

*Макамбаева Ы.Ж., Сатывалдиев А.С., Монолдорова А.М.*

**(Ti, W)C ТАТААЛ КАРБИДИНЕ ОТУРГУЗУЛГАН КҮМҮШ МЕНЕН  
ЖЕЗДИН КАТАЛИТИКАЛЫК АКТИВДҮҮЛҮГҮ**

*Макамбаева Ы.Ж., Сатывалдиев А.С., Монолдорова А.М.*

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СЕРЕБРА И МЕДИ  
ОСАЖДЕННЫХ НА СЛОЖНОМ КАРБИДЕ (Ti, W)C**

*Y.Zh. Makambaeva, A.S. Satyvaldiev, A.M. Monoldorova*

**THE CATALYTIC ACTIVITY OF SILVER AND COPPER  
DEPOSITED ON COMPLEX CARBIDE (Ti, W)C**

УДК: 546.82: 546.78

(Ti,W)C татаал карбидине отургузулган нанодисперстүү күмүш менен жездин каталирикалык активдүүлүгүн изилдөө үчүн моделдик реакция катарында иоддун ички молекулалык кычкылдануу-калыбына келүү реакциясы тандалып алынды. Бул реакциянын кинетикасы эритменин оптикалык тыгыздыгынын убакыт бирдиги ичинде өзгөрүшү боюнча спектрофотометрия методу менен изилденди. (Ti,W)C татаал карбидине отургузулган металлдардын каталирикалык активдүүлүгүн салыштыруу үчүн жездин иондорун гидразин менен аммиактык чөйрөдө калыбына келтирүү менен синтезделген жездин нанокүкүмдөрүнүн катышуусу менен жүргөн ушул эле реакциянын кинетикасы да изилденди. I<sub>2</sub> эрителеринин оптикалык тыгыздыктарынын убакыттан болгон көз карандылыгы боюнча (Ti,W)C татаал карбидине отургузулган металлдардын ичинен бул реакция үчүн жогору каталирикалык активдүүлүккө жез ээ экендиги аныкталды. Татаал карбидке отургузулган жездин катышуусунда температура 23°Сдан 50°Сга чейин жогорулаганда реакциянын ылдамдыгы 2,7 эсеге жогорулайт. Реакциянын ылдамдыгынын константасынын температурадан болгон көз карандылыгынан бул реакциянын активдештирүү энергиясы эсептелди.

**Негизги сөздөр:** күмүш, жез, отургузуу, татаал карбид, каталирикалык активдүүлүк, иоддун кычкылдануу-калыбына келүүсү, кинетикалык ийри сызыктар, ылдамдыктын константасы.

Для изучения каталитической активности нанодисперсного серебра и меди, осажденных на сложном карбиде (Ti,W)C, в качестве модельной реакции выбрана реакция внутримолекулярного окисления-восстановления иода. Кинетика данной реакции изучена методом спектрофотометрии по изменению оптической плотности раствора по времени. Для сравнения каталитической активности металлов, осажденных на сложном карбиде (Ti,W)C, изучена также кинетика данной реакции в присутствии нанопорошка меди, синтезированной

ного восстановлением ионов меди гидразином в аммиачной среде. Из зависимости оптической плотности растворов I<sub>2</sub> от времени установлено, что из металлов, осажденных на сложном карбиде (Ti,W)C, более высокой каталитической активностью для данной реакции обладает медь. При повышении температуры от 23°С до 50°С в присутствии меди, осажденной на сложном карбиде, скорость реакции увеличивается 2,7 раза. Из зависимости константа скорости реакции от температуры рассчитана энергия активации данной реакции.

**Ключевые слова:** серебро, медь, осаждение, сложный карбид, каталитическая активность, окисление-восстановление иода, кинетические кривые, константа скорости.

To study the catalytic activity of nano-dispersed silver and copper deposited on complex carbide (Ti, W) C, the intramolecular oxidation-reduction reaction of iodine was chosen as a model reaction. The kinetics of this reaction was studied by spectrophotometry by changing the optical density of the solution over time. To compare the catalytic activity of metals deposited on complex carbide (Ti, W)C, the kinetics of this reaction was also studied in the presence of copper nanopowder synthesized by the reduction of copper ions with hydrazine in ammonia. From the dependence of the optical density of I<sub>2</sub> solutions on time, it was found that of the metals deposited on complex carbide (Ti, W)C, copper has a higher catalytic activity for this reaction. When the temperature rises from 23°С to 50°С in the presence of copper deposited on complex carbide, the reaction rate increases 2.7 times. From the dependence of the reaction rate constant on temperature, the activation energy of this reaction was calculated.

**Key words:** silver, copper, precipitation, complex carbide, catalytic activity, oxidation-reduction of iodine, kinetic curves, rate constant.

Возможности осаждения нанодисперсного серебра и меди на карбидных соединениях показаны в работах [1,2]. В работе [2] автор в ре-

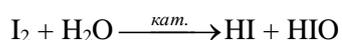
зультате расчета дифрактограмм и анализа электронномикроскопических фотографий продуктов, полученных при химическом восстановлении меди и серебра гидразином в присутствии сложного карбида (Ti,W)C, пришел к выводу об осаждении наночастиц металлов на частицах сложного карбида. Причем частицы сложного карбида имеют более крупные размеры (более 1 мкм), а наночастицы металлов с размерами менее 10 нм образуют агрегаты с размерами 30-40 нм. Образовавшиеся системы, состоящие из сложного карбида (Ti,W)C и наночастиц металлов, можно отнести к катализаторам на носителях.

Карбиды титана и вольфрама, и образовавшийся на их основе сложный карбид (Ti,W)C обладают высокой температурой плавления, химической устойчивостью против окисления и действия минеральных кислот (соляной и серной) [3]. Поэтому сложный карбид (Ti,W)C является перспективным носителем каталитически активных веществ.

Широкое применение в химической технологии находят катализаторы на носителях, т.к. при этом снижается расход каталитически активного вещества, повышается устойчивость катализатора к изменению температур и действующим каталитических ядов, а также увеличивается срок действия и температурный предел активности катализатора [4].

Нанометаллы за счет избыточной поверхностной энергии, обладают высокой химической и каталитической активностью [5], поэтому целью данной работы является изучение каталитических свойств систем, состоящих из наночастиц серебра и меди, осажденных на сложном карбиде (Ti,W)C.

Каталитическая активность системы сложный карбид (Ti,W)C - нанометалл изучена для реакции внутримолекулярного окисления-восстановления иода, протекающей в растворе по схеме:



Кинетика данной реакции изучена методом спектрофотометрии по изменению оптической плотности раствора иода по времени. Раствор иода готовился в 0,25н растворе KI, т.к. раство-

римость молекулярного иода в растворе KI выше, чем в воде [6]. Было установлено, что раствор  $I_2$  имеет максимум поглощения при длине волны электромагнитного излучения  $\lambda=420$  нм и поэтому измерение оптической плотности растворов иода была проведена при этой длине волны.

Для изучения кинетики каталитического окисления-восстановления иода в качестве катализатора использованы серебро и медь, осажденные на сложном карбиде (Ti,W)C. На 1 г сложного карбида осаждены 0,1 г соответствующего металла и что соответствует соотношению сложного карбида и металла 10:1. Эти продукты обозначены как (Ti,W)C-Cu и (Ti,W)C-Ag, а соотношение сложного карбида и металла указано в скобках.

Изучение кинетики реакции окисления-восстановления иода в присутствии нанометаллов, осажденных на сложном карбиде (Ti,W)C, проведено по следующей методике. Продукт (Ti,W)C-Cu или (Ti,W)C-Ag в количестве 10 мг добавляется в 10 мл раствора иода. Полученная смесь перемешивается в течении определенного времени на магнитной мешалке. Затем раствор отфильтровывается и измеряется его оптическая плотность на спектрофотометра СФ – 46 в кюветках с толщиной 10 мм при  $\lambda=420$  нм. Оптическая плотность исходного раствора иода составляла  $D_0=2,65$ . Эксперимент проведен при температуре 23°C и 50°C. Измерение оптической плотности растворов проводилось через 30, 60, 90, 120 и 150 секунд. Каталитические свойства систем (Ti,W)C-Cu и (Ti,W)C-Ag сравнивали с каталитической активностью нанопорошка меди, синтезированного методом химического восстановления.

Кинетические кривые каталитического окисления-восстановления иода в присутствии систем (Ti,W)C-Cu и (Ti,W)C-Ag и нанопорошка меди при температуре 23°C представлены на рисунке 1.

Анализ кинетических кривых показывает, что из систем (Ti,W)C-Cu и (Ti,W)C-Ag для реакции внутримолекулярного окисления-восстановления иода более высокой каталитической активностью обладает медь, осажденная на сложном карбиде (Ti,W)C.

Для расчета константы скорости модельной реакции использовано кинетическое уравнение реакции первого порядка [5]. Сравнение константы скорости показывает, что наиболее высокое значение константы скорости имеет реак-

ция, протекающая в присутствии нанопорошка меди. Константа скорости данной реакции 2 раза превышает константа скорости реакции, протекающего в присутствии (Ti,W)C-Cu (табл. 1).

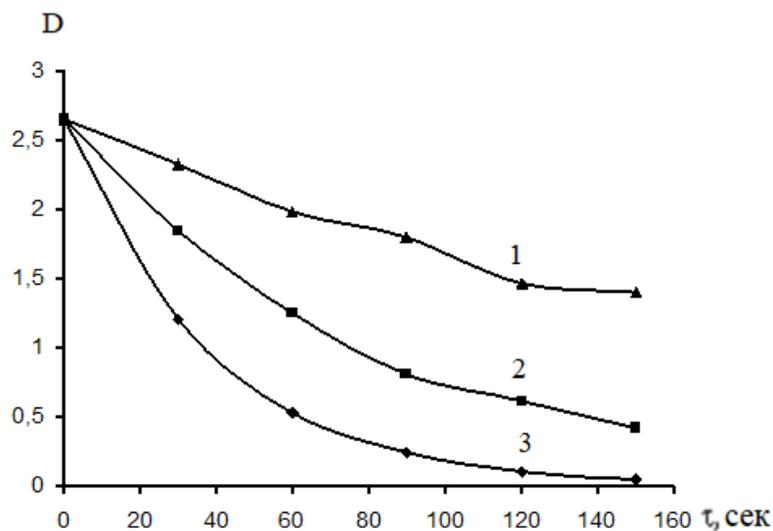


Рис. 1. Кинетические кривые реакции каталитического внутримолекулярного окисления-восстановления иода в присутствии систем (Ti,W)C-Ag (1), (Ti,W)C-Cu (2) и нанопорошка меди (3) при 23°C.

Таблица 1

Константа скорости реакции каталитического внутримолекулярного окисления-восстановления иода в присутствии систем (Ti,W)C-Ag, (Ti,W)C-Cu и нанопорошка меди при 23°C.

№	τ, сек	Cu		(Ti,W)C-Cu (10:1)		(Ti,W)C-Ag (10:1)	
		D	k, сек <sup>-1</sup>	D	k, сек <sup>-1</sup>	D	k, сек <sup>-1</sup>
1.	30	1,20	0,0264	1,84	0,0122	2,32	0,0045
2.	60	0,53	0,0266	1,25	0,0124	1,98	0,0048
3.	90	0,24	0,0262	0,81	0,0128	1,80	0,0042
4.	120	0,10	0,0267	0,61	0,0121	1,46	0,0049
5.	150	0,05	0,0263	0,42	0,0120	1,40	0,0041
Среднее			0,0264		0,0123		0,0045

Это объясняется различным содержанием каталитически активного вещества. Нанопорошок меди состоит только из каталитически активного вещества, а в системе (Ti,W)C-Cu содержание меди 10 раз меньше. Если рассмотреть константу скорости реакций, приходящиеся на единицу масса каталитически активного вещества, т.е меди, то удельная каталитическая

активность продукта (Ti,W)C-Cu будет значительно выше удельной каталитической активности нанопорошка меди.

Для изучения влияние температуры на скорость каталитического окисления-восстановления иода реакция проведена при 50°C в присутствии продукта (Ti,W)C-Cu (10:1) (рис. 2).

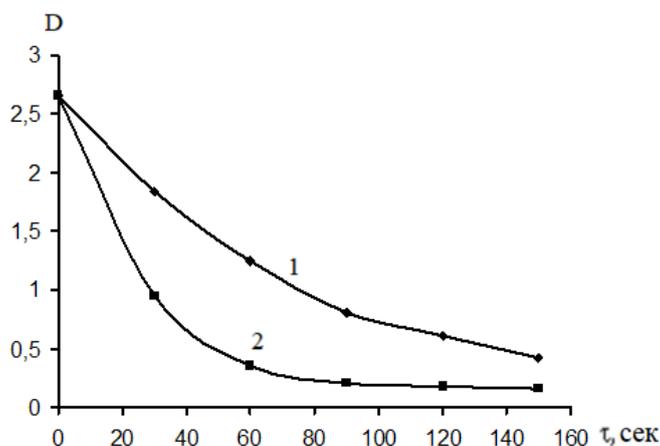


Рис. 2. Кинетические кривые реакции каталитического внутримолекулярного окисления-восстановления иода в присутствии (Ti,W)C-Cu (10:1) при температурах 23°C (1) и 50°C (2).

Таблица 2

Зависимость константы скорости реакции каталитического внутримолекулярного окисления и восстановления иода в присутствии (Ti,W)C-Cu (10:1) от температуры

№	τ, сек	23°C		50°C	
		D	k, сек <sup>-1</sup>	D	k, сек <sup>-1</sup>
1.	30	1,84	0,0122	0,95	0,0343
2.	60	1,25	0,0124	0,36	0,0328
3.	90	0,81	0,0128	0,21	0,0336
4.	120	0,61	0,0121	0,18	0,0325
5.	150	0,42	0,0120	0,15	0,0341
Среднее			0,0123		0,0337

Из зависимости константа скорости данной реакции от температуры рассчитана энергия активации реакции и что составляет  $E=29,64$  кДж/моль. Это указывает на достаточно высокую каталитическую активность системы (Ti,W)C-Cu.

Таким образом, изучение кинетики реакции каталитического внутримолекулярного окисления и восстановления иода показывает, что наиболее высокой каталитической активностью для модельной реакции обладает медь, находящаяся на сложном карбиде (Ti,W)C.

#### Литература:

1. Макамбаева Ы.Ж., Сатывалдиев А.С., Насирдинова Г.К., Таалайбек у. Рахат. Дисперсность металлов, осажденных на карбиде титана / Республиканский

- научно-теоретический журнал «Известия вузов Кыргызстана», №1. - Бишкек, 2018. - С.63-65.
2. Макамбаева Ы.Ж. Осаждение металлов на сложном карбиде (Ti,W)C методом химического восстановления / Республиканский научно-теоретический журнал «Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана», №12. - Бишкек, 2016. - С.66-68.
3. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. - М.: «МИСИС», 2001. - 428 с.
4. Технология катализаторов. - Л.: Химия, 1979. - 159 с.
5. Сергеев Г.Б. Нанохимия металлов // Успехи химии, 2001. - Т. 70. - №10. - С. 915-933.
6. Практикум по физической химии / Под редакцией В.В. Буданова, Н.К. Воробьева. - М.: Химия, 1986. - 352 с.

Рецензент: к.хим.н., профессор Сагындыков Ж.