

Сергеева О. В.

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ ПУТЕМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РАСТВОРОВ

В статье рассмотрены способы получения микро- и наноразмерных соединений меди путем плазмохимической обработки водных растворов контактной неравновесной низкотемпературной плазмой пониженного давления. При проведении процессов обработки выявлена возможность влиять на размеры образующихся частиц путем варьирования условий обработки и сушки.

Ключевые слова: низкотемпературная неравновесная плазма, пониженное давление, водный раствор, микро-, нано-, соединения меди.

1. Введение

Повышенный интерес к металлам и их соединениям микро и наноразмерного характера обусловлен огромным потенциалом их использования во многих областях науки и техники, в частности, для получения эффективных и избирательных катализаторов, для создания элементов микроэлектронных и оптических устройств, для синтеза новых материалов. Открываются широкие возможности для создания новых препаратов с высокой биологической активностью для применения в экологии, медицине и сельском хозяйстве [1–4]. Известны методы синтеза наноразмерных частиц, которые осуществляется за счет широкого ряда процессов: химического восстановления, термоллиза, фотолиза, радиационной химии, с использованием различных стабилизирующих материалов, в основном, синтетического происхождения: твердых матриц, водно-органических эмульсий, растворов макромолекул [3–6].

В настоящее время идет быстрое развитие технологий, основанных на применение разряда с жидкими электродами в различных областях: электронике, плазмохимии, машиностроении, производстве керамики и т. п.

Технологии плазмохимической обработки жидких сред контактной и бесконтактной неравновесной плазмой набирает обороты [7–12]. Успехи в научном исследовании и использовании в значительной степени зависят от возможностей методов синтеза — от того, позволяет ли выбранный метод получать частицы, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи.

При этом достаточно важным является разработка методов, которые позволяли бы получать частицы, содержащие минимальное количество стабилизирующих и других добавок.

Этим обосновывается актуальность проведения данных исследований.

2. Анализ литературных данных

В последнее время появляются все новые сведения о процессах получения ряда мелкодисперсных соединений (преимущественно оксидных и гидроксидных соединений металлов), при различных давлениях, тем-

пературе и составе жидких сред и плазмообразующего газа [6–9]. Высоковольтные электрические разряды между металлическим анодом и жидким электролитным катодом обладают рядом технологических возможностей: позволяют получить оксидные порошки [9, 11] и изменять химический состав жидкостей [12], очищать и дезинфицировать водные растворы от загрязнений [9–11], активировать воду и водные растворы, придавая им новые свойства, в том числе и бактерицидные [9]. При этом в случае получения мелкодисперсных частиц наноразмерного характера в большинстве методов используются стабилизирующие добавки, включающие органические компоненты или твердые матрицы [2–4, 11]. Однако, в некоторых случаях такие добавки не желательны и, таким образом, возникает необходимость в разработке способов получения частиц требуемого размера без введения дополнительных стабилизаторов.

3. Формирование цели и задач

Целью проведенного исследования было изучение факторов, влияющих на получение соединений меди в водных растворах и выявление возможности получения мелкоразмерных соединений без ввода дополнительных стабилизирующих и т. п. добавок.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить процесс плазмохимического получения соединений меди из водных растворов.
2. Получить соединения микро- и наноразмерного характера.

4. Результаты исследования по изучению возможности получения мелкоразмерных соединений меди из водных растворов без ввода стабилизирующих добавок

В качестве объектов исследования использовались модельные растворы CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Процесс восстановления проводился в лабораторной установке, включающей в себя реактор с рубашкой водяного охлаждения, с расположенным в верхней (газовой) части анодом и катодом, погруженным в раствор. В реакторе

поддерживалось давление порядка 10–20 кПа. Расстояние между анодом и поверхностью жидкости не превышало 7 мм. Образующийся в результате пробоя столб плазмы являлся инструментом обработки.

В процессе осаждения меди на катоде в результате разложения воды образуется водород. В условиях пониженного давления, силы тока порядка 10–140 мА и напряжения порядка 400 В происходит следующее:

1. На катоде образуются пузырьки газа, момент начала роста которых — случаен.

2. В ходе обработки раствора на катоде образуется медьсодержащий осадок.

На рис. 1 отражен характер изменения поверхности в результате нарастания медьсодержащего осадка на катод.

При плазмохимической обработке в газовой части разряда в результате взаимовлияния жидкой и газовой фазы наблюдается характерное для меди зеленое свечение при попадании ее в область горения разряда. Реакции, протекающие в жидкой фазе, детально рассматривались в работе [12].



Рис. 1. Медьсодержащие соединения на катоде. Обработка нитрата меди в воде. Съемка через специальное окно в реакторе

При изучении полученного осадка после сушки был проведен рентгеноструктурный анализ (рис. 2), в результате которого был установлен, его преимущественно оксидный характер небольшим включением не окисленной меди.

На снимках, выполненных при различном увеличении от $\times 500$ до $\times 10000$ (рис. 3) виден мелкокристаллический характер осадка.

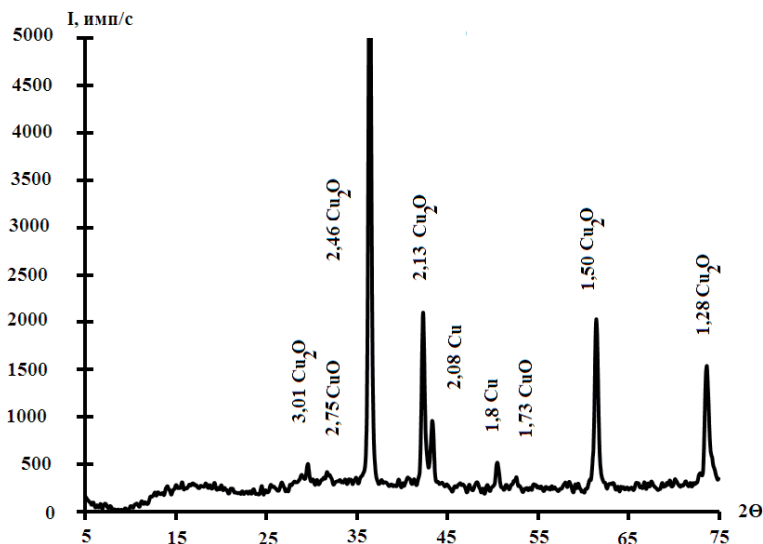
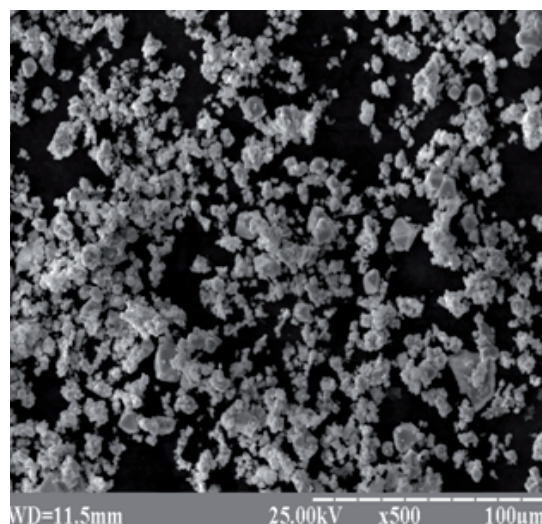
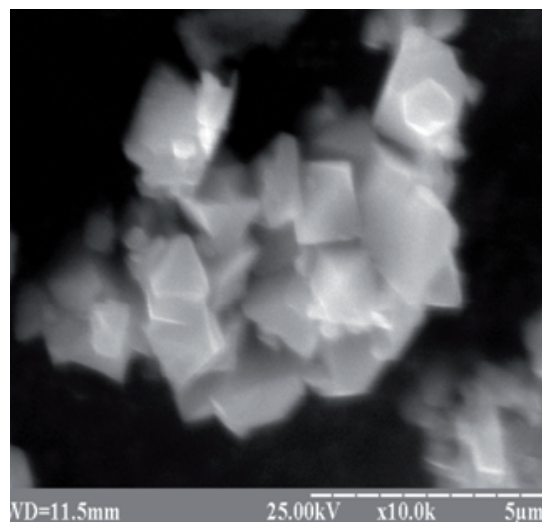


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма высушенного осадка. Cu-K α излучение. Длительность обработки раствора нитрата меди в воде 15 минут



a



б

Рис. 3. Снимок высушенного осадка при увеличении: *a* — $\times 500$ раз; *б* — $\times 10000$ раз

Сушка проводилась при различных условиях (на фильтре, на пленке, на пластинах с различной шероховатостью поверхности и при разных температурах от комнатной до 120 °С).

Основываясь на полученных в ходе исследований результатах можно сделать вывод о том, что кристаллизация происходит, в основном, в процессе сушки, и, изменяя ее условия можно получать соединения, порядка десятка нанометров.

Аналогичные результаты получены при обработке раствора медного купороса.

При обработке нитрата меди с содой, изначально представляющих из себя белую хлопьевидный взвесь, получали осадок по своему составу близкий к малахиту (рис. 4).

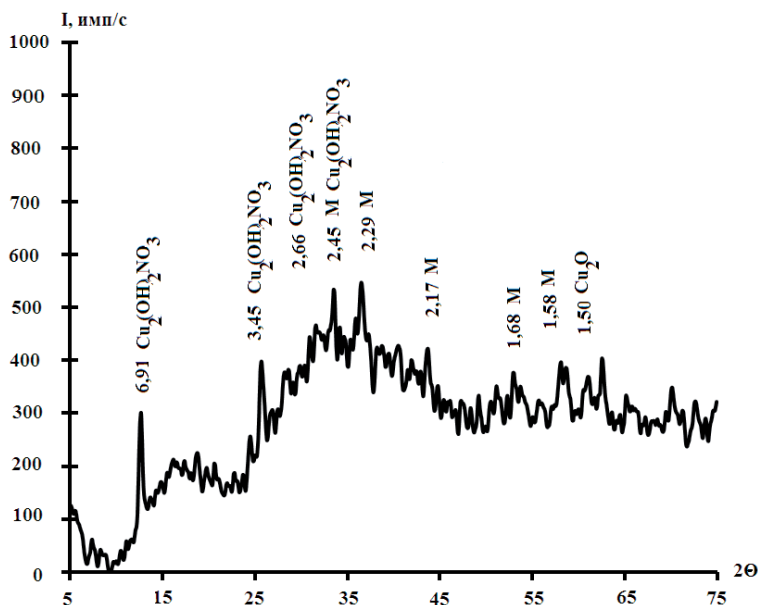


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма высушенного осадка. М — малахит. Cu-K α излучение

Цвет осадка зависел от длительности обработки и варьировался от светло-зеленого до темно-зеленого. При этом после сушки получается мелкодисперсный рыхлый порошок с высокоразвитой поверхностью (рис. 5, 6).

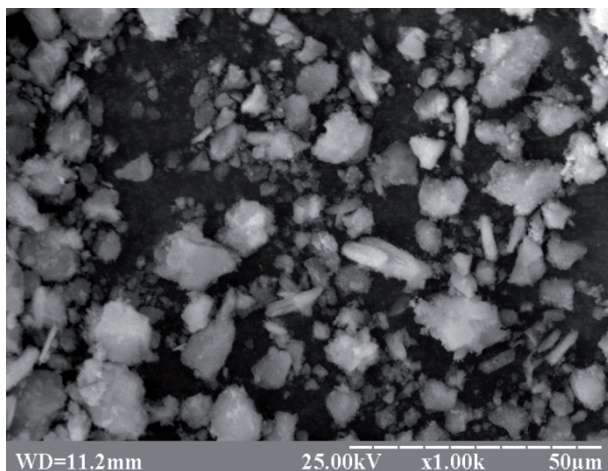
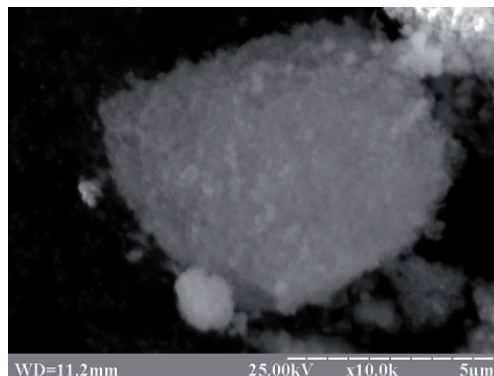
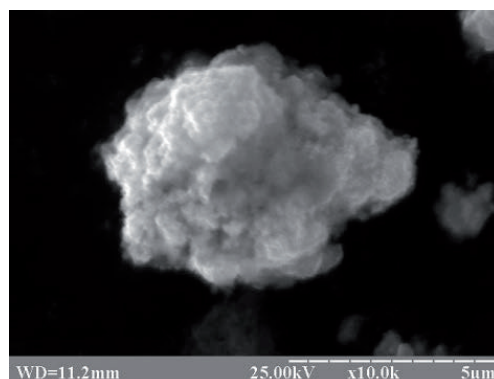


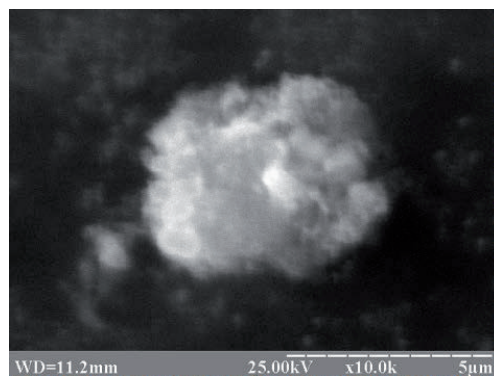
Рис. 5. Осадок, получившийся в результате обработки нитрата меди с натрием двууглекислым в воде в течение 7 минут. Увеличение $\times 1000$



а



б



в

Рис. 6. Осадок, получившийся в результате обработки нитрата меди с натрием двууглекислым в воде в течение 7 минут. Увеличение $\times 10000$: а — сушка при комнатной температуре на бумажном фильтре; б — сушка при температуре 90 °С; в — сушка при комнатной температуре на пленке

4. Выводы

В результате проведенных исследований:

1. Получены осадки микродисперсной и нанодисперсной размерности.
2. Установлено, что в растворе осадок образуется преимущественно наноразмерным и, варьируя условия сушки, можно контролировать размерность осадка.
3. Получены осадки близкие к наноразмерным соединениям без введения дополнительных добавок.

Литература

1. Шахнов, В. А. Наноразмерные структуры: классификация, формирование и исследова-

- ние [Текст] / В. А. Шахнов, Ю. В. Панфилов, А. П. Власов и др. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. — 100 с.
2. Drexler, E. Toward Integrated Nanosystems: Fundamental Issues in Design and Modeling [Text] / E. Drexler // Journal of Computational, and Theoretical Nanoscience. — 2006. — Vol. 3, № 1. — P. 1–10.
 3. Лучинин, В. В. Введение в индустрию наносистем [Текст] / В. В. Лучинин // Нано- и микросистемная техника. — 2007. — № 8. — С. 2–7.
 4. Courrol, L. C. A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction [Text] / L. C. Courrol, F. R. de Oliveira Silva, L. Gomes // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2007. — Vol. 305, № 1–3. — P. 54–57. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.04.052.
 5. Ершов, Б. Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства [Текст] / Б. Г. Ершов // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. — 2001. — Т. XLV, № 3. — С. 20–30.
 6. Баранчиков, А. Е. Сонохимический синтез неорганических материалов [Текст] / А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов, Ю. Д. Третьяков // Успехи химии. — 2007. — Т. 76, № 2. — С. 147–168.
 7. Полак, Л. С. Химия плазмы [Текст] / Л. С. Полак, Г. Б. Синяев, Д. И. Словецкий. — Новосибирск: Наука, 1991. — 328 с.
 8. Takasaki, M. Plasma induced reaction in aqueous solution [Text] / M. Takasaki, K. Harada // Sci. And Technol. — 1986. — Vol. 126, № 2. — P. 31–52.
 9. Пивоваров, А. А. Плазмохимическое извлечение поливалентных металлов из сточных вод гальванических производств [Текст] / А. А. Пивоваров, О. В. Сергеева, А. П. Тищенко и др. // Вопросы химии и химической технологии. — 2007. — № 6. — С. 230–237.
 10. Lee, W. M. Metal/water chemical reaction coupled to a pulsed electrical discharge [Text] / W. M. Lee // Journal of Applied Physics. — 1991. — Vol. 69, № 10. — P. 6945–6951. doi:10.1063/1.348931.
 11. Сергеева, О. В. Восстановление ионов серебра из водного раствора путем его плазмохимической обработки [Текст]: тезисы междунар. практ. конф. 27 септ — 05 окт 2012 года, Діл 9 / О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров, Л. А. Фролова, Т. Н. Дубовик // Přední vědecké novinky-2012. — Praha: Education and Science, 2012. — С. 27–29.
 12. Сергеева, О. В. Пример решения прямой задачи химической кинетики с использованием средств Mathcad Professional [Текст] / О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров, О. В. Овчаренко // Вопросы химии и химической технологии. — 2009. — № 5. — С. 166–170.

ОТРИМАННЯ МІКРО- ТА НАНОРОЗМІРНИХ СПОЛУК МІДІ ШЛЯХОМ ПЛАЗМОХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ РОЗЧИНІВ

У статті розглянуто способи отримання мікро- і нанорозмірних з'єднань міді шляхом плазмохімічної обробки водних розчинів контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою зниженого тиску. При проведенні процесів обробки виявлено можливість впливати на розміри частинок, які виникають, шляхом варіювання умов обробки і сушіння.

Ключові слова: низькотемпературна нерівноважна плазма, знижений тиск, водний розчин, мікро-, нано-, сполуки міді.

Сергеева Ольга Вячеславовна, кандидат технических наук, кафедра технологии неорганических веществ и экологии, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепрпетровск, Украина, e-mail: ov.sergeeva@mail.ru.

Сергеева Ольга Вячеславівна, кандидат технічних наук, кафедра технології неорганічних речовин та екології, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна.

Sergeyeva Olga, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine, e-mail: ov.sergeeva@mail.ru