

Барныбаев Т.Р.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО НИКЕЛЯ, ОСАЖДЕННОГО НА СИЛИКАГЕЛЕ

T.R. Barpybaev

THE CATALYTIC ACTIVITY OF NANOSIZED NICKEL DEPOSITED ON SILICAGEL

УДК:541.183.2

Изучена каталитическая активность наноразмерного никеля, осажденного на силикагеле методом химического восстановления, для разложения пероксида водорода в нейтральной и щелочной средах.

Studied the catalytic activity of nanosized nickel deposited on silicagel by chemical reduction, for decomposition of hydrogen peroxide in neutral and alkaline media.

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 [1].

Методы получения нанесенных катализаторов состоят из следующих стадий: 1) подготовка исходных веществ; 2) нанесение активного вещества на носитель; 3) сушка; 4) прокаливание и, если нужно, восстановление исходного соединения [2].

Применение катализаторов на носителях позволяет экономить дорогостоящего катализатора, повышает устойчивость катализатора к температурному воздействию и к отравлению ядами. Носитель препятствует спеканию, повышая срок и температурный интервал действия [3].

Для получения наноразмерных частиц никеля на силикагеле нами использован промышленный силикагель в виде гранула ($\rho=0,812 \text{ г/см}^3$, $S_{ya}= 300 \text{ м}^2/\text{г}$ и $d=3-4 \text{ мм}$) и силикагелш, полученный из отходов производства полупроводникового кремния в виде порошка ($\rho=0,786 \text{ г/см}^3$, $S_{ya}= 220 \text{ м}^2/\text{г}$ и $d<0,5 \text{ мм}$).

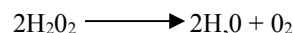
В промышленности для получения металлических катализаторов на носителях используют метод восстановления соединений металлов, нанесенных на носитель газообразным водородом до металла с применением достаточно сложного оборудования И-

Поэтому нами разработана методика получения наноразмерного никеля из раствора на силикагель методом химического восстановления. Этот метод отличается тем, что силикагель, адсорбированными ионами никеля, обрабатывается гидразином для восстановления ионов [4]. В этом случае восстановленный металл не загрязняется продуктами окисления восстановителя.

Для определения дисперсности и морфологии частиц никеля, осажденных на силикагеле, нами использован метод электронной спектроскопии. Микрофотографии снимались на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6490 LA.

Методом спектрального анализа установлено, что количество осажденного высокодисперсного никеля на 1 г силикагеле составляет 5 мг. Каталитиче-

ская активность наноразмерного никеля, осажденного на силикагеле, изучена на реакции разложения пероксида водорода в жидкой среде. Разложение пероксида водорода в присутствии катализатора протекает по схеме:



Поэтому скорость данной гетерогенно-каталитической реакции определяли по объему выделившегося кислорода газометрическим методом.

На рисунках 1, 2 приведены кинетические кривые реакции разложения пероксида водорода в нейтральной и щелочной средах в присутствии наноразмерного никеля, осажденного на силикагеле.

Из этих графиков видно, что каталитическая активность осажденной на силикагеле никеля зависит от дисперсности силикагеля и от температуры. Более высокой каталитической активностью обладает наноразмерный никель, осажденный на порошкообразном силикагеле.

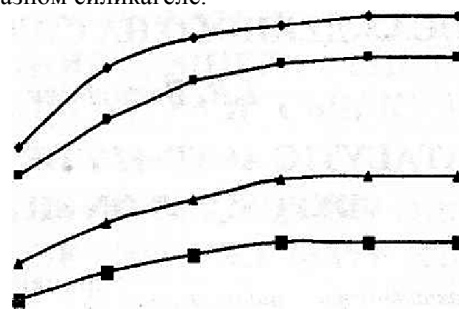


Рис.1. Кинетические кривые реакции разложения H_2O_2 в нейтральной среде в присутствии никеля, осажденного на порошкообразном (1, 2) и гранулированном (3, 4) силикагеле при 313К (2,4) и 323К (1,3)

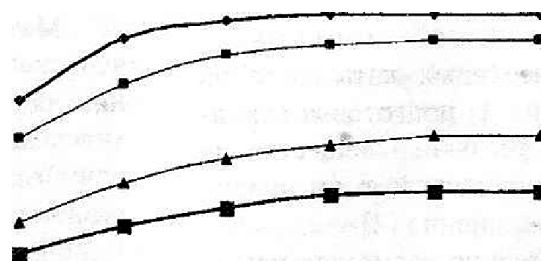


Рис.2. Кинетические кривые реакции разложения H_2O_2 в щелочной среде в присутствии никеля, осажденного на порошкообразном (1, 2) и гранулированном (3, 4) силикагеле при 313К (2,4) и 323К (1,3)

Реакция разложения пероксида водорода на поверхности твердых катализаторов является сложным процессом, состоящим из следующих стадий: диффузия молекул пероксида водорода к поверхности катализатора; адсорбция молекул пероксида водорода твердым катализатором; химическая реакция разложения молекул пероксида водорода на поверх-

ности катализатора; десорбция продуктов разложения пероксида водорода с поверхности катализатора; диффузия этих продуктов от поверхности катализатора в объем. Поэтому скорость гетерогенно-каталитической реакции разложения пероксида водорода зависит от величины адсорбции пероксида водорода на поверхности катализатора и от его концентрации [5]:

$$\vartheta = K \frac{K_n \cdot C_n}{1 + K_n \cdot C_n}$$

где ϑ - скорость реакции разложения пероксида водорода; K-константа скорости реакции разложения пероксида водорода; K_n -адсорбционная константа пероксида водорода; C_n -концентрация пероксида водорода.

При малых концентрациях пероксида водорода в растворе уравнение (1) можно переписать в виде:

$$\vartheta = K \cdot K_n \cdot C_n \quad (2)$$

Как указано ранее [6] реакция разложения пероксида водорода в присутствии катализаторов относится к реакциям первого порядка, поэтому для расчета наблюдаемой константы скорости используется следующее уравнение:

$$K_{наб} = \frac{2.3}{a \cdot t} \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} \quad (3)$$

Нами с помощью этого уравнения рассчитаны константы скорости реакции разложения пероксида водорода в присутствии наноразмерного никеля, осажденного на силикагеле (таблица).

Сравнение величины константы скорости реакции разложения пероксида водорода, в присутствии наноразмерного никеля, осажденного на силикагеле, показывает, что при одинаковых условиях скорость реакции разложения пероксида водорода значительно выше в присутствии наноразмерного никеля, находящегося на порошкообразном силикагеле в щелочной среде.

Таблица

Константа скорости реакции разложения H₂O₂ в присутствии наноразмерного никеля, осажденного на силикагеле

Силикагель	Реакционная среда	K, сек ⁻¹		E, кДж/моль
		313К	323К	
Порошкооб.	Нейтральная	0,061	0,124	49,42
	щелочная	0,088	0,170	48,19
Гранулиров.	Нейтральная	0,032	0,068	61,83
	щелочная	0,043	0,091	51,28

Это можно объяснить тем, что на порошкообразном силикагеле количество металла, находящегося на поверхности силикагеле будет больше, чем на гранулированном силикагеле. На гранулированном силикагеле часть металла находится в порах гранулы и эти частицы металлов трудно доступны для молекул

пероксида водорода. Что отрицательно влияет на скорость реакции.

На рисунке 3 представлены микрофотографии наноразмерного никеля, осажденного на гранулированном силикагеле. Анализ микрофотографий показывает, что действительно на поверхности силикагеля имеются наноразмерные частицы никеля.

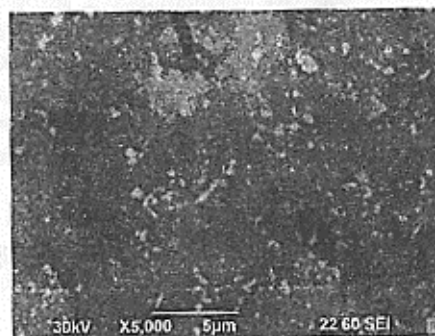
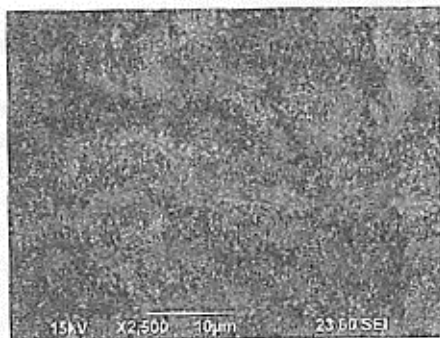


Рис.3. Микрофотографии наноразмерных частиц никеля, осажденных на силикагеле

Таким образом, результаты данного исследования показывают, что высокодисперсный никель, находящийся на силикагеле обладает каталитической активностью для реакции разложения пероксида водорода. Установлено, что каталитическая активность наноразмерного никеля, находящегося на силикагеле, зависит от дисперсности силикагеля и состава реакционной среды.

Литература:

1. Немарк И.К., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. - Киев: Наукова думка, 1973.-200 с.

2. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. - Новосибирск: Наука, 1983. - 412 с.
 3. Технология катализаторов. - Л.: Химия, 1979. - 159 с.
 4. Барпыбаев Т.Р., Сатывалдиев А.С. Получение ультрадисперсных металлов на силикагеле //Известия Вузов, 2010, №4. - С. 28-30.
 5. Практикум по физической химии. - М.: Химия, 1986. - 352с.
 6. Барпыбаев Т.Р., Сатывалдиев А.С. Каталитическая активность наноразмерной меди, нанесенной на силикагель// Поиск, 2012, №1. - С.18-24.

Рецензент: к.х.н., доцент Саркелов Ж.