

Рысалиева А.Т., Жаснакунов Ж.К.

О ПРОДУКТАХ ОДНОВРЕМЕННОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И СЕРЕБРА

Rysaliev A.T., Zhasnakunov Zh.K.

ABOUT PRODUCTS OF SIMULTANEOUS REDUCTION IONS COPPER AND SILVER

УДК: 546.56+546.57

В работе приведены результаты рентгенофазового анализа продуктов, полученных при одновременном восстановлении ионов серебра и меди. Показано, что, независимо от состава реакционной среды, продукты представляют собой многокомпонентную систему. На дифрактограммах наиболее интенсивные линии относятся к сплаву AgCu, который имеет ГЦК решетку с параметром 4,75А°.

In this paper presented results of x-ray phase analysis products received by simultaneous reduction ions silver and copper. Shown that independent from composition reaction environment, products represent multi-constituent system. At x-ray diffraction most intensive related to the AgCu alloy, which had fcc the lattice constant 4,75A°.

Развитие технологии определяет переход к созданию новых материалов, конструкционными компонентами которых часто выступают металлы. Среди них выделяются полиметаллы состоящие из двух и более металлов [1]. Исследования систем состоящих из серебра и меди в виде коллоидов, высокодисперсных порошков и нанесенных фаз проводятся давно, но в настоящее время они выходят на новый уровень в связи с задачами современных технологий получения селективных катализаторов, адсорбентов, сенсоров, нелинейно-оптических сред и биологически активных агентов [2]. Поэтому изучения фазового состава продуктов, полученных при одновременном восстановлении меди и серебра представляется актуальным.

Целью данной работы является получение сплава меди и серебра при их совместном восстановлении гидразином.

Наиболее приемлемыми для получения продуктов одновременного восстановления ионов меди и серебра являются химические реакции в водных растворах, что не требует сложного оборудования и позволяет визуально контролировать образующиеся продукты. В качестве восстановителя использовали растворы гидразина гидрата. Преимущество гидразина перед другими восстановителями заключается в том, что полученный продукт не загрязняется другими элементами, а в результате восстановления выделяется молекулярный азот, который удаляется из реакционной зоны в виде газа. Растворы, содержащие ионы серебра и меди, были приготовлены из соответствующих солей $AgNO_3$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Для одновременного восстановления ионов меди и серебра, подготовка раствора проводился следующим образом. К раствору нитрата серебра смешивали раствор сульфата меди в мольном

соотношении 1:1. Смесь перемешивали и нагревали до 70-80С°, после чего добавили свежеприготовленный 0,5н раствор гидразина гидрата. Смесь перемешивали в течение 30 мин. В растворе после добавления гидразина наблюдается образование красно-коричневого осадка.

Согласно литературным данным [3], восстановление сульфата меди гидразином в нейтральной среде, в основном, протекает до Cu_2O . Чтобы избежать промежуточной стадии образования оксида меди (I) ко второму раствору $AgNO_3$ и $CuSO_4$ взятые в мольном соотношении 1:1 добавили 0,5н раствора NaOH. В результате восстановление этого раствора получили коричневый осадок.

Чтобы избежать загрязнений побочными продуктами к третьей смеси растворов $AgNO_3$ и $CuSO_4$ (1:1) по каплям добавили водного раствора аммиака. В результате восстановление с помощью гидразина получили осадок сероватого цвета, который характерно для порошков серебра.

Отфильтрованные и высушенные осадки всех трех образцов изучались методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН-2 с $Co K_{\alpha}$ -излучением.

Расшифровка дифрактограмм образцов проводилась путем сравнения экспериментального набора значений углов отражения (2θ), межплоскостного расстояния (d_{hkl}) и интенсивностей линий (I/I_0), найденных из рентгеновских спектров, с табличными значениями d_{hkl} и I/I_0 , которые представлены в картотеке ASTM [4]. Дифрактограммы продуктов одновременного восстановления ионов меди и серебра в различных средах приведены на рис., а результаты их расчета – в таблице.

Результаты анализа и расчета, продукта одновременного восстановления ионов меди и серебра из нейтрального раствора показывают, что основной фазой продукта является сплав AgCu. Данная фаза характеризуется интенсивными линиями при 31,5°, 38,12° и 44,52°. В работе [5] показаны возможности существования AgCu структуры с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Рефлексы (111) и (200) для ГЦК решетки удовлетворительно совпадают с рефлексами для AgCu. Значения параметра решетки AgCu – структуры составляет 4,75А°, а это значительно превышает значение параметров решетки меди (3,58А°) и серебра (4,09А°).

В продукте присутствуют в виде отдельной металлической фазы медь и серебро с гранцентрированной кубической решеткой которые характеризуются следующими значениями параметров 3,58А° и 4,09А° соответственно. Интенсив-

ность рефлексов металлических фаз на дифрактограмме небольшая. На дифрактограмме продукта одновременного восстановления ионов меди и серебра, кроме вышеуказанных фаз, имеются линии характерные для оксида меди (I), имеющего ГЦК решетку с параметром $4,26\text{Å}$ и оксида меди (II) с ромбической решеткой.

Таким образом, продукт одновременного восстановления ионов меди и серебра гидразином в нейтральной среде при мольном соотношении 1:1, представляет собой сложную многофазную систему.

В случае одновременного восстановления ионов меди и серебра из щелочного раствора, как показывает РФА, наблюдается несколько повышенное содержание оксидов меди по сравнению с образцом из нейтральной среды, о чем можно судит по увеличению интенсивностей линий характерных для Cu_2O . Параметр кристаллической решетки оксида меди (I) составляет $4,24\text{Å}$. По литературным данным при кристаллизации достаточно редко формируются правильные ГЦК-решетки Cu_2O . Чаше на дифрактограммах наблюдаются искажения разного вида:

появление малоуглового “плеча” у линии (111), уширение брэгговских линий. Такие явления объясняются ошибками упаковки [6]. В соответствии с величиной стандартного электродного потенциала [7], в водных растворах медь (II) должна восстанавливаться до металла, однако во многих случаях образуется оксид Cu_2O . Окисление частиц Cu^0 вызывает присутствие даже небольших концентраций кислорода в растворе. Восстановление с помощью гидразина, протекающее с выделением азота, возможно, позволит получать металлической меди, избежав длительного обескислороживания растворов. В то же время сам гидразин может выступать в определенных условиях в качестве окислителя, что приводит к образованию поверхностного слоя оксидов меди. Фазы металлического серебра и меди в данном случае также проявляется в виде слабой линии в области $44,75^\circ$ и $51,3^\circ$. Предположение о присутствии оксида серебра в продукте одновременного восстановления меди и серебра в щелочной среде не подтвердилось, потому что дифракционные линии характерные

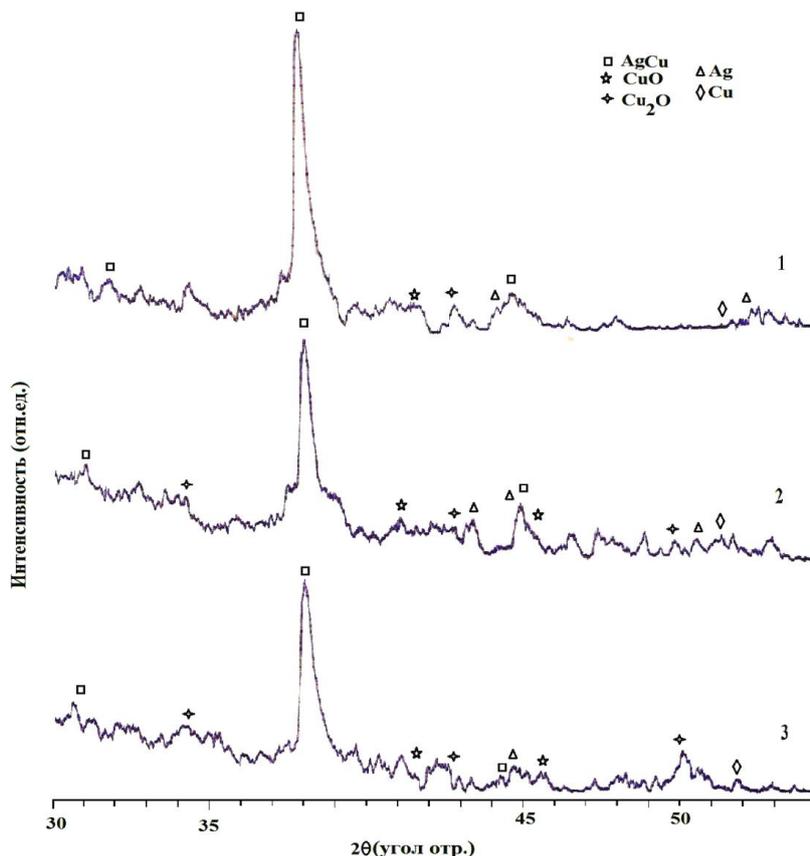


Рисунок. Дифрактограммы продуктов одновременного восстановления меди и серебра в нейтральной (1) щелочной (2) и аммиачной (3) средах.

для Ag_2O не обнаружены. Основным продуктом в образце является сплав AgCu . Как следует из выше указанных данных, добавление NaOH к раствору оказывает лишь незначительное влияние на фазовый состав продукта.

Введение аммиака в смесь растворов AgNO_3 и CuSO_4 способствовало интенсификации процесса восстановления гидразином. В дифрактограмме третьего образца также проявляются линии, характерные для металлической меди и серебра с ГЦК- решеткой с параметрами соответственно $3,57\text{Å}$ и $4,09\text{Å}$.

Результаты расчета дифрактограмм продуктов одновременного восстановления меди и серебра в нейтральной, щелочной и аммиачной средах.

№	2 θ	d _{экс.}	d _{станд.[4]}	I _{отн.ед.}	hkl	Фаза	Параметры крист. решеток	
Нейтральная среда								
1	31,5	3,29		24	110	Cu-Ag	a = 4,75Å°	
2	38,12	2,74		100	111			
3	44,52	2,36		12	200			
4	41,5	2,52	2,51	11	111; 002	CuO		
5	42,7	2,45	2,45	9	111	Cu ₂ O	a = 4,26Å°	
6	44,75	2,35	2,36	12	111	Ag	a = 4,09Å°	
7	51,8	2,05	2,04	6	200			
8	51,3	2,07	2,08	2	111	Cu	a = 3,58Å°	
Щелочная среда								
1	31,3	3,31		42	110	Cu-Ag	a = 4,75Å°	
2	38,12	2,74		100	111			
3	44,5	2,36		25	200			
4	34,6	3,01	3,00	28	110	Cu ₂ O	a = 4,24Å°	
5	43	2,44	2,45	17	111			
6	50	2,12	2,12	8	200			
7	41,2	2,54	2,51	17	111; 002	CuO		
8	45	2,33	2,31	8	111; 200			
9	44,75	2,35	2,36	25	111	Ag	a = 4,06Å°	
10	50,9	2,03	2,04	10	200			
11	51,3	2,07	2,08	10	111	Cu	a = 3,58Å°	
Аммиачная среда								
1	31		3,34		42	110	Cu-Ag	a = 4,75Å°
2	38,12		2,74		100	111		
3	44,5		2,36		9	200		
4	34,5		3,02	3,00	32	110	Cu ₂ O	a = 4,24Å°
5	42,8		2,45	2,45	7	111		
6	49,8		2,12	2,12	10	200		
7	41,8		2,51	2,51	12	111; 002	CuO	
8	45,5		2,34	2,31	8	111; 200		
9	44,5		2,36	2,36	11	111	Ag	a = 4,09Å°
10	51,4		2,06	2,08	7	111	Cu	a = 3,57Å°

При введении в систему аммиака как в случае щелочной среде увеличивается, формирование оксида меди Cu₂O на что указывают увеличение интенсивностей рефлексов (110), (111) и (200) характерных для Cu₂O. Это связано с тем что, при выбранном нами температурном режиме происходит улетучивание аммиака, что вызывает смещение равновесия в сторону образования Cu₂O. Также известно, что оксид CuO образуется при окислении Cu₂O, поэтому в образцах концентрация оксида меди (II) зависит от образования Cu₂O [8]. Наиболее интенсивные линии, характерные для сплава AgCu,

наблюдалась и в продуктах восстановления из раствора аммиака.

Таким образом, во всех трех образцах наиболее интенсивные линии относятся к сплаву AgCu. Параметры решетки сплава во всех образцах составляет 4,75Å°. Необходимо отметить о том, что заметной зависимости значения параметра решетки сплава от состава реакционной среды не наблюдается. Металлические Ag и Cu фазы во всех образцах характеризуется низким процентным содержанием. Это может быть обусловлено, с одной стороны, неполной взаимной растворимостью серебра и меди,

а с другой – влиянием оксидной оболочки. По литературным данным [9] диаграмма состояния системы Ag-Cu определяется как простая эвтектическая диаграмма с ограниченной растворимостью. Максимальная растворимость Cu в Ag равна 13,6% (ат), а максимальная растворимость Ag в Cu 4,9% (ат). Данные по растворимости Ag в Cu, полученные разными авторами микроскопическим, рентгеновским методом и методом измерения электропроводности, собраны в работе [10]. Присутствие кислорода в растворе также изменяет ситуацию. Энергия связи кислорода с медью существенно выше его энергии связи с серебром. Поэтому в образцах концентрация металлических фаз минимальна при образовании Cu₂O и CuO.

Список использованной литературы

1. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications / N. Toshima, T. Yonezawa // *New J. Chem.*, 1998. –P. 1179-1201.
2. Ag-Cu bimetallic nanoparticles prepared by microemulsion method as catalyst for epoxidation of styrene / Hong-Kui Wang, Chao-Yong Yi, Li Tian, Wen-Juan Wang, Jian Fang, Ji-Hua Zhao, and Wei-Guo Shen // *J. of Nanomaterials*. -2012.- V. 2012 –P. 1-8.
3. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. –М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. Т.2. – 667с.
4. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ – М.: МИСИС, 1994 – 328 с.
5. Suyal G. Synthes of nanocomposite glass-like films containing semiconductor nanocrystals and noble bimetallic colloids by sol-gel route and their characterization. Dissertation zur Erlangung des Grades des Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.). Saarbrücken, 2002 -187 p.
6. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм. - М.: Наука, 1976. – 326 с.
7. Подчайнова В. Н, Симонова Л. Н. Медь. –М.: Наука, 1990 – 141 с.
8. Окисление нанопорошков меди при нагревании на воздухе / А. В. Коршунов, А. П. Ильин // *Журнал прикладной химии* – 2009. -Т. 82. Вып.7. –С. 1068-1075.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. П. Лякишева. –М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. -992 с.
10. Структуры бинарных сплавов / Под ред. Д. А. Петрова. – М.: Ленинград, 1941. Т. 1. -615 с.

Рецензент: к.х.н., и.о. доцент Насирдинова Г. К.