

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 154 – 159

THE PHASE COMPOSITION AND DISPERSION OF COPPER HYDRAZINE REDUCTION PRODUCTS

G. T. Orozmatova¹, A. S. Satyvaldiev²

¹The Republic Of Kyrgyzstan, Osh State University,

²The Republic Of Kyrgyzstan, Kyrgyz State University named after I. Arabaev.

E-mail: gulnura11@list.ru, satyvaldiev1948@mail.ru

Keywords: phase composition, dispersion, nanoparticles, copper, reduction, hydrazine, gelatin, PAA.

Abstract. In work on the basis of literature data analysis concluded that the reduction of the ions Cu_2^+ in the aqueous hydrazine hydrate solution recovered copper mainly to Cu_2O , and the resulting nanoparticles honeys

surfactant significantly oxidized. In the presence of small amounts of cuprous oxide in the composition of our product line indicates the diffraction intensity of small.

The main method of obtaining copper nanoparticles is a chemical recovery from solutions that do not require sophisticated equipment and allows you to control the size and morphology of the particles formed. Therefore the aim of this study is to establish the optimal conditions for the synthesis of nanoparticles of copper ions from aqueous solutions of copper (II) using hydrazine in the presence of a stabilizer.

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 PAA copper nanoparticles sized 3-5nm are formed.

УДК 541.182:546.56

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ДИСПЕРСНОСТЬ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ ГИДРАЗИНОМ

Г. Т. Орозматова¹, А. С. Сатывалдиев²

¹Ошский государственный университет, Кыргызская Республика,

²Кыргызский государственный университет им. И. Арабаева, Кыргызская Республика

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

В работе на основе анализа литературных данных сделан вывод о том, что при восстановлении ионов Cu^{2+} в водном растворе гидрат гидразином медь 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.

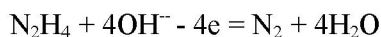
Основным методом получения наночастиц меди является химическое восстановление из растворов, что не требует сложного оборудования и позволяет контролировать размер и морфологию образующихся частиц. Поэтому целью данного исследования является установление оптимальных условий синтеза наночастиц меди из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

Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что при химическом восстановлении меди из щелочных и аммиачных растворов гидразином в присутствии желатины 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 некомпенсированности связей атомов, находящихся а 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 CO , 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.

Методами рентгенофазового анализа и электронной Для получения растворов, содержащих ионов 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%-раствора 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 $50\text{-}60^\circ\text{C}$.

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 JOELJSM-7600F и на просвечивающем электронном микроскопе JEOL-2000FX.

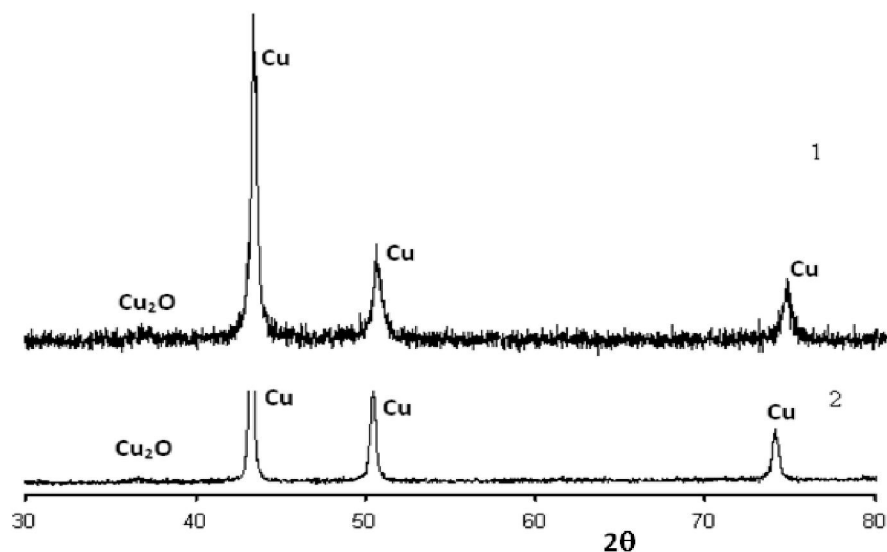


Рисунок 1 – Дифрактограммы продуктов восстановления меди в присутствии желатины в щелочной (1) и аммиачной (2) средах

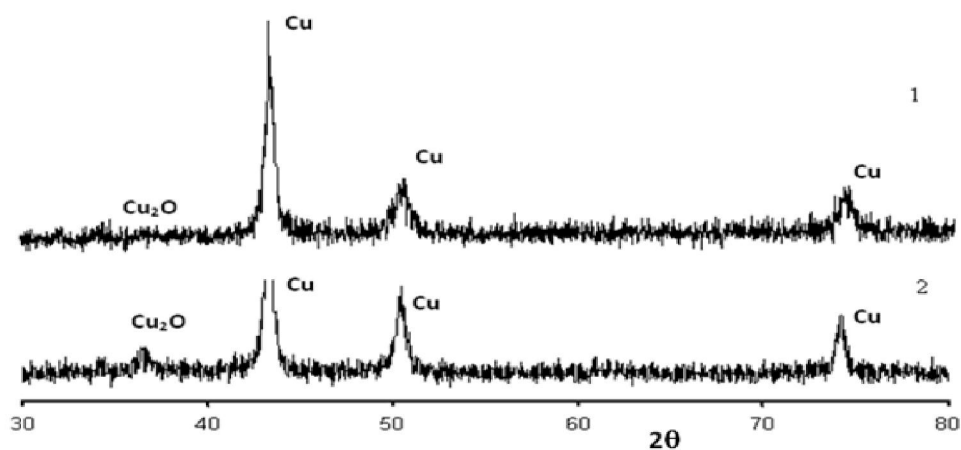
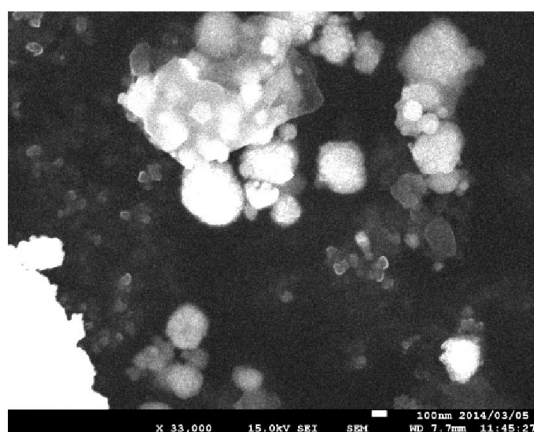


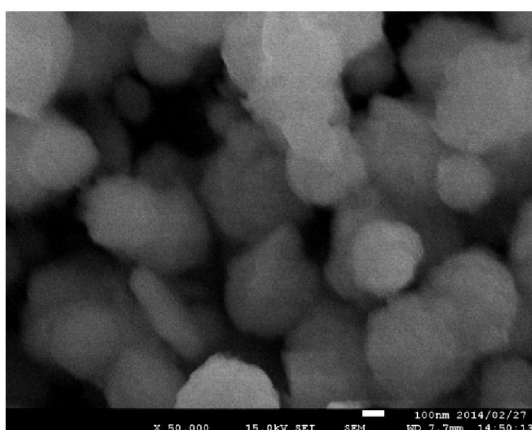
Рисунок 2 – Дифрактограммы продуктов восстановления меди в присутствии ПАК в щелочной (1) и аммиачной (2) средах



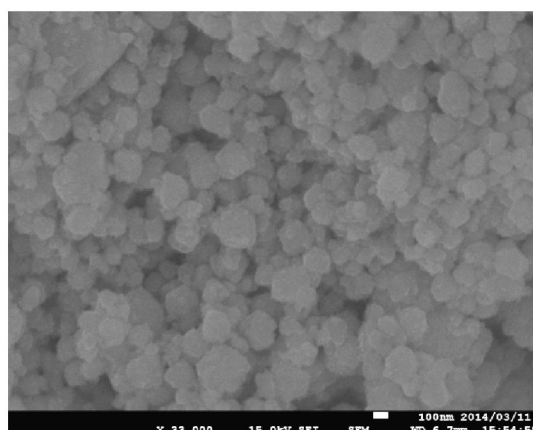
а



б



в



г

Рисунок 3 – Микрофотографии нанопорошков меди, синтезированных методом химического восстановления в присутствии желатины (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

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

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. – Т. 1. – К.: Академ-периодика, 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., Kunickij Ju.A., Karbovskij V.L. Klasternye i nanostrukturnye materialy. T. 1. K.: Akademperiodika, 2001. 588 s.
- [2] Koroleva M.Ju., Kovalenko D.A., Shkinev V.M., Katasonova O.P. I dr. Sintez nanochastic medi, stabilizirovannyh monooleatom polioksijetilensorbitana. Zh. neorganicheskoy himii. 2011. T. 56, № 1. S. 8-12.
- [3] Egorova E.M., Revina A.A., Rostovshhikova T.N., Kiseleva O.N. Baktericidnye i kataliticheskie svojstva stabil'nyh metallicheskih nanochastic v obratnyh micellah. Vest. Mosk. un-ta. 2001. T. 42, №5. S. 332-338.
- [4] Sviridov V.V. Vorob'eva T.N. Gaevskaja T.V. Stepanova L.I. Himicheskoe osazhdenie metallov iz vodnyh rastvorov. Minsk: Universitetskoe, 1978. 392 s.
- [5] Vegeera A.V., Zimon A.D. Sintez i fiziko-himicheskie svojstva nanochastic serebra, stabilizirovannyh zhelatinom. Izv. Tom. PU. 2006. №5. S. 60-64.
- [6] Lopatina L.I., Sergeev V.G. Vlijanie molekularnoj massy i stroenie poliakrilovoj kisloty na obrazovanie «sinogo serebra». Vest. Mosk. un-ta. Ser. 2, Himija. 2010. T. 51, № 5. S. 398-401.
- [7] Sajkova S.V., Vorob'ev S.A., Nikolaeva R.B., Mihlin Ju.L. Opredelenie uslovij obrazovanija nanochastic medi pri vosstanovlenii ionov Cu^{2+} rastvorami gidrata gidrazina. Zh. obshhej himii. 2010. T. 80, vyp. 6. S. 952-957.

МЫСТЫ ГИДРАЗИНМЕН ҚАЙТА ҚАЛПЫНА КЕЛТІРЕТІН ЭЛЕМЕНТТЕРДІҢ ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫ МЕН ДИСПЕРЛІГІ

Г. Т. Орозматова¹, А. С. Сатывалдиев²

¹Ош мемлекеттік университеті, Қырғызстан Республикасы,

²И. Арабаев атындағы Қырғыз мемлекеттік университеті, Қырғызстан Республикасы

Тірек сөздер: фазалық құрам, дисперлілік, нанобөлшектер, мыс, қайта қалпына келу, гидразин, желатин, ПАК.

Аннотация. Мақалада әдебиеттерге талдау жасай келе Cu^{2+} иондарын гидразиндік гидратты судың ерітіндісінде қайта қалпына келтіру барысында Cu_2O дәрежесіне дейін келеді, ал алынған мыстың нанобөлшектерінің сырты сілтіленген. Біздің қосылыстарымызда бірвалентті мыстың бар екендігін дифрактограммадағы жиілік арқылы байқауға болады.

Мыстың нанобөлшектерін алудың негізгі әдісі химиялық ерітіндіні қайта өңдеу, сондай-ақ, бұл күрделі құрылғыны қажет етпейді және түзілетін бөлшектердің морфологиясы мен көлемін бақылауға мүмкіндік береді. Сондықтан, бұл зерттеудің басты мақсаты стабилизатордың қатысымен гидразингидраттың көмегімен (II) мыс иондарының су ерітіндісінде мыс нанобөлшектері синтезінің тиімді шарттарын анықтау.

Рентгенофаздық анализ және электрондық микроскопия әдістері арқылы ПАК пен желатиннің қатысымен гидразиннің аммиактік және сілтілік ерітінділерден мысты қайта қалпына келтіруде мыстың 3–5 нм көлемдегі нанобөлшектері құрылатындығы дәлелденілді.