

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №4, 2013 Химический журнал Армении

УДК 541.183

ПЛАЗМОМЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ Fe, Co И FeCo СПЛАВА

С. Г. АЛОЯН¹, В. Т. МИНАСЯН², Л. А. ВАРТИКЯН²,
В. Р. АРУТЮНЯН¹ и Г. Г. МАНУКЯН¹

¹Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2-ой пер., д.10
E-mail: ionx@sci.am

²Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул.П.Севака, 5/2
E-mail: varyaminas@gmail.com

Поступило 20 VI 2013

Механическое измельчение в присутствии электронного разряда (плазмомеханохимия) используется для получения наноразмерных порошков Fe, Co и FeCo сплава с средним размером частиц 50 нм. По сравнению с методом механохимии, в случае плазмомеханохимии резко (~ в 6 раз) сокращается время синтеза FeCo сплава. Исследования каталитической активности в процессе превращения циклогексана показали, что для FeCo/клиноптилолит катализаторов на основе сплава, полученного плазмомеханохимией, активность в 1.2 раза выше и достигает 98% при 490°C. Наблюдаемые закономерности связаны с особыми условиями образования трещин, дробления материала и формирования дефектной структуры сплава, которые реализуются в ходе плазмомеханохимического синтеза.

Рис. 5, библиограф. ссылка 16.

Механическая обработка твердых смесей, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускорение массопереноса и перемешивание компонентов смеси на квазимолекулярном уровне активируют химическое взаимодействие твердых реагентов. Для механохимического синтеза применяют высокоэнергетичные планетарные, шаровые и вибрационные мельницы. Механический размол может приводить к уменьшению размера микроструктурных блоков до 10 нм и менее, что эквивалентно сокращению диффузионных путей, и ускоряет взаимодействие нанокристаллических частиц. Это особенно

важно для многокомпонентных систем, где в зоне контакта частиц разных веществ действуют не только механические, но и химические силы [1-5].

В последнее время разрабатывается новый вид механического воздействия, который одновременно создает условия как для синтеза конечного продукта, так и для его диспергирования [6]. Это – механохимический синтез в присутствии электроискрового или тлеющего разрядов – плазмомеханохимический синтез, обеспечивающий особые условия для синтеза соединений, дробления материала или образования соответствующих сплавов. В частности, при использовании режима электроискрового разряда в камере вибромеханореактора происходят множественные электрические пробой при столкновении шариков и реагирующих компонентов. В данном режиме появляется возможность для образования за короткое время (~30 мин) новых наноразмерных фаз, которые не образуются в обычных условиях механохимического синтеза ($\text{Ni} + \text{Si} \rightarrow \text{NiSi}$; $\text{Fe} + \text{B} \rightarrow \text{FeB}$ – твердофазные реакции). Присутствие химически активной атмосферы (N_2 , NH_3) в камере механореактора приводит к образованию соответствующих нитридов ($\text{Ti} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{TiN}$; $\text{Si} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ – реакции газ – твердое тело). При пониженных давлениях электроискровой разряд переходит в тлеющий и инициируются реакции газ – твердое тело, что также приводит к образованию в ионизированной азотсодержащей атмосфере реактора нитридов соответствующих элементов (Ti , Zn , Ge , Si , Fe , Al) [7].

Сплавы железа с кобальтом – одни из наиболее важных материалов в индустрии магнитного хранения информации [8]. Они активно используются также в электронной оптике [9], катализе [10,11] и т.д. Повышение активности катализаторов возможно при переводе их в ультрадисперсное состояние, что сопровождается увеличением удельной поверхности и может привести к образованию на поверхности дефектных структур, не присущих массивному состоянию плавного катализатора. Это в свою очередь дает увеличение на поверхности катализатора количества активных центров и приводит к изменению характера сорбции на них атомов и молекул [12].

В настоящей работе для получения наноразмерного сплава железа и кобальта были использованы как метод механохимического сплавления, так и плазмомеханохимический метод и проведены сравнительные исследования каталитической активности полученных материалов в процессе превращения циклогексана.

Экспериментальная часть

На рис. 1 представлен реакционный модуль, сконструированный для синтеза наноматериалов в условиях плазмомеханического синтеза. Реакционный модуль состоит из двух механореакторов (1,2) цилиндрической формы, внутренним диа-

метром 50 мм и длиной 100 мм, изготовленных из коррозионно-стойкой стали и снабженных системой подачи и вывода газа (3). В качестве размещаемых тел использовались металлические шарики (сталь Р6М5) диаметром 8 мм, заполняющие $\frac{3}{4}$ от объема реакторов. Виброизмельчение проводилось в механореакторах вибромельницы (4) при частоте колебаний 25 Гц и амплитуде 4 мм в двух режимах: механохимического синтеза – реактор 1, и плазмомеханохимического синтеза – реактор 2. Процесс проводился в атмосфере аргона ($W_{Ar} = 0.03 \text{ м}^3/\text{мин}$) для минимизации окисления продукта в течение процесса измельчения. Для подвода высокого напряжения механореактор 2 снабжался двумя торцевыми дисками из фторопласта с центральными металлическими полыми электродами (5), исполненными в виде штуцеров, для одновременного ввода газа и высоковольтных импульсов. В качестве генератора высокого напряжения использовался преобразователь 30 кВ, 50 Гц, с током порядка 200 мкА (6). Для получения наноразмерного FeCo сплава в механохимические реакторы загружались порошки соответствующих металлов: Co и Fe (квалификация ОСЧ 7-2) в количестве по 10 г. Начальный размер частиц каждого из порошков был равен 300 мкм. Соотношение реагентов во всех экспериментах оставалось неизменным и составляло 50 масс.%. И использованные в синтезе порошки изначально механически перемешивались в течение 30 мин в атмосфере аргона. В аналогичных условиях методом плазмомеханохимического синтеза были также приготовлены наноразмерные порошки Co и Fe.

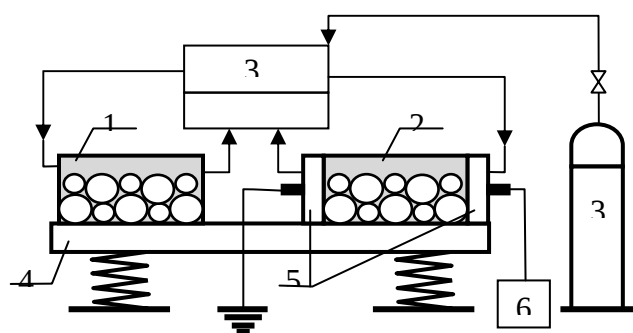


Рис. 1. Реакционный модуль: 1,2 – механореакторы; 3 – система подачи и вывода газа; 4 – вибромельница; 5 – торцевые диски с электродами; 6 – генератор высоковольтных импульсов.

Фазовый состав синтезированных образцов получен на основе рентгенофазового анализа – РФА ("URD-63", $\text{CuK}\alpha$ излучение). Идентификация фаз проводилась по данным JCPDS-ICDD 2000. Микроструктура и средний размер частиц образцов исследовались сканирующей электронной микроскопией – СЕМ ("VEGA TS 5130 MM"). Элементный анализ образцов проведен на микроанализаторе ("INCA Energy 300"). Величина удельной поверхности определялась методом BET на "Micromeritics ACCUSORB 2300A" анализаторе.

Для приготовления катализаторов смесь 9-36.4 вес.% нанопорошка (FeCo, Fe, Co) и 91-63.6 вес.% порошка клиноптилолита, использованного в качестве носителя, таблетировали, прокаливали при 350°C и в виде кусочков помещали в U-образный кварцевый реактор проточного типа ($V_{кат.} = 1.2 \text{ см}^3$). Процесс превращения циклогексана изучен при атмосферном давлении, в температурном интервале 130-500°C, исходная смесь содержала 9 мол.% циклогексана в водороде ($W_{H_2} = 15 \text{ см}^3/\text{мин}$). Анализ циклогексана и бензола осуществляли хроматографически на 1.5 м колонке с динонилфталатом (20%) на хромосорбе-Р, анализ легких углеводородов – на 5 м колонке с наполнителем Linde 5 Å. Газ-носитель – гелий, скорость потока 60 $\text{см}^3/\text{мин}$, $T_{кол.} = 80^\circ\text{C}$, детектор – катарометр.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены дифрактограммы исходных Fe и Co порошков (1,2), их механической смеси (3) и образца после плазмомеханохимического синтеза (4). На рентгенограмме (4) присутствуют рефлексы, соответствующие позициям типичного FeCo сплава [13]. Отсутствие на рентгенограмме (4) линий при 2θ величинах 51.56 и 75.9, которые наблюдаются на рентгенограмме кристаллического Co, означает, что Fe и Co сплавляются быстрее, чем формируют отдельные гранулы. Время плазмохимического синтеза составило 8 ч. Рентгенограмма образца после механохимического синтеза за тоже время совпала с картиной, наблюдавшейся для механической смеси исходных порошков (рис. 2,3). При увеличении времени механохимического воздействия до 16 ч рентгенограмма образца заметно не менялась и только через 48 ч на рентгенограмме обнаруживалась фаза FeCo сплава, наряду с фазой металлического Co и Fe. Таким образом, время синтеза с образованием фазы FeCo сплава методом плазмомеханохимии сокращается в 6 раз.

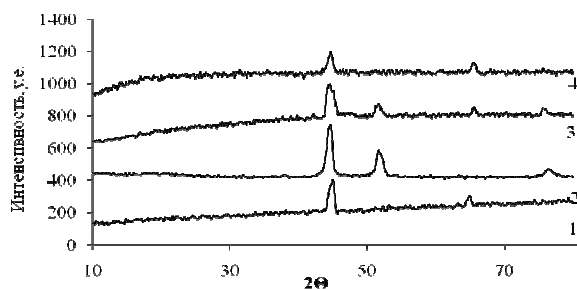


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: 1 – исходного порошка Fe; 2 – исходного порошка Co; 3 – механической смеси порошков Fe и Co; 4 – порошка FeCo сплава после плазмомеханохимического синтеза.

Элементный анализ FeCo сплава показал присутствие 98% основных (составляющих сплав) металлов по массе, а также наличие 0.2 масс.% Mg, 0.65 масс.% Al и 0.43 масс.% Cr, что может быть следствием загрязнения конечного порошка мате-

риалом используемых для механического измельчения стальных шариков. Остаток 0.72 масс.% приходится на кислород, наличие которого может быть связано с хемосорбцией последнего и его медленным накоплением в процессе хранения продукта синтеза.

На рис. 3 приведен снимок микроструктуры порошка FeCo сплава после плазмомеханохимии. Наблюдается образование большого числа частиц со средним размером 50 нм, главным образом, в форме агломератов, имеющих линейные размеры порядка 600 нм. Расчет размера частиц по формуле Шерера [14] показал величину, близкую к полученной электронной микроскопией. Удельная поверхность, определенная методом БЕТ, составила величину 40 м²/г.

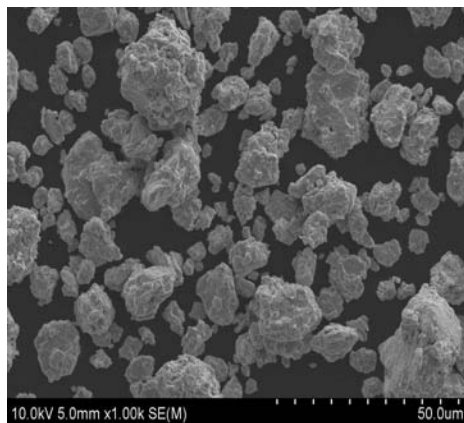


Рис. 3. Электронная микрофотография образца FeCo сплава, полученного методом плазмомеханохимии.

Образцы катализаторов были предварительно обработаны при 400°C в токе водорода и затем испытаны в реакции превращения циклогексана. Установлено, что на носителе в изученном температурном интервале реакция практически не наблюдалась. На рис. 4 приведена зависимость конверсии циклогексана от температуры для FeCo/клиноптилолит катализаторов, приготовленных на основе FeCo сплава, полученного механохимическим (а) и плазмомеханохимическим (б) способами. Как видно из рисунка, активность растет с увеличением количества нанесенного активного компонента. В продуктах реакции, наряду с целевым продуктом – бензолом, обнаруживаются легкие углеводороды, главным образом, метан и в следовых количествах этан и этилен. Если в случае механохимии (рис.4,а) процесс наблюдается начиная с 230°C, то для плазмомеханохимии (рис.4,б) температура начала процесса превращения циклогексана снижается до 130°C, при этом максимальная конверсия растет ~ в 1.2 раза и достигает 98% при 490°C. Селективность по бензолу меняется незначительно и составляет 50%. Самая низкая активность и практически нулевая селективность по бензолу наблюдались на образце катализатора, полученного традицион-

ным печным методом. Так, если сравнить данные по конверсии при 400°C для образцов катализаторов, содержащих 36,4 масс.% FeCo на клиноптилолите, полученных вышеперечисленными тремя способами, то конверсия растёт от 18 (печной способ) до 32 (механохимия) и достигает 67% в случае плазмомеханохимии.

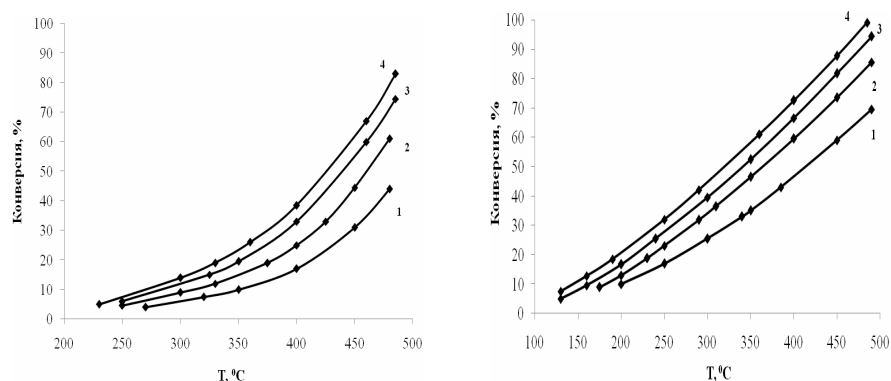


Рис.4(а,б). Зависимость конверсии циклогексана от температуры реакции для катализаторов FeCo/клиноптилолит, приготовленных на основе нанопорошков FeCo, полученных: а – методом механохимии; б – методом плазмомеханохимии. Количество нанесенного сплава: 1,1' – 9.1 масс.% FeCo; 2,2' – 18.2 масс.% FeCo; 3,3' – 36.4 масс. % FeCo; 4,4' – 100 масс.% FeCo.

Сравнение кинетических данных, полученных на катализаторах на основе нанопорошков Fe, Co и FeCo сплава с одинаковым содержанием активной фазы (36.4 масс.%) показало, что наибольшую активность проявляет катализатор на основе FeCo сплава (рис. 5).

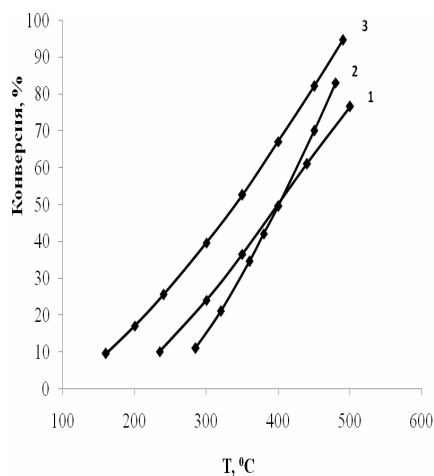


Рис. 5. Зависимость конверсии циклогексана от температуры для катализаторов на основе: 1 – нано Fe; 2 – нано Co; 3 – нано сплава FeCo, полученных методом плазмомеханохимии. Количество нанесенной активной фазы 36.4 масс.%.

Согласно [5], при традиционном механическом размалывании реакции твердое тело–твердое тело и твердое тело–газ инициируются за счет пластической де-

558

формации частиц порошка. В условиях же электроискрового разряда, когда разряд проходит через частицы порошка реагирующих материалов и между вибрирующими шарами, обеспечиваются особые условия для дробления материала и образования соответствующих сплавов. Плазмомеханохимия комбинирует преимущества механохимии с взаимодействием между ускоренными ионами и поверхностью частиц порошка, сопровождающими использование электрического разряда. Электрическое разрушение внутри твердого тела проявляется в форме разветвленных каналов, связанных с быстрым распространением искры. Это значительно ускоряет образование трещин, разрывов, механизм образования которых включает объемное разрушение индивидуальных частиц порошка. При этом внутри каналов выделяется большое количество тепла, что способствует значительному ускорению химических превращений [15]. Кроме того, постоянное механическое перемешивание порошка внутри реакционной камеры вызывает образование трещин, дробление и генерацию новой дефектной поверхности, что приводит к росту количества активных центров на поверхности. Согласно [16], температура плазмы и локальная плотность оцениваются как два фактора, которые могут влиять на формирование структуры порошка и механизм образования сплава.

Таким образом, в результате исследования показано, что, по сравнению с методом механохимии, применение плазмомеханохимического метода для синтеза наноразмерного FeCo сплава привело к резкому сокращению времени синтеза. Полученный порошок FeCo сплава проявлял заметную активность как катализатор в процессе превращения циклогексана. Наблюдаемые закономерности связаны с особыми условиями дробления материала и формирования дефектной структуры сплава, которые реализуются в ходе плазмомеханохимического синтеза.

Fe, Co-ի ԵՎ FeCo ՀԱԼՈՒՑԹԻ ՆԱՆՈԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՓՈՇԻՆԵՐԻ ՊԼԱԶՄՈՄԵԽԱՆՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄԻՆԹԵԶ

**Ս. Գ. ԱԼՈՅԱՆ, Վ. Տ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ,
Վ. Ռ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ**

Էլեկտրական կայծի լիցքի ներկայությամբ մեխանիկական մանրացումը (պլազմոմեխանոքիմիա) օգտագործվել է 50 նմ մասնիկի միջին չափ ունեցող Fe, Co-ի և FeCo հալույթի փոշիներ ստանալու համար: Պլազմոմեխանոքիմիայում, ի տարբերություն մեխանոքիմիայի, FeCo հալույթի սինթեզի ժամանակահատվածը կրճատվում է վեց անգամ: Հաստատվել է, որ ցիկլոհեքսանի փոխարկման պրոցեսում պլազմոմեխանոքիմիայով ստացված FeCo փոշիների հիմքի վրա FeCo/կլինոպտիլոլիտ կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվությունը 1.2 անգամ բարձր է և 490°C-ում հասնում է 98%-ի: Դիտվող օրինաչափությունները կապված են ճեղքերի առաջացման, նյութի տրոհման և հալույթի դեֆեկտային կառուցվածքի ձևավորման հատուկ պայմանների հետ, որոնք իրագործվում են պլազմոմեխանոքիմիական սինթեզի ընթացքում:

PLASMOMECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE POWDERS OF Fe, Co AND FeCo ALLOY

S. G. ALOYAN¹, V. T. MINASYAN², L. A. VARTIKYAN²,
V. R. ARUTYUNYAN¹ and G. G. MANUKYAN¹

¹M.G.Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Bid. 10, II lane, Գրգույան Տր., Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: ionx@sci.am

²A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P.Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
Է-մեյլ: varyaminas@gmail.com

Mechanical milling in the presence of electrical discharge (plasmomechanochemistry) is used to obtain nanosized Fe, Co and FeCo alloy. In this case, the time of FeCo alloy synthesis is six times reduced as compared to mechanical milling. Comparative studies of catalytic activity of cyclohexane conversion have shown that FeCo synthesized by plasmomechanochemistry has approximately 1.2 times higher catalytic activity (which reaches 98% at 490°C) than that obtained by mechanical milling. During the plasmomechanochemical synthesis cracking, crushing of a material and formation of defective alloy structure are realized.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бутягин П.Ю. // Кинетика и катализ, 1987, т. 28, №5, с.5.
- [2] Молчанов В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии, 2000, т.69, №5, с.476.
- [3] Li H.F., Ramapujan R. V. // Journal of Electronic Materials, 2004, v.33, №11, p.1289.
- [4] Suryanarayana C., Ivanov E. // Materials Science and Engineering: A, 2001, v.304-306, p.151.
- [5] Ding Chen, Jihua Chen, Hongge Yan // Materials Science and Engineering: A, 2007, v.444, №1, p.1.
- [6] Calka A., Wexler D. // Materials Science Forum, 2002, v.386-388, p.125.
- [7] Calka A., Wexler D. // Nature, 2002, v.419, p.147.
- [8] Sundar R.S., Deevi S.C. // International Materials Reviews, 2005, v.50, №3, p.157.
- [9] Фридман Ю.А., Клевец Ф.Н., Войтенко А.П. // Физика твердого тела, 2011, т.53, №4, с. 696.
- [10] Audier M., Coulon M., Bonnetain L. // Carbon, 1983, v.21, № 2, p.99.
- [11] Lögdberg S., Tristantini D., BorgØ., Ilver L., Gevert B., Järås S. //Applied Catalysis B: Environmental, 2009, v.89, №1-2, p.167.
- [12] Гарибян Т.А., Минасян В.Т., Вартикян Л.А., Малхасян Р.Т., Григорян С.А. // Хим. ж. Армении, 2009, т.62, №1-2, с.41.
- [13] Kurikka V.P.M., Gedanken A., Prozorov R. // J. Mater. Chem., 1998, v.8, №3, p.769.
- [14] Patterson A. // Phys. Rev., 1939, v. 56, №10, p. 978.
- [15] Needham Scott A., Calka A., Wang Guoxiu, Peleckis G., Huakun Liu // J.Mater. Chem., 2006, v.16, p.4488.
- [16] Calka A., Wexler D., Mosbah A.Y. // Journal of Alloys and Compounds, 2007, v.434-435, p.463.