

Барныбаев Т.Р.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ НА СИЛИКАГЕЛЕ

УДК: 541.183.2

Разработана методика осаждения металлической меди на силикагеле из водных растворов солей меди методом химического восстановления. Образование на поверхности силикагеля металлического слоя подтверждено методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

The methodic for depositing metal copper on silica gel made of water solutions of copper salts using the chemical reduction method was developed. Formation of metallic layer on the surface of silica gel has been confirmed by the methods of the X-ray phase analysis and infrared spectroscopy.

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 экономит 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 меди на силикагеле, нами в качестве носителя использован силикагель, полученный нами из отходов производства полупроводникового кремния и промышленный силикагель в виде гранула. Полученный нами силикагель представляет собой белое порошкообразное вещество с плотностью 0,812 г/см³. Методика получения силикагеля из отходов производства полупроводникового кремния указано в работе [2]. Промышленный силикагель марки ШСК в виде гранула имеет плотность 0,4-0,5 г/см³ и удельную поверхность 300 м²/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 гидроксилные группы ионизированы очень слабо и поэтому замещение водорода в поверхностных ОН-группах другими катионами наблюдается только в щелочных растворах [3].

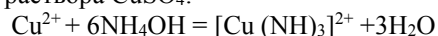
В промышленности для получения металлических катализаторов на носителях используют метод восстановления соединений металлов, нанесенных на носитель, газообразным водородом до металла при достаточно высокой температуре (500-600⁰С) и этот метод требует достаточно сложного оборудования [4].

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.

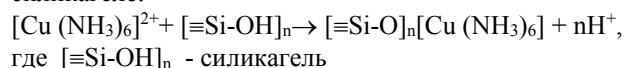
Гидразин относится к сильным восстанавливающим реагентам и достаточно широко используется для получения высокодисперсных порошков переходных металлов. В зависимости от рН стандартный редокс-потенциал гидразина меняется в пределах от -0,5В (рН=3) до -1,15В (рН=14).

Получение меди на силикагеле состоит из следующих стадий:

1) Получение аммиакатного комплексного иона меди из раствора CuSO₄:

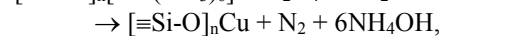


2) Адсорбция комплексного иона меди на силикагеле:



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

3) Восстановление ионов меди гидразином:



где $[\equiv\text{Si}-\text{O}]_n\text{Cu}$ – комплекс нуль валентной меди с силикагелем.

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 яркосиним 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.

Было изучено влияние количества гидразина на выход меди при восстановлении из аммиачного раствора (рис.1).

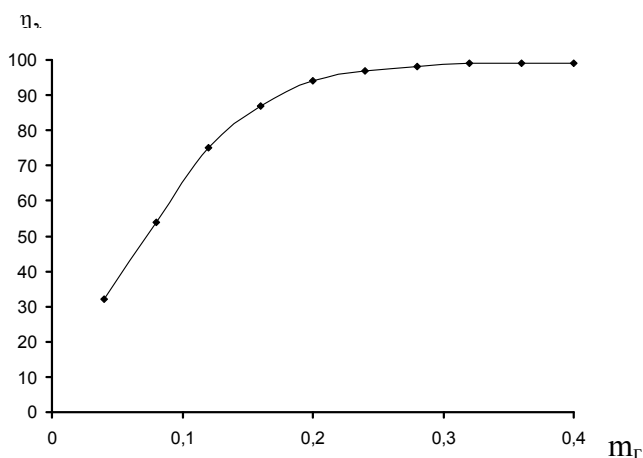


Рис.1. Зависимость выхода меди от количества гидразина при восстановлении из аммиачного раствора

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.

Для установления природы продуктов восстановления ионов меди, находящихся на силикагеле нами использованы методы рентгенофазного анализа и ИК-спектроскопии. Дифрак-тограммы исходного силикагеля и силикагеля с восстановленной медью снимались на дифрактометре ДРОН-2 с отфильтрованным Cu α -излучением, а ИК-спектры снимались на спектро-метре UR-20 с KBr в виде таблетки.

На рисунках 2,3 представлены дифрактограммы и ИК-спектры силикагеля и силикагеля с медью.

Сравнение дифрактограмм силикагеля и продукта восстановления меди на силикагеле показывают, что на обеих дифрактограммах имеются диффузные, широкие пики в области угла отражения 26-27 $^{\circ}$ C, что соответ-ствуют силикагелю. На дифракто-грамме продукта восстановления меди на силикагеле имеются пики характерные для металлической меди (табл. 1).

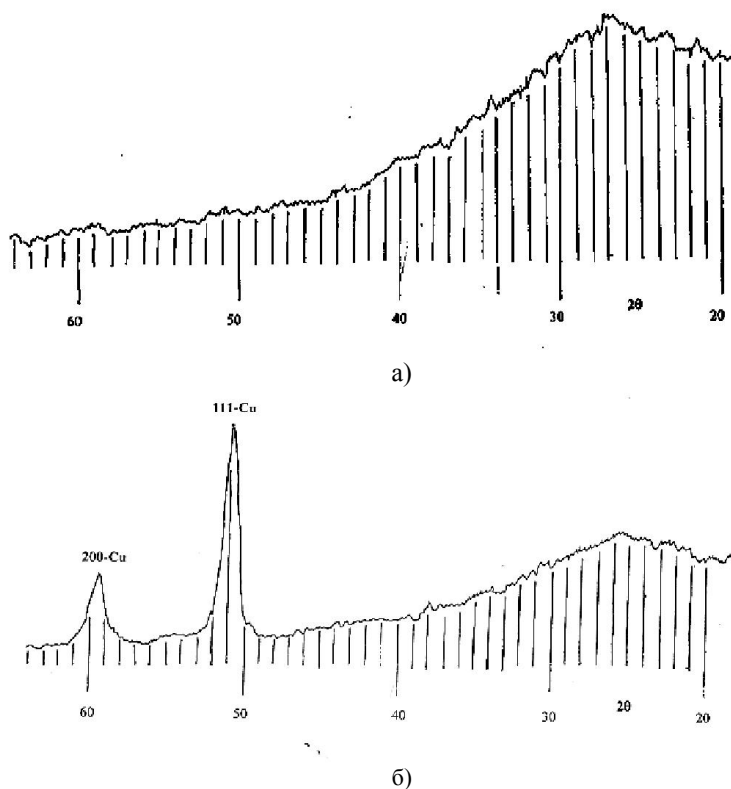


Рис.2. Дифрактограммы силикагеля (а) и продукта восстановления меди на силикагеле (б).

Таблица 1

Результаты расчета дифрактограммы продукта восстановления меди на силикагеле

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав Cu	
	I	d, A $^{\circ}$	hkl	d, A $^{\circ}$
1.	100	2,0814	111	3,605
2.	33	1,9077	200	3,615

Результаты расчета показывают, что, медь имеет кубическую решетку с периодом a = 3,610A $^{\circ}$ и это значение соответствует справочным данным [5].

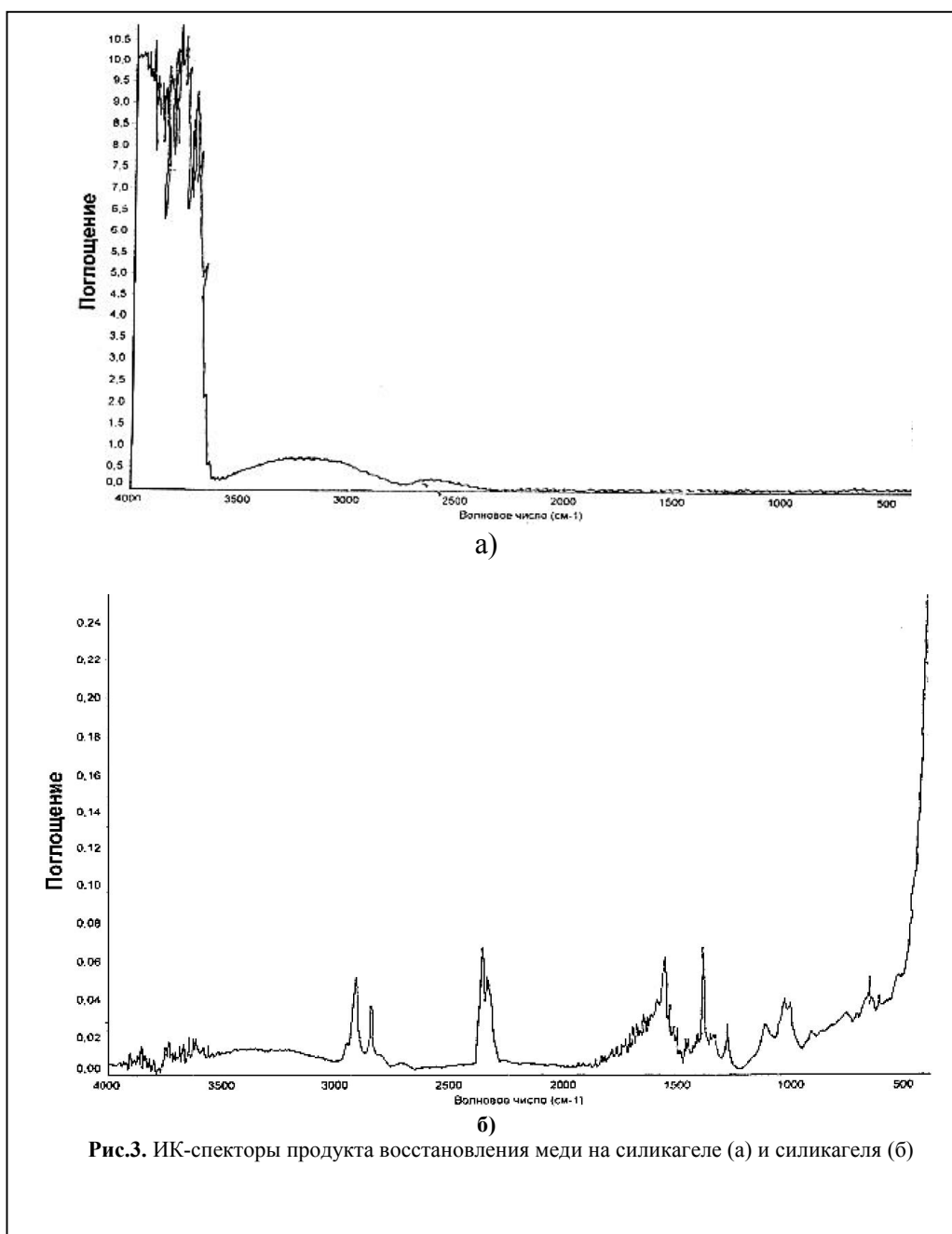


Рис.3. ИК-спектры продукта восстановления меди на силикагеле (а) и силикагеля (б)

Сравнение ИК-спектров силикагеля и продукта восстановления меди на силикагеле показывает, что на ИК-спектре продукта восстановления меди отсутствуют полосы характерные для колебания атомных групп и связей соответствующих силикагелю. Отсюда можно предположить, что поверхность силикагеля покрывается металлической медью, который препятствует поглощению ИК-излучения силикагелем и в результате на ИК-спектре продукта восстановления меди не появляются полосы поглощения, характерные для силикагеля.

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии показаны возможные осаждения металлической меди на силикагеле методом химического восстановления из водных солей меди с использованием в качестве восстановителя гидразина. Восстановленный медь имеет кубическую решетку.

Литература:

1. Технология катализаторов. - Л.: Химия, 1979. - 159 с.
2. Барпыбаев Т.Р., Сатывалдиев А.С., Эсенкулов К.А. Возможности получения силикагеля из отходов производства полупроводникового кремния //Вестник КГУ, 2005, вып.4. - С.253-255.
3. Дунина А.П. Силикагель - неорганический катионит. - Л.: Госхимиздат, 1963. - 91 с.
4. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов.- Новосибирск: Наука, 1983. - 376 с.
5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л.: Химия, 1977. - 376 с.