

THE PHASE COMPOSITION AND DISPERSION OF COPPER HYDRAZINE REDUCTION PRODUCTS

G. T. Orozmatova¹, A. S. Satyvaldiev²

¹ Osh State University, Kyrgyzstan;

² Kyrgyz State University named after I. Arabaev, Kyrgyzstan.

E-mail: transformer.78@mail.ru

Key words: phase composition, dispersion, nanoparticles, copper, reduction, hydrazine, gelatin, PAC.

Abstract. By the methods of X-ray diffraction analysis and electron microscopy it was revealed that in the process of chemical reduction of copper from ammoniacal and alkalisolutions by hydrazine in the presence of gelatin and PAC copper nanoparticles sized 3-5 nm are formed.

УДК 541.182:546.56

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ДИСПЕРСНОСТЬ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ ГИДРАЗИНОМ

Г. Т. Орозматова¹, А. С. Сатывалдиев²

¹ Ошский государственный университет, Кыргызстан;

² Кыргызский государственный университет им. И. Арабаева, Кыргызстан

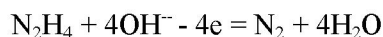
Ключевые слова: фазовый состав, дисперсность, наночастицы, медь, восстановление, гидразин, желатин, ПАК.

Аннотация. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что при химическом восстановлении меди из щелочных и аммиачных растворов гидразином в присутствии желатина и ПАК происходит образование наночастиц меди с размерами 3-5 нм.

Материалы в наноразмерном состоянии обладают специфическими свойствами, которые обусловлены особенностями формирования структуры и наличием большого количества атомов, находящихся на поверхности частиц. Вследствие нескомпенсированности связей атомов, находящихся на приповерхностных слоях наноразмерных частиц, нарушается симметрия распределения сил, действующих на них. Это приводит к увеличению свободной энергии их поверхности и что определяет уникальные физико-химические свойства наночастиц [1]. Особые свойства нанодисперсных порошков металлов, в том числе меди, представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Нанодисперсные медные порошки имеют широкие перспективы применения в качестве катализаторов для таких процессов, как конверсия тяжелых фракций нефти, превращение спиртов в альдегиды, окисление СО, преобразование солнечной энергии, изомеризация хлоролефинов, а также в микроэлектронике, при создании жидко- и газофазных датчиков и сенсоров [2]. Антибактериальные свойства наночастиц меди могут быть использованы для создания препаратов с высокой биологической активностью для применения в экологии, медицине и сельском хозяйстве [3].

Основным методом получения наночастиц меди является химическое восстановление из растворов, что не требует сложного оборудования и позволяет контролировать размер и морфологию образующихся частиц. Поэтому целью данного исследования является установление оптимальных условий синтеза наночастиц меди из водных растворов ионов меди (II) с помощью гидразингидрата в присутствии стабилизатора.

Для получения растворов, содержащих ионы меди, использован гидросульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «ч». Из этой соли был изготовлен раствор, содержащий определенное количество металла в 1 мл раствора. В качестве восстановителя использован гидразингидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Известно, что редокс-потенциал гидразина зависит от pH раствора и более отрицательное значение имеет в щелочной области (-1.15 В при pH = 14) [4]. Поэтому гидразин является активным восстановителем в щелочной среде. При окислении гидразина выделяется газообразный азот, который не загрязняет восстановленный металл:



Восстановление меди гидразином протекает по следующей схеме:



В качестве стабилизатора высокодисперсных частиц меди использованы кислотная желатина марки «фото-А» и полиакриловая кислота (ПАК) с молекулярной массой $1,5 \cdot 10^4$. Концентрация растворов стабилизаторов составляла 0,4%. Желатина и ПАК используются для предотвращения агрегации и снижение среднего размера наночастиц [5, 6].

Синтез нанопорошков меди проводился в щелочных и аммиачных средах по следующей методике. В раствор, содержащий определенное количество меди, для проведения синтеза в щелочной среде, добавлялся насыщенный раствор NaOH до pH = 11. Для получения нанопорошка меди в аммиачной среде в раствор меди добавляется 10% раствор аммиака до образования аммиакатного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, что подтверждает интенсивно синий цвет раствора. В полученные растворы добавляется такое количество 0,4%-раствор стабилизатора, чтобы в конечном растворе концентрация стабилизатора была 0,2%. Полученная смесь нагревается в водяной бане до 60°C и в этот раствор добавляется 30% раствор гидратгидразина. Реакция заканчивается, когда перестает выделяться газ. Осадок отделяется на центрифуге и промывается водой до нейтральной реакции, затем спиртом и высушивается при $50-60^\circ\text{C}$.

Определение фазового состава продуктов восстановления меди проводился методом дериватографического анализа. Дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении. Для определения дисперсности и морфологию синтезированной наноразмерной меди использован метод электронной микроскопии. Микрофотографии высокодисперсных частиц меди снимали на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOEL JSM-7600F и на просвечивающем электронном микроскопе JEOL-2000FX.

На рисунках 1, 2 представлены дифрактограммы продуктов восстановления меди в присутствии желатина, ПАК. На основе анализа дифрактограмм можно сделать вывод о том, что восстановление ионов меди гидразином в присутствии желатина и ПАК в щелочной и аммиачной

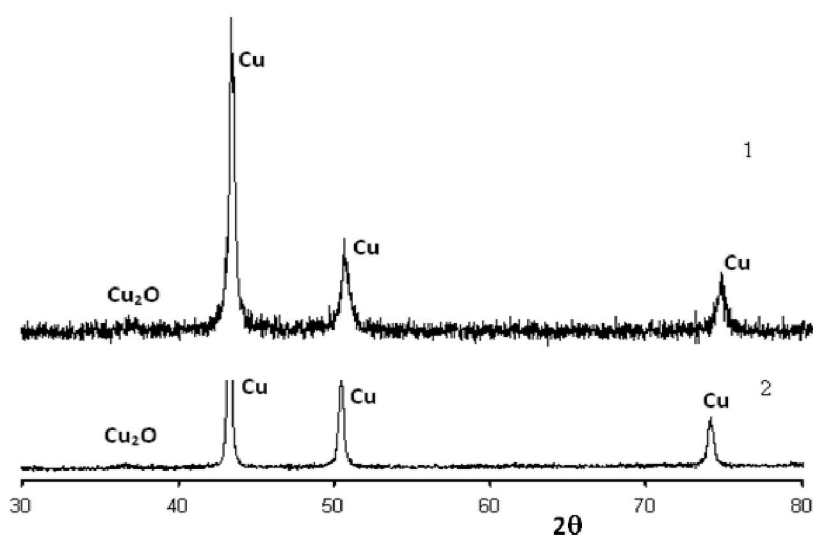


Рисунок 1 – Дифрактограммы продуктов восстановления меди в присутствии желатина в щелочной (1) и аммиачной (2) средах

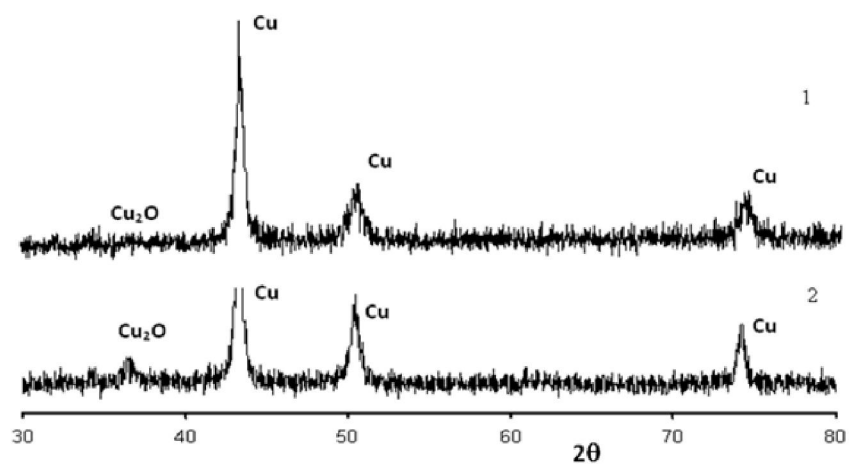
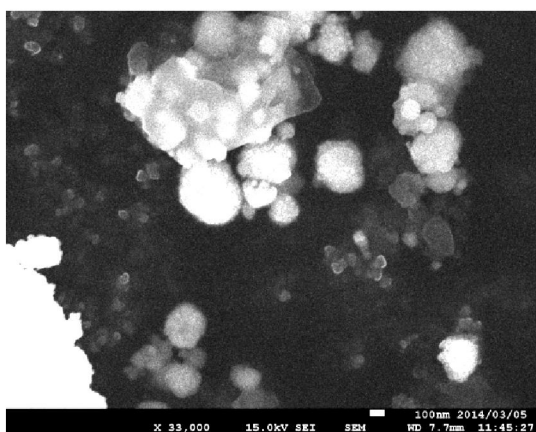
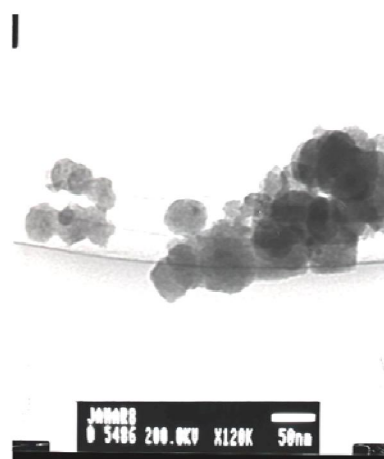


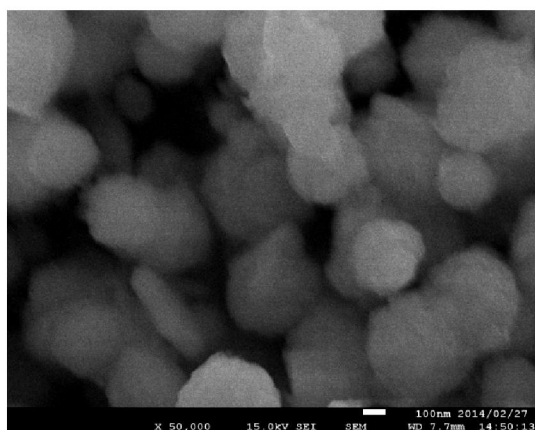
Рисунок 2 – Дифрактограммы продуктов восстановления меди в присутствии ПАК в щелочной (1) и аммиачной (2) средах



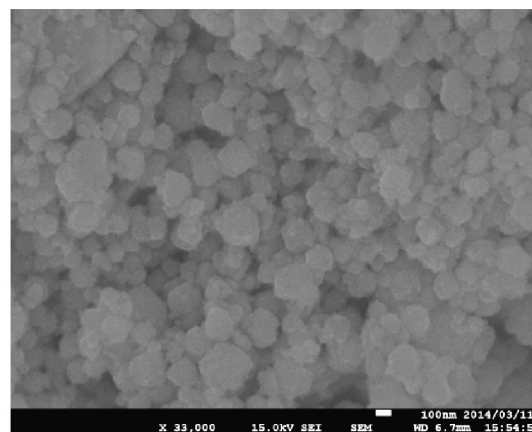
a



б



в



г

Рисунок 3 – Микрофотографии нанопорошков меди, синтезированных методом химического восстановления в присутствии желатина (а, б) и ПАК (в, г) в щелочной (а, в) и аммиачной (б, г) средах.

Микрофотографии «а», «в» и «г» сняты на сканирующем, а микрофотография «б» на просвечивающем электронном микроскопе

средах, протекает до конца с образованием металлической меди. Поэтому на дифрактограммах присутствуют интенсивные линии, характерные для меди. В работе [7] на основе анализа литературных данных сделан вывод о том, что при восстановлении ионов Cu^{2+} в водном растворе гидрат гидразинной меди восстанавливается, в основном, до Cu_2O , а полученные наночастицы меди значительно поверхностно окислены. На присутствие незначительного количества оксида одновалентной меди в составе наших продуктов указывает линия небольшой интенсивности на дифрактограммах.

На рисунке 3 представлены микрофотографии нанопорошков меди, полученных в присутствии желатина и ПАК. Из микрофотографий видно, что при восстановлении ионов меди гидразином происходит образование наноразмерных частиц меди, которые образуют агрегаты, в основном, сферической формы и различных размеров в зависимости от природы стабилизатора. Эти агрегаты свою очередь состоят из частиц с размерами 3-5 нм. На это указывает анализ микрофотографии наночастиц меди, полученной на просвечивающем электронном микроскопе.

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что при химическом восстановлении ионов меди гидразином из щелочных и аммиачных растворов в присутствии желатина и ПАК происходит образование нанодисперсной меди.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. – Т. 1. – К.: академперодика, 2001. – 588 с.
- [2] Королева М.Ю., Коваленко Д.А., Шкинев В.М., Катасонова О.П. и др. Синтез наночастиц меди, стабилизированных моноолеатом полиоксиэтиленсорбитана // Ж. неорганической химии. – 2011. – Т.56, № 1. – С. 8-12.
- [3] Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.Н. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вест. Моск. ун-та. – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 332-338.
- [4] Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. – Минск: Университетское, 1978. – 392 с.
- [5] Вегера А.В., Зимон А.Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином // Изв. Том. ПУ. – 2006. – № 5. – С. 60-64.
- [6] Лопатина Л.И., Сергеев В.Г. Влияние молекулярной массы и строение полиакриловой кислоты на образование «синего серебра» // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. – 2010. – Т. 51, № 5. – С. 398-401.
- [7] Сайкова С.В., Воробьев С.А., Николаева Р.Б., Михлин Ю.Л. Определение условий образования наночастиц меди при восстановлении ионов Cu^{2+} растворами гидрата гидразина // Ж. общей химии. – 2010. – Т. 80, вып. 6. – С. 952-957.

REFERENCES

- [1] Shpak A.P., Kumitsky Yu.A., Karbovskii V.L. Cluster and nanostructured materials. Vol. 1. K.: Academperiodika, 2001. 588 p. (in Russ.).
- [2] Koroleva M.Yu., Kovalenko D.A., Shkinev V.M., Katasonova O.P. et al. The synthesis of copper nanoparticles stabilized with sorbitan monooleate. J. Inorganic Chemistry, 2011. Vol. 56, N 1. P. 8-12. (in Russ.).
- [3] Yegorova E.M., Revina A.A., Rostovshchikova T.N., Kiseleva O.N. Bactericidal and catalytic properties of stable metal nanoparticles in reverse micelles. Bulletin Mosc. University. 2001. Vol. 42, N 5. P. 332-338. (in Russ.).
- [4] Sviridov V.V., Vorobyov T.N., Gaevskaya T.V., Stepanova L.I. The chemical deposition of metals from aqueous solutions. Minsk: University, 1978. 392 p. (in Russ.).
- [5] Vegera A.V., Simon A.D. Synthesis and physico-chemical properties of silver nanoparticles stabilized with gelatin. News Tom. PU. 2006. N 5. P. 60-64. (in Russ.).
- [6] Lopatina L.I., Sergeev V.G. Effect of molecular weight and structure of polyacrylic acid on the formation of "blue silver". Bulletin Mosc. University. Ser. 2, Chemistry. 2010. Vol. 51, N 5. P. 398-401. (in Russ.).
- [7] Saikova S.V., Vorobyov S.A., Nikolaev R.B., Michlin Yu.L. Determination of conditions for the formation of copper nanoparticles in the reduction of Cu^{2+} ions solutions of hydrazine hydrate. J. General Chemistry. 2010. Vol. 80, N 6. P. 952-957. (in Russ.).

МЫСТЫ ГИДРАЗИНМЕН ӨНДЕУ ӨНІМДЕРІНІҢ ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫ МЕН ДИСПЕРСИЯСЫ

Г. Т. Орозматова¹, А. С. Сатывалдиев²

¹ Ош Мемлекеттік университеті, Қырғызстан

² И. Арабаев атындағы Қырғыз Мемлекеттік университеті, Қырғызстан

Тірек сөздер: фазалық құрамы, дисперсия, нанобөлшектер, мысты қалпына келтіру, гидразин, желатин, ПАК.

Аннотация. Рентгенфазалық талдау мен электронды микроскопия әдістері арқылы мысты гидразиннің аммиакты және сілтілі ерітіндісін және ПАК пен желатинмен қайта өңдеуден өткізе мыстың 3-5 нм. көлемдегі нанобөлшектері пайда болады.

Поступила 20.03.2015 г.