

Список использованной литературы

1. Берестов В.А. Биохимия и морфология крови пушных зверей. - Петрозаводск: Карелия, 1971. - 292 с.
2. Берестов В.А. Лабораторные методы оценки состояния пушных зверей. - Петрозаводск: Карелия, 1981. - 151 с.
3. Березина Ю.А., Журавлев Д.М., Перевозчикова М.А., Домский И.А. Биохимические показатели крови диких кабанов // Современные проблемы природопользования, охотоведения и звероводства. - 2012. - № 1. –С. 428-429.
4. Кокшунова Л.Е., Остапенко В.В. Некоторые показатели крови сайгаков и овец / Федер. ин-т развития образования // Зоотехния. - 2013. - № 4. - С. 21-22.
5. Коржув П.А. Характеристика крови новорожденных сайгаков. Дыхательные белки некоторых групп современных животных. -М.: Наука, 1979. -С. 41-44.
6. Арылова Н.Ю. Экология сайгака (*Saiga tataricatataraical.*, 1766) на территории северо-западного Прикаспия в условиях депрессии численности (на примере экорегиона Черные земли): автореф. дисс...канд. биол. наук: 03.00.16. - Ростов-на-Дону, 2009. -24 с.

УДК: 544.653.3+546.56

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Иванова Н.М., ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда, Казахстан

Электрокатализ органических соединений на катодах, активированных ферромагнитными катализаторами, внедрил в научные исследования Казахстана профессор И.В. Кирилос. Он работал в Химико-металлургическом институте, когда его директором был будущий академик АН КазССР Е. А. Букетов. Уникальная способность Е.А. Букетова распознать в начинающем учёном его научный потенциал, несомненно, распространялась и на новые научные направления, предвидя их далёкую и интересную перспективу. Так получилось и с электрокатализом органических соединений – поддержанное Е.А. Букетовым в 60-ые годы прошлого столетия, это научное направление продолжает развиваться и в настоящее время.

И.В. Кирилос со своими коллегами по лаборатории посвятил многие годы изучению процессов электрокаталитического гидрирования органических соединений с использованием порошкообразных ферромагнитных (никель, железо, кобальт) и неферромагнитных (медь, цинк) катализаторов (активный слой), наносимых на поверхность горизонтально расположенного катода (подложки). Катализаторы удерживаются на катоде полем магнита, находящегося вне ячейки, и/или своей силой тяжести (точнее полем тяготения Земли), создавая необходимый контакт с подложкой электрода и возможность перехода электронов с неё на катализатор [1]. Проведёнными исследованиями было показано, что влияние магнитных полей напряженностью до 300 Э на электрокаталитический процесс является крайне незначительным. Нанесение активного слоя дисперсного катализатора на катод увеличивает удельную площадь поверхности, что повышает его активность. В основном для интенсификации электрохимических процессов использовались скелетные катализаторы гидрогенизации ввиду их высокой активности, механической прочности, малой склонности к «отравлению» и другим ценным свойствам. Активные формы таких катализаторов получали высокотемпературным сплавлением металлов с алюминием с последующим измельчением приготовленных сплавов и проведением выщелачивания для удаления алюминия. При этом большое значение имеет состав сплава, например, оптимальная активность для Ni-Al сплава наблюдалась при содержании в нём никеля 55% [1]. Каталитическая активность катализаторов зависит от их химического состава, дисперсности частиц и природы гидрируемого соединения. Скорость электрокаталитического процесса определяется такими параметрами, как сила тока, потенциал электрода, количество и химическая природа катализатора, концентрация и химическая природа органического вещества – деполяризатора, напряженности магнитного поля, температуры, интенсивности перемешивания, природы растворителя и др. [1].

В настоящее время имеется возможность заглянуть «внутрь» скелетного катализатора на примере меди, полученной после выщелачивания частиц сплава Cu-Al (50:50), с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU.

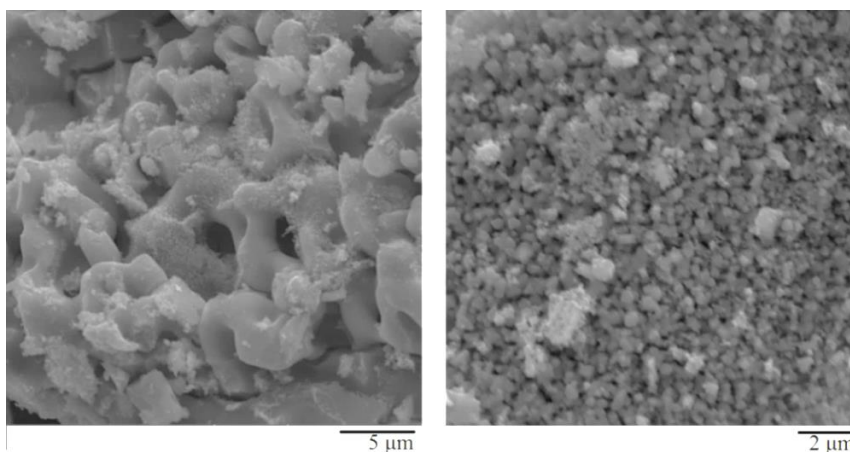


Рисунок 1 – СЭМ микроснимки скелетной меди

Согласно проведённым микроскопическим исследованиям, размеры частиц скелетной Cu изменяются в широком диапазоне (от 0,5 до 50 мкм) и имеют разное морфологическое строение (рисунок 1). Одни частицы имеют извилистую и пористую структуру, которая образуется, по-видимому, после перехода алюминия в щелочной раствор, и которая близка по строению частицам скелетных катализаторов, описываемых в литературе. Другие частицы состоят из мелких кристаллитов размерами ~0,2-0,5 мкм, агломерированных друг с другом. В составе всех частиц скелетной меди присутствуют также такие химические элементы как алюминий и в небольших количествах кислород, железо и натрий.

Применяя скелетные металлы-катализаторы, а позднее и порошок меди, полученный электрохимически ($Cu_{э/х}$) и имеющий несколько меньшие размеры, чем частицы скелетной меди, учёными под руководством профессора И.В. Кирилоса были изучены процессы электрокаталитического гидрирования органических веществ различных классов, определены их оптимальные условия и наиболее эффективные катализаторы [1, 2].

Дальнейшие исследования электрокаталитических синтезов органических соединений на катодах, активированных порошкообразными металлами-катализаторами, и, в частности, меди, были продолжены с целью изучения свойств и каталитической активности наноразмерных частиц меди без и с нанесением их на полимерные и углеродные носители, выступающие одновременно и их стабилизаторами (схема на рисунке 2).

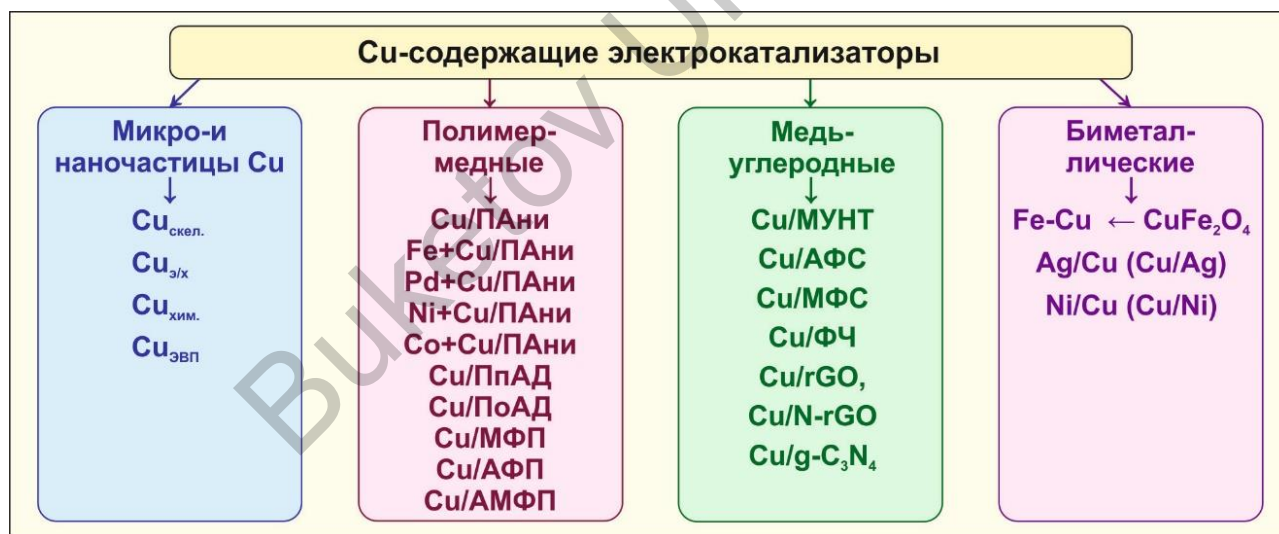


Рисунок 2 – Схема Cu-содержащих моно- и биметаллических катализаторов, изученных в электрокаталитическом гидрировании органических соединений

В **первую группу** катализаторов собраны монометаллические микро- и наночастицы (НЧ) меди, включающие скелетную медь ($Cu_{скел.}$), электрохимический порошок меди ($Cu_{э/х}$), НЧ меди, полученные электрическим взрывом проволоки (ЭВП) ($Cu_{эВП}$) и НЧ меди, синтезированные химическим восстановлением катионов меди из её солей ($Cu_{хим.}$). Для сравнения электрокаталитической активности этой группы медных катализаторов ниже приведена таблица 1 с результатами электрокаталитического гидрирования ацетофенона (АФ), нитробензола (НБ), *n*-нитроанилина (*n*-НА) и циклогексанона (ЦГ) [3]. Химическое восстановление катионов меди проведено с применением двух восстановителей – гидразингидрата и боргидрида натрия – в среде дистиллированной воды + этанол без и с добавлением полимерных стабилизаторов для образующихся НЧ меди (содержание меди в 1 г наносимого порошка в этих случаях получается сниженным) (таблица 1). Как следует из приведённых данных, скорость гидрирования органических соединений (*W*, мл H_2 /мин) и степень их превращения (α) за период $\alpha = 25\%$ определяется не только химической природой органического соединения, но и условиями получения частиц меди. Важно отметить, что перед внесением в катодную часть органического вещества и

проведением его гидрирования нанесённый на катод катализатор проходит стадию электрохимической обработки, в ходе которой осуществляется дополнительное восстановление катионов металла, если они не полностью восстановились химическими восстановителями и если способны к электрохимическому восстановлению в заданных условиях. Стандартный электродный потенциал меди в реакции $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ равен +0,337 В, в реакции $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ равен +0,520 В, и катионы меди, главным образом, из её оксидов восстанавливаются (иногда частично) в заданных условиях электрохимической системы. Это подтверждается рентгенофазовыми анализами (РФА), например, для оксида меди CuO (рисунок 3).

Таблица 1 – Электрокаталитическое гидрирование органических соединений с применением для активации катода порошков меди*

Катализатор	Содержание меди в 1 г порошка, г	АФ		НБ		n-НА		ЦГ	
		W	α , %	W	α , %	W	α , %	W	α , %
Сu-катод	-	1,0	22,1	7,8	95,6	6,6	86,7	0,0	0,0
Сu _{скел.}	~1,0	8,5	98,0	9,4	99,6	9,5	94,5	6,5	84,6
НЧ СuЭВП	~1,0	7,1	99,5	8,3	98,6	8,8	95,2	0,8	21,5
Восстановитель – N ₂ H ₄ ·H ₂ O									
НЧ Сu	0,985	7,3	97,2	9,1	96,7	9,3	95,5	1,7	45,9
НЧ Сu (ПВП)	0,605	5,6	72,5	7,6	100,0	7,1	93,0	1,7	50,7
НЧ Сu (ПВС)	0,835	7,0	100,0	8,3	98,0	7,4	97,7	1,9	52,3
Восстановитель – NaBH ₄									
НЧ Сu	0,797	7,5	100,0	9,2	100,0	8,6	94,2	1,5	52,5
НЧ Сu (ПВП)	0,462	7,3	100,0	9,1	99,1	8,1	96,5	3,5	75,4
НЧ Сu (ПВС)	0,420	7,3	96,6	8,5	86,7	7,6	94,2	1,5	58,2

*Условия экспериментов: спиртово-водно-щелочной катодит, сила тока 1,5 А, температура 30°C; Сu катод, анод – Pt сетка; масса медного порошка 1 г; начальные концентрации: 0,198 моль/л (АФ и ЦГ); 0,066 моль/л (НБ и n-НА).

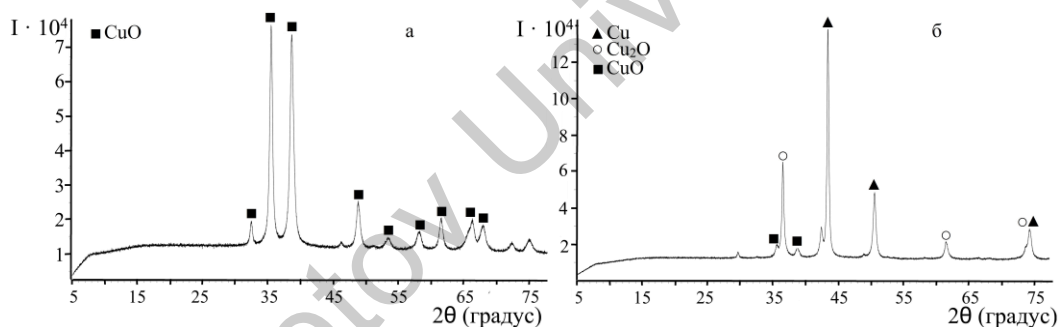


Рисунок 3 – Рентгенограммы оксида меди до (а) и после (б) электрохимических экспериментов

Микроснимки некоторых НЧ меди приведены на рисунке 4.

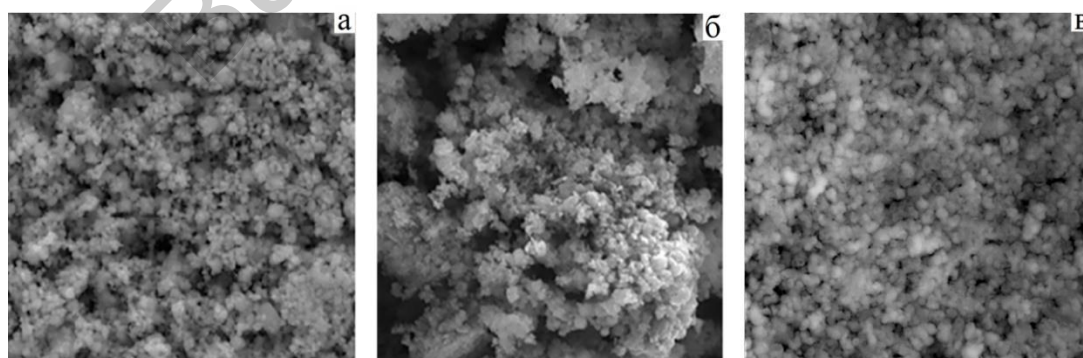


Рисунок 4 – Микроснимки НЧ меди: СuЭВП (а), Сu (NaBH₄) (б) и Сu (N₂H₄·H₂O в ЭГ) (в)

Сравнение приведённых данных в таблице 1 показывает близкую электрокаталитическую активность НЧ СuЭВП и НЧ Сu после химического восстановления, даже с небольшим преимуществом последних. Но лучше всего проявила себя скелетная медь – начальная средняя скорость гидрирования всех органических соединений оказалась немного выше, чем на других медных частицах, что, по-видимому, связано с их большей массой или силой тяжести, которая определяет лучший контакт с катодом, имеющимися примесями и накопленным водородом в их составе при выщелачивании.

Вторую группу медьсодержащих порошков, исследованных в качестве электрокатализаторов в электрогидрировании органических соединений, составляют полимер-медные композиты (рисунок 2). Они представлены моно- и биметаллическими частицами, введёнными *in situ* процессов синтеза в полимерные матрицы полианилина (ПАни), поли(*n*- и *o*-анизидинов) (ППАД и ПоАД), обладающих проводящими свойствами, а также меламино- и анилиноформальдегидных полимеров (МФП и АФП). Подробно о синтезах, строениях и электрокаталитической активности исследованных полианилин-металлических композитов изложено в монографии [4]. В зависимости от природы полимера и условий синтеза металлополимерные композиты имеют свои морфологические особенности, и в их составах до электрогидрирования, а также после электрохимических экспериментов образуются разные металлсодержащие соединения при исходном введении солей металлов. К примеру, при получении композита на основе МФ-полимера и хлорида меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в реакционную среду вводят щавелевую кислоту (для отверждения полимера), и образуется осадок оксалата меди, катионы которой восстанавливаются затем в электрохимической системе, и формируется композит МФП+Cu⁰+ (CuO+Cu₂O), проявляющий электрокаталитическую активность в электрогидрировании *o*-нитро-анилина [5]. Применение химического восстановителя NaBH₄ для совместного восстановления катионов палладия и меди в процессе полимеризации анилина приводит к образованию композита Pd+Cu/ПАни, в котором полимерная основа имеет структуру хаотично расположенных нановолокон диаметром от 82 до 370 нм, на поверхности которых находятся мелкие и более крупные образования округлой формы, представляющие собой кристаллиты Pd и Cu (рисунок 5, б).

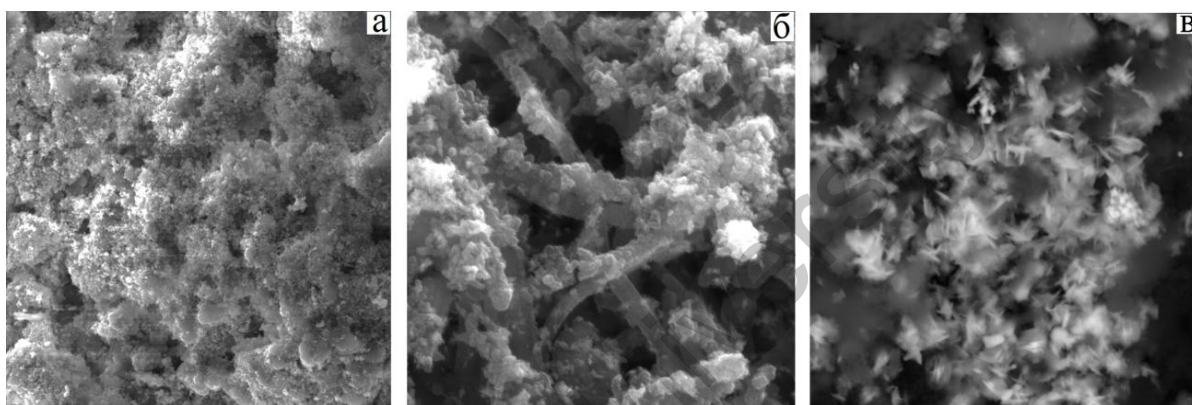


Рисунок 5 – Микроснимки композитов АМФП (1)+CuCl₂(1) (а), ПАни (1) + [PdCl₂(1)+CuCl₂(1)] (1), восстановленного NaBH₄ (б) и ПАни(1) + [FeO(1)+CuCl₂(1)](1) (в)

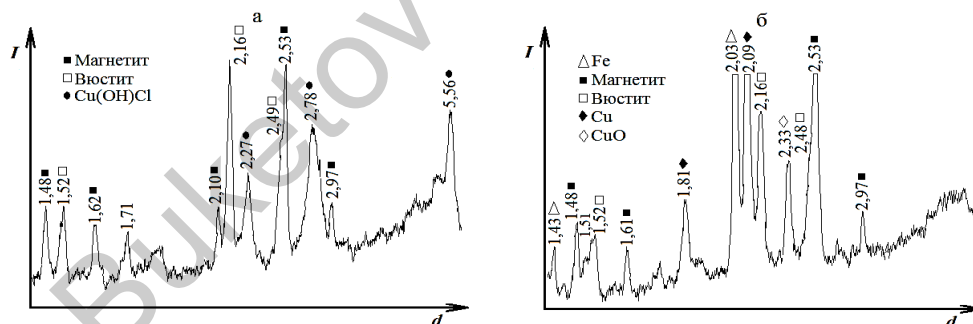


Рисунок 6 – Рентгенограммы композита ПАни(1) + [FeO(1)+CuCl₂(1)](1) до (а) и после электрокаталитического гидрирования *n*-нитроанилина (б) (сняты на дифрактометре ДРОН-2)

При совместном введении FeO (вюстит) и хлорида меди в формирующуюся матрицу полианилина в составе композита ПАни(1) + [FeO(1)+CuCl₂(1)](1), согласно РФ-анализам (рисунок 6, а), помимо кристаллических фаз оксидов железа присутствуют кристаллические фазы гидроксохлорида меди (Cu(OH)Cl). После электрохимического восстановления и электрокаталитического гидрирования *n*-НА в составе этого композита появляются кристаллические фазы меди, железа и их оксидов (рисунок 6, б). На микроснимках этого композита (рисунок 5, в) можно также рассмотреть кристаллиты CuO в виде перьев, меди в форме веточек, выросших на поверхности нанотрубок ПАни.

Сравнение электрокаталитической активности медьсодержащих композитов на смешанной основе из полимеров ПАни и ПоАД и подобных композитов с введёнными хлоридами никеля и кобальта в электрогидрировании *n*-НА наглядно показывает диаграмма на рисунке 7 [4]. Более высокие скорости гидрирования *n*-НА на медьсодержащем композите обусловлены не только и не столько химической природой меди, но и способностью её катионов в составе полимерной основы к дополнительному электрохимическому восстановлению в ячейке в заданных условиях.

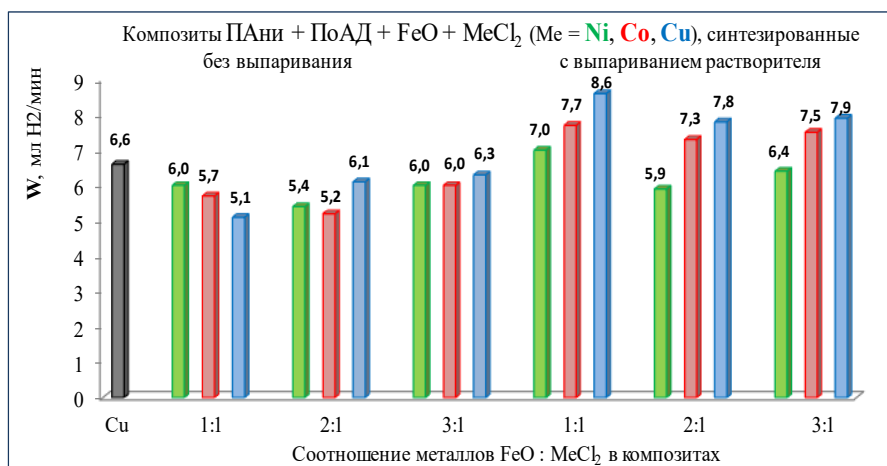


Рисунок 7 – Диаграмма изменения скорости гидрирования *n*-НА на композитах ПАни + ПоАД + FeO + MeCl₂ по сравнению с его электрохимическим восстановлением на Cu-катоде (черный столбец)

В **третью группу** изученных нами медьсодержащих электрокатализаторов вошли медь-углеродные композиты, синтезированные на основе современных углеродных материалов (УМ) – многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), подвергнутых окислению, фуллереновой черни (ФЧ), оксида графена (GO), нитрида углерода (g-C₃N₄), а также углеродных саж, приготовленных пиролизом АФ- и МФ-полимеров. Строение у всех углеродных наноматериалов разное, что предопределяет и морфологические особенности полученных Cu-углеродных композитов (рисунок 8).

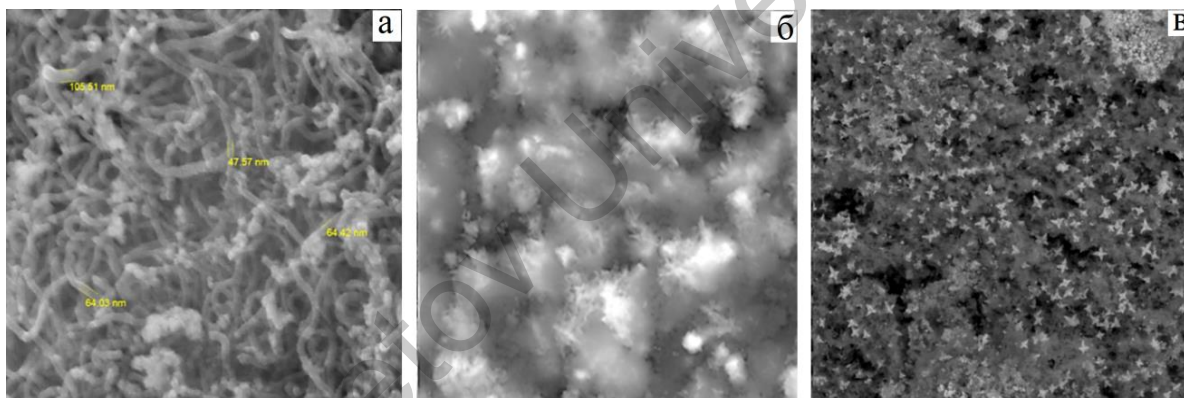


Рисунок 8 – Микроснимки композитов МУНТ_ф(1) + Cu(1) (а), ФЧ (1) + Cu (1) (б) и АФС + Cu(NO₃)₂ после ТО при 700°C (в)

Медь-углеродные композиты были получены химическим восстановлением катионов меди из её соли в присутствии УМ, предварительного обработанного ультразвуком. Как правило, размеры частиц меди (и других металлов) при восстановлении в присутствии углеродных наноматериалов получаются меньше, чем при приготовлении чистых НЧ меди. Однако их агломерация наблюдается и при образовании композитов на основе исследованных УМ. К примеру, на микроснимке композита МУНТ_ф(1) + Cu (1) (рисунок 8, а) видно, что наночастицы меди соединены по две и более частицы в агрегированные образования и находятся между нанотрубками и на их концах. В композите с фуллереновой чернью, которая представляет собой ультрадисперсный чёрный порошок с содержанием кислорода ~6% (после обработки этиловым спиртом), частицы меди собраны из мелких пластинок и тончайших чешуек (по-видимому, из CuO) также в крупные образования (рисунок 8,б), которые окружены частицами ФЧ, взаимодействующими с медью посредством имеющихся функциональных групп или радикальных остатков [6]. Интересные звёздочки из CuO образуются на углеродной основе из термически обработанной АФ-сажи в композите АФС + Cu(NO₃)₂ [7] (рисунок 8, в). В целом можно отметить, что данные медь-углеродные композиты проявляют электрокаталитическую активность, и по скорости гидрирования, например, нитробензола, их можно расположить в следующий ряд: МУНТ_ф(1) + Cu(1) > (АФС+ФЧ) + Cu(NO₃)₂ > ФЧ (1) + Cu (1). Ещё одной особенностью этих композитов является сохранение скорости гидрирования на начальном уровне почти до прохождения процесса на 60-70%, что укорачивает его продолжительность.

В **четвёртую группу** медьсодержащих катализаторов выделены биметаллические композиты Ni/Cu (Cu/Ni) и Ag/Cu (Cu/Ag) в форме «ядро в оболочке», полученные совместным или последовательным химическим восстановлением катионов металлов. Сюда же включены и Fe-Cu композиты, синтезированные электрохимическим восстановлением ферритов меди, CuFe₂O₄, полученных методом соосаждения без и в присутствии полимерных стабилизаторов с последующей термической обработкой (ТО) [8]. Приведённая рентгенограмма (рисунок 9)

демонстрирует изменение фазового состава феррита меди после ТО при 700°C и после электрохимических экспериментов. Формирующиеся Fe-Cu композиты проявляют высокую электрокаталитическую активность в электрогидрировании органических соединений.

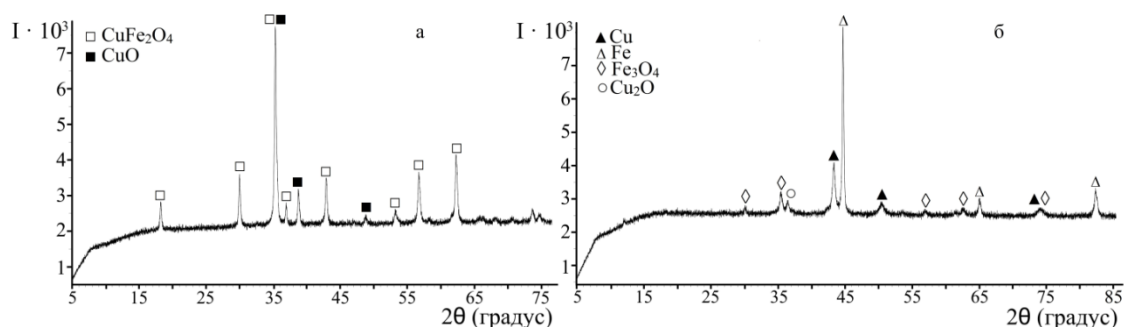


Рисунок 9 – Рентгенограммы CuFe_2O_4 после ТО при 700°C до (а) и после (б) электрохимических экспериментов

Таким образом, описанные исследования показали, что медьсодержащие композиты как без, так и с нанесением НЧ меди на полимерные и углеродные носители оказывают эффективное каталитическое действие на процессы электрохимического восстановления органических соединений и могут быть востребованы в качестве катализаторов в различных химических реакциях.

Список использованной литературы

1. Кирилос И.В. Электрокаталитическое гидрирование. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. – 135 с.
2. Кирилос И.В., Мулдахметов М.З., Филимонова В.И., Бекенова У.Б. Электрокаталитическое гидрирование ацетиленовых спиртов. – Алматы: «Гылым», 1997. – 116 с.
3. Soboleva E.A., Visurkhanova Ya.A., Ivanova N.M., Beisenbekova M.E., Kenzhetaeva S.O. Ultrafine copper and nickel powders in the electrocatalytic hydrogenation of organic compounds // Хим. ж. Казахстана. – 2021. - № 2 (74). – С. 32-48.
4. Иванова Н.М., Висурханова Я.А., Соболева Е.А. Полианилин-металлические композиты. Синтез, строение и электрокаталитическая активность. – Караганда: «Гласир», 2022. – 328 с.
5. Патент РК на изобретение № 33481. Способ получения металлополимерных композитов на основе полимера и соли металла / Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А. - Бюллетень № 9 от 01.03.2019.
6. Ivanova N.M., Soboleva Ye.A., Vissurkhanova Ya.A. Synthesis of copper-carbon nanocomposites and their application as electrocatalysts // Rus. J. Appl. Chem. – 2025. – Vol. 98, № 1. – P. 10-19.
7. Muldashmetov Z.M., Ivanova N.M., Vissurkhanova Ya.A., Soboleva E.A. Preparation and electrocatalytic application of copper- and cobalt-carbon composites based on pyrolyzed polymer // Catalysts. – 2022. – Vol. 12. 862.
8. 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, № 7. – С. 579-590.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МНВО Республики Казахстан (научная программа № BR24992921).

UDC 681.527.74:539.23(045)

ORGANIC ELECTROCHEMICAL RECTIFIER

Pyassov B.R., Astana IT University, Astana, Kazakhstan
Zavgorodniy A.V., Astana IT University, Astana, Kazakhstan
Akhatova Zh.Zh., Astana IT University, Astana, Kazakhstan
Dochshanov E.S., Astana IT University, Astana, Kazakhstan
Kenzhebek A., Astana IT University, Astana, Kazakhstan

In recent years, there has been a significant increase in interest in organic electrochemical transistors (OECTs) due to their unique characteristics, such as high transconductance, low operating voltage (< 1 V), and compatibility with aqueous environments. These properties make OECTs promising for applications in biosensors, bioelectronics, and neuromorphic computing systems [1-3].

A key component of OECTs, which endows them with these unique functional properties, is the organic mixed ionic-electronic conductor (OMIEC) used as the transistor channel [10]. OMIEC materials represent a class of polymers that exhibit both electronic and ionic conductivity [4].