

УДК 541.127 : 541.182.05

Андрій КИЦЯ, Юрій ГРИНДА, Лілія БАЗИЛЯК, Юрій МЕДВЕДЕВСЬКИХ

КІНЕТИКА ДИФУЗІЙНО-КОНТРОЛЬОВАНОЇ НУКЛЕАЦІЇ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ ЧАСТИНОК МІДІ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ,
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна
e-mail: fizximiklviv@gmail.com*

З використанням методу волюмометрії досліджено кінетику формування ультрадисперсних частинок міді за реакцією відновлення іонів міді гіdraзіном у лужному середовищі за різних температур. З використанням методу електронної мікроскопії з'ясовано, що переважна більшість частинок є правильної октаедричної форми. Запропоноване рівняння для опису швидкості дифузійно-контрольованої нуклеації та розраховані коефіцієнти дифузії атомів міді у воді, які задовільно корелюють з відомими літературними даними.

Ключові слова: ультрадисперсні частинки міді, гомогенна нуклеація, кінетика реакції.

ВСТУП

Створення нових матеріалів на основі колоїдних частинок металів підгрупи міді є пріоритетним напрямком розвитку сучасної науки та техніки. Такі матеріали мають унікальні каталітичні, оптичні, бактерицидні властивості і їх використовують у багатьох галузях науки і техніки, зокрема при виготовленні високоактивних каталізаторів, опто- та біосенсорів, провідників та ін. [1–4]. Основні вимоги, які ставлять до методів синтезу колоїдних частинок – це контроль за розміром та полідисперсністю отримуваних матеріалів. В літературі описана велика кількість методик синтезу нано- та ультрадисперсних частинок міді (Cu–УДЧ), які дають змогу отримувати матеріали з різними характеристиками [5]. Незважаючи на великий фактичний матеріал, більшість таких праць спрямована на вивчення впливу природи та концентрації прекурсорів, стабілізаторів, а також умов синтезу на властивості отримуваного матеріалу для кожного окремого випадку і є практично несистематизованими, що не дає підстав прогнозувати коректувати методики синтезу для отримання колоїдних частинок заданого розміру. Водночас, природа та механізм фізико-хімічних перетворень, які відбуваються в системі, матимуть визначальний вплив на розмір і полідисперсність отримуваних матеріалів.

Зокрема, за умови гомогенної нуклеації утворення колоїдних частинок у розчині відбувається за декілька стадій, які можна поділити так. Перша стадія процесу – це стадія накопичення атомів міді в розчині для створення перенасичення, при якому можливе подолання енергетичного бар'єра формування зародків нової фази.

Досягаючи деякого значення перенасичення, яке визначається рівнянням Гіббса-Томсона, відбувається дифузійно-контрольований акт утворення зародків нової фази та подальший їхній ріст. Зауважимо, що саме співвідношення швидкостей таких процесів матиме визначальний вплив на розмір і полідисперсність утворюваних *Cu*-УДЧ. Мета нашої роботи – вивчити кінетичні закономірності реакції відновлення йонів міді гідразином і визначити активаційні параметри стадії дифузійно-контрольованого зародження нової фази при формуванні *Cu*-УДЧ.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

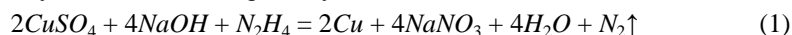
Синтез *Cu*-УДЧ проводили в герметичному скляному реакторі з термостатующею оболонкою, який обладнаний магнітною мішалкою і термометром за реакцією відновлення сульфату міді гідразином в лужному середовищі в присутності Трилону Б як комплексоутворювача.

Кінетику реакції вивчали за методом волюмометрії з використанням U-подібного рідинного манометра. Конверсію визначали неперервно під час проходження реакції за зміною висоти стовпця рідини в манометрі. Залишкову концентрацію йонів міді визначали фотометрично з використанням спектрофотометра УФ-видимого діапазону UVmini-1240 (P/N 206-89175-92; P/N 206-89175-38; Shimadzu Corp., Kyoto, Japan).

Форму, елементний склад і середній розмір *Cu*-УДЧ оцінювали з використанням скануючого електронного мікроскопа EVO-40XVP (Carl Zeiss) з системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy. Полідисперсність *Cu*-УДЧ визначали на підставі аналізу понад 100 окремих частинок з використанням розподілу Гауса.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХНІ ОБГОВОРЕННЯ

Cu-УДЧ синтезувалися за реакцією (1) [6] в присутності 10 моль/м³ Трилону Б як комплексоутворювача та за таких концентрацій реагуючих речовин: $[CuSO_4] = 10$ моль/м³, $[NaOH] = 400$ моль/м³ та $[N_2H_4] = 200$ моль/м³ в діапазоні температур від 313 до 353 К. З використанням методу спектрофотометрії виявили, що загальна конверсія реакції у всіх випадках перевищує 98 %.



Кінетичні криві процесу (рис. 1) мають яскраво виражений автокаталітичний характер, де повільна початкова ділянка кривої відповідає стадії накопичення атомів міді в розчині, а подальший швидкий ріст конверсії реакції – стадії росту зародків міді.

З використанням методу скануючої електронної мікроскопії визначений розмір $d \pm \Delta d$ (рис. 2) отриманих *Cu*-УДЧ та розрахована їхня загальна концентрація (див. табл.).

За кінетичними кривими розрахований час тривалості початкової стадії t_0 , який відповідає стадії накопичення атомів міді при формуванні *Cu*-УДЧ (див. табл.).

Оскільки склад системи на стадії накопичення атомів міді практично не змінюється в зв'язку з набагатонижчим значенням критичної концентрації $[Cu^0]_{cr}$ атомів міді в розчині порівняно з вихідною концентрацією реагентів, то швидкість w_x відновлення йонів міді можна записати у вигляді

$$w_x = \frac{[Cu^0]_{cr}}{t_0} \quad (2)$$

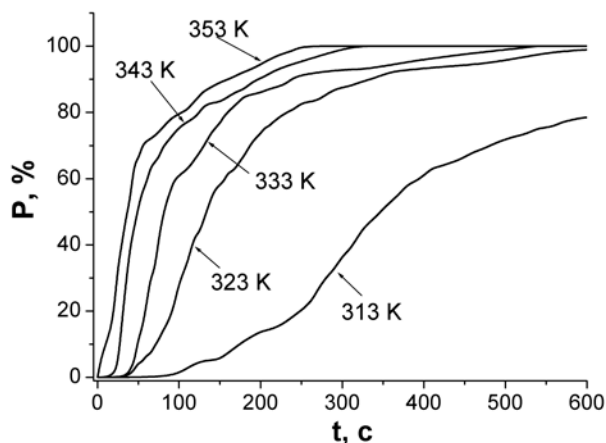


Рис. 1. Кінетичні криві реакції відновлення йонів міді гідразином при різних температурах в одиницях конверсії.

Швидкість гомогенної нуклеації є швидким флуктуаційним процесом, який, імовірно, лімітується дифузійним перенесенням атомів міді в об'єм зародка. Тому швидкість нуклеації (w_N) можна описати рівнянням

$$w_N = J4\pi r_{cr}^2 N_{cr} . \quad (3)$$

r_{cr} і N_{cr} – критичний радіус зародка та кількість зародків, відповідно; J – густина дифузійного потоку, який можна записати як добуток коефіцієнта дифузії D атомів міді та градієнта їхньої концентрації в напрямі до центра об'єму майбутнього зародка

$$J = D \frac{d[Cu^0]}{dx} , \quad (4)$$

де x – координата перенесення.

Наближено градієнт концентрації атомів міді можна описати так:

$$\frac{d[Cu^0]}{dx} = \frac{[Cu^0]_{cr} - [Cu^0]_{\infty}}{r_{cr}} . \quad (5)$$

Тут $[Cu^0]_{\infty}$ – рівноважна концентрація атомів міді у воді.

Очевидно, що $[Cu^0]_{cr} \gg [Cu^0]_{\infty}$, тому рівняння (3) можна записати у вигляді

$$w_N = D[Cu^0]_{cr} 4\pi r_{cr} N_{cr} . \quad (6)$$

Як видно з наведених СЕМ-зображень (рис. 2), переважна більшість отриманих Cu -УДЧ є правильної октаедричної форми. Цей факт свідчить про те, що коагуляції зародків або Cu -УДЧ немає або є незначною. Водночас, значна різниця між швидкостями стадій зародження і росту нової фази дає підстави з високою імовірністю стверджувати, що загальна кількість частинок не змінюється протягом

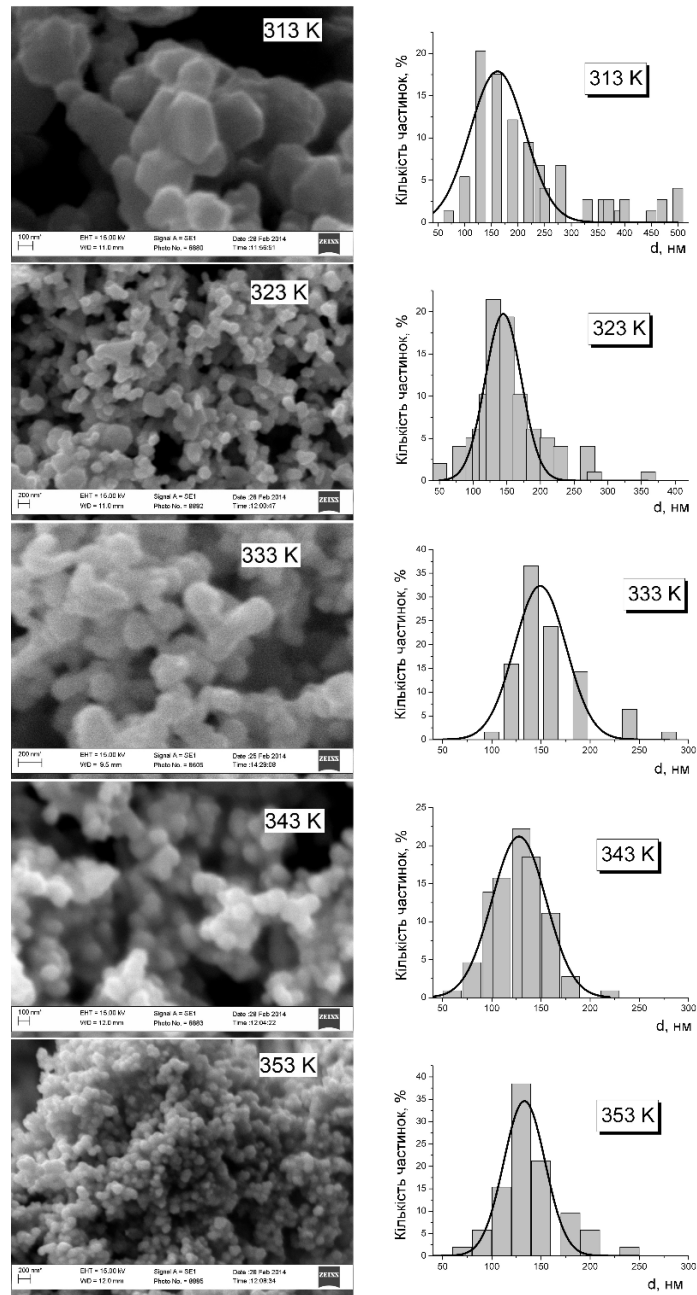


Рис. 2. СЕМ-зображення отриманих при різних температурах Cu -УДЧ *а* та їхній розподіл за розмірами *б*.

всього процесу, отже, кількість зародків нової фази N_{cr} можна прирівняти до загальної кількості N отриманих Cu -УДЧ (див. табл.).

Згідно з класичною кінетичною теорією Я. Френкеля, ймовірність W утворення зародків нової фази визначається співвідношенням

$$W = C \exp\left\{-\frac{\Delta G_{cr}}{kT}\right\} = C \exp\left\{-\frac{4\pi\sigma(r_{cr})r_{cr}^2}{3kT}\right\}. \quad (7)$$

Однак стала C в цьому рівнянні не є визначеною.

Ми вважаємо, що величина $\exp\left\{-\frac{\Delta G_{cr}}{kT}\right\}$ визначає ймовірність утворення одного зародка в об'ємі $\frac{4}{3}\pi r_{cr}^3$, отже, кількість зародків N_{cr} в одиниці об'єму (або їхня концентрація) дорівнюватиме

$$N_{cr} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_{cr}^3} \exp\left\{-\frac{\Delta G_{cr}}{kT}\right\} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_{cr}^3} \exp\left\{-\frac{4\pi\sigma(r_{cr})r_{cr}^2}{3kT}\right\}. \quad (8)$$

Треба врахувати, що в рівняннях (7) і (8) значення поверхневого натягу міди $\sigma(r_{cr})$ є функцією радіуса r_{cr} зародка і згідно з рівнянням Гіббса-Толмена-Кеніга-Баффа описується виразом [7–8]

$$\sigma = \frac{\sigma^\infty}{\delta} \exp\left(-\sum_{k=1}^3 \frac{z_k^2 \ln(r/\delta - z_k)}{3z_k^2 + 4z_k + 2}\right). \quad (9)$$

Тут σ^∞ – значення поверхневого натягу для масивної речовини; δ – параметр Толмена; r – радіус частинки; $z_k = (-0,558; -0,721 + i0,822; -0,721 - i0,822)$ – корені кубічного рівняння $3z^3 + 6z^2 + 6z + 2 = 0$.

Спільне розв'язання рівнянь (8) і (9) допомогло розрахувати критичні радіуси зародків нової фази і відповідні їм значення поверхневого натягу для кожної з умов синтезу Cu -УДЧ (див. табл.).

Оскільки швидкість нуклеації w_N і значення критичної концентрації атомів міди $[Cu^0]_{cr}$ за умов проведення експерименту не може бути виміряна безпосередньо, то для розрахунку коефіцієнта дифузії D атомів міди в розчині використали рівняння (6).

Для цього потрібно врахувати, що нуклеація можлива лише за сталого значення $[Cu^0]_{cr}$, тобто при миттєвій рівності швидкостей хімічного w_x і дифузійного w_N процесів. Тому при зіставленні (2) та (6) і скороченні невідомої величини $[Cu^0]_{cr}$ можна отримати вираз для опису коефіцієнта дифузії атомів міди

$$D = (4\pi r_{cr} N_{cr} t_0)^{-1}. \quad (10)$$

Розраховані значення D (див. табл.) є близькими до значення коефіцієнта дифузії йонів Cu^{2+} ($D_{Cu^{2+}}^{25} = 0,72 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [9]).

За температурною залежністю коефіцієнта дифузії атомів міди розраховане значення енергії активації дифузії (рис. 3), яке дорівнює 18 кДж/моль.

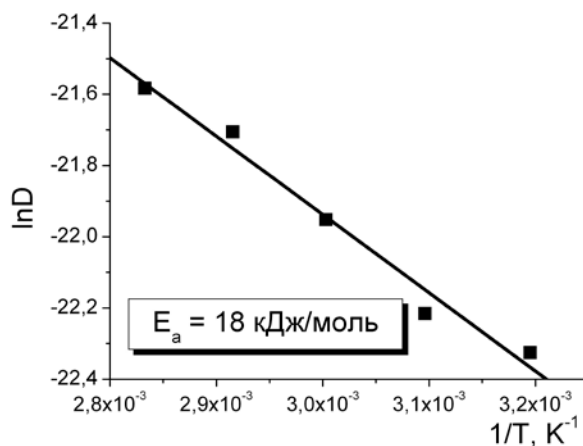


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта дифузії атомів міді в координатах рівняння Арреніуса.

Таблиця

Експериментально визначені і розраховані кінетичні параметри нуклеації та розмір отриманих *Си*-УДЧ залежно від температури

<i>T</i> , К	<i>t</i> ₀ , с	<i>d</i> ±Δ <i>d</i> , нм	[<i>N</i>]×10 ⁻¹⁶ , м ⁻³	<i>r</i> _{кр} , нм	σ, Дж/м ²	<i>D</i> ·10 ⁹ , м ² /с
313	100	160 ± 100	1,5	0,262	0,412	0,20
323	50	150 ± 60	2,7	0,263	0,414	0,22
333	35	150 ± 50	2,9	0,266	0,416	0,29
343	20	130 ± 60	4,0	0,267	0,418	0,37
353	15	130 ± 40	4,7	0,270	0,421	0,42

ВИСНОВКИ

На підставі результатів дослідження кінетики реакції відновлення йонів міді гідразином у лужному середовищі запропоновано рівняння для опису швидкості стадії гомогенної нуклеації при формуванні *Си*-УДЧ. З використанням розв'язку рівняння Гіббса-Толмена-Кеніга-Баффа в наближенні $\delta = const$, розраховані значення критичного радіуса та поверхневого натягу зародка міді. Визначено енергію активації дифузії атомів міді. Порядок розрахованих значень коефіцієнтів дифузії атомів міді добре узгоджується з порядком коефіцієнта дифузії йонів міді у водному середовищі. Цей факт свідчить про правомірність запропонованого механізму дифузійно-контрольованої нуклеації *Си*-УДЧ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Егорова Е. М., Ревина А. А., Ростовщикова Т. Н. и др. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 2001. – Т. 42. – №5. – С. 332–338.

2. Jabbari A., Heli H., Hajjizadeh M., Moosavi-Movahedi A.A. A Nonenzymatic Biosensor Based on Copper Nanoparticles Modified Electrode for Detection of Acetylcholine // *Conf. Proc IEEE Eng. Med. Biol. Soc.* – 2008. – P. 2314-7.
3. Homola J. Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108. – P. 462–493.
4. Yabuki A., Arriffin N. Electrical conductivity of copper nanoparticle thin films annealed at low temperature // *Thin Solid Films.* – 2010. – Vol. 518, N. 23. – P. 7033–7037.
5. Umer A., Naveed S., Ramzan N. Selection of a Suitable Method for the Synthesis of Copper Nanoparticles // *NANO.* – 2012. – Vol. 7, N. 5. – P. 1230005 (18).
6. Одрит Л., Огг Б. Химия гидразина / Пер. с англ. – М.: ИИЛ, 1954. – 238 с.
7. Киця А. Р., Гринда Ю. М., Базиляк Л. Л., Медведєвських Ю. Г. Кінетика і термодинаміка гомогенної нуклеації наночастинок срібла у водному середовищі // Збірник тез доповідей XIV наукової конференції Львівські хімічні читання-2013, Львів. – 26–29 травня 2013 р. – С. У67.
8. Rekhviashvili S. Sh. On the Size Dependence of the Surface Tension // *Tech. Phys.* – 2011. – Vol. 56, N. 1.–P. 143–146.
9. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.

SUMMARY

Andriy KYTSYA, Yuriy HRYNDA, Liliya BAZYLYAK, Yuriy MEDVEDEVSKIKH
KINETICS OF DIFFUSION-CONTROLLED NUCLEATION OF ULTRA DISPERSE COPPER PARTICLES IN AQUEOUS MEDIUM

*L.M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
National academy of sciences of Ukraine
3rd Naukova Str., 79053Lviv, Ukraine
e-mail: fizximiklviv@gmail.com*

Kinetics of the ultradisperse copper particles formation by the reaction of reduction of copper ions with hydrazine in alkaline medium at different temperatures has been investigated using the volumetry method. Using the method of electron microscopy it was determined that the main part of the particles is characterized by octahedral shape. The equation describing the rate of diffusion-controlled nucleation has been proposed as well as the diffusion coefficients of copper atoms in water were calculated which satisfactorily correlate with the known literature data.

Keywords: ultradisperse copper particles, homogeneous nucleation, kinetics of the reaction.

Стаття надійшла 05.11.2013.
Після доопрацювання 21.03.2014.
Прийнята до друку 09.06.2014.