

Насирдинова Г.К., Сатывалдиев А.С., Барпыбаев Т.Р., Эсенбеков А.Э.
СИЛИКАГЕЛГЕ ОТУРГУЗУЛГАН НАНОӨЛЧӨМДӨГҮ КҮМҮШТҮН
КАТАЛИТИКАЛЫК АКТИВДҮҮЛҮГҮ

Насирдинова Г.К., Сатывалдиев А.С., Барпыбаев Т.Р., Эсенбеков А.Э.
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО СЕРЕБРА
ОСАЖДЕННОГО НА СИЛИКАГЕЛЕ

G.K. Nasirdinova, A.S. Satyvaldiev, T.R. Barpybaev, A.E. Esenbekov
THE CATALYTIC ACTIVITY OF SILVER NANOPARTICLES
LOCATED IN SILICA GEL

УДК: 541.183.2

Силикагелге отургузулган наноөлчөмдөгү күмүштүн каталирикалык активдүүлүгү суутек пероксидинин ажыроо реакциясы үчүн реакциялык чөйрөнүн курамынан көз карандылыгы аныкталган жана реакциянын ылдамдыгы целочтук чөйрөдө бир топ жогору.

Негизги сөздөр: каталирикалык активдүүлүк, күмүш, силикагель, суутек пероксиди, ажыроо, ылдамдыктын константасы.

Установлено, что каталитическая активность высокодисперсного серебра, осажденного на силикагеле, для реакции разложения пероксида водорода зависит от состава реакционной среды и скорость этой реакции значительно выше в щелочной среде.

Ключевые слова: каталитическая активность, серебро, силикагель, пероксид водорода, разложение, константа скорости.

It was determined that the catalytic activity of silver nanoparticles located in silica gel is not dependent on the reaction medium of the decomposition reaction of hydrogen peroxide and the rate of reaction is high in basic medium.

Key words: catalytic activity, silver, silica gel, hydrogen peroxide, decomposition, rate constant.

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].

К приоритетным направлениям развития химической науки и технологии относится создание новых композитных материалов с заданными свойствами на основе нанодисперсных металлов [2]. 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 [1].

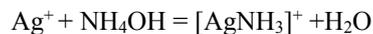
Ранее [3] показаны возможности осаждения наноразмерного серебра на силикагеле методом химического восстановления с использованием в качестве восстановителя гидразина.

Согласно литературным данным [4] нанодисперсные и наноразмерные металлы, нанесенные на носитель, обладают повышенной каталитической активностью. Поэтому определенный интерес представляет изучение каталитической активности наноразмерного серебра, осажденного на силикагеле.

Для получения наноразмерного серебра на силикагеле, нами в качестве носителя использован промышленный силикагель марки ШСК в виде гранул с диаметром 3-5 мм, плотностью 0,812 г/см³ и удельной поверхностью 300 м²/г.

Процесс осаждение серебра на силикагеле состоит из следующих стадий:

1) Получение аммиакатного комплексного иона серебра из раствора AgNO₃:

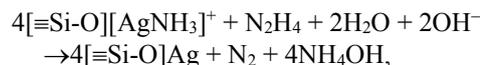


2) Адсорбция комплексного иона серебра на силикагеле:



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

3) Восстановление ионов серебра гидразином:



где $[\equiv\text{Si}-\text{O}]\text{Ag}$ – силикагель нуль валентным серебром.

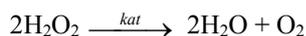
Силикагель адсорбированными ионами серебра отделяется от раствора и переносится в колбу с водой. Восстановление ионов серебра, находящихся на

силикагеле, проводится в водной среде добавлением определенного количества гидразина.

Каталитическая активность наноразмерного серебра, осажденного на силикагеле, изучена на реакции разложения пероксида водорода.

Для изучения каталитических свойств наноразмерного серебра, находящегося на силикагеле, в качестве модельной выбрана реакция гетерогенно-каталитического разложения пероксида водорода.

Разложение пероксида водорода в присутствии катализатора протекает по схеме:



Разложение пероксида водорода проводилось в колбе с пробкой, в которой имела стеклянная трубка для вывода, выделяющегося при разложении пероксида водорода, кислорода. Объем кислорода определялся газометрическим методом [5]. Опыты

проводились при температурах 40⁰С и 50⁰С. Температура реакции поддерживалась с точностью ±0,5⁰С. В качестве катализатора брались 1 г силикагеля, содержащего 10 мг металла. Разложение пероксида водорода проводилось в нейтральной (Н₂О) и щелочной среде. Для разложения использовался 30% Н₂О₂ в количестве 0,20 мл. Объем реакционной смеси составлял 20 мл. Для проведения реакции в щелочной среде в реакционную смесь добавлялся насыщенный раствор NaOH до значения рН=12. Реакция проводилась при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Эксперимент и обработка полученных данных проводился по методике, приведенной в литературе [6].

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

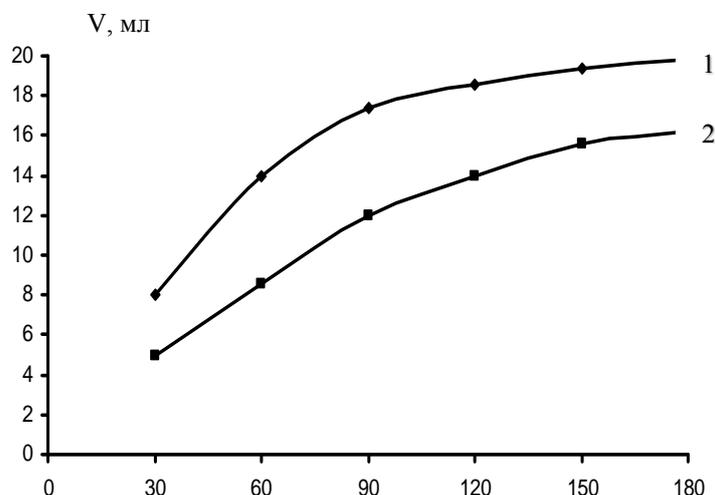


Рис. 1. Кинетические кривые реакции разложения H₂O₂ в нейтральной среде в присутствии серебра, осажденного на силикагеле при 323К (1) и 313К (2).

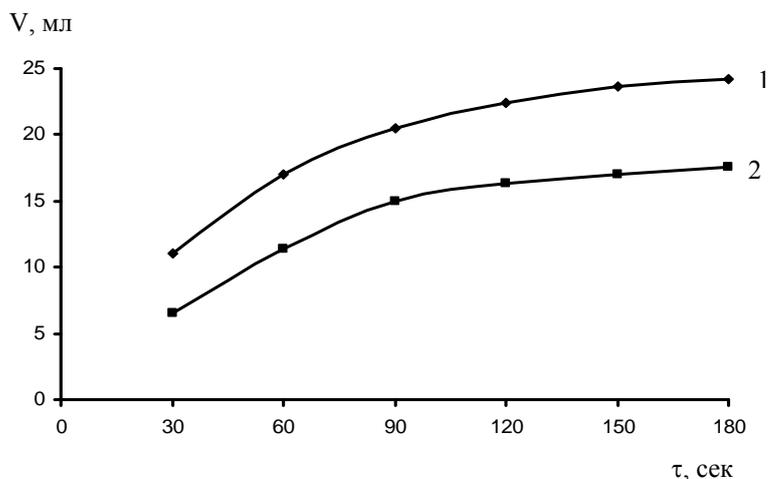


Рис. 2. Кинетические кривые реакции разложения H₂O₂ в щелочной среде в присутствии серебра, осажденного на силикагеле при 323К (1) и 313К (2).

Из кинетических кривых видно, что наноразмерное серебро, осажденное на силикагеле, обладает достаточно высокой каталитической активностью для реакции разложения пероксида водорода.

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 поверхности 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 [7]:

$$g = K \frac{K_n \cdot C_n}{1 + K_n \cdot C_n}, \quad (1)$$

где g – 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:

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

Если скорость реакции разложения H_2O_2 выразить через количество кислорода, выделившегося в единицу времени, тогда скорость этой реакции записывается в следующей форме:

$$g = \frac{dn_{O_2}}{dt} = K \cdot K_n \cdot C_n \cdot m, \quad (3)$$

где n_{O_2} – число молей выделившегося кислорода; m – масса катализатора.

Учитывая, что

$$n_{O_2} = V_{O_2} / 22400 \quad (4)$$

$$C_n = (V_\infty - V_t) / V_p \cdot 22400 \quad (5)$$

скорость реакции можно выразить следующим уравнением:

$$\frac{dV_{O_2}}{dt} = K \cdot K_n \cdot (V_\infty - V_t) \cdot m / V_p, \quad (6)$$

где V_∞ и V_t – соответственно объемы кислорода, выделившегося при полном разложении пероксида водорода и к моменту времени t ; V_p – объем раствора.

Уравнение (6) можно записать в следующем виде:

$$\frac{dV_{O_2}}{dt} = K_{набл} \cdot (V_\infty - V_t) \cdot \alpha, \quad (7)$$

где $K_{набл}$ – наблюдаемая константа скорости:

$$K_{набл} = K \cdot K_n \quad (8)$$

$$\alpha = m / V_p \quad (9)$$

Проинтегрировав уравнение (7) получаем уравнение для расчета наблюдаемой константы скорости:

$$K_{набл} = \frac{2,3}{\alpha \cdot t} \lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_r} \quad (10)$$

Уравнение (10) является кинетическим уравнением реакции первого порядка. 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

№	τ , сек	K , сек ⁻¹			
		Нейтральная среда		Щелочная среда	
		313К	323К	313К	323К
1.	30	0,024	0,055	0,037	0,072
2.	60	0,026	0,053	0,039	0,070
3.	90	0,026	0,054	0,038	0,071
4.	120	0,028	0,053	0,036	0,069
5.	150	0,025	0,056	0,038	0,068
6.	180	0,027	0,053	0,039	0,069
Среднее		0,026	0,054	0,038	0,070

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 щелочной среде. Значение константы скорости в щелочной среде 1,3-1,5 раза превышает значение константы скорости реакции разложения пероксида водорода, в присутствии наноразмерного серебра, осажденного на силикагеле. Скорость данной реакции при повышении температуры на 10° увеличивается 1,8-2,0 раза в зависимости от среды реакции.

Из зависимости скорости реакции разложения пероксида водорода, в присутствии наноразмерного серебра, осажденного на силикагеле, от температуры были рассчитана энергия активации данной реакции (таблица 2).

Таблица 2

Энергия активации (E) реакции разложения пероксида водорода в присутствии наноразмерного серебра, осажденного на силикагеле.

Реакционная среда	K, сек ⁻¹		E, кДж/моль
	313K	323K	
Нейтральная	0,026	0,054	65,32
Щелочная	0,038	0,070	56,24

Результаты расчета значение энергии активации также подтверждает влияние условий проведения реакции на скорость. Известно, что чем меньше энергия активации реакции, тем больше скорость этой реакции.

Поэтому в щелочной среде разложение пероксида водорода в присутствии наноразмерного серебра, осажденного на силикагеле, протекает быстрее, чем в нейтральной среде.

Таким образом, высокодисперсное серебро, осажденное на силикагеле, обладает каталитической активностью для реакции разложения пероксида водорода. Установлено, что каталитическая активность

наноразмерного серебра зависит от состава реакционной среды.

Литература:

1. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. - М.: Химия, 1991. - 240 с.
2. 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.
3. Барпыбаев Т.Р., Балыбина И.Л., Сатывалдиев А.С., Осмонканова Г.Н. Осаждение наноразмерного серебра на силикагеле // Журнал «Наука и новые технологии», №5. - Бишкек, 2014. - С. 69-71.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М.: Химия, 2000. - 672 с.
5. Практические работы по физической химии под редакцией К.П. Мищенко. А.А.Равделя. - Л.: Химия, 1967. - 347с.
6. Практикум по физической химии под редакцией В.В. Буданова, Н.К. Воробьева. - М.: Химия, 1986. - 352 с.
7. Практикум по физической химии под ред. С.В. Горбачева. - М.: Высшая школа, 1974. - 496с.

Рецензент: к.хим.н., доцент Жаснакунов Ж.К.