

Насирдинова Г.К., Барныбаев Т.Р., Сатывалдиев А.С., Сактан кызы А.
**СИЛИКАГЕЛГЕ ОТУРГУЗУЛГАН НАНОДИСПЕРСТУУ ЖЕЗДИН
 КАТАЛИТИКАЛЫК АКТИВДУУЛҮГҮ**

Насирдинова Г.К., Барныбаев Т.Р., Сатывалдиев А.С., Сактан кызы А.
**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОДИСПЕРСНОЙ МЕДИ
 ОСАЖДЕННОЙ НА СИЛИКАГЕЛЕ**

G.K. Nasirdinova, A.S. Satyvaldiev, T.R. Barpybaev, Saktan kyzy A.
**THE CATALYTIC ACTIVITY OF NANODISPERSED COPPER
 LOCATED IN SILICA GEL**

УДК: 541.183.2

Иоддун кычкылдануу-калыбына келүү реакциясы үчүн силикагелге отургузулган нанодисперстүү жез жогорку каталитикалык активдүүлүккө ээ экендиги аныкталган. Колдонулган катализатордун активдүүлүгүн гидразинди таасир этүү менен калыбына келтирүүгө болот.

Негизги сөздөр: каталитикалык активдүүлүк, нанодисперстүү жез, силикагель, иоддун кычкылдануу-калыбына келүүсү, реакциянын ылдамдыгы.

Установлено, что нанодисперсная медь, осажденная на силикагеле обладает высокой каталитической активностью для реакции окисления-восстановления иода. Каталитическую активность использованного катализатора можно восстановить обработкой гидразином.

Ключевые слова: каталитическая активность, нанодисперсная медь, силикагель, окисления-восстановления иода, скорость реакции.

It was determined that the oxidation-reduction reaction of iodine is dependent on high catalytic activity of nanodispersed copper located in silica gel. The reduction of activity of the catalyst used in is possible with the affection of hydrazine.

Key words: catalytic activity, nanodispersed copper, silica gel, oxidation-reduction of iodine, rate of reaction.

К приоритетным направлениям развития химической науки и технологии относится создание новых композитных материалов с заданными свойствами на основе нанодисперсных металлов [1]. Интерес к таким исследованиям обусловлен тем, что металлы в нанодисперсном состоянии обнаруживают необычные свойства, например, высокую химическую активность, открывающие новые возможности для практического использования. Известно, что наночастицы металлов являются эффективными катализаторами в химических процессах [2].

В промышленности силикагель находит широкое применение в качестве носителя для различных каталитически активных веществ, т.к. силикагель обладает следующими свойствами: 1) незначительная собственная каталитическая активность; 2) высокая термостойкость; 3) возможность в больших пределах изменять величину поверхности и пористую структуру [2].

Согласно литературным данным [3] нанодисперсные и наноразмерные металлы, нанесенные на носитель, обладают повышенной каталитической активностью. Поэтому определенный интерес представляет изучение каталитической активности наноразмерной меди, осажденной на силикагеле.

Ранее [4] разработана методика осаждения наноразмерной меди на силикагеле методом химического

восстановления с использованием в качестве восстановителя гидразина. Содержание меди на силикагеле подтверждено методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, спектрального анализа и рентгеноспектрального микроанализа.

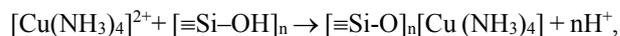
Для получения наноразмерной меди на силикагеле в качестве носителя использован промышленный силикагель в виде гранула диаметром 3-5 мм, плотностью 0,4-0,5 г/см³ и удельной поверхностью 300 м²/г.

Процесс осаждение меди на силикагеле состоит из следующих стадий:

1) Получение аммиакатного комплексного иона меди из раствора CuSO₄:

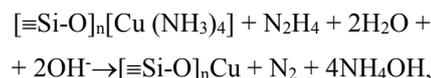


2) Адсорбция комплексного иона меди на силикагеле:



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

3) Восстановление ионов меди гидразином:

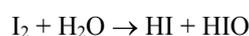


где $[\equiv\text{Si}-\text{O}]_n\text{Cu}$ – силикагель нуль валентной медью

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 ярким 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.

Для изучения каталитических свойств наноразмерной меди, осажденной на силикагеле, в качестве модельной выбрана реакция окисления-восстановления иода в жидкой фазе.

В присутствии катализатора молекулярный иод окисляется и восстанавливается по следующей схеме:



Ход этой реакции можно контролировать по изменению цвета раствора. Поэтому для изучения каталитической активности наноразмерной меди, осажденной на силикагеле, использован метод спектрофотометрии. Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации оптически активного вещества в растворе [5]:

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где D - оптическая плотность раствора; ε – молярный коэффициент поглощения вещества; C – концентрация оптически активного вещества в растворе; l - толщина раствора или кюветы.

Был приготовлен раствор иода в 0,25н растворе KI. Согласно литературным данным [6] растворимость молекулярного иода выше в растворе KI, чем в чистой воде.

Раствор иода имеет максимум поглощения при длине волны электромагнитного излучения $\lambda=420$ нм. Поэтому оптическую плотность растворов иода были определены при этой длине волны электромагнитного излучения.

Для изучения скорости этой реакции в присутствии наноразмерной меди, осажденной на силикагеле, 1

г силикагель с содержанием 10 мг меди добавляется в определенный объем (10мл) раствора иода и при перемешивании выдерживается в определенный промежуток времени при комнатной температуре (22°C). После этого раствор отфильтровывается, а у фильтрата измеряется оптическая плотность с помощью спектрофотометра СФ-46 в кюветках с толщиной 0,5 см при длине электромагнитного излучения 420 нм.

На рисунке 1 представлена кинетическая кривая реакции окисления-восстановления иода в присутствии наноразмерной меди, осажденной на силикагеле.

Из зависимости оптической плотности от времени (рис. 1) видно, что нанодисперсная медь, осажденная на силикагеле, обладает определенной каталитической активностью для реакции окисления-восстановления иода. Оптическая плотность раствора в присутствии нанодисперсной меди, осажденной на силикагеле, достаточно интенсивно уменьшается. При повторном использовании катализатора его активность понижается, а на это указывает замедление скорости реакции окисления-восстановления иода. При использовании катализатора второй раз оптическая плотность раствора иода достигает минимального значения достигает через 210 сек, при третьем - через 270 сек, а для первого раза это значение составляет 120 сек.

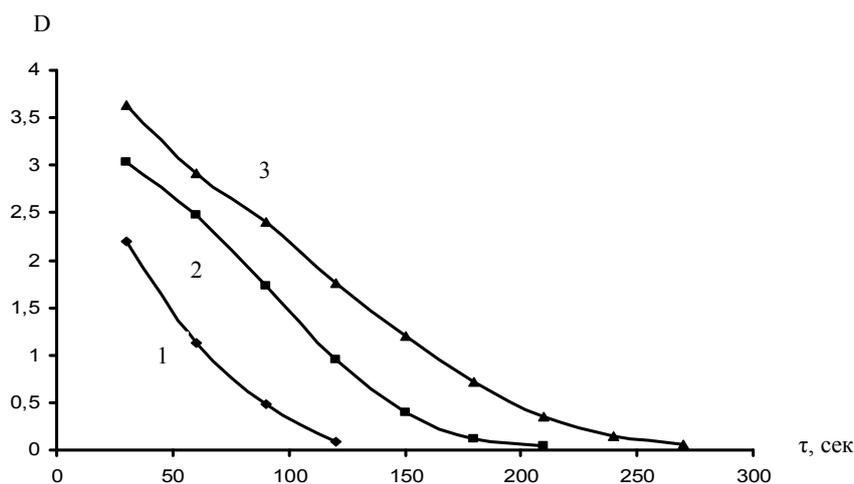


Рис. 1. Кинетические кривые реакции окисления-восстановления иода в присутствии наноразмерной меди, осажденной на силикагеле, первый (1), второй (2) и третий раз (3).

Таблица

Константа скорости реакции окисления-восстановления иода в присутствии меди, осажденной на силикагеле

τ, сек	1-раз		2-раз		3-раз	
	D	k · 10 ² , сек	D	k · 10 ² , сек	D	k · 10 ² , сек
30	2,200	3,12	3,030	1,84	3,640	1,23
60	1,240	2,91	2,480	1,68	2,92	1,15
90	0,480	2,87	1,730	1,62	2,400	1,02
120	0,090	3,06	0,950	1,71	1,760	1,00
150			0,400	1,74	1,200	0,95
180			0,120	1,78	0,720	1,11
210			0,043	1,88	0,350	1,21
240					0,140	1,24
270					0,060	1,28
Среднее		2,99		1,75		1,13

Скорость реакции окисления-восстановления иода при избытке воды описывается уравнением реакции первого порядка:

$$k = \frac{2,3}{\tau} \cdot \lg \frac{c_0}{c} = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{D_0}{D}$$

где c_0 и c - концентрация иода в начале реакции и в момент времени τ ; D_0 и D - оптическая плотность раствора в начале реакции и в момент времени τ .

С помощью кинетической уравнения первого порядка рассчитаны константа скорости реакции окисления-восстановления иода в присутствии меди, осажденной на силикагеле (табл.). При повторном использовании катализатора скорость реакции окисления-восстановления иода уменьшается 1,71 раза, при третьем использовании 2,65 раза. Это указывает на то, что каталитическая активность металлов, осажденных на силикагеле, после реакции уменьшается. Поэтому провели эксперименты по повторному восстановлению меди после использования их в качестве катализатора.

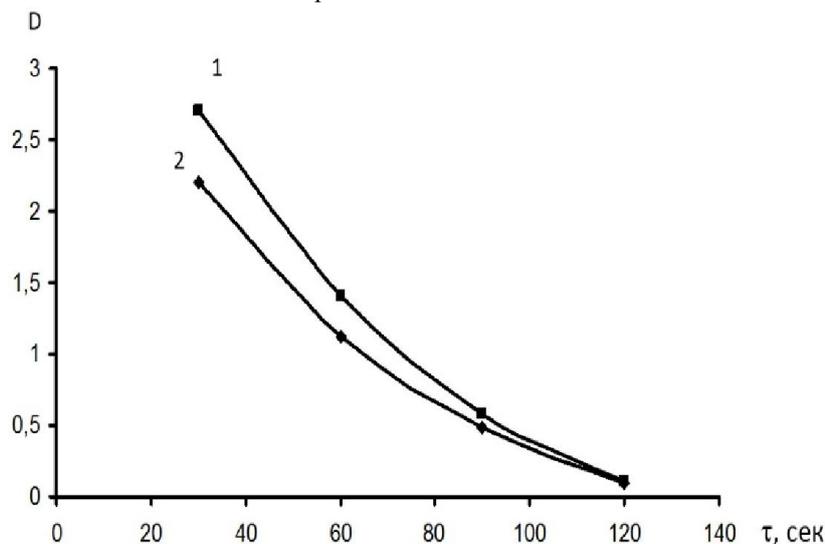


Рис. 2. Кинетические кривые реакции окисления-восстановления иода в присутствии меди, осажденной на силикагеле, исходной (2) и повторно восстановленной (1).

На рисунке 2 представлены кинетические кривые реакции окисления-восстановления иода в присутствии свежее восстановленной на силикагеле меди и этого же образца восстановленного гидразином после использования в качестве катализатора. Сравнение кинетических кривых показывает, что медь, осажденная на силикагеле, после использования в качестве катализатора практически полностью восстанавливает свою каталитическую активность после обработки гидразином.

Таким образом, на основе изучения каталитической активности нанодисперсной меди, осажденной на силикагеле, можно заключить о том, что она обладает достаточно высокой каталитической активностью для реакции окисления-восстановления иода. Каталитическую активность использованного катализатора можно восстановить обработкой гидразином.

Литература:

1. Бухтияров В.И. Размерные эффекты в катализе нанесенными наночастицами металлов // Всероссийская конф.: Современные подходы к проблемам физикохимии и катализа: тез. докл. - Новосибирск, 2007. - С. 14-15.
2. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. - М.: Химия, 1991. - 240 с.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М.: Химия, 2000. - 672 с.
4. Турдакунов К.Ы., Барпыбаев Т.Р., Сатывалдиев А.С., Осмонканова Г.Н. Осаждение наноразмерной меди на силикагеле // Известия ВУЗов, 2013, №3. - С. 101-103.
5. Экспериментальные методы химической кинетики/Под ред. Н.М. Эммануэля, Г.Б. Сергеева. - М.: Высшая школа, 1980. - 375 с.
6. Практикум по физической химии / Под ред. С.В.Горбачева. - М.: Высшая школа, 1974. - 496с.

Рецензент: к.хим.н., профессор Сагындыков Ж.