

УДК 544.473

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Ag НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ Ag/CeO<sub>2</sub> В ВОССТАНОВЛЕНИИ 4-НИТРОФЕНОЛА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2020 г. М. В. Черных<sup>а</sup>, \*, Н. Н. Михеева<sup>а</sup>, В. И. Зайковский<sup>б</sup>, Г. В. Мамонтов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> ФГАОУ ВО Томский государственный университет, просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

<sup>б</sup> ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: msadlivskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.

После доработки 02.03.2020 г.

Принята к публикации 10.03.2020 г.

Функционализированные ароматические амины являются важной основой для создания фармацевтических препаратов, агрохимикатов, полимеров, красителей и ряда других промышленно значимых продуктов. Каталитическое восстановление нитроаренов до ароматических аминов – один из наиболее часто используемых методов получения аминов как в промышленности, так и в лаборатории. В настоящей работе синтезированы катализаторы Ag/CeO<sub>2</sub> с различным содержанием серебра (1, 3, 5 и 10 мас. %), исследованы физико-химические и каталитические свойства полученных систем. Показано влияние количества активного компонента (Ag) на активность катализатора в восстановлении 4-нитрофенола боргидридом натрия в воде при комнатной температуре и атмосферном давлении. С увеличением содержания серебра до 10 мас. % скорость реакции растет, однако величина абсолютной активности TOF снижается.

**Ключевые слова:** катализаторы Ag/CeO<sub>2</sub>, восстановление 4-нитрофенола, 4-аминофенол, мягкие условия

**DOI:** 10.31857/S0453881120050020

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс восстановления нитросоединений в соответствующие аминсоединения – важный промежуточный этап в производстве медикаментов, пластика, агрохимикатов и т.д. [1]. Перспективными катализаторами восстановления нитросоединений являются системы, которые позволяют проводить процесс в мягких условиях (при комнатной температуре, атмосферном давлении, с использованием безвредных растворителей), не содержат дорогостоящих благородных металлов (Pd, Au, Pt и др.), и характеризуются высокими показателями активности и селективности [2]. В настоящее время этим требованиям удовлетворяют серебросодержащие катализаторы, высокая активность которых достигается путем несложного регулирования размеров и форм частиц Ag на стадии синтеза [3]. Серебросодержащие систе-

мы также обладают относительно низкой стоимостью и не являются токсичными [4].

В качестве носителей серебряных катализаторов восстановления нитросоединений широкое применение находят многие оксиды металлов: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [6], SiO<sub>2</sub> [7], CeO<sub>2</sub> [8] и др., SBA-15 [9], углеродные нанотрубки [10], оксид графена [11], полимерные и другие композитные материалы [12]. CeO<sub>2</sub> привлек внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам, позволяющим использовать его не только в качестве носителя в гетерогенном катализе, но и в топливных элементах, кислородных датчиках, механической полировке, ультрафиолетовых блоках и люминесцентных материалах [13]. Поверхностные основные центры Любиса и кислородные вакансии оксида церия могут принимать участие в переносе электронов по поверхности, что способствует перераспределению электронной плотности по поверхности активных центров [14]. Несмотря на низкую активность чистого CeO<sub>2</sub> в реакциях восстановления нитросоединений, его использование в качестве носителя способствует диспергированию и стабилизации активного компонента (драгоценного металла), увеличению активности

**Сокращения:** ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; ТПВ-Н<sub>2</sub> – температурно-программируемого восстановления водородом; п. п. – полоса поглощения; TOF – число оборотов реакции (turnover function); ВЈН – метод Баррета–Джойнера–Халенды (Barrett–Joynner–Halenda); БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера (Brunauer–Emmett–Teller).

каталитической реакции за счет эффекта сильно-го взаимодействия "металл–носитель" [15, 16].

По сравнению с другими благородными металлами, широко применяемыми в качестве активного компонента в катализаторах восстановления нитросоединений (Pt [17], Pd [18], Au [19] и др.), Ag обладает сопоставимой каталитической активностью, однако отличается более низкой стоимостью [20], что делает его перспективным материалом для исследуемого процесса [3].

В настоящей работе были синтезированы катализаторы на основе  $\text{CeO}_2$  методом пропитки по влагеомкости при варьировании содержания серебра (1, 3, 5 и 10 мас. %), исследованы текстурные, физико-химические и каталитические свойства полученных образцов. Каталитические свойства изучали в реакции восстановления водного раствора 4-нитрофенола при помощи  $\text{NaBH}_4$  при комнатной температуре и атмосферном давлении.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез катализаторов*

Носитель ( $\text{CeO}_2$ ) был получен термическим разложением шестиводного нитрата церия ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , х. ч., "Lanthan", Россия). Для этого предшественник подвергали ступенчатой сушке:  $120^\circ\text{C}$  – 30 мин,  $180^\circ\text{C}$  – 30 мин,  $250^\circ\text{C}$  – 5 ч, и прокалке при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Серебросодержащие катализаторы готовили пропиткой по влагеомкости с использованием водного раствора нитрата серебра, варьируя расчетное содержание серебра в катализаторе: 1, 3, 5 и 10 мас. % Ag (образцы  $1\text{Ag}/\text{CeO}_2$ ,  $3\text{Ag}/\text{CeO}_2$ ,  $5\text{Ag}/\text{CeO}_2$ ,  $10\text{Ag}/\text{CeO}_2$  соответственно). Все образцы сушили при  $80^\circ\text{C}$  в течение 12 ч.

### *Методы исследования*

Адсорбционные характеристики полученных катализаторов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота ( $-196^\circ\text{C}$ ) на приборе 3Flex ("Micromeritics", USA). Перед анализом все образцы подвергли дегазации в вакууме в течение 2 ч при  $200^\circ\text{C}$ . Величину удельной поверхности определяли с применением многоточечного метода БЭТ по спрямлению изотермы адсорбции в диапазоне  $P/P_0$  от 0.05 до 0.30.

Фазовый состав и структурные параметры образцов изучали на дифрактометре XRD-6000 ("Shimadzu", Япония) при  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Исследование структуры образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с помощью микроскопа JEM-2200 FS

("JEOL", Япония) с разрешением 0.1 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Особенности восстановления Ag и  $\text{CeO}_2$  изучали методом температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ- $\text{H}_2$ ) на приборе AutoChem 2950 ("Micromeritics", США) в токе газовой смеси 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  при линейном нагреве от  $-50$  до  $900^\circ\text{C}$  со скоростью 10 град/мин. Для работы в области отрицательных температур использовали специальную приставку CryoCooler ("Micromeritics", США), дозирующую жидкий азот в печь прибора. Перед ТПВ-экспериментом образцы окисляли в токе воздуха (20 мл/мин) при  $500^\circ\text{C}$  в течение 20 мин.

### *Каталитический эксперимент*

Каталитические свойства полученных образцов исследовали в модельной реакции восстановления 4-нитрофенола в водном растворе боргидридом натрия при комнатной температуре и атмосферном давлении. Для этого к 50 мл 0.15 ммоль/л раствора 4-нитрофенола при постоянном перемешивании добавляли 100-кратный избыток  $\text{NaBH}_4$  и 6 мг катализатора [3]. Перед каталитическим экспериментом все образцы были предварительно обработаны в токе 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  20 мин при  $500^\circ\text{C}$ . Кинетику расходования 4-нитрофенола изучали путем снятия УФ-спектров на приборе Solar PV 60 ("СОЛАР", Беларусь), полоса поглощения 4-нитрофенолят-иона при длине волны 400 нм. Для расчета конверсии нитрофенола проводили калибровку в рабочем диапазоне концентраций. Дополнительно осуществляли хроматографический анализ конечной реакционной среды на приборе Кристалл 5000.2 ("ХРОМАТЭК", Россия, колонка ZB-1) для оценки полноты превращения 4-нитрофенола и селективности. Согласно данным хроматографического анализа для всех катализаторов Ag/ $\text{CeO}_2$  и конверсия 4-нитрофенола, и селективность по 4-аминофенолу были близки к 100%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пористую структуру синтезированных образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции–десорбции азота, распределения пор по размерам и текстурные характеристики приведены на рис. 1 и в табл. 1. Для всех исследуемых образцов на изотермах адсорбции–десорбции азота характерно наличие петли гистерезиса при относительном давлении 0.6–0.95, что свидетельствует о мезопористой структуре полученных катализаторов [21].  $\text{CeO}_2$  имеет удельную поверхность  $75.6 \text{ м}^2/\text{г}$  с преобладанием пор размером 5–20 нм.

Из кривых на рис. 1б видно, что для всех серебросодержащих образцов распределение пор сходно с таковым для носителя, преобладающий диаметр пор составляет от 5 до 17 нм. По мере уве-

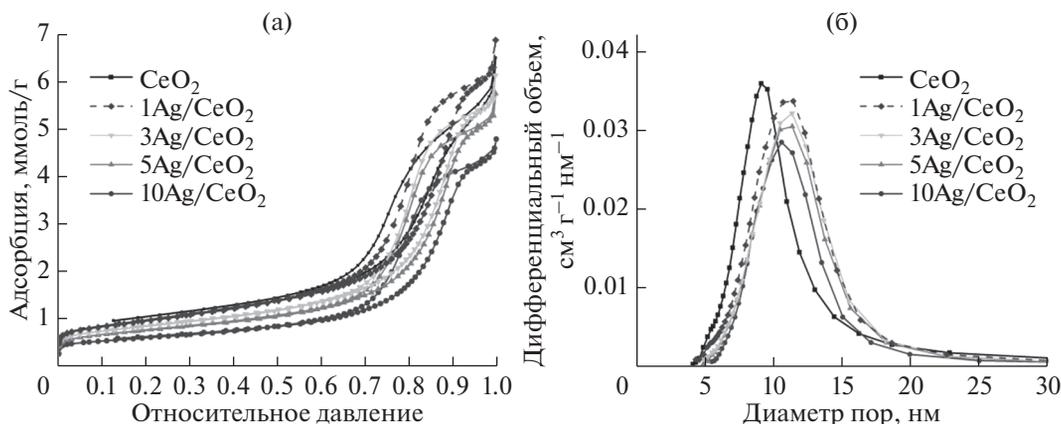


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и найденное методом ВЖН распределение пор по размерам (б) для полученных образцов.

личения в образцах доли серебра уменьшаются удельная поверхность и объем пор, а также смещается максимум распределения пор в область больших размеров по сравнению с носителем  $\text{CeO}_2$ .

Образцы с содержанием серебра 1, 3 и 5 мас. % обладают близкими к носителю значениями размера и объема пор, что может свидетельствовать о равномерном распределении серебра на поверхности оксида церия. Дальнейшее повышение количества серебра до 10 мас. % приводит к более значительному снижению удельной поверхности и объема пор по сравнению с исходным носителем  $\text{CeO}_2$ .

Методом рентгенофазового анализа исследован фазовый состав полученных образцов. На дифрактограммах (рис. 2) для всех образцов наблюдаются рефлексы при значениях углов  $2\theta = 28^\circ$ ,  $32^\circ$ ,  $47^\circ$  и  $56^\circ$ , которые соответствуют фазе кубического оксида церия. Рефлексы при  $2\theta = 38^\circ$ ,  $44^\circ$  и  $64^\circ$  на дифрактограмме образца  $10\text{Ag}/\text{CeO}_2$  свидетельствуют о формировании в нем металлических частиц Ag. Отсутствие рефлексов Ag-содержащих фаз для образцов  $1\text{Ag}/\text{CeO}_2$ ,  $3\text{Ag}/\text{CeO}_2$  и  $5\text{Ag}/\text{CeO}_2$  указывает на их высокодисперсное состояние, т.е. на формирование частиц серебра

размером менее 3–4 нм, что находится вне области детектирования методом РФА.

На рис. 3 представлены изображения ПЭМ ВР для катализаторов  $1\text{Ag}/\text{CeO}_2$  и  $10\text{Ag}/\text{CeO}_2$ . Для образца  $1\text{Ag}/\text{CeO}_2$  методом ПЭМ частицы серебра зафиксировать надежно не удастся, однако на некоторых участках поверхности частиц  $\text{CeO}_2$  в режиме ПЭМ ВР (рис. 3а) зарегистрированы слабо окристаллизованные, размером 1–2 нм ( $d_{111} = 0.24$  нм), или поликристаллические, размером до 3–4 нм, частицы серебра. Для образца  $10\text{Ag}/\text{CeO}_2$  (рис. 3б), напротив, на поверхности оксида церия наблюдаются хорошо окристаллизованные частицы серебра размером 3–8 нм, что хорошо согласуется с данными РФА.

Методом температурно-программируемого восстановления водородом исследовали восстановительные особенности окисленных форм серебра и оксида церия в полученных катализаторах (рис. 4). Из представленных данных видно, что образец  $\text{CeO}_2$  имеет две области поглощения водорода: при температуре 350–600°C восстанавливается поверхность оксида церия [22], при температуре выше 700°C происходит восстановление объема частиц  $\text{CeO}_2$ .

Таблица 1. Свойства полученных образцов

Образец	Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{cm}^3/\text{г}$	Размер пор*, нм	ОКР ( $\text{CeO}_2^{111}$ ), нм	Поглощение $\text{H}_2$ в ТПВ-опытах, $\text{mmol}/\text{г}$		
					50–130°C	130–300°C	$\Sigma$
$\text{CeO}_2$	75.6	0.225	11.7	11.1	—	—	—
$1\text{Ag}/\text{CeO}_2$	74.2	0.218	12.2	12.2	65	416	481
$3\text{Ag}/\text{CeO}_2$	66.0	0.212	12.4	11.7	97	400	497
$5\text{Ag}/\text{CeO}_2$	59.3	0.199	12.3	12.0	112	420	532
$10\text{Ag}/\text{CeO}_2$	45.5	0.165	11.5	11.7	114	395	509

\* Размер пор определяли методом ВЖН. Прочерки означают отсутствие данных.

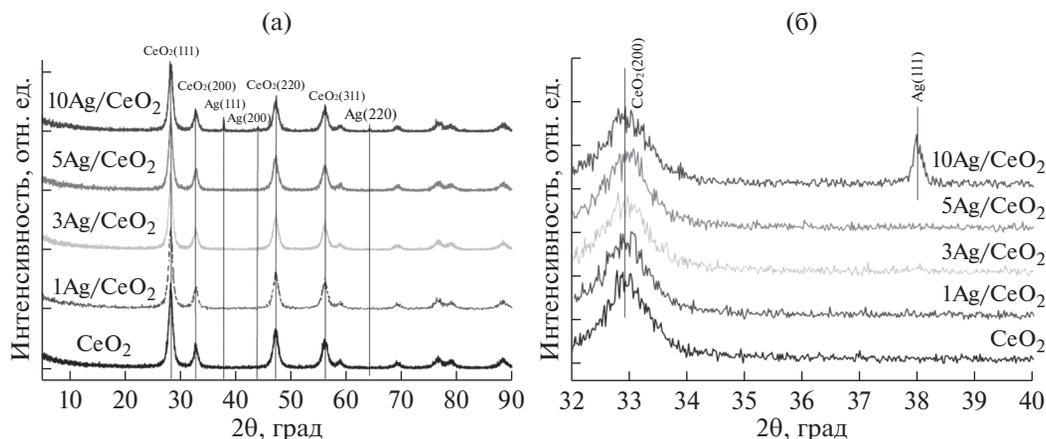


Рис. 2. Рентгенограммы исследуемых образцов в области углов  $2\theta = 2^\circ\text{--}90^\circ$  (а) и  $32^\circ\text{--}40^\circ$  (б).

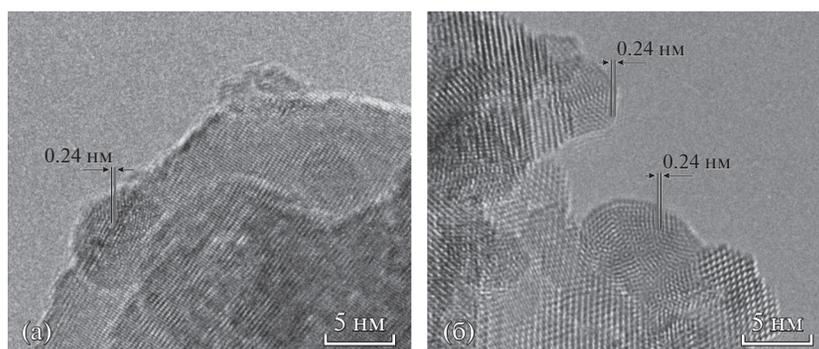


Рис. 3. Изображения ПЭМ ВР для катализаторов 1Ag/CeO<sub>2</sub> (а) и 10Ag/CeO<sub>2</sub> (б).

Серебросодержащие образцы характеризуются пиками поглощения водорода с максимумами около 80, 120, 180 и 860°C. При температурах ~80 и ~120°C происходит восстановление окисленных форм серебра [23]. При ~180°C восстанавливается поверхность частиц CeO<sub>2</sub>, а при ~860°C –

объем частиц носителя [16]. Для образцов, в составе которых есть серебро, по сравнению с чистым CeO<sub>2</sub> наблюдается сдвиг полосы восстановления поверхности частиц оксида церия в область более низких температур (с 350–600°C для чистого CeO<sub>2</sub> до 120–300°C для Ag/CeO<sub>2</sub>), что говорит о наличии межфазного взаимодействия Ag–CeO<sub>2</sub> в образцах [24, 25].

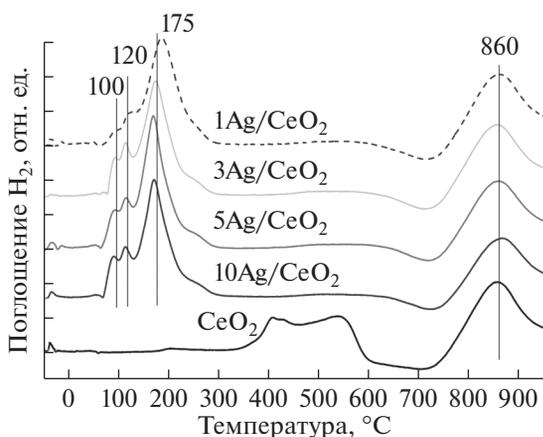


Рис. 4. Профили ТПВ-H<sub>2</sub> исследуемых образцов.

Профили ТПВ для Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов имеют схожий характер, что указывает на восстановление центров схожей природы в этих образцах. С увеличением содержания серебра в катализаторах интенсивность низкотемпературных пиков возрастает (табл. 1), что говорит о повышении количества окисленных форм серебра. Однако для образцов 5Ag/CeO<sub>2</sub> и 10Ag/CeO<sub>2</sub> количество поглощенного в этой температурной области водорода сопоставимо (112 и 114 мкмоль/г соответственно). Полученные результаты свидетельствуют о том, что для образца 10Ag/CeO<sub>2</sub> серебро преимущественно (примерно 75%) присутствует в металлическом состоянии. Это хорошо согласуется с появлением рефлексов металлического серебра на рентгенограммах для этого образца (рис. 2). Таким образом, на основании данных ТПВ и РФА

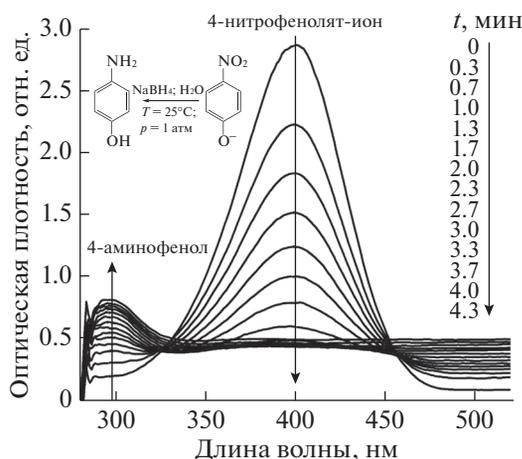


Рис. 5. УФ-Вид спектр восстановления 4-нитрофенолята в 4-аминофенол на катализаторе 1Ag/CeO<sub>2</sub>.

можно сделать заключение, что для образцов с содержанием серебра 1, 3 и 5 мас. % большая его часть находится в высокодисперсном состоянии, преимущественно окисленном, стабилизированном на поверхности CeO<sub>2</sub>, без встраивания серебра в решетку оксида церия, что подтверждает сохранение параметра решетки CeO<sub>2</sub>. Для образца 10Ag/CeO<sub>2</sub> серебро находится преимущественно в восстановленном состоянии, дисперсность частиц снижается.

Площадь пика поглощения водорода в профилях для катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub> в области 130–300°C, который относится к восстановлению поверхностного CeO<sub>2</sub>, находящегося в контакте с серебром, практически одинакова для всех образцов (395–420 мкмоль/г). Это указывает на то, что количество нанесенного серебра почти не влияет на реакционную способность поверхностного кислорода оксида церия.

Каталитические свойства полученных образцов исследовали в реакции восстановления 4-нитрофенола в водном растворе боргидридом натрия (NaBH<sub>4</sub>) при комнатной температуре и атмосферном давлении (рис. 5). Так как полосы 4-нитрофенола и 4-аминофенола перекрываются [26], то за ходом реакции наблюдали по изменению интенсивности полосы поглощения (п. п.) при длине волны 400 нм, относящейся к 4-нитрофенолят-иону, который образуется в щелочной среде. На рис. 5 представлены спектры восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол на катализаторе 1Ag/CeO<sub>2</sub>. По мере протекания реакции интенсивность п. п. 4-нитрофенолят-иона при 400 нм уменьшается, в то время как интенсивность п. п. 4-аминофенола при ~300 нм увеличивается.

На рис. 6а приведены кинетические кривые восстановления 4-нитрофенола на разных катализаторах, а также без катализатора (холостой опыт). Видно, что в отсутствие катализатора реакция не идет. CeO<sub>2</sub> практически не катализирует данный процесс, а при добавление серебра в катализатор реакция происходит за 1–3 мин. В присутствии избытка боргидрида натрия реакция протекает по псевдопервому порядку [27], поэтому линеаризацию кинетических кривых принято проводить в рамках уравнения первого порядка (рис. 6б). По наклону кинетических кривых были определены константы скоростей восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол на исследуемых катализаторах. Константы скоростей, а также сравнение их величин с таковыми для других известных из литературы катализаторов, приведены в табл. 2. Константа скорости восстановления 4-нитрофенола закономерно возрастает с увеличением содержания Ag в катализаторах от 1 до 10 мас. %.

Для оценки стабильности катализатора проводили 6 последовательных экспериментов по восстановлению 4-нитрофенола в 4-аминофенол на образце 5Ag/CeO<sub>2</sub> (рис. 7). Показано, что в первом цикле реакции полная конверсия достигается

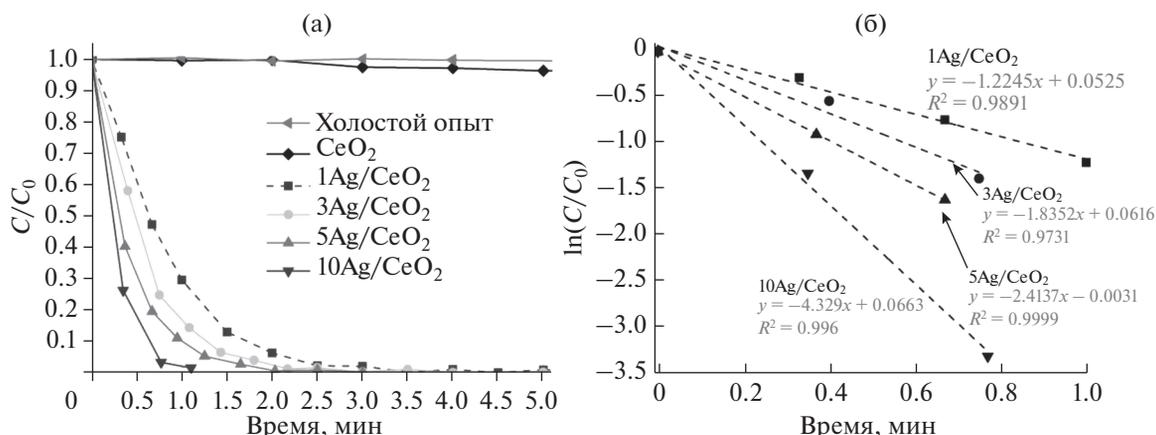


Рис. 6. Кинетические кривые (а) и линейные кинетические кривые (б) восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол.

за ~2 мин, константа скорости составляет  $2.4 \text{ мин}^{-1}$ . На втором и последующих циклах реакции полная конверсия происходит за ~3 мин, а константа скорости снижается до  $\sim 1.4 \text{ мин}^{-1}$  и остается неизменной на протяжении 2–6 циклов. Таким образом, катализатор  $5\text{Ag}/\text{CeO}_2$  является достаточно стабильным и пригоден для многократного использования. Уменьшение активности после первого цикла связано с изменением состояния активной поверхности за счет ее восстановления боргидридом натрия.

Механизм каталитической реакции восстановления нитроароматических соединений боргидридом натрия описывается в рамках теории Ленгмюра–Хиншельвуда и схематично представлен на схеме 1 [3]:

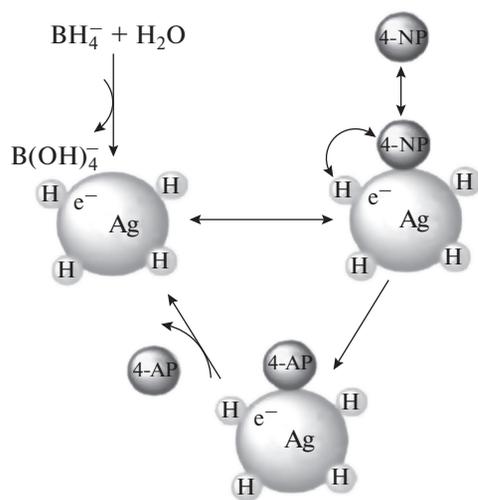


Схема 1. Механизм восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол на серебряносодержащих катализаторах.

На первой стадии реакции на поверхности катализатора происходит гидролиз боргидрида натрия с образованием атомарного водорода, адсорбированного на поверхности частиц серебра. Одновременно с этим процессом сорбируются молекулы 4-нитрофенола. Затем адсорбированные молекулы нитрофенола и атомы водорода взаимодействуют друг с другом с образованием 4-нитрозофенола, который быстро восстанавливается в 4-гидроксиламинфенол, преобразующийся в конечное соединение – 4-аминофенол. Так как в растворе находится избыток  $\text{NaBH}_4$  и воды, то на поверхности частиц Ag сорбируется большое количество водорода. Вследствие этого скорость реакции зависит от количества адсорбированных молекул 4-нитрофенола и описывается реакцией псевдопервого порядка. Ключевым фактором в активности серебряных катализаторов в этой реакции считается активная поверхность серебра, поскольку именно она определяет скорость адсорбции и превращения нитрофенола [28].

При сравнении значений констант скоростей реакции и TOF (число оборотов реакции) в зависимости от содержания серебра в образцах (табл. 2) видно, что константа скорости восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол повышается с увеличением количества серебра, что объясняется ростом его активной поверхности. Однако, сравняя катализаторы по величине абсолютной активности (TOF), выраженной в количестве моль превращенного 4-нитрофенола на моль серебра в катализаторе в единицу времени, можно заметить, что с увеличением содержания серебра абсолютная активность падает. Соответственно, в образце  $10\text{Ag}/\text{CeO}_2$  эффективность использования серебра ниже, чем в других катализаторах в

Таблица 2. Каталитические характеристики катализаторов

Образец	Время реакции, мин	Константа скорости реакции, $\text{мин}^{-1}$	TOF*, $\text{ч}^{-1}$	Ссылка на источник
$1\text{Ag}/\text{CeO}_2$	3.5	1.2245	573	Настоящая работа
$3\text{Ag}/\text{CeO}_2$	2.5	1.8352	246	
$5\text{Ag}/\text{CeO}_2$	2.0	2.4137	247	
$10\text{Ag}/\text{CeO}_2$	1.1	3.7927	146	
$\text{Pd}/\text{C}$	6	0.77	—	[30]
$\text{Pt}/\text{C}$	30	0.058	—	[31]
$\text{Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	5	0.359	—	[31]
$\text{AgNPs}/\text{PAN}$	70	0.046	—	[31]
$\text{Ag@BCN}$	6	0.196	—	[32]
$\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	30	—	219	[5]
$\text{Ag@CeO}_2$	2.2	0.033	139	[33]

\* TOF рассчитывали при конверсии 50%.  
Прочерки означают отсутствие данных.

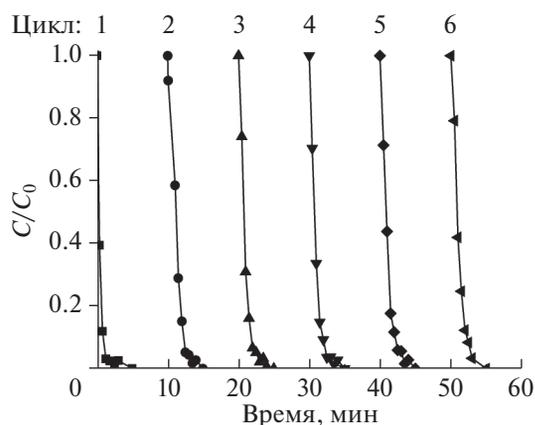


Рис. 7. Результаты исследования стабильности катализатора 5Ag/CeO<sub>2</sub> в течение 6 циклов.

этой серии. С возрастанием количества серебра от 1 до 10 мас. % происходит формирование более крупных частиц серебра, что было показано методами РФА и ПЭМ, для которых доля атомов Ag на поверхности (дисперсность) ниже.

Оценку дисперсности нанесенного серебра можно сделать по данным ТПВ-H<sub>2</sub>. Пик при 50–130°C относится к восстановлению окисленных форм серебра, представляющих собой, предположительно, оксидную пленку AgO<sub>x</sub>, формирующуюся на поверхности высокодисперсных частиц серебра при их контакте с воздухом даже при комнатной температуре [29]. В условиях каталитического процесса под воздействием сильного восстановителя NaBH<sub>4</sub> происходит легкое восстановление окисленных форм серебра с образованием высокодисперсных металлических кластеров/частиц Ag, количество которых и определяет активную поверхность катализатора. Из данных ТПВ-H<sub>2</sub> (табл. 1) видно, что с увеличением содержания серебра от 1 до 5% доля этих состояний растет, в то время как для образца 10Ag/CeO<sub>2</sub> она сопоставима с таковой для образца 5Ag/CeO<sub>2</sub>. Таким образом, несмотря на большую активность образца 10Ag/CeO<sub>2</sub>, эффективность использования серебра в этом образце значительно снижается. В связи с этим, а также с точки зрения экономической целесообразности, наиболее предпочтительно использование катализаторов с содержанием серебра 3–5 мас. %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, катализаторы Ag/CeO<sub>2</sub> обладают высокой каталитической активностью в реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол боргидридом натрия при комнатной температуре и атмосферном давлении. Приготовленные образцы сопоставимы и даже превосходят по своей активности другие известные из литера-

туры серебряносодержащие, платиновые и палладиевые катализаторы. Высокая активность серебряносодержащих катализаторов в восстановлении 4-нитрофенола определяется как активной поверхностью частиц Ag, так и наличием межфазной границы Ag–CeO<sub>2</sub>, придающей катализатору уникальные свойства. Несмотря на уменьшение удельной поверхности и объема пор, внесение серебра на поверхность носителя методом пропитки приводит к формированию каталитически активных структур в реакции восстановления 4-нитрофенола. С увеличением содержания серебра в катализаторах Ag/CeO<sub>2</sub> с 1 до 10 мас. % скорость реакции возрастает, однако эффективность использования атомов Ag падает из-за снижения дисперсности серебра.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 18-73-10109).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trandafir M.M., Moragues A., Amoros P., Parvulescu V.I. // Catal. Today. 2019. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.053>
2. Zhang K., Suh J.M., Choi J.-W., Jang H.W., Shokouhimehr M., Varma R.S. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 483.
3. Liao G., Gong Y., Zhong L., Fang J., Zhang L., Xu Z., Gao H., Fang B. // Nano Res. 2019. V. 12. P. 2407.
4. Goksu H., Sert H., Kilbas B., Sen F. // Curr. Org. Chem. 2017. V. 21. № 9. P. 794.
5. Patra A.K., Vo N.T., Kim D. // Appl. Catal. A: General. 2017. V. 538. P. 148.
6. Zhang R., Liu J., Li F., Wang S., Xia C., Sun W. // Chin. J. Chem. 2011. V. 29. P. 525.
7. Takenaka Y., Kiyosu T., Choi J.C., Sakakura T., Yasuda H. // Green Chem. 2009. V. 11. P. 1385.
8. Shukla A., Singha R.K., Sasaki T., Bal R. // Green Chem. 2015. V. 17. I. 2. P. 785.
9. Han J., Fang P., Jiang W., Li L., Guo R. // Langmuir. 2012. V. 28. P. 4768.
10. Wang H., Dong Z., Na C. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2013. V. 1. P. 746.
11. Ye W., Yu J., Zhou Y., Gao D., Wang D., Wang C., Xue D. // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 181. P. 371.
12. Zhang K., Suh J.M., Choi J.-W., Jang H.W., Shokouhimehr M., Varma R.S. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 483.
13. Saravanakumar K., Ramjan M.M., Suresh P., Muthuraj V. // J. Alloys Compd. 2016. V. 664. P. 149.
14. Trovarelli A., Llorca J. // ACS Catal. 2017. V. 7. I. 7. P. 4716.
15. Mitsudome T., Mikami Y., Matoba M., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. // Angew. Chem. 2012. V. 51. P. 136.

16. Grabchenko M.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I., La Parola V., Liotta L.F., Vodyankina O.V. // Appl. Catal. B: Environ. 2020. V. 260. P. 118148.
17. Qin G.W., Pei W., Ma X., Xu X., Ren Y., Sun W., Zuo L. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 6909.
18. Baran N.Y., Baran T., Nasrollahzadeh M., Varma R.S. // J. Organomet. Chem. 2019. V. 900. P. 120916.
19. Aswathy Aromal S., Philip D. // Spectrochim. Acta. A. 2012. V. 97. P. 1.
20. Budi C.S., Deka J.R., Saikia D., Kao H.M., Yang Y.C. // J. Hazard. Mater. 2020. V. 384. P. 121270.
21. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Kenneth S.W. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. P. 1051.
22. Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Mamontov G.V. // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. V. 277. P. 10.
23. Dutov V.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I., Liotta L.F., Vodyankina O.V. // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 221. P. 598.
24. Грабченко М.В., Мамонтов Г.В., Зайковский В.И., Водянкина О.В. // Кинетика и катализ, 2017. Т. 58. № 5. С. 654.
25. Grabchenko M.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I., Parola V. La, Liotta L.F., Vodyankina O.V. // Catal. Today. 2019. V. 333. P. 2.
26. Schlichter S., Rocha M., Peixoto A.F., Pires J., Freire C., Alvarez M. // Polyhedron. 2018. V. 150. P. 69.
27. Wang Y.-Y., Shu Y., Xu J., Pang H. // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 684.
28. Liao G.F., Fang J.S., Li Q., Li S.H., Xu Z.S., Fang B.Z. // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 7062.
29. Dutov V.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I., Vodyankina O.V. // Catal. Today. 2016. V. 278. P. 150.
30. Jiang S.-F., Ling L.-L., Xu Z., Liu W.-J., Jiang H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 13055.
31. Liu Y., Jiang G., Li L., Chen H., Huang Q., Jiang T., Du X. // Mater. Res. Society Commun. 2016. V. 6. P. 31.
32. Qiu X., Liu Q., Song M. X., Huang C. // J. Colloid and Interface Sci. 2016. V. 477. P. 131.
33. Shi Y., Zhang X., Zhu Y., Tan H., Chen X., Lu Z.-H. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 47966.

## Influence of the Ag Content on the Activity of Ag/CeO<sub>2</sub> Catalysts in the Reduction of 4-Nitrophenol at Room Temperature and Atmospheric Pressure

M. V. Chernykh<sup>1,\*</sup>, N. N. Mikheeva<sup>1</sup>, V. I. Zaikovskii<sup>2</sup>, and G. V. Mamontov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tomsk State University, 36, Lenin ave., Tomsk, 634050 Russia

<sup>2</sup>Institute of Catalysis SB RAS, 5, Akad. Lavrentiev ave., Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: msadlivskaya@mail.ru

Functionalized aromatic amines are an important basis for the creation of pharmaceuticals, agrochemicals, polymers, dyes and a number of other industrially significant products. The catalytic reduction of nitroarenes to aromatic amines is one of the most commonly used methods for production of amines both in industry and in the laboratory. In this work, we synthesized Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts with different silver contents (1, 3, 5, and 10 wt %), and studied the physicochemical and catalytic properties. The effect of the amount of the active component (Ag) on the activity of the catalyst in the reduction of 4-nitrophenol with sodium borohydride in water at room temperature and atmospheric pressure is shown. With an increase in silver content up to 10 wt % the reaction rate increases, but the absolute activity (TOF) decreases.

**Keywords:** Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts, reduction of 4-nitrophenol, 4-aminophenol, mild conditions