

*Барныбаев Т.Р.*

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО СЕРЕБРА  
ОСАЖДЕННОГО НА СИЛИКАГЕЛЕ**

*T.R. Barnybaev*

**THE CATALYTIC ACTIVITY OF OF NANOSCALE SILVER  
DEPOSITED ON SILICA GEL**

УДК:541.183.2

*Изучена каталитическая активность наноразмерного серебра, осажденного на силикагеле методом химического восстановления, для разложения пероксида водорода и реакции окисления-восстановления иода.*

*Studied the catalytic activity of nanosized silver deposited on silicagel by chemical reduction, for decomposition of hydrogen peroxide and redox reactions iodine.*

К приоритетным направлениям развития химической науки и технологии относится создание новых композитных материалов с заданными свойствами на основе наночастиц металлов [1]. Интерес к таким исследованиям обусловлен тем, что металлы в ультрадисперсном 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].

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].

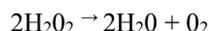
Для получения наноразмерных частиц серебра на силикагеле нами использован промышленный силикагель в виде гранула ( $\rho=0,812 \text{ г/см}^3$ ,  $S_{\text{ya}}= 300 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $d=3-4 \text{ мм}$ ) и силикагель, полученный из отходов производства полупроводникового кремния в виде порошка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

Поэтому нами разработана методика получения наноразмерного серебра из раствора на силикагель методом химического восстановления. Этот метод отличается тем, что силикагель, адсорбированными ионами серебра, обрабатывается гидразином для восстановления ионов [5]. В этом случае восстановленный металл не загрязняется продуктами окисления восстановителя.

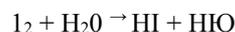
Методом спектрального анализа установлено, что количество осажденного высокодисперсного серебра на 1 г силикагеле составляет 5 мг. Каталитическая активность наноразмерного серебра, осажденного на силикагеле, изучена на реакции разложения пероксида водорода в жидкой среде и реакции окисления-восстановления иода.

Разложение пероксида водорода в присутствии катализатора протекает по схеме:



Поэтому скорость данной гетерогенно-каталитической реакции определяли по объему выделившегося кислорода газометрическим методом [6].

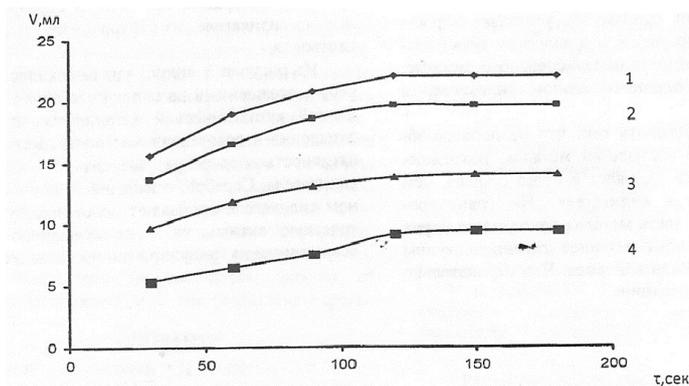
В присутствии катализатора молекулярный иод в растворе окисляется и восстанавливается по следующей схеме:



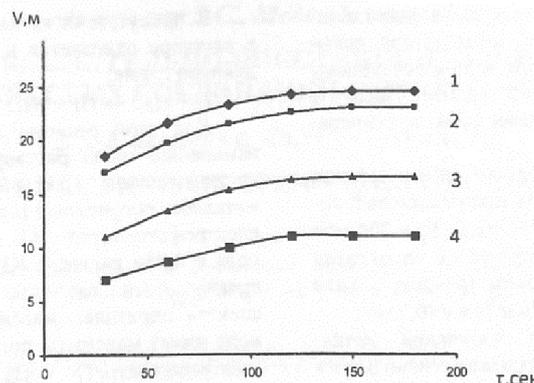
Ход этой реакции можно контролировать по изменению цвета раствора. Поэтому для изучения каталитической активности высокодисперсных металлов, полученных нами, мы использовали метод спектрофотометрии [6]. Был приготовлен раствор иода в 0,25н растворе KI и был снят электронный спектр этого раствора. Из этого электронного спектра определен максимум поглощения. Раствор иода имеет максимум поглощения при длине волны электромагнитного излучения  $\lambda_{\text{max}}=420 \text{ нм}$ . В дальнейшем оптическую плотность растворов иода определяли при этой длине волны электромагнитного излучения. Для изучения скорости этой реакции в присутствии силикагеля, содержащего высокодисперсные металлы, определенное количество силикагеля добавлялся в определенный объем раствора иода и при перемешивании выдерживался определенный промежуток времени. После этого раствор отфильтровался, а у фильтра измерялся оптическая плотность с помощью спектрофотометра СФ - 46 в кюветках с толщиной 5мм при длине электромагнитного излучения 420 нм.

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

Из этих графиков видно, что каталитическая активность осажденной на силикагеле серебра зависит от дисперсности силикагеля и температуры. Более высокой каталитической активностью обладает наноразмерное серебро, осажденное на порошкообразном силикагеле в щелочной среде.



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

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:

$$K_{наб} = \frac{2,3}{\alpha \cdot e} \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} \quad (1)$$

где  $\alpha = m/V_p$  ( $m$  - масса катализатора, г;  $V_p$  - объем раствора);  $t$  - время реакции, сек;  $V_w$  и  $V_t$  - соответственно объемы кислорода, выделившегося при полном разложении пероксида водорода и к моменту времени  $t$ .

Нами с помощью этого уравнения рассчитаны константы скорости реакции разложения пероксида водорода в присутствии наноразмерного серебра, осажденного на силикагеле (таблица 1).

Таблица 1

**Константа скорости реакции разложения  $H_2O_2$  в присутствии наноразмерного серебра, осажденного на силикагеле**

Силикагель	Реакционная среда	K, сек <sup>-1</sup>		E, кДж/моль
		313К	323К	
Порошкооб.	Нейтральная	0,044	0,087	51,62
	Щелочная	0,068	0,138	50,56
Гранулиров.	Нейтральная	0,026	0,054	65,32
	Щелочная	0,038	0,070	56,24

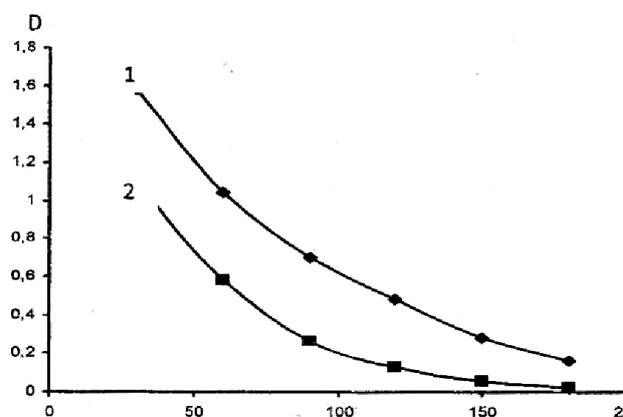
Сравнение величины константы скорости реакции разложения пероксида водорода, в присутствии наноразмерного серебра, осажденного на силикагеле, показывает, что при одинаковых условиях скорость реакции разложения пероксида водорода значительно выше в присутствии нанодисперсного металла, находящегося на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

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 кинетические кривые реакции окисления и восстановления иода в присутствии наноразмерной меди и серебра, осажденные на силикагеле, из нейтрального и аммиачного растворов.

Из рисунка 3 видно, что высокодисперсное серебро, осажденный на силикагеле обладают определенной каталитической активностью для реакции окисления и восстановления иода. Каталитическая

активность серебра зависит от дисперсности силикагеля. Серебро, осажденный на порошкообразном силикагеле проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению металлом, осажденным на гранулированном силикагеле.



**Рис. 3.** Кинетические кривые реакции окисления и восстановления иода в присутствии наноразмерного серебра, осажденного на гранулированном (1) и порошкообразном (2) силикагеле

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

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

где  $C_0$  и  $C$  - концентрация иода в начале реакции и в момент времени  $\tau$ ;  $D_0$  и  $D$  – оптическая плотность раствора в начале реакции и в момент времени  $\tau$ .

Поэтому расчет константы скорости реакции окисления и восстановления иода в присутствии наноразмерного серебра, осажденного на силикагеле, проводили по уравнению (2). Результаты расчета приведены в таблице 2.

Таблица 2

**Константа скорости реакции окисления и восстановления иода в присутствии серебра, осажденного на силикагеле**

№	т, сек	к, сек <sup>-1</sup>	
		Серебро	
		Гран. сил.	Порош. сил.
1	30	0,0147	0,0256
2	60	0,0152	0,0248
3	90	0,0143	0,0252
4	120	0,0140	0,0250
5	150	0,0146	0,0252
6	180	0,0148	0,0249
Среднее		0,0146	0,0251

Из таблицы 2 видно, что скорости реакции окисления и восстановления иода в присутствии серебра, осажденного на порошкообразном силикагеле почти

2 раза выше, чем в присутствии наноразмерного серебра, осажденного на гранулированном силикагеле.

Таким образом, результаты данного исследования показывают, что высокодисперсное серебро, находящийся на силикагеле обладает каталитической активностью для реакций разложения пероксида водорода и окисления-восстановления иода. Установлено, что каталитическая активность наноразмерного серебра, нанесенного на силикагель, зависит от дисперсности силикагеля и состава реакционной среды.

**Литература:**

1. Ревина А.А., Кезиков А.Н., Алексеев А.В., и др. Радиационно-химический синтез стабильных наночастиц металлов //Нанотехника, 2005, №4. - С. 105-111.
2. Бухтияров В.И. Размерные эффекты в катализе нанесенными наночастицами металлов//Всероссийская конференция «Современные подходы к проблемам физикохимии и катализа» (тезисы докладов), Новосибирск, 2007.- С.14-15.
3. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. - Новосибирск: Наука, 1983. - 412 с.
4. Технология катализаторов. -Л.: Химия, 1979.-159 с.
5. Барпыбаев Т.Р., Сатывалдиев А.С. Получение ультрадисперсных металлов на силикагеле //Известия Вузов, 2010, №4.-С. 28-30.
6. Практикум по физической химии /Под ред. В.В. Буданова и Н.К. Воровьева. - М.: Химия, 1986. - 352с.
7. Барпыбаев Т.Р., Сатывалдиев А.С. Каталитическая активность наноразмерной меди, нанесенной на силикагель//Поиск, 2012, №1. - С. 18-24.

**Рецензент: к.х.н., доцент Молдошев А.М.**