

*Насирдинова Г.К.*

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КАРБИДОВ  
ВОЛЬФРАМА И ТИТАНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ  
ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

*Nasirdinova G.K.*

**THE CATALYTIC ACTIVITY OF ULTRAFINE TUNGSTEN AND TITANIUM  
CARBIDES SYNTHESIZED BY ELECTRODISPERSION**

УДК: 621.789.1:546.261+541.49

*Показано, что каталитическая активность ультрадисперсных карбидов вольфрама и титана, синтезированных методом электроискрового диспергирования, для реакции разложения пероксида водорода зависит от кислотности реакционной среды. Более высокой каталитической активностью карбиды характеризуются в кислой среде.*

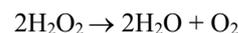
*It has been shown that the catalytic activity of ultrafine titanium and tungsten carbides, synthesized by dispersing electro for the decomposition reaction of hydrogen peroxide depends on the acidity of the reaction medium. The higher catalytic activity carbides characterized in acidic medium.*

Карбиды тугоплавких металлов, в том числе, карбиды вольфрама и титана являются перспективными катализаторами [1]. Каталитическая активность карбидов тугоплавких металлов, в основном, определяется дефектностью в подрешетке углерода [2]. С увеличением дефектности наряду с ростом электронной плотности в сфере атома металла, усиливается взаимодействие металл-металл за счет электронов, высвобождающихся при разрыве связи металл-неметалл. Кроме того, наблюдается повышение металлического характера связи за счет изменения расстояния между атомами в кристаллической решетке карбидов. В свою очередь, увеличение степени металличности химической связи обуславливает рост каталитической активности дефектных карбидов [2]. В работе [3] авторами показано, что карбиды тугоплавких металлов обладают каталитической активностью в реакциях гидрирования, дегидрирования, окисления. Авторами на основе сопоставления закономерностей в изменении каталитической активности карбидов в различных реакциях с данными рентгеновской эмиссионной спектроскопии и теоретических расчетов об энергетическом распределении парциальных плотностей заполненных состояний атомов металлов и углерода в карбидах сделан вывод о том, что каталитическая активность карбидов симбатна его металличности.

В этом плане определенный интерес представляет изучение каталитических свойств ультради-

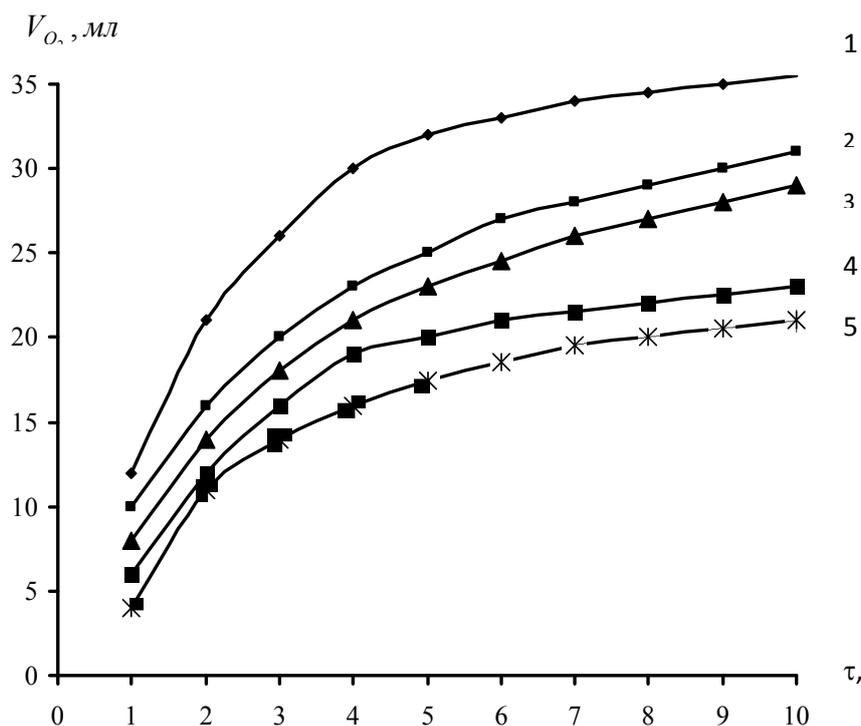
сперсных карбидов (УД) вольфрама и титана, синтезированных в условиях искрового разряда. В качестве модельной реакции для оценки каталитической активности УД карбидов вольфрама и титана использована реакция разложения пероксида водорода.

Разложение пероксида водорода проводилось в колбе с пробкой, в которой имелась стеклянная трубка для вывода, выделяющегося при разложении пероксида водорода, кислорода. О скорости разложения пероксида водорода судили по объему выделившегося кислорода за единицу времени, т.к.  $\text{H}_2\text{O}_2$  разлагается по схеме:



Объем кислорода определялся газометрическим методом. Опыты проводились при температуре  $70^\circ\text{C}$ . Температура реакции поддерживалась с точностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Карбиды, как катализатор, брались в количестве 100 мг. Разложение пероксида водорода проводилось в нейтральной ( $\text{H}_2\text{O}$ ), щелочной (1н  $\text{NaOH}$ ), кислой (1н  $\text{HNO}_3$ , 1н  $\text{HCl}$  и 1н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) средах. Для разложения использовался 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  в количестве 0,20мл. Объем реакционной смеси составлял 20 мл. Реакция проводилась при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Эксперимент и обработка полученных данных проводились по методике, приведенной в литературе [4].

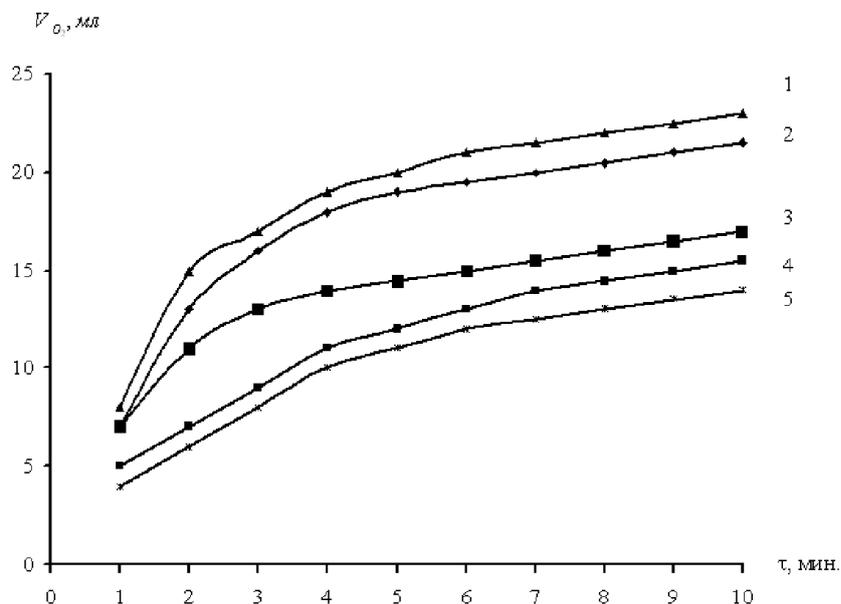
На рис.1, 2 приведены скорости разложения пероксида водорода в различных средах в присутствии УД карбидов вольфрама и титана. Из рисунков видно, что синтезированные нами в условиях искрового разряда УД карбиды вольфрама и титана обладают определенной каталитической активностью для реакции разложения пероксида водорода. Скорость разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии УД карбидов вольфрама зависит от условий осуществления реакции. В присутствии УД карбидов вольфрама пероксид водорода с наибольшей скоростью разлагается в растворе 1н азотной



**Рис.1.** Кинетические кривые реакции разложения пероксида водорода в присутствии УД карбидов вольфрама в различных средах при 70°C. Среда: 1-1н HNO<sub>3</sub>; 2-1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3-1н HCl; 4- H<sub>2</sub>O; 5-1н NaOH.

кислоты (рис.1), т.е. карбид вольфрама обладает достаточно высокой каталитической активностью для разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в данной среде. Наименьшая скорость разложения пероксида водорода в присутствии УД карбида вольфрама наблюдается в щелочной среде (1н NaOH).

Синтезированный в условиях искрового разряда УД карбид титана проявляет достаточно высокую каталитическую активность для реакции разложения пероксида водорода в растворах 1н HCl и HNO<sub>3</sub> (рис.2).



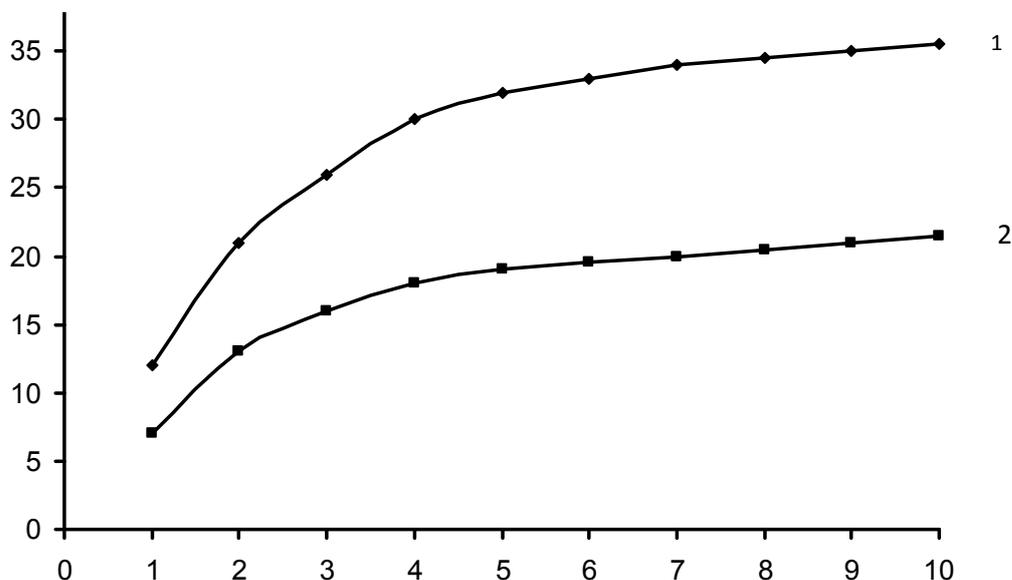
**Рис.2.** Кинетические кривые реакции разложения пероксида водорода в присутствии УД карбида титана в различных средах при 70°C. Среда: 1-1н HCl; 2-1н HNO<sub>3</sub>; 3- H<sub>2</sub>O; 4-1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 5-1н NaOH.

Каталитическая активность УД карбидов вольфрама для реакции разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> значительно выше, чем карбида титана (рис.3).

Полученные нами данные о каталитической активности карбидов вольфрама и титана согласуются с данными авторов [5].

Ими показано, что в ряду TaC→ZrC→TiC→WC каталитическая активность карбидов в реакции разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> значительно возрастает.

$V_{O_2}, \text{мл}$



**Рис.3.** Кинетические кривые реакции разложения пероксида водорода в 1н  $HNO_3$  в присутствии УД карбидов вольфрама (1) и карбида титана (2) при  $70^{\circ}C$ .

Таким образом, ультрадисперсные карбиды вольфрама и титана, синтезированные методом электроискрового диспергирования, обладают каталитическими свойствами, которые, возможно, связаны с особенностями их строения. В условиях электроискрового диспергирования происходит образования нанодисперсных частиц карбидов, поэтому размеры частиц активно влияют на их свойства.

#### Литература

1. Самсонов Г.В., Харламов А.И. Каталитические свойства порошков тугоплавких соединений // Порошковая металлургия. - 1975. - №9. - С.4-14.
2. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.
3. Харламов А.И., Кириллова Н.В. Каталитические свойства порошков тугоплавких соединений переходных элементов. Карбиды и нитриды. // Порошковая металлургия. - 1983. - №2. - С. 55-67.
4. Практикум по физической химии /под ред. В.В.Буданова, Н.К.Воробьева. - М.: Химия, 1986. - 352с.
5. Никольская С. А., Лилин С.А. Каталитические свойства некоторых карбидов переходных металлов в реакции разложения перекиси водорода в кислой среде // РЖ. Химия. - 1977. - 24Б.- С.1286.

Рецензент: к.х.н. Мурзабекова Э. Т.