

ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
CHEMICAL SCIENCE

Бообекова А.А., Сыргакбек кызы Д., Гапырова З.Д.

**ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ МЕТОДУ МЕНЕН СИНТЕЗДЕЛГЕН
НАНОДИСПЕРСТҮҮ АЛЮМИНИЙДИ КАЛЫБЫНА КЕЛТИРГИЧ
КАТАРЫНДА КОЛДОНУУ МҮМКҮНЧҮЛҮГҮН ИЗИЛДӨӨ**

Бообекова А.А., Сыргакбек кызы Д., Гапырова З.Д.

**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО
АЛЮМИНИЯ СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО
ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ**

A.A. Boobekova, Syrgakbek kzy Dinara, Z.D. Gapyrova

**STUDY OF THE POSSIBILITY OF USING NANODISPERSED
ALUMINUM SYNTHESIZED BY THE METHOD OF ELECTROSPARK
DISPERSION AS A REDUCING AGENT**

УДК: 54.057

Электр учкундук дисперстөө методу менен синтезделген нанодисперстүү алюминий реакциялык чөйрөнүн курамына жараша ар түрдүү формада болгон жездин жана күмүштүн активдүү калыбына келтиргичи болорун рентген фазалык анализ методу менен аныкталды. Туздуу кычкыл чөйрөдө жез жөнөкөй ион Cu^{2+} , ал эми күмүш кыйындык менен эриген AgCl тузу түрүндө болот. Металлдар аммиактык чөйрөдө $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ жана $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ комплекстик иондорун пайда кылат, ал эми щелочтук чөйрөдө жез менен күмүш $\text{Cu}(\text{OH})_2$ гидроксиди жана Ag_2O оксиди түрүндө болот. Реакциялык чөйрөнүн курамы калыбына келтирүү продуктыларынын фазалык курамына таасир этпейт. Продуктылар грандык борборлошкон кубдук торчого ээ металлдык жезден жана күмүштөн турат. Туздуу кычкыл чөйрөдө калыбына келген жездин торчосунун параметринин мааниси жогору болот, ал эми реакциялык чөйрөнүн жаратылышы күмүштүн торчосунун параметринин маанисине таасир этпейт. Когеренттүү чагылуу областынын өлчөмүнүн мааниси боюнча металлдардын синтезделген бөлүкчөлөрү нанодисперстүү системаларга таандык болушат.

Негизги сөздөр: нанодисперстүү, алюминий, калыбына келтиргич, жез, күмүш, реакциялык чөйрө, торчонун параметри, бөлүкчөлөрдүн өлчөмү.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что нанодисперсный алюминий, синтезированный методом электроискрового диспергирования, является активным восстановителем меди и серебра, находящихся в

различных формах в зависимости от состава реакционной среды. В солянокислой среде медь находится в виде простого иона Cu^{2+} , а серебро в виде труднорастворимой соли AgCl . В аммиачной среде металлы образуют комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, а в щелочной среде медь и серебро находятся соответственно в виде гидроксида $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и оксида Ag_2O . Состав реакционной среды не влияет на фазовый состав продуктов восстановления. Продукты состоят соответственно из металлической меди и металлического серебра, имеющих гранецентрированную кубическую решетку. Восстановленная в солянокислой среде медь имеет более высокое значение параметра решетки, а на значение параметра решетки серебра природа реакционной среды не оказывает влияние. По значению размера области когерентного рассеяния синтезированные частицы металлов относятся к нанодисперсным системам.

Ключевые слова: нанодисперсный, алюминий, восстановитель, медь, серебро, реакционная среда, параметр решетки, размер частиц.

It was found by X-ray phase analysis that nanodispersed aluminum synthesized by the method of electrospark dispersion is an active reductant of copper and silver, which are in various forms depending on the composition of the reaction medium. In a hydrochloric acid medium, copper is in the form of a simple Cu^{2+} ion, and silver is in the form of a difficult-to-dissolve AgCl salt. In an ammonia environment, metals form complex ions $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ and $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, and in an alkaline medium copper and silver are, respectively, in the form of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ hydroxide and Ag_2O oxide. The composition of the reaction medium does

not affect the phase composition of the reduction products. The products consist of metallic copper and metallic silver, respectively, having a face-centered cubic lattice. Copper reduced in hydrochloric acid medium has a higher value of the lattice parameter, and the nature of the reaction medium does not affect the value of the silver lattice parameter. According to the size of the coherent scattering region, the synthesized metal particles are classified as nanodispersed systems.

Key words: nanodispersed, aluminum, reducing agent, copper, silver, reaction medium, lattice parameter, particle size.

Основным методом получения наночастиц металлов является химическое восстановление ионов металлов в растворах с применением различных восстановителей, т.к. химический метод синтеза не требует сложного оборудования и позволяет контролировать размер и морфологию частиц с помощью создания определенных условий реакции [1].

Для синтеза нанодисперсных металлов разность между окислительно-восстановительными потенциалами восстановителя и восстанавливаемого металла должна быть достаточно большая [2]. Что позволяет обеспечить высокую скорость протекания реакции и

создать необходимые условия для образования большого числа зародышей новой фазы металла.

В зависимости от природы восстанавливаемого металла в качестве восстановителя применяют различные органические, неорганические и металлоорганические соединения, которые при взаимодействии с ионами металла образуют нанодисперсные частицы соответствующего металла [3].

Целью настоящей работы является изучение возможности использования нанодисперсного алюминия, синтезированного методом электроискрового диспергирования, в качестве восстановителя для ионов меди и серебра.

В работе [4] показано, что фазовый состав продуктов электроискрового диспергирования алюминия зависит от природы жидкой среды. Продукт, состоящий только из высокодисперсного порошка алюминия, образуется при диспергировании алюминия в спирте.

На рисунке 1 приведена дифрактограмма высокодисперсного порошка алюминия, полученного при диспергировании алюминия в спирте.

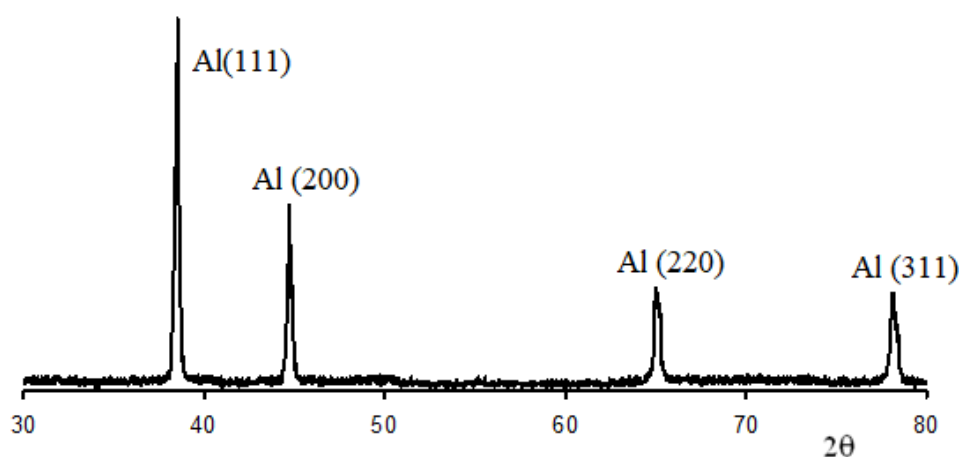


Рис. 1. Дифрактограмма высокодисперсного порошка алюминия, полученного в спирте

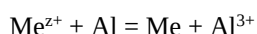
Анализ дифрактограммы продукта электроискрового диспергирования алюминия в этиловом спирте показывает, что действительно продукт состоит из одной фазы – металлического алюминия, а результаты расчета размера области когерентного рассеяния (ОКР) частиц порошка алюминия по общеизвестному уравнению Шеррера указывает на образование нанодисперсной системы ($d_{\text{ОКР}}=24.8$ нм).

Восстановление ионов меди и серебра нанодис-

персным алюминием проводился по следующей методике. Растворы с определенной концентрацией ионов меди и серебра были приготовлены из гидросульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и нитрата серебра (AgNO_3). Для выяснения влияния состава реакционной среды на процесс восстановления была создана солянокислая ($\text{pH}=4$), аммиачная ($\text{pH}=10$) и щелочная ($\text{pH}=11$) среда. Для получения соответствующей реакционной среды в растворы солей добавлялись растворы 2Н

HCl, 10% NH₄OH и 2Н NaOH. Соотношение восстанавливаемого металла и восстановителя составило 1:5, т.е. восстановитель взято в избытке.

Восстановление ионов металлов алюминием происходит по схеме:



В зависимости от состава реакционной среды восстанавливаемые металлы в растворе находятся в различной форме, а это приводит к изменению их окислительно-восстановительных потенциалов. Поэтому значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала меди меняется от +0,34В (солянокислая среда) до -0,22В (щелочная среда), а стандартный окислительно-восстановительный потенциал серебра от +0,22В (солянокислая среда) до

+0,34В (щелочная среда) [5]. При переходе от солянокислой до щелочной среды значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала восстановителя-алюминия изменяется от -1,27В до -2,35В и это позволяет восстанавливать медь и серебро, находящиеся в любой форме.

Синтезированные порошки металлов для удаления избытка восстановителя и других примесей промывались 2Н раствором HCl, затем водой и этиловым спиртом.

Для идентификации полученные порошки изучены методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы снимались на дифрактометре ДРОН-3 на отфильтрованном Cu-излучении.

Дифрактограммы полученных порошков меди и серебра приведены на рисунках 2 и 3.

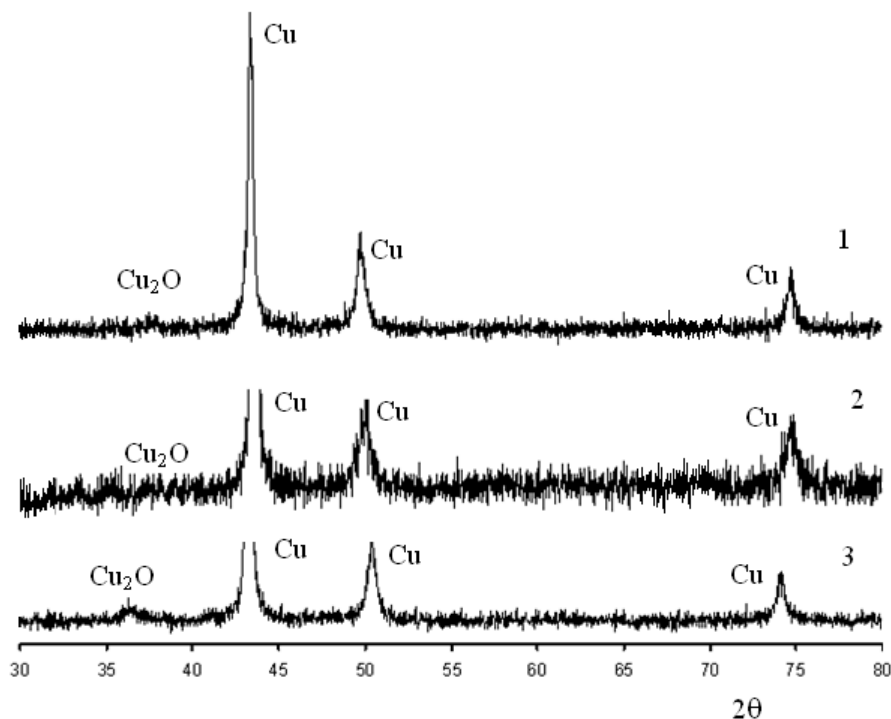


Рис. 2. Дифрактограммы нанопорошков меди, синтезированных при восстановлении нанодисперсным алюминием в среде HCl (1), NH₄OH (2) и NaOH (3).

Анализ дифрактограмм продуктов восстановления меди показывает, что нанодисперсный алюминий восстанавливает медь, находящийся в виде простого иона Cu²⁺ в кислой среде, в виде комплексного иона [Cu(NH₃)₄]²⁺ в аммиачной среде и в виде гидроксида Cu(OH)₂ в щелочной среде, до нуля валентного состояния, т.е. до металла гранецентрированной кубической решеткой.

В составе продуктов в небольшом количестве присутствует одновалентный оксид меди, который возможно образуется в результате окисления наночастиц меди кислородом воздуха.

В таблице 1 приведены параметры решетки (a) меди и размер ОКР (d_{ОКР}) частиц меди.

Таблица 1

Параметры решетки (a) и размер ОКР ($d_{\text{ОКР}}$) частиц меди, полученных при восстановлении нанодисперсным алюминием в различных реакционных средах

№	Реакционная среда	a, Å	$d_{\text{ОКР}}$, нм
1.	HCl	3,624	21,4
2.	NH ₄ OH	3,622	20,2
3.	NaOH	3,618	23,5

Из таблицы 1 видно, что восстановленная в солянокислой среде медь имеет более высокое значение параметра решетки, а по значению размера ОКР синтезированные частицы меди относятся к нанодисперсным системам.

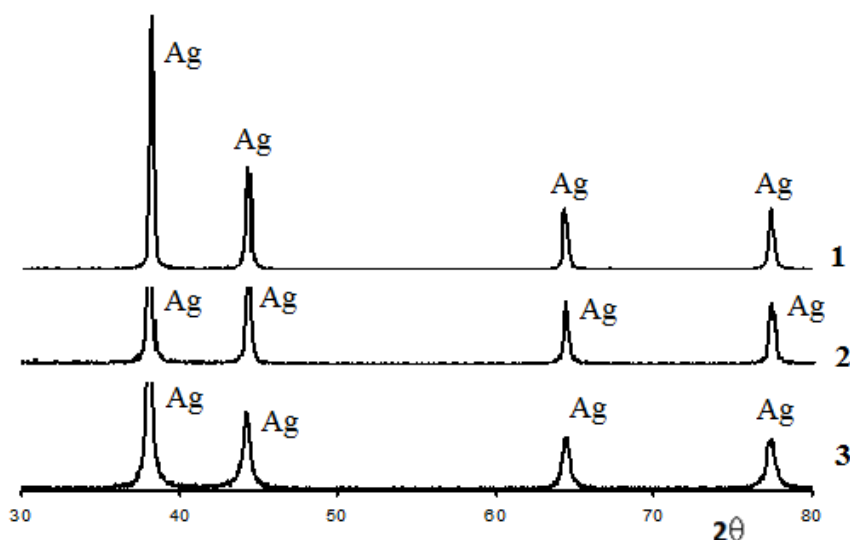


Рис. 3. Дифрактограммы нанопорошков серебра, синтезированных при восстановлении нанодисперсным алюминием в среде HCl (1), NH₄OH (2) и NaOH (3).

Результаты расчета дифрактограмм продуктов восстановления серебра указывают, что нанодисперсный алюминий восстанавливает серебро, находящийся в виде труднорастворимой соли AgCl в кислой среде, в виде комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ в аммиачной среде и в виде оксида Ag₂O в щелочной среде, до

металлического состояния. Металлическое серебро характеризуется гранцентрированной кубической решеткой.

Полученные из рентгенографических данных значения параметра решетки (a) и размер ОКР ($d_{\text{ОКР}}$) частиц серебра приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры решетки (a) и размер ОКР ($d_{\text{ОКР}}$) частиц серебра, полученных при восстановлении нанодисперсным алюминием в различных реакционных средах

№	Реакционная среда	a, Å	$d_{\text{ОКР}}$, нм
1.	HCl	4,092	28,4
2.	NH ₄ OH	4,092	24,2
3.	NaOH	4,093	20,5

Результаты расчета параметра решетки серебра показывают, что на значение параметра решетки природа реакционной среды практически не оказывает влияние, а значение размера ОКР частиц зависит от условий восстановления. Относительно более высокое значение размера имеют частицы серебра, синтезированные солянокислой среде, а более высокую дисперсность имеют частицы, полученные в щелочной среде, но в целом по размерам они относятся к наночастицам.

Таким образом, методом рентгенофазового анализа установлено, что нанодисперсный алюминий, синтезированный методом электроискрового диспергирования, является активным восстановителем меди и серебра, находящихся в различных формах в зависимости от состава реакционной среды. По дисперсности синтезированные частицы металлов относятся к

наноразмерным системам.

Литература:

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М.: Химия, 2000. - С.672.
2. Солдатенко Е.М., Доронин С.Ю., Чернова Р.К. Химические способы получения наночастиц меди//Бутлеровские сообщения, 2014. - Т.37. - №2. - С. 103-113.
3. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В. Свиридова. - Минск: Издание Университетское, 1987. - С. 270.
4. Мадиярова А.М., Сатывалдиев А.С. Зависимость фазового состава продуктов электроискрового диспергирования алюминия от природы жидкой среды. // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана, 2017. - №4. - С. 40-42.
5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - М.: Химия, 1978. - 392 с.