

УДК 544.016.5: 546.62: 544.034.54

DOI: 10.15372/KhUR20170203

Активирование сплавов Al–Fe жидкой эвтектикой Ga–In для формирования *in situ* катализитических алюмохлоридных комплексов*

А. Б. АРБУЗОВ^{1, 2}, А. В. ШИЛОВА¹, М. В. ТРЕНИХИН^{1, 2}, В. А. ДРОЗДОВ^{1, 2}¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, Омск, Россия

E-mail: arbuzov1410@mail.ru

²Омский научный центр Сибирского отделения РАН, Омск, Россия

Аннотация

Исследованы образцы сплава Al–Fe состава (2.15 ± 0.08) мас. % с содержанием примесей не более 0.2 мас. %. Рентгенофазовый анализ показал, что при сплавлении металлов образуются интерметаллид состава $\text{Al}_{3,2}\text{Fe}$ и фаза поликристаллического алюминия. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии изучено взаимодействие образцов сплава Al–Fe с жидкой эвтектикой Ga–In. Установлено, что сплав Al–Fe медленнее активируется жидкой эвтектикой Ga–In, чем поликристаллический алюминий и сплавы Al–Ni. Фаза интерметаллида состава $\text{Al}_{3,2}\text{Fe}$ не претерпевает существенных химических изменений. Методом инфракрасной спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения показано, что при взаимодействии активированных образцов сплава Al–Fe с *трет*-бутилхлоридом формируются *in situ* алюмохлоридные комплексы различного состава и строения, проявляющие катализитические свойства.

Ключевые слова: сплав Al–Fe, эвтектика Ga–In, активирование, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, ИК-спектры МНПВО, *трет*-бутилхлорид, катализитические алюмохлоридные комплексы

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активированный алюминий рассматривается как перспективный материал для применения в области катализа и нетрадиционной энергетики [1–10]. Так, подвергая металлический алюминий механическому измельчению с оксидами металлов [1], графитом [2], галлием и его сплавами [3, 4], а также путем сплавления с галлием, индием, висмутом, оловом [5] и железом [6, 7] получают материалы, реакционноспособные

по отношению к воде. При воздействии на металлический алюминий кристаллическим I₂ [8], алюминиогорганическими соединениями [9] и жидким сплавом Ga–In [10] образуется материал, реакционноспособный по отношению к хлорогорганическим соединениям. В последних случаях формируются *in situ* алюмохлоридные комплексы, которые активны в практически важных катализитических превращениях алканов и олефинов: олигомеризации, изомеризации и алкилировании. Известно, что селективность данных реакций возрастает при добавлении соединений меди, никеля, железа и др. [11, 12].

В связи с этим представляет интерес получение *in situ* алюмохлоридных комплексов, содержащих ионы переходных металлов, из

* Материалы V Всероссийской научной молодежной школы-конференции “Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии”, 15–20 мая 2016 г., Чернолучье (Омская обл.).

соответствующих сплавов на основе алюминия, активированных, например, жидкой эвтектикой Ga–In. Ранее было показано, что сплавы Al–Cu и Al–Ni активируются жидкой эвтектикой Ga–In [13, 14]. В данной работе исследовано взаимодействие сплава Al–Fe с жидкой эвтектикой Ga–In.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплав Al–Fe получали сплавлением алюминия чистотой не менее 99.9 мас. % и стали электротехнической нелегированной марки 10895 (Э) по ГОСТ 11036–75 в графитовом тигле под слоем флюса при температуре 1573 К. Расплавленную массу перемешивали, выливали в кокиль и охлаждали на воздухе.

Элементный анализ сплава Al–Fe проводили на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанный плазмой Varian 710-ES фирмы Agilent Technologies. Навеску массой 0.1–0.2 г растворяли в 20 мл HCl (1 : 1) квалификации “ос. ч.” с добавлением 1 мл H₂O₂. В полученных растворах определяли содержание Fe и примесей (Cu, Mn, Si).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов сплава Al–Fe выполняли на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker. Съемку проводили в монохроматизированном CuK_α-излучении ($\lambda = 0.15418$ нм) при следующих режимах: шаг сканирования 0.05°, время накопления сигнала в точке 10 с, напряжение 40 кВ, сила тока накала 40 мА соответственно. Для расшифровки полученных дифрактограмм использовали базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2.

Морфологию и локальный элементный состав поверхности образцов сплава Al–Fe исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на электронном микроскопе JSM-6610LV фирмы Jeol с приставкой INCAx-act производства Oxford Instruments.

Процесс взаимодействия жидкой эвтектики Ga–In с образцами сплава Al–Fe изучали непосредственно в камере электронного микроскопа JSM-6610LV при контакте компонентов от 0.5 до 36 ч при комнатной температуре. В качестве образцов в этом случае использо-

зовали диски диаметром 14 мм и толщиной 2 мм. Каплю эвтектики Ga–In объемом ~0.2 мл наносили на центральную часть поверхности пластинки исследуемого образца сплава. Поверхность образца сплава Al–Fe подвергали механическому воздействию (царапанье) металлической иглой для более эффективного смачивания эвтектикой Ga–In.

Элементный химический анализ проводили радиально от границы контакта “капли эвтектики Ga–In – образец сплава Al–Fe” по его поверхности с интервалом до 400 мкм.

Реакционную способность сплава Al–Fe, активированного жидкой эвтектикой Ga–In, исследовали методом ИК-спектроскопии МНПВО. Активированный образец помещали в ИК-ячейку многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), заполненную трет-бутилхлоридом. После этого начинали регистрировать разностные ИК-спектры МНПВО на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 (фирма Thermo Fisher Scientific, США), в спектральном диапазоне 400–4000 см^{–1} с разрешением 4 см^{–1} и числом накопления спектров 32 с интервалом 2 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанный плазмой, содержание железа в исследуемом сплаве составляло (2.15±0.08) мас. %, суммарное содержание примесей (Cu, Mn и Si) – не более 0.2 мас. %. На дифрактограммах исследуемых образцов сплава Al–Fe, помимо рефлексов от фазы поликристаллического алюминия, наблюдаются слабоинтенсивные сигналы, которые отвечают фазе интерметаллида состава Al_{3.2}Fe.

На рис. 1 приведено электронно-микроскопическое изображение участка поверхности образца сплава Al–2.15 мас. % Fe. Методами СЭМ и ЭДС установлено, что поверхность образца неоднородна и представлена хорошо ограниченными кристаллами интерметаллида Al_{3.2}Fe с линейными размерами 0.5–25 мкм, распределенными в поликристаллическом алюминии. Согласно данным [15], такая морфология кристаллов интерметаллида Al_{3.2}Fe обусловлена преимущественной кристаллогра-

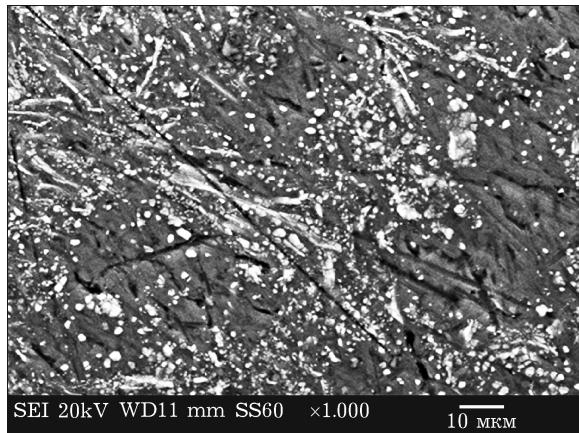


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение участка поверхности сплава Al-2.15 % мас. Fe.

фической ориентацией его граней в направлениях $<010>$ или $<011>$.

Далее исследовано взаимодействие образцов сплава Al-Fe с жидкой эвтектикой непос-

редственно в камере электронного микроскопа. Так, через 100 мин после контакта сплава Al-2.15 мас. % Fe с жидкой эвтектикой Ga-In на расстоянии ~1 мм от зоны контакта наблюдали фронт распространения компонентов эвтектики (рис. 2, а). Спустя 70 мин он увеличился примерно на 1.6 мм (см. рис. 2, б). Исходя из полученных экспериментальных данных, проведена оценка скорости распространения компонентов эвтектики v , которая составила 0.02 мм/мин для данного сплава Al-Fe. Через 3 ч после контакта отношение Ga/In отклоняется от эвтектической пропорции (см. рис. 2, в). На расстоянии примерно 0.5 мм от зоны контакта на поверхности дополнительно регистрировали образование частиц округлой формы с размерами 10–20 мкм, соответствующих металлическому индию. Через 4 ч контакта реагентов компоненты эвтектики

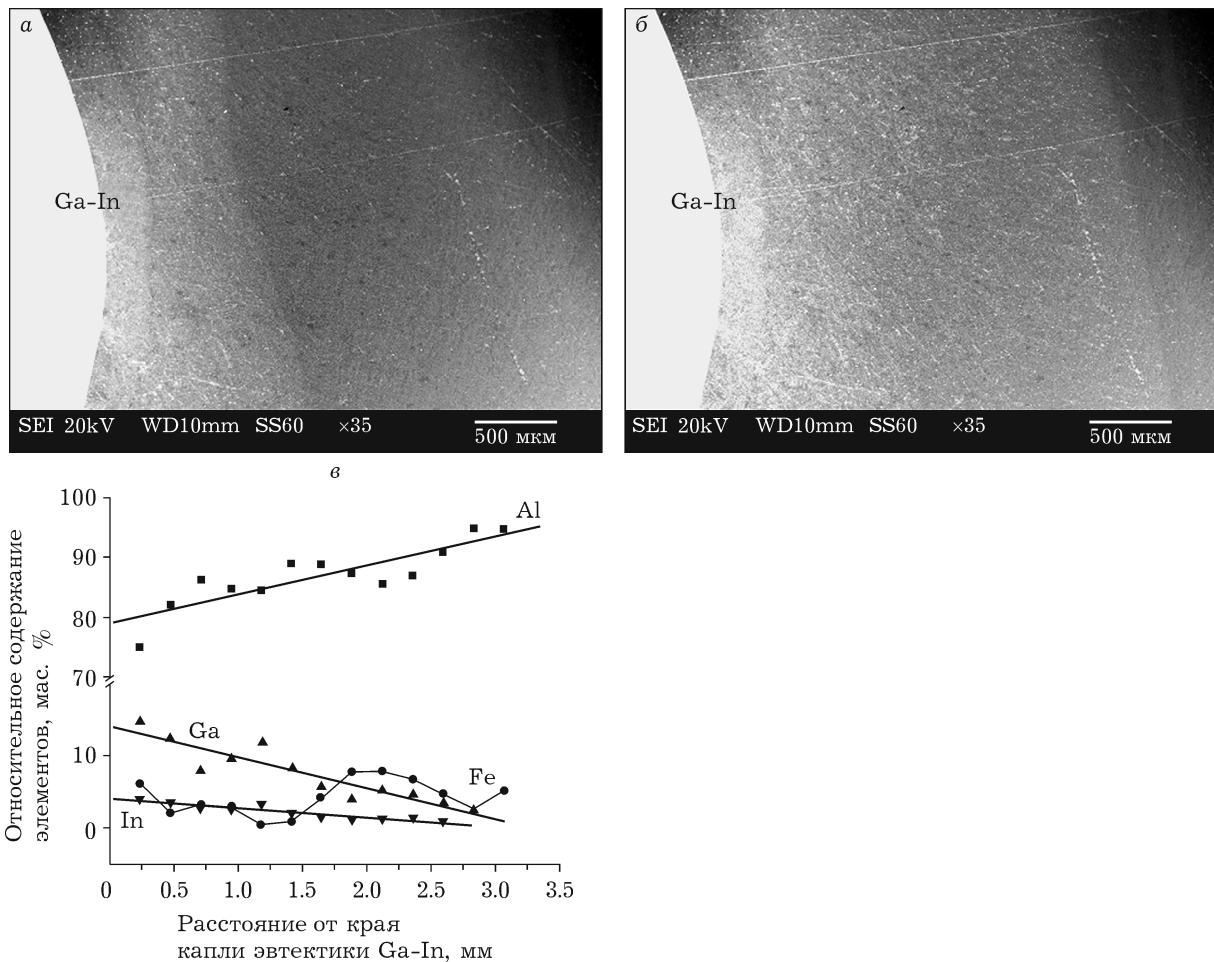


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки капли эвтектики Ga-In, нанесенной на образец сплава Al-2.15 мас. % Fe, при времени активирования 100 и 170 мин соответственно (а, б) и зависимости содержания Al, Fe, Ga, In по поверхности сплава в направлении от края капли эвтектики при времени активирования 170 мин (в).

проникали в приповерхностные слои поликристаллического алюминия по границам зерен с размерами до 1 мкм.

По данным РФА, после 36 ч контакта исследуемого образца сплава Al-Fe с жидкой эвтектикой Ga-In на дифрактограмме сохраняются рефлексы от интерметаллида состава $\text{Al}_{3.2}\text{Fe}$, что указывает на его устойчивость к действию эвтектики.

Аналогичные явления – основные стадии получения реакционноспособного материала, так называемого активированного алюминия, – мы наблюдали при взаимодействии жидкой эвтектики с алюминием и сплавами Al-Ni в работах [14, 16]. Можно полагать, что сплав Al-2.15 мас. % Fe, содержащий фазы поликристаллического алюминия и интерметаллида состава $\text{Al}_{3.2}\text{Fe}$, также активируется жидкой эвтектикой Ga-In, прежде всего за счет активации алюминия, образуя “активированный сплав” Al-Fe.

Сопоставляя скорости распространения компонентов эвтектики, полученные для ранее изученных сплавов Al-Ni [14] и металлического алюминия [17], построен следующий ряд: Al ($v > 0.05$ мм/мин) > Al-Ni (6.9 мас.

% Ni, $v = 0.04$ мм/мин) > Al-Fe (2.15 мас. % Fe, $v = 0.02$ мм/мин), где v – скорость распространения фронта компонентов эвтектики.

Таким образом, результаты, полученные методами СЭМ и ЭДС, указывают на то, что исследуемый сплав Al-2.15 мас. % Fe медленно активируется жидкой эвтектикой Ga-In по сравнению с алюминием и сплавом Al-Ni. Интерметаллид состава $\text{Al}_{3.2}\text{Fe}$ не претерпевает существенных химических изменений.

Тем не менее важно, что такой активированный сплав взаимодействует с жидким трет-бутилхлоридом.

В первые минуты контакта реагентов не наблюдается изменения их цвета и выделения пузырьков газа. Через 10 мин блестящая поверхность активированного сплава Al-Fe стала матовой, хотя в разностных ИК-спектрах МНПВО никаких изменений не наблюдалось. Спустя 8 ч контакта реагентов поверхность образца приобрела черную окраску, а жидкая среда не изменила цвета. В это же время в разностном ИК-спектре МНПВО появилась широкая полоса поглощения (п. п.) в спектральной области $470\text{--}750\text{ cm}^{-1}$, которая, спустя 947 мин после начала контакта реа-

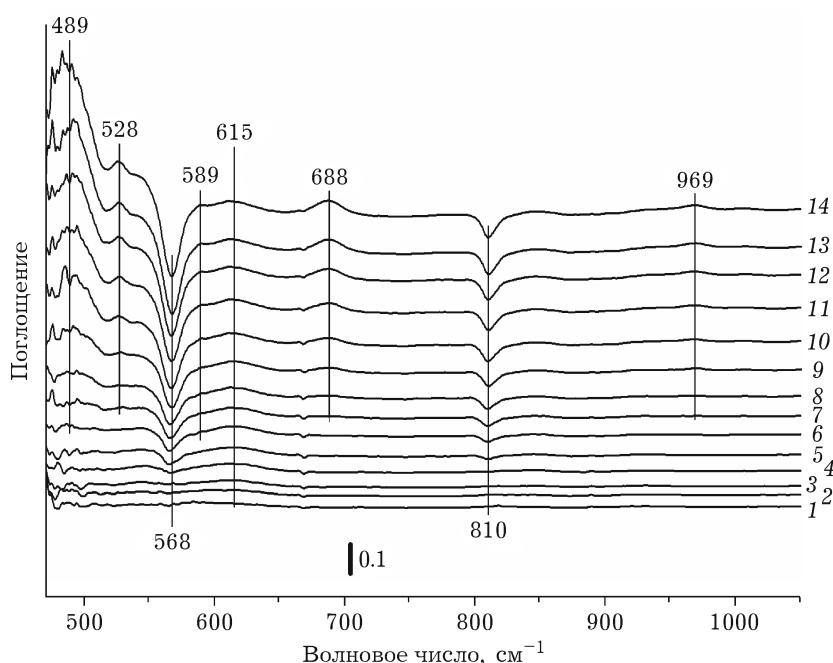


Рис. 3. Разностные ИК-спектры МНПВО *in situ* динамики взаимодействия активированного сплава Al-2.15 мас. % Fe с жидким трет-бутилхлоридом при разных временах контакта, мин: 847 (1), 947 (2), 1037 (3), 1157 (4), 1177 (5), 1197 (6), 1209 (7), 1221 (8), 1231 (9), 1237 (10), 1241 (11), 1249 (12), 1259 (13), 1267 (14).

гентов, приобрела четкий максимум при 615 см^{-1} (рис. 3). Согласно данным [18], эта п. п. соответствует валентным колебаниям связей Al–Cl молекулярной формы AlCl_3 [18]. Интенсивность наблюданной п. п. медленно увеличивалась до времени контакта реагентов 1157 мин (см. рис. 3, кривая 4). Далее в разностных ИК-спектрах МНПВО наблюдали резкое уменьшение п. п. при 568 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям связей C–Cl молекулы *трет*-бутилхлорида (см. рис. 3). Одновременно проявилась новая интенсивная п. п. при 489 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям связей Al–Cl тетраэдрических ионов AlCl_4^- [19]. Дополнительно в разностных ИК-спектрах МНПВО регистрировали появление слабоинтенсивных п.п. при 528 и 589 см^{-1} , которые относятся к колебаниям связей Al–Cl биядерных ионов Al_2Cl_7^- и ионов AlCl_4^- симметрии C_{3v} соответственно [20, 21].

Отметим, что активированный сплав Al–Fe не полностью взаимодействует с жидким *трет*-бутилхлоридом даже при длительном времени контакта. Степень превращения α исследуемого сплава составляет 40.9 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что сплав Al–Fe активируется жидкой эвтектикой, прежде всего, за счет активирования собственно области поликристаллического алюминия. Фаза интерметаллида состава $\text{Al}_{3,2}\text{Fe}$ при этом устойчивая и не претерпевает химических и морфологических превращений. При этом компоненты эвтектики распространяются по поверхности алюминиевой матрицы со скоростью ~0.02 мм/мин, что меньше по сравнению с таковой для образцов алюминия и сплавов Al–Ni.

“Активированный сплав” Al–Fe реакционно-способен по отношению к *трет*-бутилхлориду. По данным ИКС МНПВО, в реакционной среде образуются *in situ* ионные и молекулярные каталитические алюмохлоридные комплексы.

С целью уменьшения времени формирования “активированного сплава” Al–Fe необходимо в дальнейшем изучать влияние температуры на взаимодействие жидкой эвтектики Ga–In с образцами системы Al–Fe.

Работа выполнена с использованием материально-технической базы Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН (Омск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dupiano P., Stamatis D., Dreizin E. L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, No. 8. P. 4781–4791.
- Huang X., Lv C., Wang Y., Shen H., Chen D., Huang Y. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37, No. 9. P. 7457–7463.
- Ilyukhina A. V., Ilyukhin A. S., Shkolnikov E. I. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37, No. 21. P. 16382–16387.
- Wang H., Chang Y., Dong S., Lei Z., Zhu Q., Luo P., Xie Z. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38, No. 3. P. 1236–1243.
- Huang T., Gao Q., Liu D., Xu S., Guo C., Zou J., Wei C. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40, No. 5. P. 2354–2362.
- Eom K., Cho E., Kwon H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, No. 19. P. 12338–12342.
- Lopez-Miranda J. L., Rosas G. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41, No. 6. P. 4054–4059.
- Садыков Р. А., Самохина М. Г., Петров П. Н., Парамонов Е. А., Джемилев У. М. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, № 7. С. 1144–1149.
- Матковский П. Е., Старцева Г. П., Чуркина В. Я., Кнерельман Е. И., Давыдова Г. И., Васильева Л. П., Яруллин Р. С. // Высокомол. соед. Сер. А. 2008. Т. 50, № 11. С. 2001–2015.
- Арбузов А. Б., Дроздов В. А., Казаков М. О., Лавренов А. В., Тренихин М. В., Лихолобов В. А. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53, № 3. С. 372–376.
- Liu Z., Zhang R., Xu C., Xia R. // Oil and Gas J. 2006. Vol. 104, No. 40. P. 52–56.
- Полубенцева М. Ф., Дуганова В. В., Михайленко Г. А. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66, № 4. С. 630–634.
- Арбузов А. Б., Дроздов В. А., Тренихин М. В., Леонтьева Н. Н., Шилова А. В., Киреева Т. В., Лавренов А. В. // Физикохим. поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51, № 4. С. 436–441.
- Арбузов А. Б., Дроздов В. А., Леонтьева Н. Н., Шилова А. В., Киреева Т. В., Тренихин М. В., Лавренов А. В. // Физикохим. поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52, № 4. С. 407–411.
- Li L., Zhang Y., Esling C., Jiang H., Zhao Z., Zuo Y., Cui J. // J. Appl. Cryst. 2010. Vol. 43, No. 5–1. P. 1108–1112.
- Дроздов В. А., Арбузов А. Б., Тренихин М. В., Лавренов А. В., Казаков М. О., Лихолобов В. А. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 1. С. 51–58.
- Тренихин М. В., Бубнов А. В., Низовский А. И., Дуплякин В. К. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42, № 3. С. 298–303.
- Ростовщикова Т. Н., Загорская О. В., Мухаметова Л. И., Смирнов В. В. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36, № 1. С. 149–153.
- Gale R. J., Osteryoung R. A. // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19, No. 8. P. 2240–2242.
- Hvistendahl J., Klaeboe P., Rytter E., Øye H. A. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, No. 6. P. 706–715.
- Klaeboe P., E. Rytter E., Sjøgren C. E. // J. Mol. Struct. 1984. Vol. 113. P. 213–226.

