

Бообекова А.А., Сатывалдиев А.С., Орозобекова У.О.

ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ МЕТОДУ МЕНЕН
СИНТЕЗДЕЛГЕН ЖЕЗДИН НАНОКУКУМДӨРҮНҮН ХИМИЯЛЫК
ЖАНА КАТАЛИТИКАЛЫК АКТИВДҮҮЛҮГҮ

Бообекова А.А., Сатывалдиев А.С., Орозобекова У.О.

ХИМИЧЕСКАЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
НАНОПОРОШКОВ МЕДИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

A.A. Boobobekova, A.S. Satyvaldiev, U.O. Orozbekova

CHEMICAL AND CATALYTIC ACTIVITY
OF COPPER NANOPOWDERS SYNTHESIZED BY THE METHOD
OF ELECTROSPARK DISPERSION

УДК: 621.9.048: 541.182: 546.56

Электр учкундук дисперстөө методу менен алынган жездин нанокүкүмдөрүнүн химиялык жана каталитикалык активдүүлүгү аларды алуу шартынан көз каранды экендиги көрсөтүлдү. Сууда алынган жездин нанокүкүмү эң жогору химиялык жана каталитикалык активдүүлүккө ээ.

Негизги сөздөр: химиялык активдүүлүк, каталитикалык активдүүлүк, нанокүкүм, жез, эригичтик.

Показано, что химическая и каталитическая активность нанопорошков меди, полученных методом электроискрового диспергирования зависит от условий их получения. Наибольшей химической и каталитической активностью обладает нанопорошок меди, полученный в воде.

Ключевые слова: химическая активность, каталитическая активность, нанопорошок, медь, растворимость.

It is shown that the chemical and catalytic activity of copper nanopowders obtained by the method of electrospark dispersion depends on the conditions for their preparation. The greatest chemical and catalytic activity has copper nanopowder obtained in water.

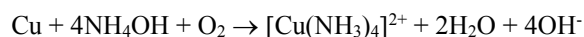
Key words: chemical activity, catalytic activity, nanopowder, copper, solubility.

Ранее [1] показано, что синтезированные методом электроискрового диспергирования в гексане и спирте нанодисперсные порошки меди проявляют каталитическую активность для реакции окисления-восстановления иода. Наибольшей каталитической активностью обладают нанодисперсные порошки меди, полученные в спирте. Установлено, что растворимость нанодисперсных порошков меди в растворе аммиака также зависит от условий их получения. Поэтому определенный интерес представляет более подробное изучение химических и каталитических свойств нанопорошков меди, полученных методом электроискрового диспергирования меди в различных жидких средах. В работе [2] автором показано, что на фазовый состав продуктов электроискрового диспергирования меди влияет природа жидкой среды. Однофазный продукт, состоящий только из порошка меди образуется в гексане. В этиловом спирте, воде и 0,2%-растворе желатина, кроме порошков меди, образуются также оксиды меди.

Для изучения химических и каталитических свойств нанопорошки меди были получены в условиях электроискрового диспергирования в среде гексана, этилового спирта (96%), воды и 0,2%-раствора желатина в воде.

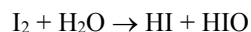
Продукты электроискрового диспергирования меди находятся в составе твердой фазы, поэтому она отделялась от жидкой фазы декантацией и высушивалась, а продукты, полученные в воде и растворе желатина, дополнительно промывались этиловым спиртом.

Растворимость меди изучали методом спектрофотометрии, так как при растворении меди в растворе аммиака образуется комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, который окрашивает раствор в интенсивно синий цвет:



Оптическую плотность полученного раствора измеряли на спектрофотометре СФ-46 при длине волны 600 нм в кюветках с толщиной 1 см. Реакция проводилась при комнатной температуре.

Для изучения каталитических свойств синтезированных нанодисперсных порошков меди в качестве модельной реакции выбрана реакция окисления-восстановления иода в жидкой фазе. В присутствии катализатора молекулярный иод окисляется-восстанавливается по следующей схеме:



Ход этой реакции можно контролировать по изменению цвета раствора. Поэтому для определения влияния нанопорошков меди на кинетику реакции окисления-восстановления иода использован метод спектрофотометрии. Раствор иода был приготовлен в 0,25 н растворе KI, т.к. согласно литературным данным [3] растворимость молекулярного иода выше в растворе KI чем в воде. Раствор иода имеет максимум поглощения при длине волны электромагнитного излучения $\lambda=420$ нм. Изменение оптической плотности раствора иода под действием нанопорошков меди измерялся с помощью спектрофотометра СФ-46 в

кюветах с толщиной 1 см. Реакция проводилась при комнатной температуре.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что во всех использованных жидких средах основным компонентом продуктов электроискрового диспергирования меди является высокодисперсная медь [2]. Фазовый состав продуктов и значение параметра решетки полученных порошков меди приведен в таблице 1.

Таблица 1

Фазовый состав продуктов электроискрового диспергирования меди и значение параметра решетки (а) полученных порошков меди

№	Жидкая среда	Фазовый состав	a, Å
1.	Гексан	Cu	3,618
2.	Спирт	Cu, Cu ₂ O, CuO	3,618
3.	Вола	Cu, Cu ₂ O, CuO	3,655
4.	0,2%-раствор желатина	Cu, CuO	3.653

Однофазный продукт, состоящий только из порошка меди образуется в гексане. В этиловом спирте, воде и 0,2%-растворе желатина, кроме порошков меди, образуются также оксиды меди.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые реакции растворения нанодисперсной меди, полученной при электроискровом диспергировании, в растворе аммиака.

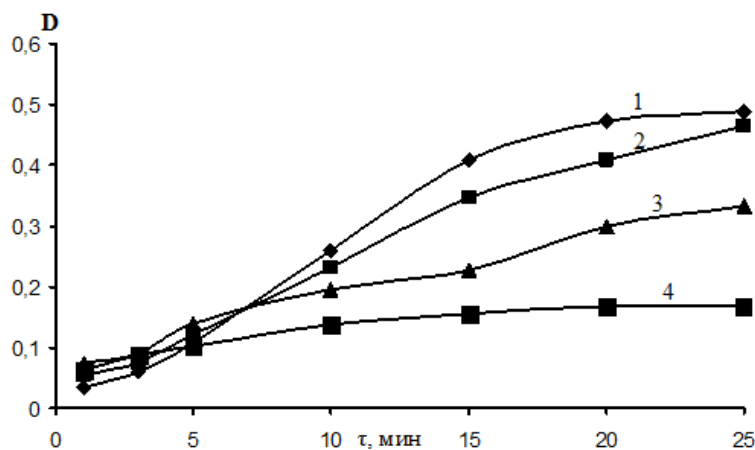


Рис. 1. Кинетические кривые реакции растворения нанопорошков меди, полученных при электроискровом диспергировании меди в воде (1), 0,2%-растворе желатина (2), этиловом спирте (3) и гексане (4) в 10%-растворе аммиака.

Из рисунка 1 видно, что в растворе аммиака достаточно интенсивно растворяется порошок меди, полученный при электроискровом диспергировании меди в воде. Менее активно взаимодействует с аммиаком порошок меди, полученный в гексане. Результаты расчета константы скорости реакции растворения нанопорошков меди в растворе аммиака приведены в таблице 2.

Константы скорости растворения продуктов электроискрового диспергирования меди в воде, 0,2%-растворе желатина, спирте и гексане в растворе 10% аммиака

τ, мин	Вода		0,2%-раствор желатина		Спирт		Гексан	
	D	k·10 ² , мин ⁻¹	D	k·10 ² , мин ⁻¹	D	k·10 ² , мин ⁻¹	D	k·10 ² , мин ⁻¹
1	0,033	14,7	0,054	8,6	0,074	4,9	0,061	1,9
3	0,059	14,1	0,076	8,8	0,090	4,5	0,087	1,6
5	0,108	14,8	0,121	8,8	0,140	4,5	0,101	1,8
10	0,259	14,2	0,232	8,7	0,195	4,9	0,138	2,2
15	0,409	14,2	0,340	8,4	0,227	4,0	0,155	2,0
20	0,472	14,1	0,408	8,3	0,300	4,5	0,167	2,0
25	0,488	14,3	0,465	8,1	0,333	4,3	0,168	1,6
Среднее		14,3		8,5		4,5		1,9

Результаты расчета константы скорости реакции растворения нанопорошков меди в растворе аммиака показывают, что скорость растворения нанопорошков меди, полученные при электроискровом диспергировании меди в воде, от 1,7 до 7,5 раза превышает скорость растворения соответствующих нанопорошков, полученных в растворе желатина и гексане. Отсюда можно предположить о том, что на растворимость нанопорошков меди влияет условие их синтеза, т.е. природа жидкой среды, где проведено электроискровое диспергирование меди.

При электроискровом диспергировании меди углеродсодержащей жидкой среде, в результате термического разложения молекул жидкой среды в условиях искрового разряда образуется свободный углерод в виде сажи, который на поверхности высокодисперсных частиц металла образует адсорбционный слой, препятствующий взаимодействию металла с реагентом. При электроискровом диспергировании меди в растворе желатина также происходит образование адсорбционного слоя из молекул желатина.

В химии и химической технологии высокодисперсные порошки меди широко используются в качестве катализаторов [4,5]. Поэтому определенный интерес представляет изучение каталитических свойств синтезированных нанодисперсных порошков меди. На рисунке 2 представлены кинетические кривые реакции окисления-восстановления иода в присутствии синтезированных нанопорошков меди.

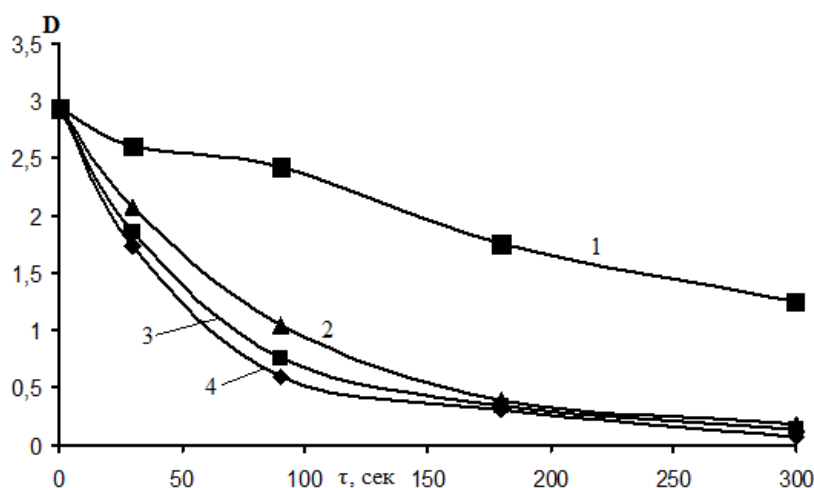


Рис. 2. Кинетические кривые реакции окисления и восстановления иода в присутствии нанопорошков меди, полученных при электроискровом диспергировании меди в гексане (1), спирте (2), 0,2%-растворе желатина (3) и воде (4).

Из рисунка 2 видно, что полученные нанодисперсные порошки меди обладают определенной каталитической активностью. Каталитическая активность меди зависит от условий получения нанопорошков меди и подчиняется закономерностям, установленным при растворении их в растворе аммиака.

Результаты расчета константы скорости реакции окисления и восстановления иода в присутствии нанопорошков меди приведены в таблице 3.

Таблица 3

Константы скорости реакции окисления и восстановления иода в присутствии нанопорошков меди, полученных при электроискровом диспергировании меди в воде, 0,2%-растворе желатина, спирте и гексане

τ, мин	Вода		0,2%-раствор желатина		Спирт		Гексан	
	D	$k \cdot 10^2, \text{сек}^{-1}$	D	$k \cdot 10^2, \text{сек}^{-1}$	D	$k \cdot 10^2, \text{сек}^{-1}$	D	$k \cdot 10^2, \text{сек}^{-1}$
30	1,730	1,92	1,92	1,72	2,081	1,56	2,606	0,63
90	0,594	2,05	0,763	1,68	1,044	1,57	2,427	0,67
180	0,307	1,95	0,346	1,67	0,385	1,63	1,756	0,59
300	0,071	1,97	0,138	1,73	0,183	1,67	1,248	0,62
Среднее		1,97		1,70		1,61		0,62

Результаты расчета константы скорости реакции окисления и восстановления иода в присутствии нанопорошков меди также подтверждают зависимость каталитической активности нанопорошков меди от условий синтеза. Более высокой каталитической активностью обладает нанопорошок меди, полученный в воде.

Расчет константы скорости реакций растворения нанопорошков меди в растворе аммиака и окисления и восстановления иода в присутствии нанопорошков меди проводился по известным кинетическим уравнениям реакций первого порядка [6].

Таким образом, методом спектрофотометрии показано, что химическая и каталитическая активность нанопорошков меди, полученных методом электроискрового диспергирования, зависит от условий их получения. Наибольшей химической и каталитической активностью обладает нанопорошок меди, полученный в воде.

Литература:

1. Бообекова А.А., Каршева К.О., Сатывалдиев А.С. Химическая активность наноразмерной меди, синтезированной методом электроискрового диспергирования // Журнал «Известия вузов», №7. - Бишкек, 2014. - С. 34-36.
2. Бообекова А.А. Зависимость фазового состава продуктов электроискрового диспергирования меди от природы жидкой среды // Журнал «Известия вузов», №11. - Бишкек, 2017.
3. Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева. - М.: Химия, 1986. - С. 352.
4. Скороходова Т.С., Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е. Изучение реакционной способности нанопорошков меди в модельной реакции окисления изопропилбензола // ЖПХ, 2005. - Вып. 5. - С. 767-771.
5. Микубаева Е.В., Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е. Изучение реакционной способности нанопорошков меди при взаимодействии с ледяной уксусной кислотой // ЖПХ, 2004. - Вып.12. - С.1937-1941.
6. Экспериментальные методы химической кинетики. - М.: Высшая школа, 1980. - 375 с.

Рецензент: к.хим.н., доцент Насирдинова Г.К.