при температурах пиролиза 300–500 °С оказывает влияние на соотношение функциональных группировок в карбонизате. При 600 °С влияние присутствия металлов на соотношение функциональных группировок в углеродной матрице не наблюдается.

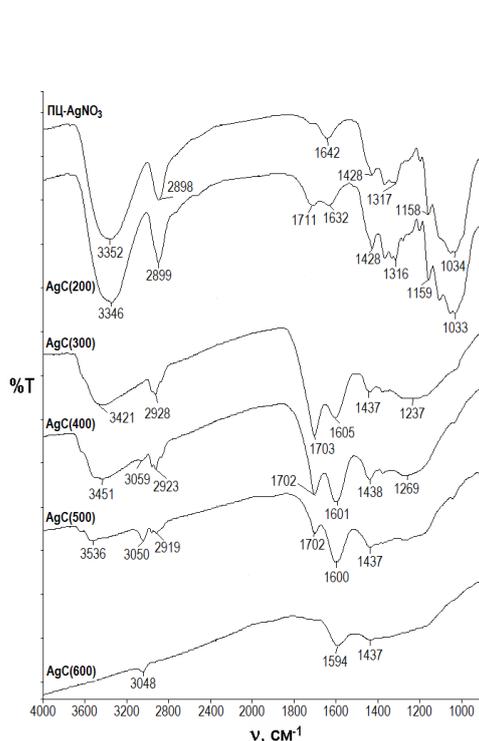


Рис. 3. ИК-спектры композита ПЦ-AgNO₃ и образцов Ag/C(200)-Ag/C(600)

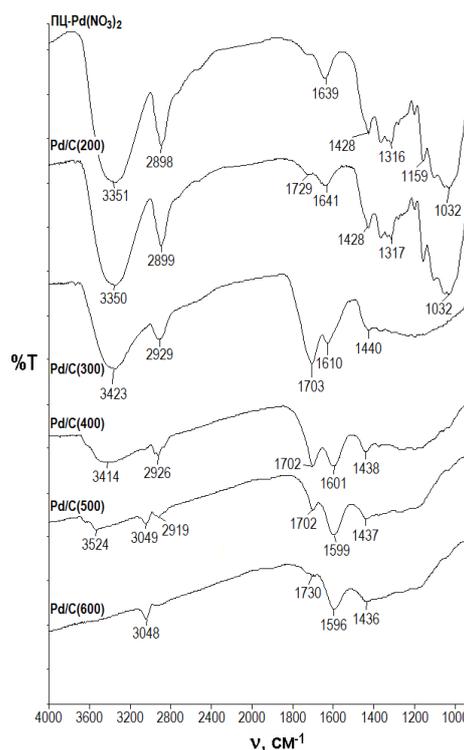


Рис. 4. ИК-спектры композита ПЦ-Pd(NO₃)₂ и образцов Pd/C(200)-Pd/C(600)

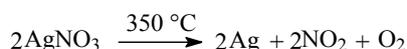
Соотношения интенсивностей полос поглощения $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{CH}, \text{CH}_2)$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$ в ИК-спектрах углей: С, Ag/C и Pd/C

Уголь	Температура карбонизации, °С	Соотношения интенсивностей полос		
		$\nu(\text{C}=\text{C})/\nu(\text{CH}, \text{CH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{O})/\nu(\text{CH}, \text{CH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{O})/\nu(\text{C}=\text{C})$
С	300	1.0	2.1	2.1
	400	1.4	1.6	1.2
	500	6.0	1.3	0.2
Ag/C	300	1.2	2.5	2.2
	400	1.7	2.2	1.3
	500	4.6	2.1	0.5
Pd/C	300	1.0	2.3	2.4
	400	1.5	2.0	1.3
	500	4.0	1.9	0.5

Для того чтобы выяснить, в каком состоянии находятся серебро и палладий в термообработанном материале, был проведен РФА. Результаты представлены на рисунках 5 и 6. На дифрактограмме образца Ag/C(200) присутствуют три интенсивных максимума в области углов $2\theta=14-16$, 22.6 и 34–35, относящиеся к отражениям от плоскостей (101), (002) и (040) соответственно целлюлозной ячейки, характерной для кристаллической структуры I [19] (рис. 6). Ряд пиков могут быть отнесены к рефлексам нитрата серебра (пики в области 25–35 (2θ)) [20]. Нельзя исключать и присутствие Ag_2O (основной по интенсивности пик ~ 32.9 (2θ)). Начиная с угля Ag/C(300) пики кристаллической фазы ПЦ исчезают и появляются ярко выраженные пики, соответствующие (111) и (200) отражениям металлического серебра. Иных форм серебра на дифрактограммах Ag/C(300)-Ag/C(600) не обнаруживается.

В ряду образцов Ag/C(300)-Ag/C(600) наблюдается рост соотношения интегральных интенсивностей рефлекса Ag(111): 1 : 1.5 : 2.5 : 3.8. Соотношение концентраций серебра в ряду Ag/C(300)-Ag/C(600) составляет 1 : 1.4 : 1.6 : 1.7. Рост соотношения интенсивностей на дифрактограмме можно объяснить увеличением концентрации серебра в материале в связи с уменьшением массы углеродной компоненты в процессе карбонизации и ростом доли кристаллической фазы серебра в температурном диапазоне 300–600 °С.

При нагревании в атмосферных условиях нитрат серебра разлагается:



Восстановлению серебра (I) способствуют и газы, выделяющиеся при пиролизе ПЦ, в которых доминируют компоненты, обладающие восстанавливающими свойствами. Так, при пиролизе древесины при температуре 400 °С газы содержат до 20% H_2 и до 60% CO [13]. Частицы металла с ростом температуры мигрируют [13, 14] и укрупняются, формируя кристаллиты, фиксируемые РФА.

На дифрактограмме образца Pd/C(200) фиксируются только три пика кристаллической целлюлозы (рис. 6). Рефлекс металлического палладия (отражение (111)) на дифрактограмме начинает появляться при температуре 300 °С (образец Pd/C(300)). Аналогично серебросодержащей серии, рост температуры карбонизации сопровождается увеличением интенсивности пика Pd(0). Соотношение интегральных интенсивностей рефлекса Pd(111) в ряду Pd/C(300)-Pd/C(600): 1 : 1.9 : 3.1 : 5.5. Соотношение концентраций палладия в том же ряду: 1 : 1.5 : 1.8 : 2.3. Сопоставляя полученные данные, можно заключить, что образование кристаллического Pd(0) происходит во всем интервале 300–600 °С.

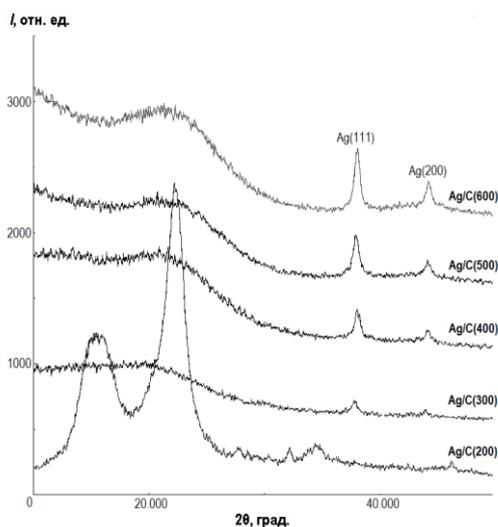


Рис. 5. Фрагмент дифрактограммы образцов Ag/C(200)-Ag/C(600)

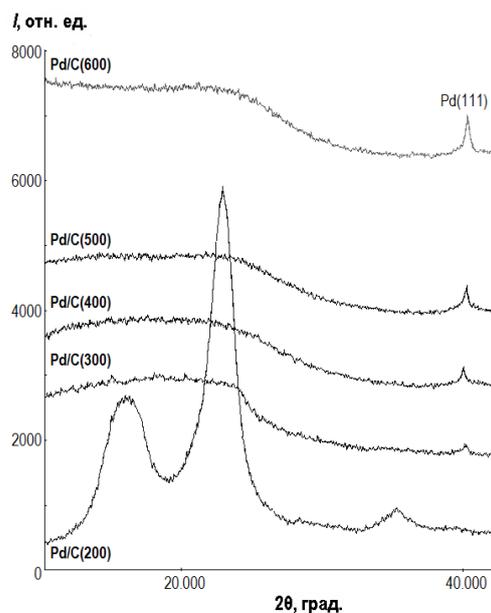
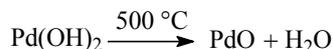


Рис. 6. Фрагмент дифрактограммы образцов Pd/C(200)-Pd/C(600)

Оксидная фаза палладия (пики PdO проявляются в углах $2\theta=33.56^\circ$, 33.89° и 41.95°) рентгенографически не фиксируется ни на одном из образцов. Можно предположить, что в процессе сушки и последующей выдержки при 200°C ПЦ-Pd(NO₃)₂ происходит образование рентгеноаморфного гидроксида палладия (II). На большую вероятность этого указано и в работе [13].

В обычных условиях гидроксид палладия разлагается:



Согласно [21, 22], Pd(OH)₂ и PdO легко могут быть восстановлены как газами пиролиза, так и в результате взаимодействия с углеродом матрицы.

Очевидно, рост температуры процесса, как и в случае серебра, способствует формированию кристаллической фазы палладия.

Дополнительную информацию о свойствах металлсодержащих карбонизатов дает тестирование их в модельной реакции распада пероксида водорода. Использование данной реакции было обусловлено способностью H₂O₂ распадаться на поверхности наночастиц серебра и палладия, при этом распад H₂O₂ на поверхности углеродной составляющей материала несущественен [15]. Можно ожидать, что с ростом температуры обработки композитов на скорость распада H₂O₂ будут влиять две разнонаправленные тенденции. С одной стороны, с ростом температуры карбонизации скорость распада пероксида водорода должна уменьшаться вследствие перехода аморфной фазы металла в кристаллическую и роста размеров частиц последней. С другой стороны, с ростом температуры увеличивается площадь удельной поверхности углеродной матрицы [19], что повышает доступность частиц металла для субстрата и скорость распада H₂O₂ должна увеличиваться.

На рисунке 7 приведены результаты каталитических экспериментов. Углеродная матрица (образцы С(300)-С(600)) активности в модельном процессе практически не проявляет (распад H₂O₂ ~1%). Конверсия H₂O₂ в ряду Ag/C(300)-Ag/C(600) увеличивается. Наблюдаемый ход кривой можно объяснить присутствием смолообразных продуктов карбонизации. Визуально они наблюдаются в остывшем материале в виде твердого блестящего покрытия. Данные продукты, отлагаясь на поверхности углеродного волокна, препятствуют контакту между частицами металла и пероксидом водорода. С ростом температуры процесса происходит их выгорание. В отличие от серебра, палладий достаточно активно взаимодействует с карбонизатом, способствуя уменьшению выхода последнего (рис. 1). Очевидно, оказавшись в объеме смолы, частицы палладия в первую очередь будут способствовать «удалению» именно ее. В итоге поверхность углеродных волокон очищается от смоляных отложений при более низких температурах, чем в случае серебросодержащего угля. Таким образом, ниспадающий ход кривой конверсии пероксида водорода в ряду Pd/C(300)-Pd/C(600) является результатом кристаллизации и укрупнения частиц металла. Подтверждением вышеизложенного могут служить приведенные на рисунке 8 микрофотографии образцов Pd/C(400) и Ag/C(400). Присутствие смолообразных продуктов карбонизации ПЦ в Pd/C(400) незначительно (рис. 8, фото 1). В Ag/C(400) они цементируют карбонизированные волокна ПЦ (рис. 8, фото 3). Частицы палладия (Pd/C(400)), в основной своей части, локализируются на поверхности волокон карбонизата (рис. 8, фото 2). Значительная доля частиц серебра (Ag/C(400)) оказывается погруженной в массу смоляных отложений (рис. 8, фото 4).

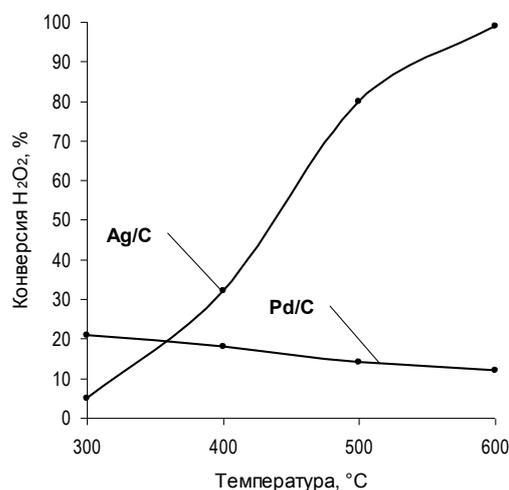


Рис. 7. Зависимость конверсии пероксида водорода от температуры синтеза образцов Ag/C(300)-Ag/C(600) и Pd/C(300)-Pd/C(600)

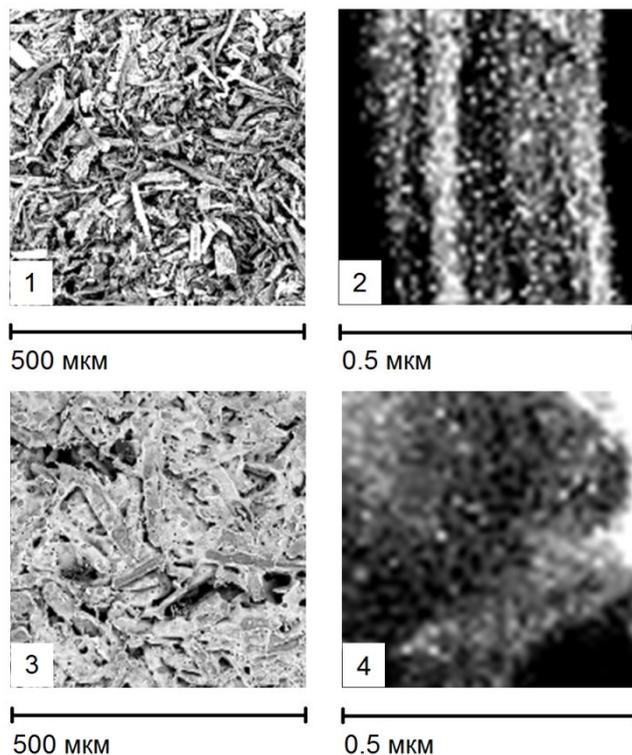


Рис. 8. Микрофотографии образцов: 1, 2 – Pd/C(400); 3, 4 – Ag/C(400)

Выводы

Установлено, что при температурах карбонизации 300–600 °С присутствие нитрата палладия в ПЦ приводит к уменьшению выхода карбонизированного материала.

Металлсодержащий материал, карбонизированный при 500 °С, содержит меньшее количество С=С группировок относительно метиленовых (метиновых) групп в сравнении с карбонизатом из ПЦ. Металлсодержащие угли, синтезированные в интервале температур 300–500 °С, характеризуются повышенным содержанием С=О групп. При 600 °С соотношения функциональных групп в карбонизате из ПЦ и в металлсодержащих карбонизатах одинаковы.

Рост температуры карбонизации в интервале 300–600 °С сопровождается увеличением количества частиц Ag(0) и Pd(0), фиксируемых РФА.

В серебросодержащих карбонизатах доступность частиц металла для пероксида водорода увеличивается с ростом температуры пиролиза.

Выгорание смолообразных продуктов пиролиза в палладийсодержащих карбонизатах происходит при более низкой температуре, чем в серебросодержащем материале.

Список литературы

1. Alshammari H.M., Aldosari O.F., Alotaibi M.H., Alotaibi R.L., Alhumaimess M.S., Morad M.H., Adil S.F., Shaik M.R., Islam M.S., Khan M., Alwarthan A. Facile Synthesis and Characterization of Palladium@Carbon Catalyst for the Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck Coupling Reactions // Applied Sciences. 2021. Vol. 11. 4822. DOI: 10.3390/app11114822.
2. Mao Z., Gu H., Lin X. Recent Advances of Pd/C-Catalyzed Reactions // Catalysts. 2021. Vol. 11. N9. 1078. DOI: 10.3390/catal11091078.
3. Zhou X-Y., Chen X. Pd/C Catalyzed Decarboxylation-Transfer Hydrogenation of Quinoline Carboxylic Acids // Letters in Organic Chemistry. 2021. Vol. 18. N8. Pp. 625–633. DOI: 10.2174/1570178617999201005211251.
4. Huang X., Liu T., Wang J., Wei F., Ran J., Kudo S. Selective Hydrogenation of Levoglucosenone over Pd/C Using Formic Acid as a Hydrogen Source // Journal of the Energy Institute. 2020. Vol. 93. N6. Pp. 2505–2510. DOI: 10.1016/j.joei.2020.08.010.
5. Rachel N., Abdelaziz B., Daouda K., Julius N., Gaelle D., Abdelrani Y., Mehdi L., Joseph K. Optimization Study of the Removal of Atrazine from Aqueous Solution on to Composite Activated Carbon-Silver Using Response Surface Methodology // Materials Sciences and Applications. 2017. Vol. 8. N3. Pp. 258–272. DOI: 10.4236/msa.2017.83018.

6. Taha A., Aissa M., Da'na E. Green Synthesis of an Activated Carbon-Supported Ag and ZnO Nanocomposite for Photocatalytic Degradation and Its Antibacterial Activities // *Molecules*. 2020. Vol. 25. N7. 1586. DOI: 10.3390/molecules25071586.
7. Trinh V.T., Nguyen T.M.P., Van H.T., Hoang L.P., Nguyen T.V., Ha L.T., Vu X.H., Pham T.T., Nguyen T.N., Quang N.V., Nguyen X.C. Phosphate Adsorption by Silver Nanoparticles-Loaded Activated Carbon derived from Tea Residue // *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10. N3. 3634. DOI: 10.1038/s41598-020-60542-0.
8. Van H.T., Nguyen T.M.P., Thao V.T., Van H.T., Nguyen T.V., Nguyen L.H. Applying Activated Carbon Derived from Coconut Shell Loaded by Silver Nanoparticles to Remove Methylene Blue in Aqueous Solution // *Water Air and Soil Pollution*. 2018. Vol. 229. 393. DOI: 10.1007/s11270-018-4043-3.
9. Shimabuku Q.L., Ueda-Nakamura T., Bergamasco R., Fagundes-Klen M.R. Chick-Watson Kinetics of Virus Inactivation with Granular Activated Carbon Modified with Silver Nanoparticles and/or Copper Oxide // *Process Safety and Environmental Protection*. 2018. Vol. 117. Pp. 33–42. DOI: 10.1016/j.psep.2018.04.005.
10. Iwanow M., Gärtner T., Sieber V., König B. Activated Carbon as Catalyst Support: Precursors, Preparation, Modification and Characterization // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2020. Vol. 16. N1. Pp. 1188–1202. DOI: 10.3762/bjoc.16.104.
11. Zou B., Chen X., Xia J. Zhou C. Alkaline Ionic Liquid Modified Pd/C Catalyst as an Efficient Catalyst for Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural // *Journal of Chemistry*. 2018. 2018743. DOI: 10.1155/2018/2018743.
12. Sun X., Dawson S.R., Parmentier T.E., Malta G., Davies T.E., He Q., Lu L., Morgan D.J., Carthey N., Johnston P., Kondrat S.A., Freakley S.J., Kiely C.J., Hutchings G.J. Facile Synthesis of Precious-Metal Single-Site Catalysts Using Organic Solvents // *Nature Chemistry*. 2020. Vol. 12. N6. Pp. 560–567. DOI: 10.1038/s41557-020-0446-z.
13. Локтева Е.С., Голубина Е.В., Антонова М.В., Клоков С.В., Маслаков К.И., Егоров А.В., Лихолобов В.А. Катализатор гидрохлорирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. №6. С. 753–762. DOI: 10.1134/S0023158415060099.
14. Клоков С.В. Моно- и биметаллические композитные катализаторы гидрохлорирования хлорбензолов на основе палладия, кобальта и углерода: дисс. ... канд. хим. наук. М., 2021. 139 с.
15. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В. Катализатор «палладий на угле», полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия гранул порошковой целлюлозы // *Химия растительного сырья*. 2021. №2. С. 333–342. DOI: 10.14258/jcrpm.2021028813.
16. Микова Н.М., Наймушина Л.В., Чесноков Н.В., Павленко Н.И., Селютин Г.Е., Кржтон А., Кузнецов Б.Н. FTIR- и ЭПР-спектроскопическое изучение процесса пиролиза модифицированной медью целлюлозы // *Химия растительного сырья*. 2001. №4. С. 53–58.
17. Чесноков Н.В., Микова Н.М., Наймушина Л.В., Кузнецов Б.Н. Свойства модифицированных медью пористых углеродных материалов, полученных пиролизом металл-замещенной целлюлозы и древесины осины // *Химия растительного сырья*. 2001. №4. С. 59–64.
18. Смотрина Т.В. Изотермический термолиз целлюлозы. Исследование методами ЯМР- и ИК-спектроскопии // *Материалы X Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем»*. Казань, 2003. Т. 10 (2). С. 219–221.
19. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Михлин Ю.Л., Цыганова С.И., Микова Н.М., Гарынцева Н.В., Иванченко Н.М. Изучение строения пористых углеродных материалов, полученных пиролизом микрокристаллической целлюлозы из древесины березы // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. Т. 23. №5. С. 515–521. DOI: 10.15372/KhUR20150502.
20. Сенчихин И.Н., Шабатин В.П., Шабатин А.В. Получение и исследование свойств ультрадисперсного порошка нитрата серебра для синтеза металлополимерных нанокомпозитов // *Материалы XII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2017»*. М., 2017. С. 57–59.
21. Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А., Герасимюк И.П., Лапко В.Ф., Яцимирский В.К. Синтез и исследование наносенных на активные угли Pd/C-катализаторов в модельной реакции окисления водорода // *Катализ и нефтехимия*. 2003. №11. С. 51–56.
22. Тарасенко Ю.А., Герасимюк И.П., Каленюк А.А., Лапко В.Ф. Палладий-углеродные катализаторы для процессов жидкофазного гидрирования // *Поверхность*. 2015. №7(22). С. 161–172.

Поступила в редакцию 15 февраля 2022 г.

После переработки 15 апреля 2022 г.

Принята к публикации 8 мая 2022 г.

Для цитирования: Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В. Исследование процесса карбонизации целлюлозы, пропитанной AgNO_3 и $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ // *Химия растительного сырья*. 2022. №4. С. 321–331. DOI: 10.14258/jcrpm.20220410994.

Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Koryakova O.V.* STUDY OF THE PROCESS OF CARBONIZATION OF POWDERED CELLULOSE GRANULES IMPREGNATED WITH AgNO₃ AND Pd(NO₃)₂

Institute of Organic Synthesis. AND I. Postovsky Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. S. Kovalevskoy, 22/20, Yekaterinburg, 620108 (Russia), e-mail: Mikushina@ios.uran.ru

A comparative study of the process of carbonization of powdered cellulose granules and powdered cellulose granules impregnated with silver and palladium nitrate salts was carried out. The process was carried out in the temperature range 200–600 °C. The influence of the presence of metals on the course of carbonization of powdered cellulose and the features of the reduction of silver and palladium during carbonization were studied by IR spectroscopy and X-ray phase analysis. It has been established that the presence of silver in powdered cellulose does not affect the yield of carbonized material. The presence of palladium in powdered cellulose leads to the fact that the yield of carbonizate in the temperature range of 300–600 °C is reduced relative to the yield of carbonizate simply from powdered cellulose. It has been established by IR spectroscopy that impregnation with salts and subsequent drying at 90 °C of powdered cellulose granules leads to the appearance of carboxyl groups in it, which are not observed in unimpregnated powdered cellulose. With an increase in the heat treatment temperature to 200 °C, the amount of these groups in the silver-containing material increases sharply, while in the palladium-containing material it remains unchanged. A significant increase in the number of C=O groups in the palladium-containing material begins at 300 °C. The increased relative content of C=O groups in the metal-containing material is also preserved in the temperature range of 300–500 °C. The presence of metals in powdered cellulose at pyrolysis temperatures of 300–500 °C leads to a decrease in the content of C=C groups in the carbon matrix relative to methylene (methine) groups. At 600 °C, the carbon matrix of all coals is completely carbonized. X-ray diffraction analysis recorded the appearance of metallic silver and palladium in metal-containing coals at a temperature of 300 °C. As the carbonization temperature increases, the content of crystalline Ag(0) and Pd(0) in coals increases. No other forms of silver and palladium are found in the temperature range of 300–600 °C. Testing of metal-containing coals in a model reaction of hydrogen peroxide decomposition showed: in silver-containing carbonizates, the availability of silver particles for H₂O₂ increases due to an increase in the pyrolysis temperature; in Pd/C, an additional factor that increases the availability of metal particles is the interaction of palladium with carbonizate during pyrolysis.

Keywords: silver, palladium, carbon carrier, powdered cellulose, pyrolysis.

Referenses

1. Alshammari H.M., Aldosari O.F., Alotaibi M.H., Alotaibi R.L., Alhumaimess M.S., Morad M.H., Adil S.F., Shaik M.R., Islam M.S., Khan M., Alwarthan A. *Applied Sciences*, 2021, vol. 11, 4822. DOI: 10.3390/app11114822.
2. Mao Z., Gu H., Lin X. *Catalysts*, 2021, vol. 11, no. 9, 1078. DOI: 10.3390/catal11091078.
3. Zhou X-Y., Chen X. *Letters in Organic Chemistry*, 2021, vol. 18, no. 8, pp. 625–633. DOI: 10.2174/1570178617999201005211251.
4. Huang X., Liu T., Wang J., Wei F., Ran J., Kudo S. *Journal of the Energy Institute*, 2020, vol. 93, no. 6, pp. 2505–2510. DOI: 10.1016/j.joei.2020.08.010.
5. Rachel N., Abdelaziz B., Daouda K., Julius N., Gaelle D., Abdelrani Y., Mehdi L., Joseph K. *Materials Sciences and Applications*, 2017, vol. 8, no. 3, pp. 258–272. DOI: 10.4236/msa.2017.83018.
6. Taha A., Aissa M., Da'na E. *Molecules*, 2020, vol. 25, no. 7, 1586. DOI: 10.3390/molecules25071586.
7. Trinh V.T., Nguyen T.M.P., Van H.T., Hoang L.P., Nguyen T.V., Ha L.T., Vu X.H., Pham T.T., Nguyen T.N., Quang N.V., Nguyen X.C. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, no. 3, 3634. DOI: 10.1038/s41598-020-60542-0.
8. Van H.T., Nguyen T.M.P., Thao V.T., Van H.T., Nguyen T.V., Nguyen L.H. *Water Air and Soil Pollution*, 2018, vol. 229, 393. DOI: 10.1007/s11270-018-4043-3.
9. Shimabuku Q.L., Ueda-Nakamura T., Bergamasco R., Fagundes-Klen M.R. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, vol. 117, pp. 33–42. DOI: 10.1016/j.psep.2018.04.005.
10. Iwanow M., Gärtner T., Sieber V., König B. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2020, vol. 16, no. 1, pp. 1188–1202. DOI: 10.3762/bjoc.16.104.
11. Zou B., Chen X., Xia J. Zhou C. *Journal of Chemistry*, 2018, 2018743. DOI: 10.1155/2018/2018743.
12. Sun X., Dawson S.R., Parmentier T.E., Malta G., Davies T.E., He Q., Lu L., Morgan D.J., Carthey N., Johnston P., Kondrat S.A., Freakley S.J., Kiely C.J., Hutchings G.J. *Nature Chemistry*, 2020, vol. 12, no. 6, pp. 560–567. DOI: 10.1038/s41557-020-0446-z.
13. Lokteva Ye.S., Golubina Ye.V., Antonova M.V., Klokov S.V., Maslakov K.I., Yegorov A.V., Likholobov V.A. *Kinetika i kataliz*, 2015, vol. 56, no. 6, pp. 753–762. DOI: 10.1134/S0023158415060099. (in Russ.).
14. Klokov S.V. *Mono- i bimetallicheskiye kompozitnyye katalizatory gidrodekhlorirovaniya khlorbenzolov na osnove palladiya, kobal'ta i ugleroda: diss. ... kand. khim. nauk.* [Mono- and bimetallic composite catalysts for the hydrodechlorination of chlorobenzenes based on palladium, cobalt and carbon: diss. ... cand. chem. Sciences]. Moscow, 2021, 139 p. (in Russ.).
15. Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Koryakova O.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 2, pp. 333–342. DOI: 10.14258/jcpm.2021028813. (in Russ.).
16. Mikova N.M., Naymushina L.V., Chesnokov N.V., Pavlenko N.I., Selyutin G.Ye., Krzhton A., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2001, no. 4, pp. 53–58. (in Russ.).
17. Chesnokov N.V., Mikova N.M., Naymushina L.V., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2001, no. 4, pp. 59–64. (in Russ.).

* Corresponding author.

18. Smotrina T.V. *Materialy X Vserossiyskoy konferentsii «Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem»*. [Proceedings of the X All-Russian Conference "Structure and Dynamics of Molecular Systems"]. Kazan', 2003, vol. 10 (2), pp. 219–221. (in Russ.).
19. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikhlin Yu.L., Tsyganova S.I., Mikova N.M., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2015, vol. 23, no. 5, pp. 515–521. DOI: 10.15372/KhUR20150502. (in Russ.).
20. Senchikhin I.N., Shabatin V.P., Shabatin A.V. *Materialy XII Konferentsii molo-dykh uchenykh, aspirantov i studentov IFKHE RAN «FIZIKOKHIMIYA – 2017»*. [Proceedings of the XII Conference of young scientists, graduate students and students of the Institute of Physical Chemistry RAS "PHYSICOCHEMISTRY - 2017"]. Moscow, 2017, pp. 57–59. (in Russ.).
21. Tarasenko Yu.A., Boldyreva N.A., Gerasimyuk I.P., Lapko V.F., Yatsimirskiy V.K. *Kataliz i neftekhimiya*, 2003, no. 11, pp. 51–56. (in Russ.).
22. Tarasenko Yu.A., Gerasimyuk I.P., Kalenyuk A.A., Lapko V.F. *Poverkhnost'*, 2015, no. 7(22), pp. 161–172. (in Russ.).

Received February 15, 2022

Revised April 15, 2022

Accepted May 8, 2022

For citing: Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Koryakova O.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 4, pp. 321–331. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20220410994.

