

можно ожидать, что в случае образца, прокаленного при 500°C, меньшее количество никеля будет уходить с поверхности катализатора вглубь решетки алюмооксидного носителя, тем самым повышая долю никеля, образующего высокоактивные поверхностные соединения с ванадием.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при синтезе наиболее активного NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора для получения бензола путем гидродеалкилирования серосодержащих фракций алкилароматических углеводородов температура прокаливания не должна превышать 500°C, а порядок нанесения активных компонентов должен быть следующим: 1) V; 2) Mo; 3) Ni. При этих условиях приготовления обеспечивается повышенная концентрация и максимальная дисперсность Ni-содержащих активных центров на поверхности исследуемого катализатора, а, следовательно, и их более высокая доступность для реагирующих молекул.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ledoux M.J., Hantzer S. // Catal. Today. 1990. V. 7. N 4. P. 479-496.
2. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Логинова А.Н., Шарихина М.А., Жилкина Е.О., Еремина Ю.В. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 4. С. 274-277.
3. Petrov I.Y., Byakov A.G., Tryasunov B.G. // APAC 2005: Int. Symp. on Air Pollution Ab-

- atement Catalysis: Book of Ext. Abstr. (Ed. By G. Djega-Mariadassou, A. Krzton, M. Najbar and J. Pielaszek), 21-24 Sept. 2005, Cracow (Poland). 2005. P. 153-155.
4. Бяков А.Г., Зубицкий Б.Д., Трясунов Б.Г. и др. // Кокс и химия. 2009. №5. С. 27-30.
5. Петров И.Я., Допшак В.Н., Золотарев О.В. и др. // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2004. №4. С. 64-74.
6. Петров И.Я., Бяков А.Г., Золотарев О.В., Трясунов Б.Г. // Химия нефти и газа: Материалы V Международной конференции, Томск, 22-26 сентября 2003 г. – Томск: Изд-во Ин-та оптики и атмосферы СО РАН, 2003. С. 407-410.
7. Петров И.Я., Золотарев О.В., Трясунов Б.Г., Бяков А.Г. // Современные материалы и технологии – 2002: Сб. статей (Международ. науч.-техн. конф., Пенза, 29-31 мая 2002 г.) – Пенза, 2002. – С. 69-73.
8. Петров И.Я., Бяков А.Г., Допшак В.Н., Трясунов Б.Г. // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2005. № 2. С. 120-129.
9. Clausen B.S., Topsøe H., Massoth F.E. Hydrotreating Catalysts. In: Catalysis. Science and Technology. V. 11. (J.R. Anderson and M. Boudart, Eds.). – Berlin: Springer-Verlag. 1996. P. 1-312.
10. Petrov I.Y., Tryasunov B.G., Byakov A.G., Sozinov S.A., Bryukhovetskaya L.V., Lyrshchikov S.Y., Berveno V.P. // EUROACAT-VII: 7<sup>th</sup> European Congress on Catalysis: A Key to a Richer and Cleaner Society. Book of Abstr., 28 Aug. – 1 Sept. 2005, Sofia (Bulgaria). 2005. P. 99.

## СИНТЕЗ И СТАБИЛИЗАЦИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА И МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Б.А. Сечкарев, Л.В. Сотникова, Ю.Н. Дудникова, Е.В. Просвиркина, Ю.П. Сахарчук

*Данная работа посвящена разработке методик синтеза ультрадисперсных частиц серебра и меди методом химического восстановления из растворов их солей. Стабилизацию частиц металлов в растворе обеспечивали высокомолекулярными соединениями (ВМС), способными эффективно препятствовать агрегации частиц в растворе. Полученные ультрадисперсные системы исследовали методами электронной микроскопии, рентгенографического и спектрофотометрического анализа.*

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ультрадисперсные частицы металлов широко изучаются благодаря своим особым свойствам [1] и потенци-

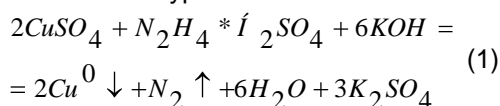
альному применению в микроэлектронике, оптических, электронных, магнитных устройствах, а также использованию в роли катализаторов [2,3]. Особенным интересом пользуются материалы на основе ультрадисперсных

## СИНТЕЗ И СТАБИЛИЗАЦИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА И МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

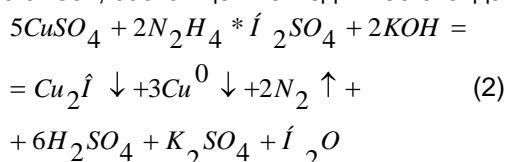
частиц серебра и меди, которые к тому же имеют высокую биологическую активность.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

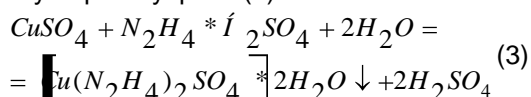
Для получения ультрадисперсных частиц меди использовали реакцию химического восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора под действием восстановителя - гидразинсульфата. Стабилизацию частиц в растворе обеспечивали различными ВМС - фотографическая желатина, поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП). Ход реакции восстановления сульфата меди гидразинсульфатом зависит от pH реакционной среды и продуктом восстановления могут быть самые разные соединения. В сильнощелочной среде реакция восстановления сульфата меди описывается уравнением:



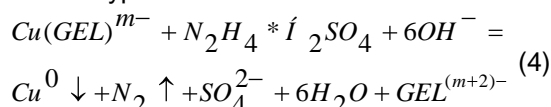
Недостаток щелочи приводит к получению смеси, состоящей из меди и ее оксида:



Кроме того, при нейтральном значении pH, между сульфатом меди и гидразином может происходить реакция, приводящая к образованию бледно-голубого осадка дигидразинсульфатокупрата (II):



Реакции 1, 2 и 3 могут происходить в том случае, если стабилизатор поверхности частиц не вступает в реакции с основными реагентами синтеза. Исследованные нами ВМС различным образом взаимодействуют с солями меди, так например, ПВС и ПВП не вступают в реакции с исходными реагентами, а фотографическая желатина взаимодействует с катионами меди, образуя окрашенные комплексные соединения. Восстановление меди из комплекса с желатиной происходит согласно уравнению:



Согласно приведенным выше уравнениям - для получения ультрадисперсных частиц меди требуется поддерживать значительный избыток щелочи во время синтеза.

Реакция восстановления сульфата меди гидразинсульфатом, в нашей работе, проходила в реакторе при температуре  $65^\circ\text{C}$  и pH от 11 до 13. Для синтеза частиц меди использовали 8% раствор ВМС, в который вводили  $8 \times 10^{-4}$  М  $\text{CuSO}_4$ ,  $5 \times 10^{-3}$  М  $\text{KOH}$  и при интенсивном перемешивании подавали 0,25М раствор гидразинсульфата с помощью перистальтического насоса со скоростью 40 мл/мин. Таким образом, были получены дисперсии с частицами  $\text{Cu}$  (содержание меди 0,02 моль  $\text{Cu}/\text{л}$ ).

Для получения ультрадисперсных частиц серебра в среде ПВП ( $M_r=12\ 600$  г/моль) использовали 1N раствор  $\text{AgNO}_3$ . Величину мольного отношения ПВП/ $\text{AgNO}_3$  варьировали от 0,2 до 4. Реакцию восстановления проводили при температуре  $60^\circ\text{C}$ , в реакторе с герметичной крышкой. В данных условиях ПВП является одновременно восстановителем ионов  $\text{Ag}^+$  и стабилизатором образующихся частиц  $\text{Ag}$ . Полученные частицы серебра промывали водно-спиртовым раствором. Содержание серебра в дисперсии составляло 0,05 моль/л.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дисперсии с частицами меди

На рисунке 1 представлены спектры поглощения дисперсий с частицами меди.

Из данных рисунка видно, что для дисперсии, содержащей частицы  $\text{Cu}$ , стабилизированные в среде ПВС, максимум поглощения наблюдается при  $\lambda_{\text{max}}=600$  нм. В присутствии ПВП -  $\lambda_{\text{max}}=586$  нм, а для частиц меди, стабилизированных фотографической желатиной  $\lambda_{\text{max}}=593$  нм. Полученные результаты указывают на то, что природа стабилизатора мало влияет на размер частиц. Из рисунка видно, что в спектре поглощения дисперсии, содержащей частицы  $\text{Cu}$ , синтезированные в присутствии фотографической желатины наблюдается два пика. Первый пик с  $\lambda_{\text{max}}=593$  нм, соответствует поглощению частиц меди, второй пик с  $\lambda_{\text{max}}=568$  нм, показывает, что часть ионов  $\text{Cu}^{2+}$  не подверглись восстановлению и остались в виде комплексного соединения с желатиной. Раствор комплекса желатины с ионами меди (II) имеет фиолетовую окраску, и пик поглощения комплекса захватывает область  $\lambda$  от 459 до 686 нм. Сравнивая ширину пиков плазмонного поглощения частиц меди, видно, что в среде ПВП образуются наиболее однородные частицы. Таким образом, из исследованных в данной работе стабилизаторов для частиц

меди, наиболее перспективным является ПВП.

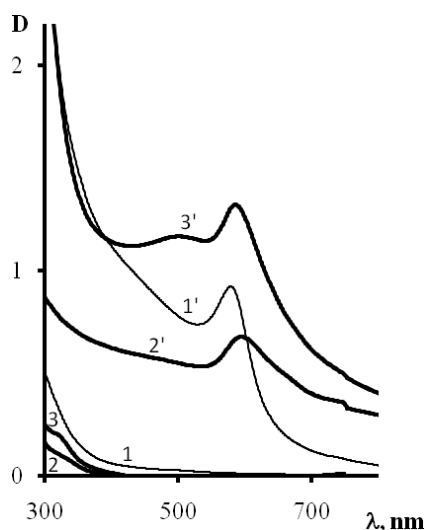


Рисунок 1. Спектры поглощения дисперсий, содержащих частицы Cu, стабилизированные различными ВМС и спектры поглощения водных растворов ВМС (1', 1 - ПВП, 2', 2 - ПВС, 3', 3 - фотографическая желатина), соответственно

#### Дисперсии с частицами серебра

На рисунке 2 представлены спектры поглощения дисперсий с частицами серебра, полученных при различных мольных соотношениях ПВП/AgNO<sub>3</sub> (n).

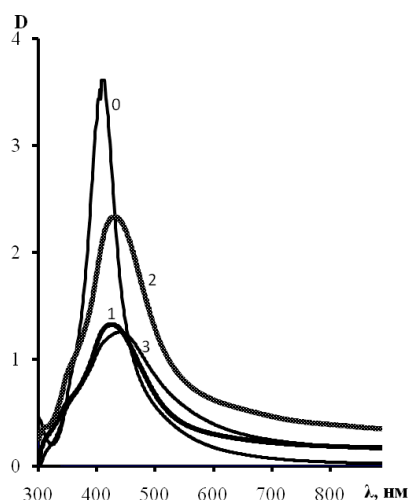


Рисунок 2. Спектры поглощения дисперсии, содержащей частицы Ag, где 0 - восстановление при n=4; 1 - n=1; 2 - n=0,5; 3 - n=0,2

Из рисунка видно, что максимум поглощения дисперсии с частицами серебра зависит от величины n: когда n=4  $\lambda_{\max}=414$  нм, n=1  $\lambda_{\max}=427$  нм, n=0,5  $\lambda_{\max}=435$  нм, n=0,2

$\lambda_{\max}=445$  нм. Все длины волн относятся к диапазону плазмонного поглощения серебряных частиц [3]. Можно отметить и тот факт, что с увеличением n, увеличилась интенсивность и уменьшилась максимальная длина волны пика поглощения. С уменьшением мольного соотношения наблюдается общее уширение спектра.

На рисунке 3 представлены электронные микрофотографии серебряных частиц. Оказалось, что при n=0, наблюдается неправильная форма частиц, которые имеют несколько микрометров в размере. В случае n=1 наблюдаются четкие очертания дендритных серебряных частиц (см. рисунок 3 а). При n=4, были получены сферические частицы (см. рисунок 3 б). При n=0,2 и n=0,5 наблюдаются частицы нерегулярного строения.



Рисунок 3. Микрофотографии ультрадисперсных частиц Ag: а) n=1, б) n=4

Так как при n=4 были получены сферические частицы серебра минимального размера, это соотношение использовали в следующем эксперименте. На первом этапе, синтезированные при данных условиях сферические частицы серебра исследовали на склонность к агрегационной устойчивости. С этой целью полученные частицы хранились в закрытой колбе в течение четырех месяцев при комнатной температуре. Каждый месяц проводили измерения образца на спектрофотометре. Можно отметить, что в течение всего промежутка времени положение максиму-

## СИНТЕЗ И СТАБИЛИЗАЦИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА И МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

ма поглощения не изменяется, при незначительном уширении полосы поглощения. Таким образом, мы полагаем, что полученные данным методом частицы серебра не склонны к агрегации и являются достаточно стабильными, что весьма важно в прикладном аспекте их использования.

На следующем этапе работы эти же частицы серебра и препарат ПВП были подвергнуты рентгенографическому исследованию. Было установлено, что дисперсия содержит частицы металлического серебра. Размер частиц серебра в дисперсии был вычислен различными способами. Расчеты показали, что большинство методов оценки дают размеры частиц серебра в пределах 15-25 нм, что согласуется с данными электронной микроскопии.

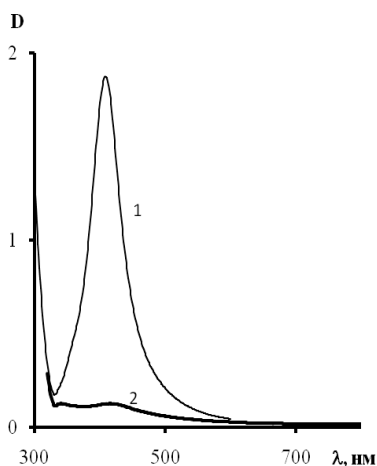


Рисунок 4. Спектры поглощения: 1 - дисперсия, содержащая частицы Ag, 2 - комплекс Ag-ПВП

Известно, что ПВП - это полимер, защищающий частицы серебра от агрегации [4]. Однако, подобно длинноцепочечным спиртам, такие полимеры, как ПВП могут служить новым классом соединений, слабая восстановительная способность которых приемлема для кинетически контролируемого синтеза частиц серебра. ПВП имеет структуру поливинилового скелета с полярными группами. Неподделенные пары атомов азота и кислорода в молекуле ПВП могут занять две  $sp$ -орбитали ионов серебра, формируя тем самым комплексное соединение. В водном растворе, содержащем ионы  $Ag^+$ , наблюдается полоса поглощения при 323 нм, которая обусловлена наличием координационных связей  $H_2O-Ag^+-OH_2$ . При той же самой концентрации ионов  $Ag^+$ , добавление ПВП к раствору приводит к появлению новой полосы поглощения с длиной волны 430 нм (см. рисунок 4).

Вероятнее всего это связано с образованием донорно-акцепторных связей между ионом  $Ag^+$  с одной стороны и атомами азота и карбонильного кислорода молекулы ПВП с другой. Мы предполагаем, что это - первый этап формирования частиц серебра в среде ПВП.

Второй этап - формирование серебряных зародышей. Состоит в том, что в результате восстановительной реакции образуется большое количество малых серебряных зародышей.

Третий этап - формирование конечных частиц серебра. Нами установлено, что наиболее сильно агрегированные серебряные частицы при  $n=0$  возникают вследствие отсутствия стабилизирующего действия ПВП. В случае избыточного количества ПВП в растворе при  $n = 4$  (см. рисунок 3 б), образуются частицы малого размера, наиболее однородные. Возможно, в данном случае частицы растут с достаточно высокой скоростью, и поэтому не успевают принять термодинамически выгодные формы до исчерпания в растворе исходных ионов серебра. Хотя эффект стабилизации ПВП был замечен в растворах с  $n \leq 1$ , в них всё же происходит частичная агрегация серебряных частиц. Это может быть связано с тем, что при уменьшении количества полимера уменьшается вязкость системы, что вызывает увеличение диффузии, как ионов, так и частиц металла. Это может приводить к увеличению размера образующихся частиц серебра и облегчает процесс агрегации.

### Биологическая активность.

Нами была поставлена серия экспериментов по определению активности частиц Ag и Cu по отношению к микроорганизмам. В качестве объектов воздействия были выбраны колонии плесневых грибов. Подходящей средой для появления и развития плесневых грибов был выбран 8% водно-желатиновый раствор. Эксперимент проводили в чашках Петри. В первую чашку поместили исходный раствор желатины, во вторую и в третью кроме раствора желатины добавили частицы серебра ( $5 \times 10^{-5}$  г Ag/л и  $5 \times 10^{-4}$  г Ag/л), в четвертую - частицы меди ( $5 \times 10^{-4}$  г Cu/л). Экспериментальные образцы выдерживали при комнатной температуре. За появлением плесневых грибов наблюдали визуально.

Было установлено, что через 5 дней происходило появление плесневых грибов на поверхности водно-желатинового раствора, колонии грибов занимали 20% удельной поверхности образца. В чашках Петри, со-

держаших как частицы серебра, так и частицы меди, таких процессов не наблюдалось. После 9 дней эксперимента, рост плесневых грибов усилился и составил уже 50% площади поверхности исходного водно-желатинового образца. Тогда же появились участки плесневых грибов на поверхности образца, содержащего частицы меди (5% поверхности). Поверхность образца, содержащего частицы серебра по-прежнему оставалась без грибов. Лишь по истечении 2,5 недель началось развитие плесневых грибов на образце, содержащем частицы серебра в концентрации  $5 \times 10^{-5}$  г Ag/л, доля пораженной поверхности составляла 3%. В образцах, содержащих частицы серебра в концентрации  $5 \times 10^{-4}$  г Ag/л, рост плесневых грибов не наблюдался даже через четыре недели.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нашем исследовании было установлено, что полимеры типа ПВП являются не только эффективными стабилизаторами для частиц металлов, но и, в частности, для се-

ребра проявляют восстановительные свойства. Полученные в среде ПВП частицы серебра и меди обладают однородностью, биологической активностью и могут сохранять свои свойства в течении длительных промежутков времени. Изменяя величину соотношения ПВП/AgNO<sub>3</sub> возможно управлять формой и размером образующихся ультрадисперсных частиц. Химическая стойкость и отсутствие токсичности ПВП позволяют широко применять полученные материалы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пул, Ч., Оуэнс, Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера. 2005. – 336 с.
2. Chou, K. S., Ren, C. Y. // Mater. Chem. and Phys. 2000, Vol. 64: P. 241.
3. Ершов Б. Г. // Росс. Хим. Журн. 2001. Т. XLV. № 3. С. 278 - 286.
4. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеры. – М.: Наука. 1970. – 99 с.

## СТРУКТУРА И СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНООКСИДА ОЛОВА (IV), ПОЛУЧЕННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ НАГРЕВОМ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ОЛОВА (II)

С.А. Кузнецова, В.В. Козик

*В микроволновом поле проведен синтез наноксида олова (IV) с размером области когерентного рассеивания 9 нм. Изучена его структура и морфология поверхности. Показано, что поверхность SnO<sub>2</sub> обладает кислотными свойствами по Льюису с высокой концентрацией координационно-ненасыщенного олова (IV).*

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение микроволнового воздействия на твердофазные и жидкофазные системы в настоящее время является перспективным [1, 2]. Это обусловлено тем, что при незначительной продолжительности нагрева можно достигать высоких температур синтеза материалов, создавать неравновесные условия, проводить спекание порошков, изменять морфологию поверхности и т.д. Данная работа посвящена изучению структуры, морфологии поверхности и кислотно-основных свойств наноксида олова (IV), полученного под воздействием микроволнового излучения (СВЧ). Выбор оксида обусловлен его широким при-

менением в фотокатализе, оптоэлектронной промышленности, газовых датчиках и литиевых батареях [2, 3].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксидов проводили в стандартной микроволновой печи (частота 2,45 МГц). Исходная система для получения оксидов готовилась путем растворения металлического олова в концентрированной соляной кислоте и последующем осаждении гидроксоформы олова (II) избытком 25% раствора аммиака. Схема приготовления оксида олова (IV) приведена на рисунке 1. Исследование фазового состава и структурных параметров, высушенного прекурсора и полученных об-