

Макамбаева Ы.Ж.

**ХИМИЯЛЫК КАЛЫБЫНА КЕЛТИРҮҮ МЕТОДУ МЕНЕН (TiW)C ТАТААЛ
КАРБИДИНЕ МЕТАЛЛДАРДЫ ОТУРГУЗУУ**

Макамбаева Ы.Ж.

**ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА СЛОЖНОМ КАРБИДЕ (TiW)C МЕТОДОМ
ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

Y.Zh. Makambaeva

METAL DEPOSITION ON A COMPLEX CARBIDE (TiW) C BY CHEMICAL

УДК: 541.183.2

(TiW)C катуу эритмесинин катышуусунда күмүштүн жана жездин иондору гидразин менен, карбиддердин катуу эритмелеринин өлчөмү чоң болгон бөлүкчөлөрүнүн бетине отурган, наноөлчөмдөгү бөлүкчөлөрдү пайда кылуу менен металлга чейин калыбына келери көрсөтүлгөн.

Негизги сөздөр: татаал карбид, отургузуу, металлдар, калыбына келтирүү, гидразин, күмүш, жез, наноөлчөмдөгү бөлүкчөлөр.

Показано, что ионы серебра и меди в присутствии твердого раствора (TiW)C восстанавливаются гидразином до металла с образованием наноразмерных частиц, которые осаждаются на поверхности более крупных частиц твердого раствора карбидов.

Ключевые слова: сложный карбид, осаждение, металлы, восстановление, гидразин, серебро, медь, наноразмерные частицы.

It is shown that copper and silver ions in the presence of a solid solution of

(TiW)C can be restored with hydrazine to metals with formation of nanoscale particles that are deposited on the surface of larger particles of the solid solution of carbides.

Key words: complex carbide precipitation, metals recovery, hydrazine, silver, copper, nanosized particles.

Ранее [1] нами показано, что ионы серебра и меди в присутствии высокодисперсного карбида титана восстанавливаются гидразином до металла с образованием наноразмерных частиц, которые осаждаются на поверхности более крупных частиц карбида титана.

В промышленности широко используются так называемые катализаторы на носителях, т.е. каталитически активные металлы нанесенные на инертный носитель. В качестве носителей используют силикагель, цеолит и другие вещества с высокоразвитой поверхностью. Применение таких катализаторов позволяет экономить дорогостоящего катализатора, повышает устойчивость катализатора к температурному воздействию и к отравлению ядами. Носитель препятствует спеканию, повышая срок и температурный интервал действия катализатора [2]. В этом плане определенный интерес представляет изучение возможности использования высокодисперсных карбидов в качестве носителя каталитически активных металлов. Карбиды таких тугоплавких металлов как титан и вольфрам обладают высокой температурой плавления и механической прочностью. Поэтому целью данной работы

является изучение возможности осаждения серебра и меди при химическом восстановлении на высокодисперсном твердом растворе монокарбидов титана и вольфрама, синтезированном методом электроискрового диспергирования.

Высокодисперсный твердый раствор монокарбидов титана и вольфрама синтезирован при совместном электроискровом диспергировании титана с вольфрамом в среде гексана, т.к. одним из перспективных методов получения карбидов высокодисперсном состоянии является метод электроискрового диспергирования [3], который сочетает простую технологию с малыми энергозатратами и позволяет получать продукты высокой степени дисперсности. Для синтеза твердого раствора монокарбидов титана и вольфрама методом электроискрового диспергирования в качестве электродов использованы стержни из титана и вольфрама, а в качестве жидкой среды – гексан.

В промышленности для получения металлических катализаторов на носителях используют метод восстановления соединений металлов, нанесенных на носитель, газообразным водородом до металла при достаточно высокой температуре (500-600⁰C) и этот метод требует достаточно сложного оборудования [4].

Нами разработана методика получения высокодисперсного серебра и меди на твердом растворе карбидов титана и вольфрама из раствора. Наш метод отличается тем, что определенное количество синтезированного методом электроискрового диспергирования порошок твердого раствора карбидов обрабатывается в определенном объеме воды ультразвуком. Под действием ультразвука агломераты твердого раствора карбидов диспергируются до высокодисперсных частиц. Затем в эту суспензию добавляется определенное количество металла в виде раствора его соли. Растворы серебра и меди были приготовлены из нитрата серебра (AgNO₃) и сульфата меди (CuSO₄). Восстановление ионов серебра и меди проводился гидразином. Использование гидразина в качестве восстановителя связано с тем, что гидразин при окислении образует молекулярный азот и в результате восстановленный металл не загрязняется продуктами окисления восстановителя.

Гидразин относится к сильным восстанавливающим реагентам и достаточно широко используется для получения высокодисперсных порошков переходных металлов. В зависимости от pH стандартный редокс-потенциал гидразина меняется в пределах от -0,5В (pH=3) до -1,15В (pH=14) [5].

Твердый раствор карбидов с осажденными металлами отделяется от жидкой среды декантацией и промывается водой до нейтральной реакции, затем промывается этиловым спиртом и высушивается при 70-80°C.

Фазовый состав продуктов изучен методом рентгенофазового анализа, а их дифрактограммы сняты на дифрактометре RINT-2500 HV. Дисперсность продуктов установлена методом электронной микроскопии. Микрофотографии продуктов сняты на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOEL JSM-7600F.

На рисунках 1, 2 представлены дифрактограммы продуктов осаждения серебра и меди на твердом растворе карбидов, а результаты их расчета – в таблицах 1 и 2.

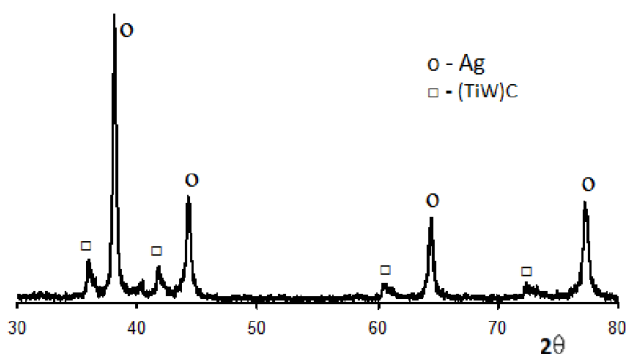


Рис.1. Дифрактограмма продукта восстановления серебра на твердом растворе (Ti,W)C

Таблица 1

Результаты расчета дифрактограммы продукта восстановления серебра на твердом растворе (Ti,W)C

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав			
	I	d, A°	Ag		(Ti,W)C	
			hkl	a, A°	hkl	a, A°
1	14	2,4790			111	4,294
2	100	2,3616	111	4,090		
3	13	2,1489			200	4,298
4	36	2,0446	200	4,089		
5	5	1,5198			220	4,299
6	31	1,4450	220	4,087		
7	6	1,2961			113	4,299
8	32	1,2327	113	4,088		

Анализ дифрактограмм показывает, что продукты восстановления металлов в присутствии твердого раствора карбидов состоят из двух фаз

(рис.1, 2). Главной фазой в обоих продуктах являются соответственно серебро и медь, а второй фазой - твердый раствор карбидов (табл. 1,2).

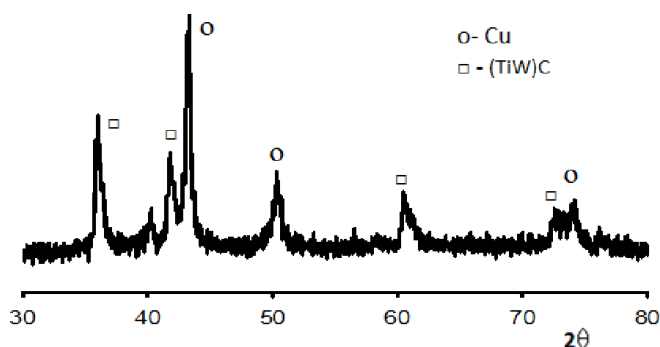


Рис.2. Дифрактограмма продукта восстановления меди на твердом растворе (Ti,W)C

Таблица 2

Результаты расчета дифрактограммы продукта восстановления меди на твердом растворе (Ti,W)C

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав			
	I	d, A°	Cu		(Ti,W)C	
			hkl	a, A°	hkl	a, A°
1	57	2,4778			11	4,292
2	50	2,1461			20	4,292
3	100	2,0932	11	3,625		
4	40	1,8092	20	3,628		
5	35	1,5183			22	4,294
6	28	1,2939			11	4,291
7	33	1,2813	22	3,624		

Проведена оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц серебра и меди, синтезированных в присутствии твердого раствора карбидов, по уширению рефлексов на дифрактограммах по формуле Шеррера – Селякова [6]:

$$d = \frac{\lambda_{Cu}}{\beta \cdot \cos \theta}$$

где d – размер ОКР, нм; λ_{Cu} – длина волны излучения медного анода (0,1540 нм); θ – угол рассеяния; β – физическое уширение линии на дифрактограмме

$$\beta = \frac{\omega \cdot \pi}{180}$$

ω – ширина дифракционного максимума на половине его высоты.

Результаты расчета размеров ОКР частиц металлов, осажденных на твердом растворе карбидов представлены в таблице 3.

Таблица 3

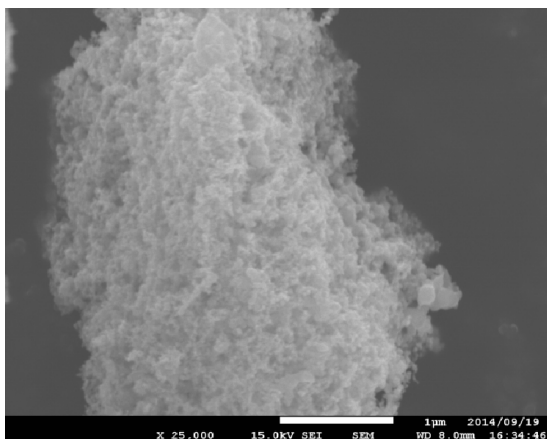
Значение параметра решетки (a) и размеров ОКР (d) частиц металлов, синтезированных в присутствии твердого раствора (Ti,W)C

№	Металлы	a, Å	d, нм
1	Ag	4,088	21,7
2	Cu	3,626	17,8

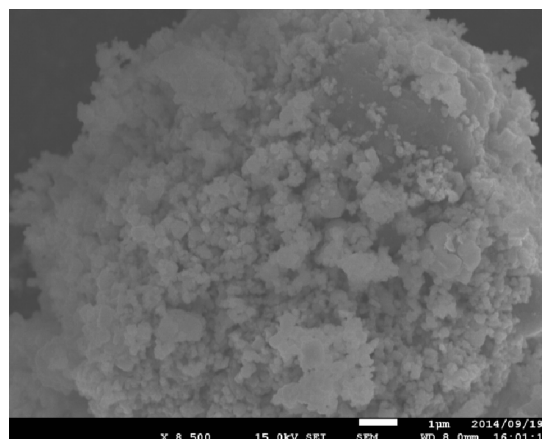
Результаты расчета размеров ОКР подтверждают образование наноразмерных частиц металлов при их восстановлении в присутствии твердого раствора (Ti,W)C (табл.3). Средние размеры частиц серебра и меди составляют соответственно 17,8 и 21,7 нм.

Для выяснения вопроса осаждены ли металлы на твердом растворе карбидов были изучены продукты восстановления металлов методом сканирующей электронной микроскопии (рис.3).

На основе анализа микрофотографий продуктов восстановления металлов в присутствии твердого раствора (Ti,W)C можно предположить о том, что восстановленные частицы металлов находятся на поверхности карбидных частиц. Частицы металлов образуют агрегаты с размерами 30-50 нм, состоящих из частиц размерами менее 10 нм, а частицы твердого раствора (Ti,W)C образуют агрегаты достаточно крупных размеров (более 1 мкм).



1



2

Рис.3. Микрофотографии продуктов восстановления серебра (1) и меди (2) в присутствии твердого раствора (Ti,W)C

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показано, что ионы серебра и меди в присутствии твердого раствора (Ti,W)C восстанавливаются до металла, с образованием наноразмерных частиц, которые осаждаются на поверхности более крупных частиц твердых растворов карбидов.

Литература:

1. Насирдинова Г.К., Макамбаева Ы.Ж., Эмил Омурзак, Тагаева Ф.М., Сатывалдиев А.С. Осаждение металлов на карбиде титана методом химического восстановления // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана, 2016, №1. – С.81-83.
2. Технология катализаторов. - Л.: Химия, 1979. - 159 с.
3. Насирдинова Г.К., Макамбаева Ы.Ж., Сатывалдиев А.С. Синтез нанодисперсных карбидов титана и вольфрама методом электроискрового диспергирования // Известия Вузов Кыргызстана, 2016, №1. – С.50-52.
4. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов.- Новосибирск: Наука, 1983. - 376 с.
5. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
6. Авчинникова Е.А., Воробьева С.А. Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем // Вестник БГУ, 2013, сер.7, №3. –С. 12-16.

Рецензент: к.х.н., доцент Жаснакунов Ж.К.