<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-15-24</u> УДК 544.478-03; 544-971

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА (III) КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

^{1,2)} Алтынбаева Л.Ш., ^{1,3)} Мендибаева А.Ж., ^{1,2)} Айманова Н.А., ^{1,2)} Нурмахан А.Е.,
 ²⁾ Джакупова Ж.Е., ³⁾ Тулеуов Б.И., ^{1,2)} Машенцева А.А.

¹⁾ Институт ядерной физики РК, Алматы, Казахстан
 ²⁾ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
 ³⁾ Карагандинский технический университет, Караганда, Казахстан

E-mail: mashentseva.a@gmail.com

Данная работа посвящена исследованию кинетических и термодинамических характеристик процесса разложения неорганического загрязнителя сточных вод гексацианоферрата (III) калия (ГЦФК) в присутствии композитных катализаторов на основе полимерных трековых мембран (ТМ) и наночастиц (НЧ) меди. Композитные катализаторы были получены методом химического темплатного синтеза с использованием нетоксичного восстановителя – аскорбиновой кислоты. Проведено систематическое исследование процесса химического осаждения НЧ меди в зависимости от pH, времени осаждения и количества активаций полимерного темплата. Структура композитных катализаторов была исследована методами растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Каталитические свойства полученных композитов были изучены в диапазоне температур 10– 25 °С для серии образцов, полученных с различным временем осаждения. Показано, что кинетика реакции разложения ГЦФК соответствует реакции первого порядка. Рассчитаны такие термодинамические характеристики как энергия активации, энтропия и энтальпия активации. Изучена стабильность свойств катализаторов.

Ключевые слова: композитные трековые мембраны, темплатный синтез, микротрубки меди, гексацианоферрат (III) калия, каталитическое разложение.

Введение

Классические процессы химического меднения [1, 2] широко используются в процессах синтеза наночастиц (НЧ) меди, а также полых нанотрубок (НТ) по технологии темплатного химического синтеза (англ.: electroless template synthesis) [3] с использованием шаблонных матриц различной природы: пористых полимерных трековых мембран (ТМ) [4, 5], анодированной окиси алюминия [6], углеродных HT [7] и волокон [8]. В литературе встречаются данные об использовании различных восстановителей темплатного ХО меди: формальдегид [2], аскорбиновая [9, 10] или глиоксиловая [11-13] кислоты, гидразингидрат [14], гипофосфит [15] и диметиламин-боран [16, 17] и др. При комнатной температуре реакция восстановления ионов меди (II) возможна лишь при использовании формальдегида в качестве восстановителя. Применение гипофосфита или гидразина представляется возможным лишь при повышенной температуре, что ограничивает их широкое использование на практике.

Аскорбиновая кислота (АК) является слабым восстановителем и чаще всего используется для синтеза наночастиц таких металлов как медь, серебро, золото и т.д. [9, 18, 19]. При использовании в качестве восстановителя АК восстановление меди эффективно проходит даже при ее малых концентрациях. Так, в первые минуты реакции образуется комплекс меди с аскорбиновой кислотой (рисунок 1), который подвергается окислительно-восстановительному распаду с образованием ультрадисперсной меди и продуктов окисления аскорбиновой кислоты [20]. АК оказывает хорошее стабилизирующее действие, предохраняя НЧ меди от окисления и агломерации в течение длительного периода осаждения. Кроме того, низкая токсичность АК позволяет рассматривать ее как перспективный материал в «зеленой» химии.



Рисунок 1. Димерный комплекс аскорбиновой кислоты с ионами меди (II)

В проведенном ранее исследовании К. Valenzuela с соавторами было показана принципиальная возможность применения аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя меди в темплате на основе микротубул, полученных с использованием microtubuleassociated proteins [21]. Однако, несмотря на введенные в состав раствора осаждения добавки-стабилизаторы, сам раствор оказался неустойчивым и эксперименты по осаждению при pH = 4,0 не превышали 5 мин, в результате в объеме биотемплата чего формировались нанопроволоки диаметром порядка 15 нм. Целью данной работы является систематическое исследование процесса получения композитных трековых мембран (КТМ) с осажденными наноструктурами меди с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Задачи исследования включают исследование кристаллической структуры КТМ, определение оптимальных условий их синтеза, а также первичный скрининг каталитической активности на примере реакции восстановления гексацианоферрата (III) калия.

1 Экспериментальная часть

1.1 Химические реактивы

Аскорбиновая кислота (АК), сульфат меди пятиводный, боргидрид натрия и гексацианоферрат (III) калия были получены из *Sigma Aldrich (Германия)*, все остальные используемые химические реактивы и растворители имели чистоту ч.д.а. или х.ч. Во всех экспериментах была использована деионизированная вода (18,2 МΩ), полученная с помощью установки *Аквилон D-301*.

1.2 Получение композитной ТМ

Полимерный темплат был изготовлен из ПЭТФ ТМ (толщина пленки 12,0 мкм, плотность пор $4\cdot10^7$ ион/см²). После стандартной процедуры травления в 2,2 М растворе NaOH, диаметр пор TM, рассчитанный по методу газопроницаемости, не превышал 434,5±7,8 нм.

Окисление ПЭТФ ТМ перекисью водорода под воздействием УФ света

Образцы ПЭТФ ТМ окисляли в растворе 0,5М H_2O_2 при pH=3 (HCl) в течение 240 мин под УФ-облучением (190 Вт при 254 нм), после чего промывали деионизированной водой два раза, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 5 ч [22].

Процесс синтеза композитных ТМ состоит из трёх последовательных стадий: сенсибилизация и активация шаблона ТМ, химическое осаждение [22].

1) Сенсибилизация: образец ТМ помещали на 6 мин в раствор, содержащий 50 г/л SnCl₂ и 60 мл/л 37% HCl, после чего 2–3 мин промывали под проточной горячей водой.

2) Активация: сенсибилизированный образец ПЭТФ ТМ выдерживали 6 мин в растворе 0,1 г/л PdCl₂ и 10 мл/л HCl (37%).

3) Осаждение меди: Активированная полимерная матрица погружалась при комнатной температуре в раствор осаждения (CuSO₄×5H₂O – 9,6 г/л, CH₃COOH – 10,0 мл/л, C₆H₈O₆ – 8,2 г/л), время осаждения – 40 мин, По окончании процесса осаждения образцы промывали в 96% растворе этанола и в деи-онизированной воде и высушивали в инертной атмосфере. рН раствора осаждения варьировали в диапазоне значений 3,0–6,0 (9,0 M NaOH, 0,1 M HNO₃).

При исследовании влияния количества активаций на эффективность процесса осаждения стадии № 1–2 были дважды или трижды повторены перед началом осаждения.

1.3 Исследование состава и структуры композитов

Морфологию и размерность осажденных НС меди исследовали на растровом электронном микроскопе *JEOL JFC-7500F*, энергодисперсионный анализ проводили на микроскопе *Hitachi TM3030* с системой микроанализа *Bruker XFlash MIN SVE* при ускоряющем напряжении 15 кВ. Кристаллическая структуру исследовали на дифрактометре *D8 Advance (Bruker, Германия)* в угловом диапазоне 20 30–80° с шагом $20 = 0,02^\circ$, время измерения 1 с; режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Средний размер кристаллитов определяли по уширению рефлексов рентгеновской дифракции с использованием формулы Шерера.

1.4 Исследование каталитической активности

В раствор K₃[Fe(CN)₆] $(6,0\times10^{-5}$ M, 20 мл) и NaBH₄ $(5,3\times10^{-3}$ M, 20 мл) при интенсивном перемешивании помещали композитный катализатор размером 2×2 см (масса загруженной меди в образце – 0,4 мг). Реакционную смесь объемом 2 мл отбирали каждые 5 мин и определяли оптическую плотность на спектрофотометре Specord-250 (Analytik Jena, Германия) в интервале длин волн 250–500 нм. Степень разложения красителя K₃[Fe(CN)₆] (*D*%) определяли по формуле (1):

$$D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%, \qquad (1)$$

где A_0 и A_t – значения оптической плотности раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ в начальный момент времени и момент времени t; C_0 и C_t – значение концентрации раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ в начальный момент времени и момент времени и момент времени t при длине волны 420 нм.

2 Результаты и обсуждение

2.1 Синтез композитных ТМ

При исследовании влияния рН раствора (в диапазоне 3,0-6,0) на эффективность восстановления меди в присутствии АК была получена серия образцов композитов (Си Asc/ПЭТФ), структура которых была исследована современными физико-химическими методами. Продолжительность осаждения во всех экспериментах составляла 40 мин, однако при значениях рН ниже 3,8, процесс восстановления меди из раствора был закончен после 10 мин с момента погружения образца. Структурный и фазовый анализ синтезированных образцов исследовали методом рентгеновской дифракции. Необходимо отметить, что все пики на полученных дифрактограммах имеют размытые контуры, характерные для наноразмерных объектов. Интенсивное гало в интервале 20 (51-56°) принадлежит полимерному шаблону на основе ПЭТФ. Детальные данные кристаллической структуры приводятся в таблице 1. Для образцов, синтезированных при значениях рН ниже 4,0, в составе нанотрубок была обнаружена тетрагональная метастабильная фаза paramelaconite Cu_4O_3 ($Cu_2^{+1}Cu_2^{+2}O_3$), которая является промежуточным соединением между купритом Cu₂O и теноритом CuO.

При pH = 4,2 и выше раствор осаждения становится нестабильным уже через 25 минут после погружения образца, в то время как при значении pH = 4.0 раствор остается стабильным до 90-100 мин при комнатной температуре.

Электронные изображения поверхности композитной мембраны представлены на рисунке 2. Очевидно, что наиболее оптимальным будет осаждение при pH равном 4,0, так как при этом режиме наблюдается формирование более плотного слоя наночастиц на поверхности мембраны и стабильность раствора остается неизменной в течение 90–120 мин. На следующем этапе исследований мы изучили влияние количества активаций на процесс осаждения меди. В ранее проведенных исследованиях группы под руководством *F. Muench* [23] было показано, что зачастую процесс химического осаждения в полимерные матрицы напрямую зависит от эффективности проведения стадии активации. В данном эксперименте нами качестве темплатов были использованы предварительно модифицированные ПЭТФ ТМ (время окисления 180 мин, концентрация $H_2O_2 - 500$ мМ), как это было ранее описано в нашей работе [24]. На рисунке 3 представлены электронные микрофотографии поверхности образцов, полученных при однократной и многократной активации темплата.

Таблица 1. Структурные данные композитов Си_Asc/ПЭТФ, синтезированных при разных значениях pH, согласно данным рентгеновской дифрактометрии

рН	Фаза	Тип структуры	hkl	20°	d, Å	<i>L</i> , nm	Параметр ячейки, Å	FWHM	СК, %	Содержание фазы, %
3,0	Cu	кубич.	110	47,24	1,923	9,47	a-2,732	1,016	49,8	100
3,8	Cu	кубич.	110	47,53	1,917	9,71	a-2,732	0,993	53,5	64,2
	$Cu_{2^{+1}}Cu_{2^{+2}}O_{3}$	тетрагональн.	220	43,45	2,081	42,70	a-5,881 c-9,880	0,223	53,5	35,8
3,9	Cu	кубич.	110	46,81	1,939	15,66	a-2,749	0,614	60	50,0
	$Cu_{2^{+1}}Cu_{2^{+2}}O_{3}$	тетрагональн.	220	43,30	2,087	40,45	a-5,881 c-9,880	0,235	60	50,0
4,0	Cu	кубич.	110	51,18	1,783	8,81	a-2,751	1,016	49,8	100
4,2	Cu	кубич.	110	46,53	1,950	9,09	a-2,741	1,057	57,2	100
4,6	Cu	кубич.	110	46,24	1,962	7,92	a-2,753	1,213	53,3	100
5,0	Cu	кубич.	110	46,88	1,936	7,13	a-2,743	1,350	55,1	100
6,0	Cu	кубич.	110	46,60	1,949	12,68	a-2,756	0,758	53,5	100



Рисунок 2. Электронные изображения поверхности композитных мембран Си_Asc/ПЭТФ, полученных при разных значениях pH (время осаждения 40 мин)



1 активация

2 активации



Рисунок 3. Электронные микрофотографии поверхности композитов Cu_Asc/ПЭТФ в зависимости от количества активаций (pH=4,0, время осаждения 90 мин)

Как видно из представленных данных, с увеличением числа активных центров нуклеации (НЧ палладия) значительно возрастает количество осажденных НЧ меди в каналах и на поверхности ТМ, также возрастает удельная скорость осаждения меди в каналы ПЭТФ ТМ R (рисунок 4). Величину R оценивали как изменение массы 1 см² образца в единицу времени (1 ч).



Рисунок 4. Изменение удельной скорости осаждения меди в присутствии АК в зависимости от числа активаций ПЭТФ темплата

Таким образом, при использовании АК в качестве восстановителя в процессе химического осаждения НЧ и НТ меди рекомендуется проводить активацию темплата не менее трех раз, pH раствора осаждения должен быть в пределах значения 4,0, а время осаждения – 90 мин.

2.2 Изучение каталитической активности

Гексацианоферрат (III) калия (ГЦФК) хорошо известен как один из наиболее распространенных загрязнителей, содержащихся в загрязненном воздухе, воде и почве в окружающей среде [25]. Он может легко накапливаться посредством цепочек питания в организме человека [26], представителей водной фауны и других живых организмов. Ранее было показано, что ГЦФК обладает мутагенностью, острой токсичностью, канцерогенностью и высокой реакционной способностью в окружающей среде даже в следовых количествах [27]. Напротив, Fe(II) считается одним из важнейших питательных веществ, необходимых для метаболизма людей и животных. Самый распространенный тип анемии вызван дефицитом железа Fe(II), тогда как некоторые заболевания, такие как гемохроматоз, могут быть вызваны его переизбытком. Рекомендуемая суточная доза потребления железа составляет 18 мг [28].

Кроме неоспоримой важности для здоровья человека, реакция восстановления Fe(III) → Fe(II) имеет ряд перспективных практических применений, таких как очистки олова, извлечение меди из молибденовой руды [29], производство винной продукции и лимонной кислоты в производственных масштабах [30], в модельных системах исследования антиоксидантной активности [31], для медицинской диагностики пациентов с сахарным диабетом, разработки сенсоров и электродов для электрохимических применений [32]. Наночастицы ГЦФК в составе композитных наноматериалов могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для диагностики и лечения онкологических заболеваний [33, 34], а также для фотокаталитического удаления органических загрязнителей [35, 36].

Реакция разложения ГЦФК является модельной системой оценки каталитических свойств наноматериалов [37], где в качестве восстановителя могут быть использованы тиосульфат [38] или боргидрид [28] натрия. В данной работе нами изучено влияние продолжительности осаждения композитов состава Си_Asc/ПЭТФ на их каталитическую активность. При определенных ранее в разделе 2.1 оптимальных условий синтеза нами были получены образцы, осажденные в интервале 90–480 мин. При более продолжительном времени синтеза наблюдается деактивация раствора осаждения и их дальнейшее использование невозможно. Изменение структурных параметров полученых композитов представлено в таблице 2.

Таблица 2. Изменение структурных параметров композитов Cu_Asc/ПЭТФ в зависимости от времени осаждения

Время осажде- ния, мин	Внутренний диаметр МТ, нм	Толщина стенок МТ, нм	Удельная скорость осаждения R, мг/см²×ч	∆m, мг
90	361,4±10,5	11,7±4,3	0,75	0,28
120	367,1±3,9	13,1±2,0	0,82	0,41
180	351,6±12,0	15,2±3,7	0,56	0,42
240	344,4±27,2	18,9±5,2	0,47	0,47
480	213,5±26,0	88,4±13,0	0,56	1,12

Реакция восстановления гексацианоферрат (III) иона ионами боргидрида в водном растворе может быть представлена в следующем виде:

$$BH_4^- + 8Fe(CN_6)^{3-} + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3^- + 8Fe(CN_6)^{4-} + 8H^+$$
.

Преимущество использования гексацианоферратионов для этого окислительно-восстановительного исследования состоит в том, что в обеих степенях окисления (+2 и +3) ионы железа стабильны по отношению к диссоциации, не гидролизуются и обладают той же геометрией и химическим составом.

Редокс-потенциал исследуемой реакции, E^0 (Fe(CN)₆³⁻/(Fe(CN)₆⁴⁻) составляет +0,44 В по сравнению со стандартным водородным электродом (СВЭ). Стандартный восстановительный потенциал для восстановления борат-иона описывается реакцией

$$H_{3}BO_{3}^{-} + 5H_{2}O + 8\overline{e} \rightarrow BH_{4}^{-} + 8OH^{-}$$
$$E^{0} = -1,24 \text{ B}.$$

Следовательно, существует огромное изменение свободной энергии, связанное с реакцией. наряду с восстановлением Fe(III) боргидрид ионами BH_4^- , также происходит гидролиз ионов боргидрида (уравнение 2), конкурирующее с уравнением 1:

$$BH_4^- + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + BO_2^-$$
. (2)



Рисунок 5. Спектр оптической плотности реакции восстановления K₃(Fe(CN)₆) в присутствии (а) и отсутствии (б) композитного катализатора Си_Asc/ПЭТФ, кинетические кривые разложения ГЦФК при 15 °С (в)

Однако, необходимо отметить, что реакция химического разложения восстановителя может быть ингибирована при проведении исследований при высоких значениях pH. Так как все эксперименты проводили при pH равном 9,0, что позволило пренебречь этой побочной реакцией.

Ранее было показано [28], что исследуемая реакция протекает по донорно-акцепторному механизму и кинетика реакции может быть легко исследована методами спектрофотометрии. Светло-желтый водный раствор ГЦФК имеет максимум поглощения при 420 нм, после добавления восстановителя боргидрида натрия интенсивность поглощения при 420 нм значительно снижается, что вызвано образованием (Fe(CN)⁴⁻₆) вследствие восстановления Fe(III) ионов в Fe(II) и сопровождается изменением окраски раствора от светло-желтой до бесцветной, как это показано на рисунке 5. Как видно из рисунка 5, δ оптическая плотность раствора исследуемой реакции в отсутствии катализатора практически не изменяется, даже после 3 часов интенсивного перемешивания.

Рекция каталитического разложения ГЦФК в присутствии наноразмерных катализаторов имеет псевдо-первый порядок при условии избытка восстановителя боргидрида натрия (NaBH₄), что позволяет исследовать кинетику реакции по изменению количества исходного реагента [39]. Константу скорости реакции k определяли из уравнения:

$$\ln(C_0/C) = kt, \qquad (3)$$

где C_0 – начальная концентрация ГЦФК в растворе (моль/л), C – концентрация ГЦФК в растворе в момент времени t (мин) и k – константа скорости реакции (мин⁻¹).

Уменьшение интенсивного поглощения прямо пропорционально уменьшению концентрации ГЦФК, поэтому в расчетах принимали $(C_0/C) = (A_0/A_t)$. Величину *k* определяли из угла наклона прямой графика зависимости $\ln(C_0/C)$ от *t* (рисунок 5, ε), линейный характер всех полученных кривых указывает, что исследуемая нами реакция протекает по механизму псевдо-первого порядка.

Изменение степени разложения ГЦФК в зависимости от времени осаждения меди представлено на рисунке 6. Как видно, при увеличении времени осаждения и толщины стенок МТ, степень конверсии КЦФК линейно возрастает и достигает значения 94,4% для образцов с толщиной стенок МТ меди равной 88,4±13,0 нм.

Для исследования влияния температуры на эффективность разложения ГЦФК испытания проводили в диапазоне температур 10–25 °С. На рисунке 7 представлены данные изменения величины D в зависимости от продолжительности реакции при различных температурах.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА (III) КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН



Рисунок 6. Изменение степени конверсии ГЦФК (а) и константы скорости реакции (б) в зависимости от времени осаждения меди в каналы ПЭТФ ТМ (температура – 15 °C)



Рисунок 7. Изменение степени разложения ГЦФК в зависимости от времени реакции для различных температур (время осаждения – 120 мин)

Энергию активации E_A рассчитывали по уравнению Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT},\tag{4}$$

где k – константа скорости, мин⁻¹; A – предэкспоненциальный множитель; E_A – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К; T – температура, К.

Графически E_A определяли из зависимости $\ln k - (1000/T)$. Полученная зависимость характеризуется высоким коэффициентом детерминации (рисунок 8, *a*). Для графического определения энтальпии и энтропии активации исследуемой реакции был построен график Эйринга (рисунок 8, *б*) [40].



Рисунок 8. Зависимость логарифма константы скорости реакции разложения ГЦФК от температуры (а) и график Эйринга для определения энтропии и энтальпии активации (б)

Указанные термодинамические характеристики были определены графически на основе уравнения:

$$\ln\frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^{\neq}}{RT} + \left(\ln\frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right),\tag{5}$$

где k_B – постоянная Больцмана, Дж/К; h – постоянная Планка, Дж·с; T – температура, К; k – константа скорости реакции.

В соответствии с уравнением (5), прямые на рисунке 9, б имеют вид y = -mx+b, где x = 1/T, $y = \ln(k/T)$, $m = -\Delta H/R$, b = y(x = 0). Таким образом, энтальпия активации ΔH была вычислена из наклона данной прямой: $\Delta H = -mR$. Энтропия активации была вычислена из этой же прямой при x = 0:

$$y(x=0) = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R}.$$
 (6)

Свободную энергию Гиббса определяли по уравнению:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \ . \tag{7}$$

Полученные значения констант скоростей, энергии и энтропии активации реакции разложения ГЦФК в присутствии Cu_Asc/ПЭТФ, полученных при различной продолжительности осаждения, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Термодинамические параметры реакции
разложения ГЦФК в присутствии Си_Asc/ПЭТФ
катализатора

Время осаж- дения, мин	<i>Е</i> _А , кДж/моль	Δ <i>Н</i> , кДж/моль	∆S, Дж/(моль·К)	∆G, кДж/моль
90	22,81	20,39	-185,67	-755,88
120	21,14	18,73	-187,19	-701,02
180	18,18	15,76	95,61	-602,96
240	17,59	24,57	-168,89	-574,15
480	7,10	4,68	-159,41	-236,97

Как видно из представленных данных, образцы с наиболее большей толщиной стенок МТ меди имеют наименьшее значение энергии активации и энтальпии активации и могут позиционироваться как более эффективные катализаторы реакции разложения ГЦФК. Учитывая положительное значение ΔH и отрицательное ΔS , предполагаем, что эндотермические взаимодействия и уменьшение энтропии происходят на границе «катализатор – жидкость» во время процесса разложения ГЦФК на поверхности Си_Asc/ПЭТФ композитов [41].

Стабильность и возможность повторного использования имеют большое значение для практического применения катализаторов. Катализаторы, нанесенные на пористую подложку, обладают рядом преимуществ по сравнению с незакрепленными аналогами: Каталитически активные наночастицы или нанопорошки перед повторным использованием должны быть тщательно отделены от раствора фильтрацией, осаждением и центрифугированием, что являются достаточно трудоемкой и неэкономичной процедурой. Гибкие ТМ с осажденными нанотрубками/наночастицами могут быть легко удалены после реакции и снова использованы без какой-либо дополнительной процедуры активации. В данном исследовании для оценки стабильности свойств исследуемых композитов (все тесты проводились без каких-либо дополнительных процедур активации и регенерации) было проведено 6 последовательных циклов испытаний (рисунок 9) по разложению ГЦФК при 15 °C в присутствии Cu_Asc/ПЭТФ катализаторов, полученных после 120 и 480 минут осаждения меди.



Рисунок 9. Изменение степени разложения ГЦФК в зависимости от цикла испытаний

Как видно из представленных данных, после нескольких последовательных циклов испытаний эффективность разложения ГЦФК остается практически неизменной и уменьшается всего на 8,2% и на 6,8% после 6 цикла по сравнению с первым для образцов, осажденных в течение 120 и 480 минут соответственно. Необходимо отметить, что если для КТМ (120 мин) время реакции 2 цикла значительно увеличивается с 4 до 20 мин и до 100 мин после 5 цикла, то для КТМ (480) мин время испытаний после пятого цикла увеличилось только на 15 мин. Таким образом, композитные катализаторы на основе тубулярных микроструктур меди, полученные с использованием нетоксичного восстановителя – аскорбиновой кислоты, сохраняют высокую каталитическую активность на протяжении всех 6 циклов испытаний и могут рассматриваться в качестве перспективных катализаторов.

Работа выполнена в рамках проекта AP08855527, финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- 1. Ghosh S. Electroless copper deposition: A critical review // Thin Solid Films. 2019. Vol. 669. P. 641–658.
- Sharma A., Cheon C.-S., Jung J.P. Recent Progress in Electroless Plating of Copper // J. Microelectron. Packag. Soc. 2016. Vol. 23, No. 4. P. 1–6.
- 3. Bercu B., Enculescu I., Spohr R. Copper tubes prepared by electroless deposition in ion track templates // Nucl.

Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2004. Vol. 225, No. 4. P. 497–502.

- Mashentseva A.A., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M. V. Influence of deposition temperature on the structure and catalytic properties of the copper nanotubes composite membranes // Mater. Res. Express. 2018. Vol. 5, No. 6. P. 065041.
- Mashentseva A.A. et al. Cu/CuO Composite Track-Etched Membranes for Catalytic Decomposition of Nitrophenols and Removal of As(III) // Nanomaterials. 2020. Vol. 10, No. 8. P. 1552.
- Lu Z.-L. et al. Electroless plating of copper on Al₂O₃ and its heat treatment behaviour // Surf. Eng. 2015. Vol. 31, No. 3. P. 240–244.
- Arai S. et al. Fabrication of copper/single-walled carbon nanotube composite film with homogeneously dispersed nanotubes by electroless deposition // Mater. Today Commun. 2016. Vol. 7. P. 101–107.
- Shao Z. et al. Preparation and Research of Electroless Copper on Carbon Fibers // Mater. Manuf. Process. 2016. Vol. 31, No. 1. P. 12–17.
- Liu Q. et al. Preparation of Cu nanoparticles with ascorbic acid by aqueous solution reduction method // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2012. Vol. 22, No. 9. P. 2198– 2203.
- Valenzuela K. et al. Formation of Copper Nanowires by Electroless Deposition Using Microtubules as Templates // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. Vol. 8, No. 7. P. 3416– 3421.
- Honma H. Electroless Copper Deposition Process Using Glyoxylic Acid as a Reducing Agent // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141, No. 3. P. 730.
- Qin W., Guo R. Metallization of polyester fabric by autocatalytic copper plating process using glyoxylic acid as a reducing agent // Fibers Polym. The Korean Fiber Society, 2015. Vol. 16, No. 8. P. 1671–1675.
- Shacham-Diamand Y.Y. Electroless Copper Deposition Using Glyoxylic Acid as Reducing Agent for Ultralarge Scale Integration Metallization // Electrochem. Solid-State Lett. 1999. Vol. 3, No. 6. P. 279.
- 14. Feng H. et al. Nano Cu-catalyzed efficient and selective reduction of nitroarenes under combined microwave and ultrasound irradiation. // Sustain. Chem. Process. 2014. Vol. 2, No. 1. P. 14/1–14/6, 6 pp.
- Li J., Kohl P.A. The Deposition Characteristics of Accelerated Nonformaldehyde Electroless Copper Plating // J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150, No. 8. P. C558.
- Zhang W., Ding D. Electroless Copper Plating on Liquid Crystal Polymer Films Using Dimethylamine Borane as Reducing Agent // J. Chinese Chem. Soc. 2016. Vol. 63, No. 2. P. 222–228.
- Liao Y., Zhang S., Dryfe R. Electroless copper plating using dimethylamine borane as reductant // Particuology. Chinese Society of Particuology, 2012. Vol. 10, No. 4. P. 487–491.
- Xiong J. et al. Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using l-ascorbic acid // Green Chem. 2011. Vol. 13, No. 4. P. 900.
- Bhakya S. et al. Biogenic synthesis of silver nanoparticles and their antioxidant and antibacterial activity // Appl. Nanosci. Springer Berlin Heidelberg, 2016. Vol. 6, No. 5. P. 755–766.
- Солдатенко Е., Доронин С. Химические способы получения наночастиц меди // Бутлеровские сообщения.

[Soldatenko E., Doronin S. Khimicheskie sposoby polucheniya nanochastits medi // Butlerovskie soobshcheniya] 2014. Vol. 37, No. 1. P. 103–113.

- Valenzuela K. et al. Formation of Copper Nanowires by Electroless Deposition Using Microtubules as Templates // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. Vol. 8, No. 7. P. 3416– 3421.
- 22. Mashentseva A.A. et al. Determination of Optimal Conditions for Electoless Synthesis of Copper Nanotubes in the Polymer Matrix // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88, No. 6. P. 1213–1218.
- Muench F. et al. Templated synthesis of pure and bimetallic gold/platinum nanotubes using complementary seeding and plating reactions // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. Elsevier, 2016. Vol. 508. P. 197– 204.
- 24. Mashentseva A.A. Effect of the Oxidative Modification and Activation of Templates Based on Poly(ethylene terephthalate) Track-Etched Membranes on the Electroless Deposition of Copper and the Catalytic Properties of Composite Membranes // Pet. Chem. 2019. Vol. 59, No. 12. P. 1337–1344.
- 25. Sut M., Repmann F., Raab T. Stability of Prussian Blue in Soils of a Former Manufactured Gas Plant Site // Soil Sediment Contam. An Int. J. 2014. Vol. 23, No. 5. P. 504– 522.
- Pearce J. Studies of any toxicological effects of Prussian blue compounds in mammals—A review // Food Chem. Toxicol. 1994. Vol. 32, No. 6. P. 577–582.
- Hantson P. et al. Suicide Attempt by Ingestion of Potassium Ferricyanide // J. Toxicol. Clin. Toxicol. 1996. Vol. 34, No. 4. P. 471–473.
- Veerakumar P. et al. Simple Preparation of Porous Carbon-Supported Ruthenium: Propitious Catalytic Activity in the Reduction of Ferrocyanate(III) and a Cationic Dye: research-article // ACS Omega. American Chemical Society, 2018. Vol. 3, No. 10. P. 12609–12621.
- 29. Paolella A. et al. A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: challenges and perspectives // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5, No. 36. P. 18919–18932.
- Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition. 2nd ed. / ed. Caballero B., Toldra P., Fidel F. Academic Press Inc., 2003. 6000 p.
- 31. Berker K.I. et al. Comparative evaluation of Fe(III) reducing power-based antioxidant capacity assays in the

presence of phenanthroline, batho-phenanthroline, tripyridyltriazine (FRAP), and ferricyanide reagents // Talanta. 2007. Vol. 72, No. 3. P. 1157–1165.

- 32. Cheong Y.H. et al. Ion selective electrodes utilizing a ferrocyanide doped redox active screen-printed solid contact - impact of electrode response to conditioning // J. Electroanal. Chem. 2020. Vol. 870. P. 114262.
- 33. Gautam M. et al. Prussian blue nanoparticles: Synthesis, surface modification, and application in cancer treatment // Int. J. Pharm. 2018. Vol. 549, No. 1–2. P. 31–49.
- 34. Yang N. et al. In Situ Generation of Prussian Blue with Potassium Ferrocyanide to Improve the Sensitivity of Chemiluminescence Immunoassay Using Magnetic Nanoparticles as Label // Anal. Chem. 2019. Vol. 91, No. 7. P. 4906–4912.
- 35. Liu S. et al. Determination and elimination of hazardous pollutants by exploitation of a Prussian blue nanoparticlesgraphene oxide composite // Anal. Chim. Acta. 2019. Vol. 1054. P. 17–25.
- 36. Li X. et al. Prussian blue/TiO₂ nanocomposites as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of organic pollutants in water // Catal. Sci. Technol. 2015. Vol. 5, No. 1. P. 504–514.
- Susana C.R. et al. Colloidal gold-catalyzed reduction of ferrocyanate (III) by borohydride ions: A model system for redox catalysis // Langmuir. 2010. Vol. 26, No. 2. P. 1271–1277.
- Yen C.W., El-Sayed M.A. Plasmonic field effect on the hexacyanoferrate (III)-thiosulfate electron transfer catalytic reaction on gold nanoparticles: Electromagnetic or thermal? // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, No. 45. P. 19585–19590.
- Ilunga A.K., Mamba B.B., Nkambule T.T.I. Ferricyanide reduction to elucidate kinetic and electrochemical activities on the metal nanocatalysts surface // Chem. Eng. J. Elsevier, 2020. Vol. 398, February. P. 125623.
- Hu Q. et al. Temperature effect on the photocatalytic degradation of methyl orange under UV-vis light irradiation // J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed. 2010. Vol. 25, No. 2. P. 210–213.
- Russakova A.V. et al. Kinetic and isotherm study of As(III) removal from aqueous solution by pet track-etched membranes loaded with copper microtubes // Membranes (Basel). 2021. Vol. 11, No. 2.

КОМПОЗИТТІ ТРЕКТІ МЕМБРАНАЛАРДЫҢ ҚАТЫСУЫМЕН КАЛИЙДІҢ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТЫНЫҢ (III) КАТАЛИЗДІК ЫДЫРАУ РЕАКЦИЯСЫНЫҢ КИНЕТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

^{1,2)} Л.Ш. Алтынбаева, ^{1,3)} А.Ж. Мендибаева, ^{1,2)} Н.А. Айманова, ^{1,2)} А.Е. Нұрмахан, ²⁾ Ж.Е. Джакупова, ³⁾ Б.И. Тулеуов, ^{1,2)} А.А. Машенцева

¹⁾ ҚР Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан ²⁾ Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан ³⁾Қарағанды техникалық университеті, Қарағанды, Қазақстан

Бұл жұмыс ағынды сулардың бейорганикалық ластағыштары калийдің гексацианоферраты (III) (КГЦФ) ыдырау процесінің кинетикалық және термодинамикалық сипаттамаларын полимерлі тректі мембраналар (ТМ) және мыс нанобөлшектері (НБ) негізінде композитті катализаторлардың қатысуымен зерттеуге арналған. Композитті катализаторлар улы емес тотықсыздандырғыш – аскорбин қышқылын қолдана отырып, химиялық темплатты синтез әдісі арқылы алынды. Полимер темплатының активтену санына, тұндыру уақытына және рН мәніне

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА (III) КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

байланысты мыс НБ-інің химиялық тұндыру процесіне жүйелі зерттеулер жүргізілді. Композитті катализаторлардың құрылымы растрлы электрондық микроскопия және рентгендік дифрактометрия әдістерімен зерттелді. Синтезделген композиттердің катализдік қасиеттері әр түрлі тұндыру уақытында алынған бірқатар үлгілер үшін 10–25 °С температура аралығында зерттелді. КГЦФ ыдырау реакциясының кинетикасы бірінші ретті реакцияға сәйкес келетіні көрсетілді. Активтендіру энергиясы, энтропиясы және энтальпиясы сияқты термодинамикалық сипаттамалар есептелді. Катализатор қасиеттерінің тұрақтылығы зерттелді.

Түйін сөздер: композитті тректі мембраналар, темплатты синтез, мыс микротүтікшелері, калийдің гексацианоферраты (III), катализдік ыдырау.

KINETIC AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE POTASSIUM HEXATIONOFERRATE (III) DECOMPOSITION CATALYTIC REACTION IN THE PRESENCE OF COMPOSITE TRACK-ETCHED MEMBRANES

^{1,2)} L.Sh. Altynbaeva , ^{1,3)} A.Zh. Mendibaeva, ^{1,2)} N.A. Aimanova, ^{1,2)} A.E. Nurmakhan,
 ²⁾ Zh.E. Dzhakupova, ³⁾ B.I. Tuleuov, ^{1,2)} A.A. Mashentseva

Institute of Nuclear Physics of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan
 ²⁾ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan
 ³⁾ Karaganda Technical University, Karaganda, Kazakhstan

The kinetic and thermodynamic parameters of the decomposition of an inorganic wastewater pollutant such as potassium hexacyanoferrate (III) (PHCF) in the presence of composite catalysts based on polymer track membranes (TeMs) and copper nanoparticles (NPs) was studied. Composite catalysts were prepared by electroless template synthesis using a non-toxic reducing agent – ascorbic acid. A systematic study of the process of electroless plating of copper NPs was carried out depending on pH, deposition time, and the number of activations of the polymer template. The structure of the porous composite catalysts was investigated by scanning electron microscopy and X-ray diffractometry. The catalytic properties of the obtained composites were examined in the temperature range of 10-25 °C for a series of samples synthesized with different deposition times. It was shown that the kinetics of the decomposition reaction of PHCF corresponds to the pseudo first-order reaction. Such thermodynamic characteristics as energy, entropy and enthalpy of activation are calculated. The stability of the properties of catalysts has been studied.

Keywords: composite track-etched membranes, template synthesis, copper microtubes, potassium hexacyanoferrate (III), catalytic decomposition.