

Барныбаев Т.Р., Балыбина И.Л., Сатывалдиев А.С., Осмонканова Г.Н.

СИЛИКАГЕЛГЕ НАНО ӨЛЧӨМДӨГҮ КҮМҮШТҮ ОТУРГУЗУУ

Барныбаев Т.Р., Балыбина И.Л., Сатывалдиев А.С., Осмонканова Г.Н.

ОСАЖДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО СЕРЕБРА НА СИЛИКАГЕЛЕ

T.R. Barpybaev, I.L. Balybina, A.S. Satyvaldiev, G.N. Osmonkanova

DEPOSITION OF NANO-SIZED SILVER ON SILICA GEL

УДК: 541.183.2

Химиялык калыбына келтирүү ыкмасы менен калыбына келтиргич катарында гидразинди колдонуп силикагелге нано өлчөмдөгү күмүштү отургузуу мүмкүнчүлүгү көрсөтүлдү. Силикагелде күмүштүн кармалышы электрондук микроскопия, спектральдык анализ жана рентген спектральдык микроанализ ыкмалары менен далилдени.

Показаны возможности осаждения наноразмерного серебра на силикагеле методом химического восстановления с использованием в качестве восстановителя гидразина. Содержание серебра на силикагеле подтверждено методами электронной микроскопии, спектрального анализа и рентгеноспектрального микроанализа.

The possibilities of depositing nano silver silica on silica gel by chemical reduction using hydrazine as the reducing agent. The silver content in the gel was confirmed by electron microscopy, spectral analysis and X-ray 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 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 наноразмерного серебра на силикагеле, нами 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.

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 [2].

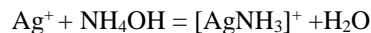
В промышленности для получения металлических катализаторов на носителях используют метод восстановления соединений металлов, нанесенных на носитель, газообразным водородом до металла при достаточно высокой температуре (500-600⁰С) и этот метод требует достаточно сложного оборудования [3].

Поэтому нами разработана методика получения наноразмерного серебра на силикагеле из раствора. Наш метод отличается тем, что силикагель предварительно обрабатывается аммиачным раствором серебра, и силикагель с адсорбированными ионами серебра отделяется из раствора, затем силикагель в определенном объеме воды обрабатывается гидразином для восстановления ионов серебра. 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.

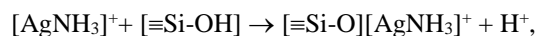
Гидразин относится к сильным восстанавливающим реагентам и достаточно широко используется для получения высокодисперсных порошков переходных металлов. В зависимости от рН стандартный редокс-потенциал гидразина меняется в пределах от -0,5В (рН=3) до -1,15В (рН=14) [4].

Процесс осаждение серебра на силикагеле состоит из следующих стадий:

1) Получение аммиакатного комплексного иона серебра из раствора AgNO₃:

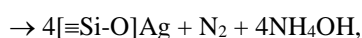
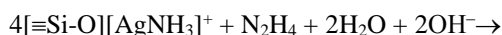


2) Адсорбция комплексного иона серебра на силикагеле:



где [≡Si-OH] - силикагель

3) Восстановление ионов серебра гидразином:



где [≡ Si - O]Ag - силикагель нуль валентным серебром.

Силикагель адсорбированными ионами серебра отделяется от раствора и переносится в колбу с водой. Восстановление ионов серебра, находящихся на силикагеле, проводится в водной среде добавлением определенного количества гидразина.

Содержание наноразмерного серебра 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 JeolJSM-6490 LA, т.к. этот микроскоп в комплекте имеет систему энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора. Общее содержание серебра в составе силикагеля определяли методом атомной спектроскопии и спектрограммы снимали на спектрографе ИСП-28.

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

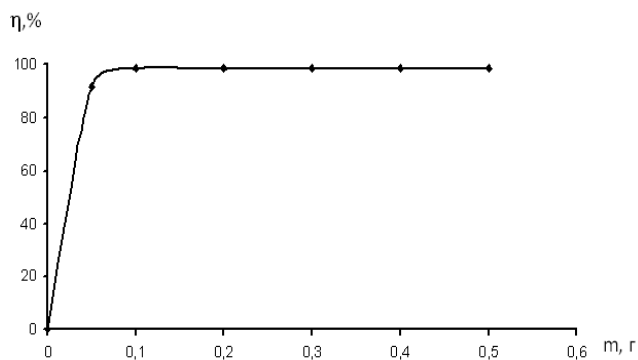


Рис. 1. Зависимость выхода серебра от количества гидразина при восстановлении из аммиачного раствора

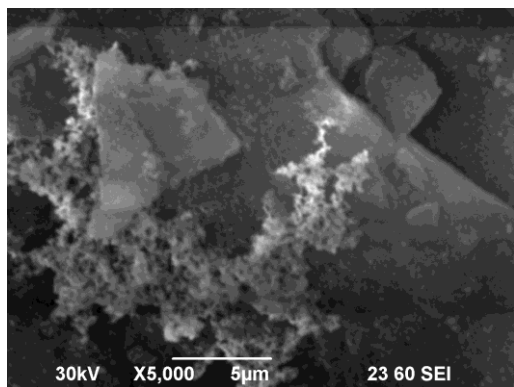


Рис. 2. Микрофотография силикагеля с наноразмерным серебром

Количественное содержание восстановленного серебра на силикагеле, адсорбированного из растворов с содержанием ионов меди 5 и 10 мг, определяли на основе спектрального анализа (табл.1). Из этой таблицы видно, что выход серебра составляет 98-99%.

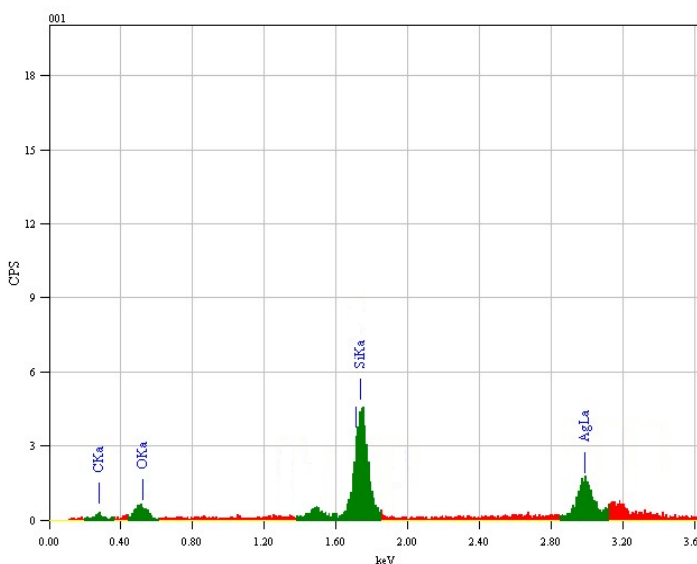
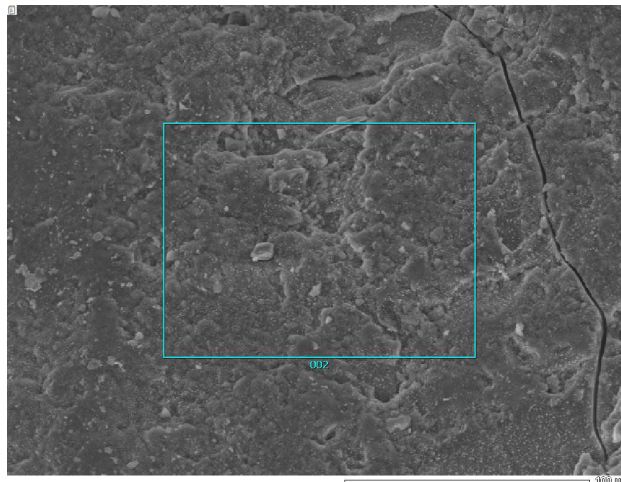


Рис. 3. Микрофотография микроучастка силикагеля с содержанием серебра 9,8 мг на 1 г силикагеля (а) и спектрограмма этого участка (б)

Таблица 1

Содержание серебра на силикагеле

Система	Содержание серебра, мг		Выход восстановленного серебра, %
	В растворе	На 1 г силикагеля	
[=Si-O]-Ag	5	5	98,8
	10	9,8	98

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

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

Таблица 2

Результаты рентгеноспектрального микроанализа поверхности силикагеля с содержанием наноразмерного серебра

Элемент	Содержание элементов в % (масс.)
Кремний	37,4
Кислород	41,3
Серебро	21,3

Из табл.2 видно, что на поверхности силикагеля содержится определенное количество серебра, содержание которого на этом участке составляет 21,3%.

Таким образом, методами электронной микроскопии, спектроскопического анализа и рентгеноспектрального микроанализа показаны возможности осаждения нанодисперсного серебра 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., доцент Абдулазизов Т.А.