

Турдакунов К.Ы., Барпыбаев Т.Р., Сатывалдиев А.С., Осмонканова Г.Н.

ОСАЖДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ МЕДИ НА СИЛИКАГЕЛЕ

K.Y. Turdakunov, T.R. Barpybaev, A.S. Satyvaldiev, G.N. Osmonkanova

DEPOSITION OF NANOSCALE COPPER ON SILICAGEL

УДК 541.183.2

*Разработана методика осаждения наноразмерной меди на силикагеле методом химического восстановления с использованием в качестве восстановителя гидразина. Содержание меди на силикагеле подтверждено методами электронной микроскопии, спектрального анализа и рентгеноспектрального микроанализа.*

*A method of depositing copper on a nanoscale silicagel by chemical reduction using hydrazine as reducing agent was developed. The copper content in silicagel is confirmed by electron microscopy, the spectral analysis and X-ray spectroscopic microanalysis.*

В промышленности широко используются так называемые катализаторы на носителях, т.е. каталитически активные металлы наносятся на инертный носитель. В качестве носителей используют силикагель с высоко развитой поверхностью. Применение таких катализаторов позволяет экономить дорогостоящего катализатора, повышает устойчивость катализатора к температурному воздействию и к отравлению ядами. Носитель препятствует спеканию, повышая срок и температурный интервал действия катализатора [1].

Для получения наноразмерной меди на силикагеле, нами в качестве носителя использован промышленный силикагель в виде гранула диаметром 3-5 мм, плотностью 0,4-0,5 г/см<sup>3</sup> и удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г.

Силикагель представляет собой высокомолекулярную твердую кремниевую кислоту, получающуюся в процессе конденсации в водном растворе. В результате высушивания геля образуется твердое тело, имеющее непрерывное строение. Первичные частицы кремнезема, вступающие в дальнейшую реакцию поликонденсации, является гидратированными, в которых тетраэдрическая координация кремния на поверхности частиц завершается ОН-группами. Чаще ОН-группы остаются и на поверхности силикагеля, в местах, где первичные частицы и мицеллы не прореагировали между собой. Химическая реакционная способность силикагеля обуславливается поверхностными ОН-группами. Поверхностные гидроксильные группы ионизируются очень слабо и поэтому замещение водорода в поверхностных ОН-группах другими катионами наблюдается только в щелочных растворах [2].

В промышленности для получения металлических катализаторов на носителях используют метод восстановления соединений металлов, нанесенных на носитель, газообразным водородом до металла при достаточно высокой температуре

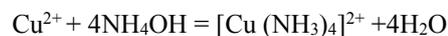
(500-600<sup>0</sup>С) и этот метод требует достаточно сложного оборудования [3].

Поэтому нами разработана методика получения меди на силикагеле из раствора. Наш метод отличается тем, что силикагель предварительно обрабатывается аммиачным раствором меди, и силикагель с адсорбированными ионами меди отделяется из раствора, затем силикагель в определенном объеме воды обрабатывается гидразином для восстановления ионов меди. Использование гидразина в качестве восстановителя связано с тем, что гидразин при окислении образует молекулярный азот и в результате восстановленный металл не загрязняется продуктами окисления восстановителя.

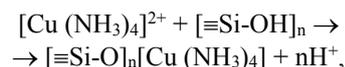
Гидразин относится к сильным восстанавливающим реагентам и достаточно широко используется для получения высокодисперсных порошков переходных металлов. В зависимости от pH стандартный редокс-потенциал гидразина меняется в пределах от -0,5В (pH=3) до -1,15В (pH=14) [4].

Процесс осаждение меди на силикагеле состоит из следующих стадий:

1) Получение аммиакатного комплексного иона меди из раствора CuSO<sub>4</sub>:

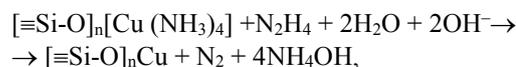


2) Адсорбция комплексного иона меди на силикагеле:



где  $[\equiv\text{Si}-\text{OH}]_n$  - силикагель

3) Восстановление ионов меди гидразином:



где  $[\equiv\text{Si}-\text{O}]_n\text{Cu}$  – силикагель нуль валентной медью

Предварительными экспериментами было установлено, что наибольшая адсорбция ионов меди на силикагеле осуществляется из аммиачных растворов. Поэтому ионы меди переводились на аммиакатную форму. Действительно при добавлении силикагеля в аммиачный раствор силикагель покрывается ярко-синим устойчивым адсорбционным слоем, который не растворяется в воде. Силикагель адсорбированными ионами меди отделяется от аммиачного раствора меди и переносится в колбу с водой. Восстановление ионов меди, находящихся на силикагеле, проводится в водной среде добавлением определенного количества гидразина.

Содержание наноразмерной меди на силикагеле установлено методами электронной микроскопии, спектрального анализа и рентгеноспектрального микроанализа. Микрофотографии высокодисперсных частиц меди на силикагеле снимали и микроанализ участка поверхности силикагеля проводили на низковакуумном растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6490 LA, т.к. этот микроскоп в комплекте имеет систему энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора. Общее содержание меди в составе силикагеля определяли методом атомной спектроскопии и спектрограммы снимали на спектрографе ИСП-28.

Было изучено влияние количество гидразина на выход меди при восстановлении из аммиачного раствора (рис.1). Восстановление меди проводился из аммиачного раствора, содержащего 0,1 г Cu. Из этой зависимости нами установлено расход гидразина на восстановление 1г-экв меди. Из графика видно, что для практически полного восстановления 1г-экв ионов меди требуется 2,8 г-экв гидразина. Поэтому для восстановления ионов меди мы исходили из этого соотношения.

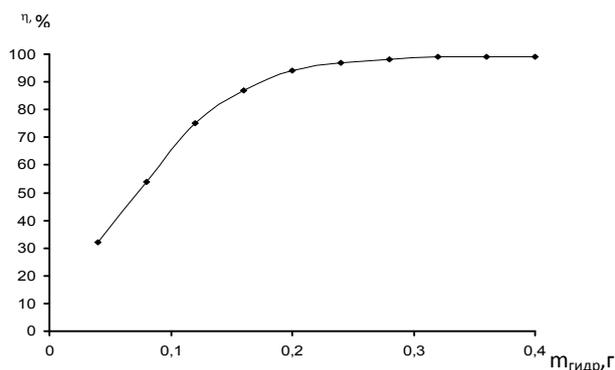


Рис.1. Зависимость выхода меди от количества гидразина при восстановлении из аммиачного раствора

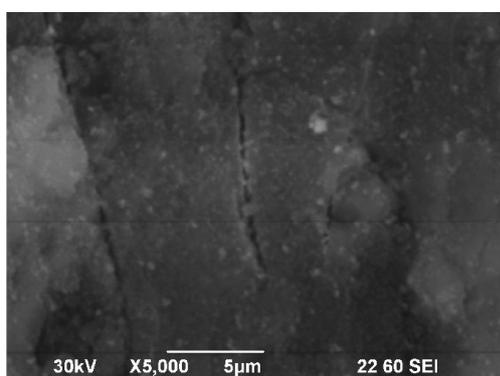
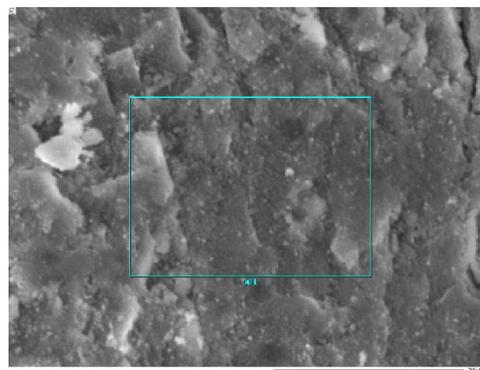


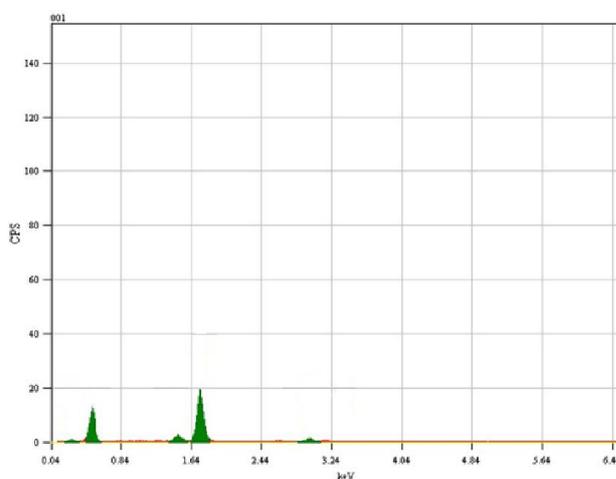
Рис.2. Микрофотография силикагеля с наноразмерной медью

Количественное содержание восстановленной меди на силикагеле, адсорбированной из растворов с содержанием ионов меди 5 и 10 мг, определяли на

основе спектрального анализа (табл.1). Из этой таблицы видно, что выход меди составляет 96-97%.



а.



б.

Рис.3. Микрофотография микроучастка силикагеля с содержанием меди 9,7 мг на 1 г силикагеля (а) и спектрограмма этого участка (б)

Таблица 1

Содержание меди на силикагеле

| Система    | Содержание меди, мг |                   | Выход восстановленной меди, % |
|------------|---------------------|-------------------|-------------------------------|
|            | В растворе          | На 1 г силикагеля |                               |
| [=Si-O)-Cu | 5                   | 4,8               | 96                            |
|            | 10                  | 9,7               | 97                            |

Метод электронной микроскопии подтверждает существование нанодисперсного металла на поверхности силикагеля (рис.2). На микрофотографии силикагеля с медью достаточно хорошо видны сферические частицы диаметром от 70 нм до 125 нм.

Для определения содержания меди на поверхности силикагеля нами использован метод рентгеноспектрального микроанализа. На рис.3 представлены фотографии микроучастка, где проведено определение содержания меди и спектрограмма этого участка. Микроучасток, где проводился анализ, на фотографии взят в рамку.

Таблица 2

**Результаты рентгеноспектрального микроанализа поверхности силикагеля с содержанием наноразмерной меди**

| Элемент  | Содержание элементов в %<br>(масс.) |
|----------|-------------------------------------|
| Кремний  | 42,5                                |
| Кислород | 48,4                                |
| Медь     | 9,1                                 |

Из табл.2 видно, что на поверхности силикагеля содержится определенное количество меди, содержание которой на этом участке составляет 9,1%.

Таким образом, методами электронной микроскопии, спектроскопического анализа и рентгеноспектрального микроанализа показаны возможности осаждения нанодисперсной меди на силикагеле методом химического восстановления с использованием в качестве восстановителя гидразина.

**Литература:**

1. Технология катализаторов. - Л.: Химия, 1979. - 159 с.
2. Дунина А.П. Силикагель - неорганический катионит. - Л.: Госхимиздат, 1963. - 91 с.
3. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов.- Новосибирск: Наука, 1983. - 376 с.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.

**Рецензент: к.х.н. Абдулазизов Т.А.**

---