

Сварова Р.А., Бообекова А., Сатывалдиев А.С.

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО АЛЮМИНИЯ,
ПОЛУЧЕННОГО В УСЛОВИЯХ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА**

R.A. Svarova, A. Boobekova, A.S. Satyvaldiev

**CATALYTIC ACTIVITY OF NANOSIZED ALUMINA OBTAINED UNDER
CONDITIONS OF SPARK DISCHARGE**

УДК 546.11

Показано, что нанодисперсный алюминий, полученный при электроискровом диспергировании алюминия в гексане и этиловом спирте, обладает определенной каталитической активностью для реакции разложения пероксида водорода в жидкой фазе.

It is shown that the nanosized aluminum, obtained by electric spark dispersing of aluminum in hexane and ethyl alcohol, has a specific catalytic activity for the decomposition of hydrogen peroxide in the liquid phase.

Определенный интерес представляет получение наноразмерных металлов методом электроискрового диспергирования в жидкой среде. В этом методе в канале искрового разряда возникает температура до 10000°C и под действием такой температуры металл плавится и может закипеть. Под действием ударной волны, сопровождающий искровой разряд, происходит удаление расплавленного металла из микрочастицы поверхности электрода в виде мельчайших частиц в жидкой среде и эти частицы подвергаются высокоскоростной закалке. Поэтому, высоко дисперсные порошки металлов, в том числе порошки алюминия, полученные методом электроискрового диспергирования, должны обладать определенными каталитическими свойствами [1].

Целью настоящей работы является получение наноразмерных порошков алюминия методом электроискрового диспергирования в жидкой среде и изучение их каталитических свойств.

Для получения наноразмерного алюминия в условиях искрового разряда была использована установка, разработанная У. Асановым и его сотрудниками и предназначенная для проведения химического синтеза [2]. Для получения нанодисперсных порошков алюминия при электроискровом диспергировании в качестве диэлектрической среды использованы гексан и этиловый спирт, а в качестве электродов – стержни из алюминия.

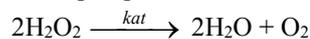
Подготовка полученных порошков алюминия для исследования проводилась по следующей схеме. Порошки алюминия, полученные в соответствующей жидкости, отделялись от жидкой фазы декантацией, промывались чистым растворителем и высушивались при 110°C. Подготовленный таким образом порошок алюминия подвергался изучению.

Для выяснения фазового состава порошковых продуктов электроискрового диспергирования алюминия эти продукты подвергались рентгенофазовому анализу. Рентгенограммы снимались на дифрактометре ДРОН-2,0 на медном и кобальтовом отфильтрованном излучении. Дисперсность и

морфология полученных порошков изучались методом электронной микроскопии. Микрофотографии образцов снимались на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6490 LA.

Для изучения каталитических свойств нанодисперсных порошков алюминия, полученных методом электроискрового диспергирования, в качестве модельной реакции выбрана реакция гетерогенно-каталитического разложения пероксида водорода в жидкой фазе.

Разложение пероксида водорода в присутствии катализатора протекает по схеме:



Разложение проводилось в колбе с пробкой, в которой имелась стеклянная трубка для вывода, выделяющегося при разложении пероксида водорода, кислорода. Объем кислорода определялся газометрическим методом. Опыты проводились при температурах 50°C и 60°C. Температура реакции поддерживалась с точностью ±0,5°C. Порошки алюминия, как катализатор, брались в количестве 100 мг. Разложение пероксида водорода проводилось в нейтральной (H₂O) среде. Для разложения использовался 30% H₂O₂ в количестве 0,5мл. Объем реакционной смеси составлял 20 мл. Реакция проводилась при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Эксперимент и обработка полученных данных проводился по методике, приведенной в литературе [3].

Результаты расчета дифрактограммы нанопорошков алюминия, полученных при электроискровом диспергировании алюминия в гексане и спирте, представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Результаты расчета дифрактограммы продуктов электроискрового диспергирования алюминия в гексане

№	Эксперимен. данные		Фазовый состав			
	I	d, Å	Al		Al ₄ C ₃	
			hkl	a, Å	hkl	d, Å
1	3	2,9440			101	2,86
2	5	2,8956			0,12	2,80
3	2	2,5579			0,15	2,49
4	100	2,3896	111	4,134		
5	6	2,2913			107	2,23
6	3	2,1222			0,18	2,11
7	48	2,0632	200	4,126		
8	5	1,6088			110	1,66
9	2	1,5371			114	1,51

Таблица 2

Результаты расчета дифрактограммы продуктов электроискрового диспергирования алюминия в этиловом спирте

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав	
	I	d, Å	Al	
			hkl	a, Å
1	100	2,3420	111	4,056
2	42	2,0274	200	4,054

Результаты расчета дифрактограмм продуктов электроискрового диспергирования алюминия в гексане и спирте показывают, что основной фазой продукта, полученного в гексане является металлический алюминий с кубической решеткой с периодом $a=4,130\text{Å}$, а второй фазой - карбид алюминия Al_4C_3 . К нему на дифрактограмме относятся линии небольшой интенсивности, что указывает на малое содержание этой фазы. В спирте образуется одна фаза, являющаяся металлическим алюминием с периодом решетки $a=4,055\text{Å}$. Отсюда можно сделать вывод о том, что состав продукта электроискрового диспергирования алюминия зависит от природы диэлектрической среды. В гексане происходит взаимодействие активных частиц алюминия, образующиеся в момент искрового разряда с продуктами распада молекул диэлектрической жидкости. Поэтому при диспергировании алюминия в гексане происходит образование карбида алюминия и возможно твердого раствора углерода в алюминии. На это указывает достаточно высокое значение периода решетки порошка алюминия, полученного в гексане.

Микрофотография порошка алюминия, полученного при электроискровом диспергировании в спирте, представлена на рис. 1.

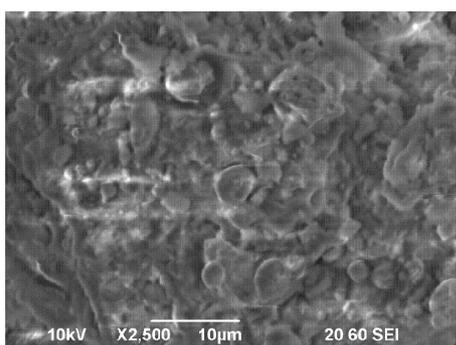


Рис. 1. Микрофотография порошка алюминия, полученного при электроискровом диспергировании алюминия в спирте

Из микрофотографий видно, что порошки алюминия, полученные методом электроискрового диспергирования, представляют собой полидисперсную систему, состоящую из частиц разных размеров и морфологий. Гранулометрические характеристики частиц алюминия, полученные из анализа микрофотографий приведены в таблице 3.

Таблица 3

Гранулометрические характеристики частиц алюминия, полученных при электроискровом диспергировании

Диэлектрическая среда	Диаметр частиц, нм	Содержание частиц в %
Гексан	до 100	59,7
	101-200	25,6
	>200	14,7
Этиловый спирт	до 100	48,2
	101-200	27,6
	>200	24,2

В продуктах электроискрового диспергирования алюминия в гексане доля наноразмерных частиц алюминия, т.е. доля металлических частиц с диаметром до 100 нм составляет 59,7 %, а в спирте – 48,2%. В гексане доля наноразмерных частиц алюминия на 11,5% больше чем в спирте. Возможно, это связано со стабилизирующим действием на наночастицы свободного углерода в виде сажи, образующегося при разложении молекул гексана. При разложении молекул спирта также образуется сажа, но в меньшем количестве по сравнению с гексаном.

На рисунке 2 представлены кинетические кривые реакции разложения пероксида водорода в нейтральной среде при 50°C в присутствии высокодисперсных порошков алюминия, полученных при электроискровом диспергировании алюминия в гексане, этиловом спирте. Каталитическая активность порошков алюминия, полученных в гексане, оказалось выше, чем каталитическая активность порошков алюминия, полученных в спирте.

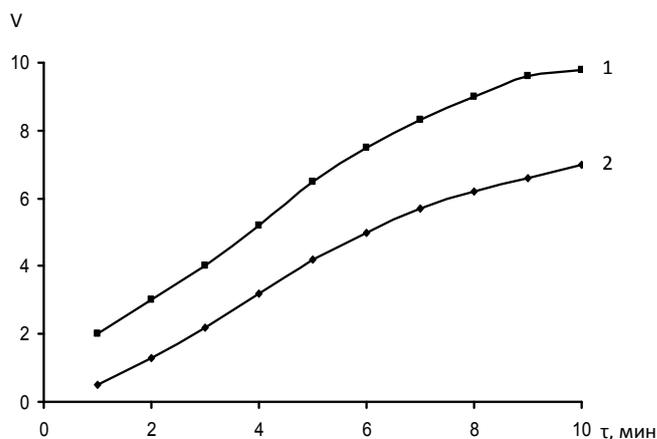


Рис. 2. Кинетические кривые реакции разложения пероксида водорода в нейтральной среде в присутствии порошка алюминия, полученного в условиях электроискрового диспергирования в гексане (1) и спирте (2) при 50°C

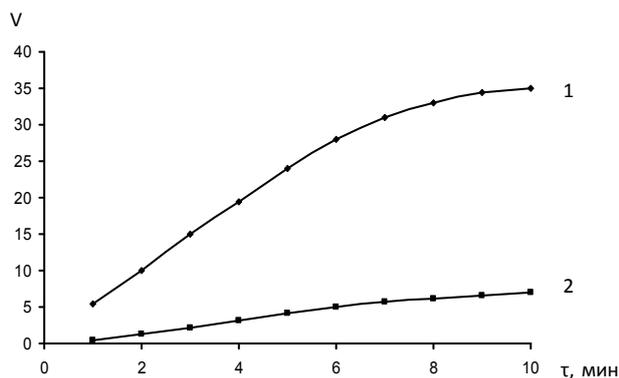


Рис. 3. Кинетические кривые реакции разложения пероксида водорода в нейтральной среде в присутствии порошка алюминия, полученного при электроискровом диспергировании алюминия в этиловом спирте, при температурах 50°C(2) и 60°C (1).

Из рисунка 3 видно, что на скорость каталитической реакции разложения пероксида водорода достаточно активно влияет температура. Скорость реакции разложения пероксида водорода в присутствии высокодисперсного алюминия при температуре 60°C резко увеличивается по сравнению со скоростью при 50°C.

При малых концентрациях пероксида водорода в раствор скорость реакции каталитического разложения пероксида водорода определяется кинетическим уравнением реакции первого порядка [4].

$$k = \frac{2,3}{\alpha \cdot t} \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_r}, \quad (1)$$

где k – константа скорости реакции, мин^{-1} ; V_{∞} и V_t – соответственно объемы кислорода, выделившегося при полном разложении пероксида водорода и к моменту времени t , мл; t – продолжительность реакции, мин; α – постоянная, зависящая от соотношения массы катализатора и объема раствора. α определяется по уравнению:

$$\alpha = m/V_p, \quad (2)$$

где V_p – объем раствора, мл; m – масса катализатора, мг.

С помощью уравнения (1) рассчитаны константы скорости реакции разложения пероксида водорода, в присутствии нанопорошков алюминия, полученных в гексане и спирте (табл.4, 5).

Из табл. 4 видно, что константа скорости реакции разложения пероксида водорода в присутствии продуктов электроискрового диспергирования алюминия зависит от природы жидкой среды, где проведено диспергирование. Константа скорости реакции разложения пероксида водорода в присутствии порошка алюминия, полученного в гексане, в 1,5 раза выше, чем константа скорости этой реакции в присутствии порошка алюминия, полученного в спирте.

С повышением температуры константа скорости реакции разложения пероксида водорода в присутствии порошков алюминия резко повышается

(табл.5). В присутствии порошка алюминия, полученного в спирте, при

Таблица 4

Константа скорости реакции разложения пероксида водорода, в присутствии нанопорошков алюминия, полученных в гексане и спирте, при 50°C

№	t, мин	k, мин ⁻¹	
		Гексан	Спирт
1	1	6,66	4,56
2	2	6,67	4,22
3	3	6,58	4,52
4	4	6,56	4,41
5	5	6,72	4,23
6	6	6,55	4,23
7	7	6,27	4,16
8	8	6,28	4,23
9	9	6,26	4,27
10	10	6,29	4,33
Среднее		6,48	4,32

Таблица 5

Зависимость константы скорости реакции каталитического разложения H₂O₂ от температуры в присутствии нанопорошка алюминия, полученного в спирте

№	t, мин	k, мин ⁻¹	
		323 К	333 К
1	1	4,56	38,06
2	2	4,22	38,14
3	3	4,52	38,38
4	4	4,41	38,16
5	5	4,23	38,26
6	6	4,23	38,23
7	7	4,16	38,41
8	8	4,23	38,13
9	9	4,27	38,15
10	10	4,33	38,19
Среднее		4,32	38,21

повышении температуры на 10°C скорость этой реакции возрастает почти в 9 раз.

Из зависимости константы скорости реакции разложения пероксида водорода в присутствии нанопорошков алюминия, полученных в условиях электроискрового диспергирования, рассчитана энергия активации этой реакции и она составляет 194,6 кДж/моль.

Таким образом, установлено, что нанодисперсный алюминий, полученный при электроискровом диспергировании алюминия в гексане и этиловом спирте, обладает определенной каталитической активностью для реакции разложения пероксида водорода в жидкой фазе.

Литература

1. Байрамов Р.К. Поведение металлических частиц, образованных при электроискровом диспергировании

- алюминия в водных растворах//ЖПХ, 2003, т.26, вып. 7. – С.1067-1070.
2. Асанов У.А., Петренко Б.Я., Денисов А.С. Установка для получения продуктов электроэрозии металлов// АС. № 322249, БН., 1972, №36.
3. Экспериментальные методы химической кинетики. [Текст]/ Под ред. Н.М. Эммануэля, Г.Б. Сергеева. – М.: Высшая школа, 1980. – 375 с.
4. Практикум по физической химии. [Текст] / Под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева. – М.: Химия, 1986. – 352 с.

Рецензент: к.х.н. Шыйтыева Назира
