

Орозматова Г.Т., Сатывалдиев А.С.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОЙ МЕДИ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

G. T. Orozmatova, A.S. Satyvaldiev

STUDY OPPORTUNITIES NANOSCALE COPPER BY CHEMICAL REDUCTION

УДК:621.762.2:661.8

Методом рентгенофазового анализа показано, что при восстановлении ионов меди гидразином в щелочной и аммиачной средах происходит образование высокодисперсных частиц меди, которые обладают достаточно высокой химической активностью.

By X-ray analysis shows that the recovery of copper ions in an alkaline hydrazine and ammonia medium is formed of fine particles of copper, which have sufficiently high chemical activity.

Создание новых материалов с заданными характеристиками является важнейшей научно-технической задачей. Особо важную роль в создании новых материалов играет технология порошковой металлургии. Развитие технологии порошковой металлургии базируется на производстве высококачественных, обладающих определенными свойствами металлических порошков. Согласно данным авторов [1] в 2005 году мировое производство металлических порошков составило 930000 тонн.

Широкие возможности открывается для создания материалов при использовании наноразмерных порошков, но степень дисперсности оказывает определяющее влияние на их химическую активность, причем по мере роста металлических частиц их свойства существенно меняются [2]. В последние годы установлена перспективность использования наноразмерных металлов в качестве катализаторов в органическом синтезе, так как они обладают особыми механическими, оптическими, электрическими, магнитными и химическими свойствами, отличными от свойств аналогичных макрочастиц [3].

Наноразмерные частицы металлов с развитыми межфазными поверхностями обладают избыточной поверхностной энергией и поэтому обладают высокой химической активностью, т.е. они взаимодействуют с компонентами среды, в которой они формируются. Высокая химическая активность наноразмерных металлических частиц создает сложную проблему их стабилизации при транспортировке и хранении.

Целью данной работы является изучение возможности получения наноразмерных порошков меди методом химического восстановления.

Для получения наноразмерной меди используются разнообразные методы. Ранее [4, 5] были разработаны и запатентованы методы получения наноразмерной меди восстановлением из раствора сульфата меди глицерином, но глицерин восстанавливает медь при достаточно высокой температуре.

Реакция восстановления меди из водных растворов солей представляет собой окислительно-

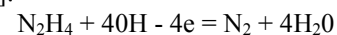
восстановительную реакцию, продуктом которой является металлическая медь. Для восстановления меди из растворов ее солей в качестве восстановителя используют глицерин, гипофосфит натрия, L-аскарбиновая кислота, D-глюкоза, формальдегид, гидразин и другие [6].

Нами для получения наноразмерных частиц меди, методом химического восстановления, в качестве восстановителя выбран гидразин. При использовании в качестве восстановителя гидразина образуется чистый порошок меди, т.к. продуктом окисления гидразина является молекулярный азот.

Гидразин относится к сильным восстанавливающим реагентам и в зависимости от pH раствора стандартный редоксопотенциал гидразина меняется от -0,5 В (при pH=3) до -1,15 В (при pH=14) [7],

Для получения наноразмерных порошков меди нами использован метод химического восстановления ионов меди из водных растворов. Растворы, содержащие ионы меди приготовлены из гидросульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В качестве восстановителя использовали 30% раствор гидразингидрата $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ранее [8] нами методом потенциометрического титрования показано, что в нейтральной среде даже многократный избыток гидразина не способствует восстановлению ионов меди до нуль валентного состояния. Поэтому восстановление меди проводился из щелочных и аммиачных растворов. При окислении гидразина выделяется газообразный азот согласно уравнению [9]:



Восстановление меди гидразином протекает по следующей схеме



Продукты восстановления отделялись от жидкой фазы с помощью центрифуги ОП-3У42 со скоростью вращения 3000об/мин, промывались до нейтральной реакции и высушивались при комнатной температуре, затем при температуре 110°C в сушильном шкафу.

Фазовый состав полученного химическим методом высокодисперсного порошка меди устанавливался методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 с использованием отфильтрованного кобальтового излучения.

Определенный интерес представляет изучение химических свойств наноразмерной меди, синтезированной методом химического восстановления. Одним из таких свойств, показывающих химическую активность высокодисперсной меди, является взаимодействие с аммиаком. Кинетика растворения наноразмерной меди в растворе аммиака изучена

методом спектрофотометрии, так как при растворении меди в растворе аммиака образуется цветной раствор. Интенсивность цвета полученного раствора, зависит от концентрации ионов меди. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера оптическая плотность таких растворов прямо пропорциональна концентрации раствора [10]:

$$D = \varepsilon - l \cdot C,$$



где D-оптическая плотность раствора; ε – молярный коэффициент поглощения; l - толщина раствора; C - концентрация раствора.

При растворении наноразмерной меди в растворе аммиака образуется комплексный ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, который окрашивает раствор в интенсивно синий цвет:

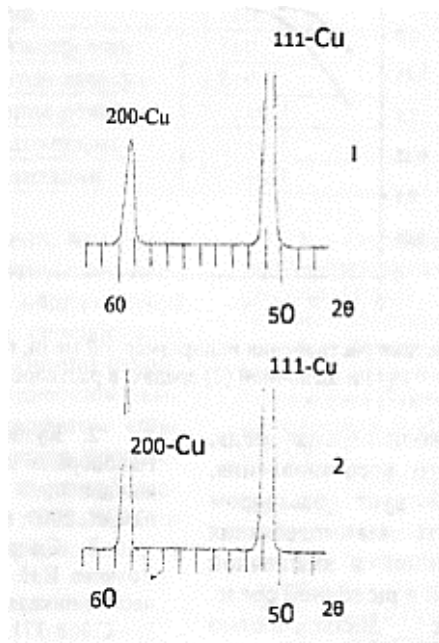


Рис.1. Дифрактограммы продуктов химического восстановления меди щелочной (1) и аммиачной средах (2)

Таблица

Результаты расчета дифрактограмм продуктов химического восстановления меди щелочной и аммиачной средах

№	Экспериментальные данные				Фазовый состав	
	θ	H, мм	I	d, A°	hkl	a, A°
щелочная среда						
1	25,44	142	100	2,084	1 1 1	3,609
2	29,67	33	23	1,808	200	3,616
Аммиачная среда						
1	25,40	198	100	2,087	1 1 1	3,614
2	29,70	55	28	1,807	200	3,614

Для изучения скорости растворения меди в растворе аммиаке определенное количество высокодисперсного порошка меди растворялся в определенном объеме 10% раствора аммиака. Оптическая плотность полученного раствора измерялась на спектрофотометре СФ-46 при длине волны 600 нм с помощью стеклянной кюветы толщиной 5 мм, относительно воды.

Предварительно были сняты электронные спектры поглощения аммиакатного комплекса меди, приготовленного из растворов $CuSO_4$ и аммиака.

На основе этого спектра установлено, что раствор, содержащий комплексный ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, имеет максимум поглощения при длине электромагнитного излучения $\lambda = 600$ нм.

Дифрактограммы высокодисперсных порошков меди, синтезированных методом химического восстановления из щелочной и аммиачной средах пред-

ставлены на рис. 1, а результаты расчета этих дифрактограмм в таблице.

Результаты расчета дифрактограмм продуктов химического восстановления меди в различных растворах показывают, что ионы меди гидразином восстанавливаются до металлической меди. Поэтому на дифрактограммах имеются линии соответствующие металлической меди. Высокодисперсный порошок меди имеет кубическую решетку. В зависимости от состава раствора восстановления период решетки меди составляет 3,612-3,614 A°. Согласно литературным данным [11] медь имеет гранцентрированную решетку с параметром $a \approx 3,597$ A°. Высокодисперсная медь, полученная методом химического восстановления, имеет более высокое значение периода решетки по сравнению литературным данным.

На рис.2 представлены кинетические кривые растворения наноразмерной меди в 30% растворе

аммиака.

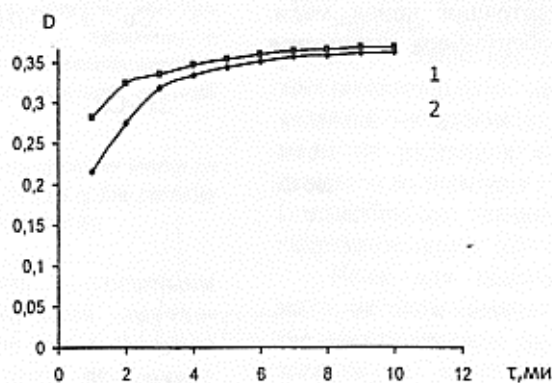


Рис.2. Кинетика растворения наноразмерной меди, полученной аммиачной (1) и щелочной (2) средах, в растворе аммиака

Из рис. 2 видно, что высокодисперсная медь, полученная методом химического восстановления, достаточно активно взаимодействует раствором аммиака. Причем, интенсивность взаимодействия высокодисперсной меди, полученной в аммиачной среде выше, чем меди, полученной в щелочной среде. Это возможно связано с дисперсностью синтезированного медного порошка. Частицы меди, восстановленные из аммиачной среды, возможно, имеют более высокую дисперсность, чем частицы меди, полученные из щелочной среды.

Таким образом, методом рентгенофазового анализа показано, что при восстановлении ионов меди гидразином щелочной и аммиачной средах происходит образование высокодисперсных частиц меди, которые обладают достаточно высокой химической активностью. Методом спектрофотометрического анализа установлено, что скорость взаимодействия высокодисперсной меди, полученной в аммиачной среде, с раствором аммиака, значительно выше, чем частицы меди, полученные из щелочной среды.

Литература:

1. Левика Д.А., Чернышев Л.И. Михайловная Н.В. Современная порошковая металлургия: достижения и проблемы // Порошковая металлургия, 2007 №3/4,- С. 122-126.
2. Кузнецова О.А. Хиара Е.Ф. Филякова В.И. и др. Нанопоршки на основе меди и ее оксидов в окислительной конденсации фенилацетилена и трет-бутилацетилена // ЖОХ, 2007, вып. 3,- С. 439-444.
3. Смирнова Н.В., Бойцова Т.Б., Горбунова В.В., Волкова Е.И. Фотохимическое получение наноразмерных частиц никеля. Каталитические свойства // ЖОХ. 2004, вып. 3. - С.368-371.
4. Патент 2031759 РФ.
5. Патент 2115516 РФ.
6. Образцова И.И., Сименюк Г.Ю., Еременко Н.К. Влияние природы восстановителя на свойства ультрадисперсных порошков меди // ЖГТХ, 2006, т.79, вып. 10. - С.1626-1629,
7. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000 - 672с.
8. Орозматова Г.Т., Сатывалдиев А.С., Осмонканова Г.Н. Изучение методом потенциометрического титрования условий восстановления наноразмерной меди из растворов гидразином // Известия НАН, 2011, №3. - С. 21 -24.
9. Свиридов В.В. Воробьева Т.Н. Гаевская Т.В. Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университетское, 1978,- 392 с.
10. Практикум по физической химии /Под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева. - М.: Химия, 1986. - 352 с.- Краткий справочник физико-химических величин. - СПб.: «Иван Федоров», 2003.- 240 с.

Рецензент: к.х.н., доцент Мурзабекова Э.Т.