

УДК 546.56'77'78'881 + 547.261

Приседский В.В., Зеленева О.Г. (ДонНТУ)

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА МЕДИ В
КОНДЕНСИРОВАННОЙ НЕВОДНОЙ СРЕДЕ**

Изучена кинетика и механизм восстановления CuO в среде CH_3OH и TiCl_4 в присутствии металлического алюминия. Показана возможность восстановления оксида меди(II) до оксида меди(I) и металлической меди при комнатной и близких к комнатной температурах. В широком интервале степеней превращения кинетика реакции описывается уравнением Яндера, что объясняется преимущественно необъемным диффузионным переносом кислорода из глубины кристаллита.

Ключевые слова: кинетика восстановления, диффузия, лимитирующая стадия реакции, дисперсность, оксид меди.

Оксиды получают термическим разложением гидроксидов, карбонатов, нитратов и других солей, а также окислением простых веществ. Низшие оксиды получают также восстановлением высших оксидов. Обычно окислительно-восстановительные реакции синтеза, равно как и процессы изменения кислородной стехиометрии оксидов проводят при достаточно высоких температурах. Но известны и возможности протекания таких реакций (даже с участием вполне устойчивых оксидных фаз) в значительно более мягких условиях — например, образование молибденовой или вольфрамовой сини при восстановлении водной суспензии MoO_3 или WO_3 гидразином и другими восстановителями [1] или окисление V_2O_3 до V_2O_5 в водной среде [2]. В работах [3–6] было сообщено о значительной окислительно-восстановительной активности, проявляемой комплексными соединениями титана в неводной среде — метаноле и других органических растворителях. Показано, что это открывает перспективу значительного снижения (вплоть до комнатной) температуры реакций синтеза.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики и механизма реакции восстановления оксида меди(II).

Исходным соединением был оксид CuO разной дисперсности (рис.1).

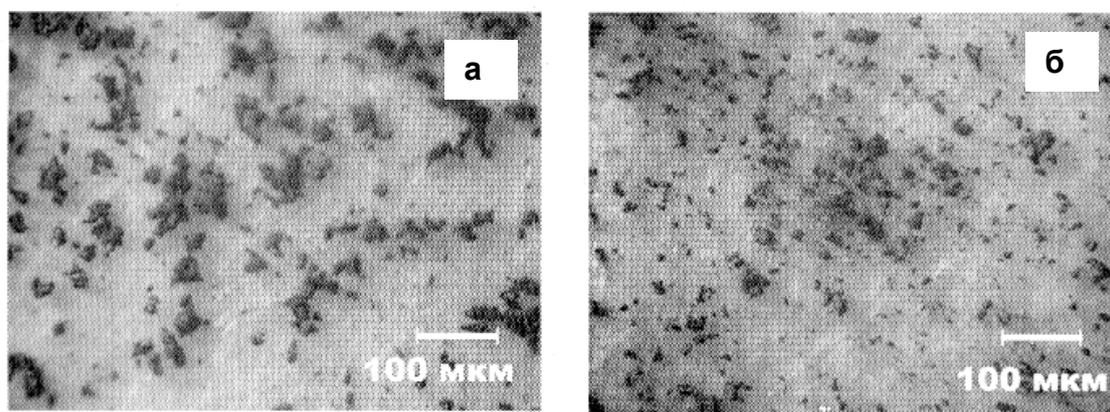


Рис. 1. Микрофотографии порошков двух препаратов оксида меди(II): исходного «чда» (а) и мелкодисперсного (б)

Препарат 1 CuO (чда, ГОСТ 10216-75) со средним размером частиц 35–40 мкм. Препарат 2 большей дисперсности (~15 мкм) получали окислением медной проволоки (99,99% Cu) на воздухе в муфельной печи при 600°C, после чего отделяли тонкие чешуйки образовавшейся медной окалины и измельчали их под слоем этилового спирта в агатовой ступке. Размер и форму частиц порошков изучали микроскопически (Биолам С-11 и МИМ-7). Микрофотографии снимали цифровой фотокамерой Olympus Camedia C7070 с оптическим зумом 4°.

Фазовый состав продуктов восстановления устанавливали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 (излучение Cu K_α). Термический анализ проводили на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдеи. Определение содержания меди разных степеней окисления, а также кислорода в купритах выполняли перманганатометрическим и иодометрическим методами химического анализа. Средний состав продуктов восстановления оксидов по содержанию кислорода проводили гравиметрическим методом после прокаливания до постоянного веса при 900°C.

Восстановление образцов оксидов в среде CH₃OH–TiCl₄–Al обычно проводили в круглодонной колбе, соединённой с обратным холодильником. Реакционную колбу устанавливали на разогретую баню или помещали в термостат. Концентрация тетрахлорида титана в метиловом спирте (35–40 мг/мл), температуру опытов изменяли от 20 до 65°C, время обработки — до 12 ч. Точность поддержания температуры в термостате составляла ~0,1°C. По завершении цикла восстановления не вступивший в реакцию алюминий извлекали пинцетом, раствор декантировали, полученный продукт многократно промывали метанолом, отфильтровывали на воронке Шотта и высушивали при комнатной температуре на воздухе, а затем помещали в эксикатор. Содержание кислорода в образцах, восстановленных в течение заданного времени, определяли иодометрически.

Кинетика реакции восстановления CuO была изучена в интервале температур 20–50°C, в котором конечным продуктом реакции являлся Cu₂O, поэтому степень превращения в реакции вычисляли по формуле:

$$\alpha = \frac{x_{\text{нач}} - x}{x_{\text{нач}} - x_{\text{конеч}}} = \frac{1 - x}{1 - 0,50} = 2(1 - x), \quad (1)$$

где: $x_{\text{нач}} = 1$ — начальное, $x_{\text{конеч}} = 0,50$ — конечное, а x — текущее содержание кислорода.

Изучение кинетики реакций восстановления имело целью определение лимитирующей стадии реакции, нахождение адекватного формально-кинетического описания и определение основных кинетических параметров реакций: констант скорости и энергии активации. Критерием адекватности кинетического уравнения экспериментальным данным служила возможность их описания (прямолинейной зависимостью в линеаризованных системах координат) в как можно более широком интервале степеней превращения.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об интенсивном восстановлении CuO в неводной среде CH₃OH–TiCl₄–Al. При температуре кипения метанольного раствора и близких к этой температурах (>50°C) почти сразу же в продуктах восстановления образцов CuO наряду с Cu₂O появляется металлическая медь. Увеличение времени обработки приводит к росту содержания восстановленных фаз, сопровождающегося видимыми изменениями окраски суспензированного порошка — появлением коричнево-красной окраски Cu₂O и характерных желто-оранжевых блесков металлической меди.

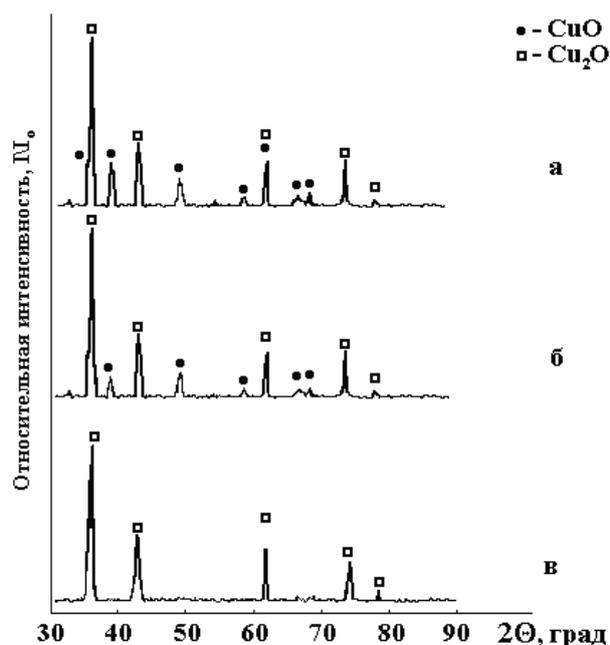


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов восстановления CuO (препарат 2) при 37°C на протяжении, ч: а — 1,5; б — 3; в — 7

При $t < 50^\circ\text{C}$ в продуктах восстановления металлическую медь не наблюдали. Рентгенографически однофазный куприт Cu_2O наблюдали при восстановлении тонкодисперсного образца при 37°C на протяжении 7 ч (рис.2).

Продукты восстановления грубодисперсного порошка (исходного CuO «чда») всегда были многофазными. Неоднофазность восстановленных образцов может быть связана как с большим размером частиц порошка, так и с широким распределением их по дисперсности.

В табл. 1 представлены результаты определения Cu^0 , Cu^{+1} и Cu^{+2} в исследуемых продуктах восстановления перманганатометрическим и иодометрическим

методами анализа. Они согласовываются и уточняют результаты РФА. Небольшое содержание двухвалентной меди в рентгеновски однофазном куприте (последняя строка таблицы) возможно связано не со следами второй фазы, а с кислородной нестехиометрией куприта Cu_2O .

Таблица 1. Результаты химического анализа восстановленных образцов CuO

Условия восстановления		x в CuO_x	Содержание меди разных степеней окисления, %		
t, °C	τ, ч		Cu^0	Cu^{+1}	Cu^{+2}
Грубодисперсный препарат					
20	3	0,95	-	10,0	90,0
	7	0,90	-	20,7	79,3
	12	0,88	-	23,1	76,9
37	3	0,70	-	60,0	40,0
	7	0,62	-	75,7	24,3
	12	0,55	-	89,7	10,3
64,5	3	0,54	30,5	38,8	30,7
	7	0,38	54,1	30,0	15,9
	12	0,14	79,8	12,0	8,2
Тонкодисперсный препарат					
37	1,5	0,62	-	76,5	23,5
	3	0,55	-	89,2	10,8
	7	0,51	-	99,0	1,0

Тот факт, что для получения однофазного конечного продукта оказалось необходимым использовать исходный образец с высокой дисперсностью, согласуется с возможностью диффузионного контроля реакции восстановления оксида меди в используемой неводной среде.

По результатам кинетических исследований восстановления двух препаратов CuO разной дисперсности в среде метанола и тетрахлорида титана (рис. 3) видно, что скорость восстановления более мелкодисперсного препарата 2 значительно выше, чем грубодисперсного препарата 1.

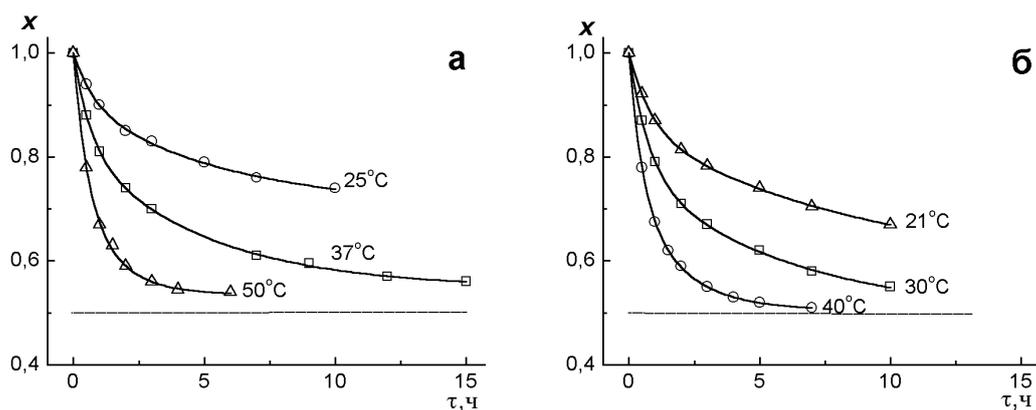


Рис. 3. Кинетические кривые восстановления CuO: а — препарат 1; б — препарат 2

Для определения лимитирующей стадии твердофазной реакции было использовано представление экспериментальных данных в обобщенных координатах $\alpha - \tau/\tau_{1/2}$, где $\tau_{1/2}$ — время полупревращения (т.е. время достижения в ходе опыта степени превращения $\alpha = 0,50$). Экспериментальные точки для разных опытов, при разных временах и степенях превращения, располагаются в узкой полосе вдоль кривой 1. Как известно [7, 8], вид кинетических кривых в обобщенных координатах различен для трех основных типов лимитирования скорости твердофазных реакций: диффузией через слой продукта реакции (1), собственно химической реакцией на границах слоя продукта (2) или скоростью зародышеобразования новой фазы (3). Расположение полученных экспериментальных точек для разных опытов, при разных временах и степенях превращения в узкой полосе вдоль кривой 1 на рис. 4 наглядно показывает, что изучаемое взаимодействие определенно относится к диффузионно контролируемым (зависимость степени превращения от безразмерного времени имеет вид квадратичной параболы).

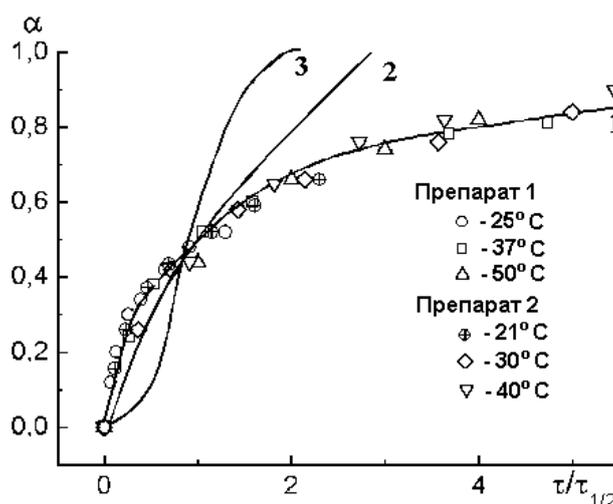


Рис. 4. Кинетика восстановления CuO в обобщенных координатах

Более детальный формально-кинетический анализ экспериментальных данных проведен методом линеаризации по математическим моделям, описывающих диффузионную кинетику [8, 9]. Анализ полученных данных показывает, что кинетика реакции восстановления оксида меди для обоих препаратов не согласуется с моделями: сжимающегося объема, Таммана,

Крегера-Циглера, и Журавлева-Лесохина-Темпельмана. Ни на одном участке зависимостей $F(\alpha) = K \cdot \tau$ или $F(\alpha) = K \cdot \ln \tau$ в линеаризованных координатах, соответствующим этим моделям, невозможно выделить прямолинейные участки как при больших, так и при малых степенях превращения. По характеру кривизны кинетических кривых (выпуклость или вогнутость) следует, что реакция протекает значительно медленнее, чем в модели сжимающегося объема, т.е. при лимитировании взаимодействия скоростью собственно химической реакции.

В то же время, восстановление оксида меди(II) протекает быстрее, чем предусматривается моделями, предполагающими снижение со временем коэффициента диффузии за счет уплотнения слоя продукта (Крегер-Циглер) или активности покрываемого реагента (Журавлев-Лесохин-Темпельман), а также предполагающей более медленный логарифмический рост слоя (Тамман).

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с моделями диффузионной кинетики, не предполагающие изменение со временем реакции основных параметров процесса диффузии: Яндера и Гинстлинга-Броунштейна. Наилучшее описание кинетики дает модель Яндера (рис. 5) (в интервале $0 < \alpha < 0,8$ для препарата 1 и даже $0 < \alpha < 0,9$ для препарата 2).

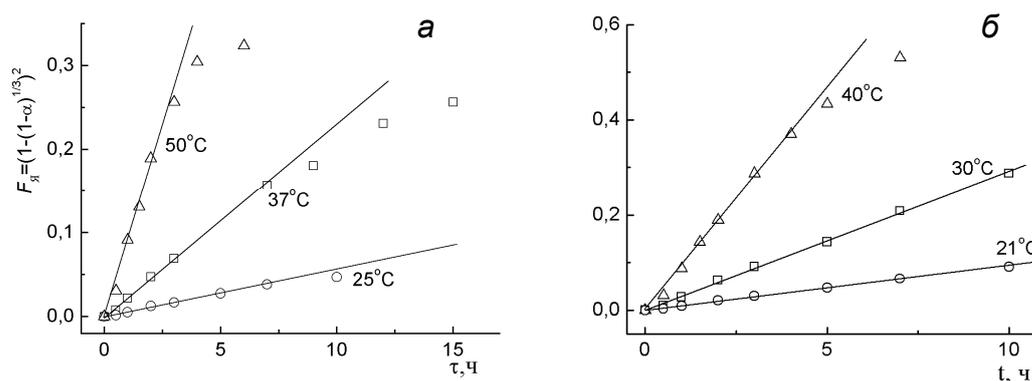


Рис. 5. Кинетический анализ восстановления CuO по модели Яндера: а — препарат 1; б — препарат 2

В табл.2 приведены рассчитанные величины констант скорости по Яндеру.

Таблица 2. Константы скорости по Яндеру реакции восстановления CuO

Препарат 1		Препарат 2	
$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{Я}}, \text{ч}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{Я}}, \text{ч}^{-1}$
25	$0,00553 \pm 0,00014$	21	$0,00922 \pm 0,00016$
37	$0,0226 \pm 0,00039$	30	$0,02982 \pm 0,00062$
50	$0,0890 \pm 0,0042$	40	$0,0954 \pm 0,0022$

Температурные зависимости констант скорости (рис.6) описываются уравнениями Аррениуса (коэффициент корреляции не ниже 0,995). Для препарата 1:

$$K_{\text{Я}} = (2,17 \pm 0,91) \cdot 10^{14} \cdot \exp\{ -(88900 \pm 1300)/RT \}, \text{ч}^{-1} \quad (2)$$

и для препарата 2:

$$K_{\text{я}} = (1,78 \pm 0,88) \cdot 10^{14} \cdot \exp\{- (86000 \pm 1200)/RT\}, \text{ ч}^{-1} \quad (3)$$

Значения энергий активации, 86 и 89 кДж/моль, меньше ожидаемых для реакции восстановления CuO при лимитировании скорости объемной диффузией [10]. Это заставляет предположить, что скорость восстановления определяется диффузией атомов кислорода по облегченным путям, таким как дислокационные стенки, микротрещины и т.д.

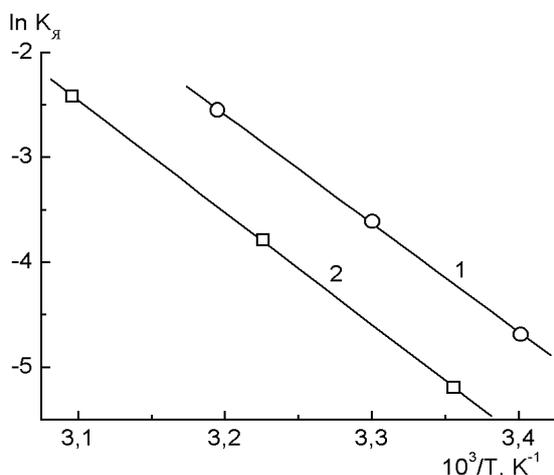


Рис. 6. Температурные зависимости констант скорости по Яндеру для реакции восстановления CuO: 1 — препарат 1; 2 — препарат 2

Мольный объем CuO уменьшается при восстановлении до CuO_{0,5} только на 4,3%, в то время как при восстановлении до металлической меди — на 65%. Это означает, что по этой причине в этой реакции не происходит радикальная перестройка зернистой структуры оксида, например — массовое разрушение его исходных кристаллитов, что подтверждается микроскопическими наблюдениями.

В то же время небольшое уменьшение мольного объема по мере продвижения фронта реакции вглубь зерна и связанные с этим механические напряжения являются постоянно действующим источником микротрещин, дислокаций и других протяженных дефектов кристаллической структуры.

Вывод о преимущественно необъемном диффузионном переносе кислорода из глубины кристаллита также косвенно подтверждается и наблюдаемой зависимостью скорости реакции от размера частиц препарата. Средний размер частиц препарата 2 меньше, чем у препарата 1 в 2,5–3 раза (рис.1), однако скорость его восстановления выше только в 2,6 раза. В случае же объемной диффузии соотношение констант скоростей должно было бы быть пропорционально R², т.е. различаться в 2,5² = 6,25, а не в 2,6 раза.

Результаты изучения кинетики реакции согласуются с тем, что ее скорость определяется переносом кислорода по каналам облегченной диффузии. Этот фактор в равной мере облегчает протекание реакций как с жидкими, так и газообразными восстановителями. Тем не менее, при восстановлении в газах реакция прекращается при температурах, значительно выше комнатной. Видимо, в этом случае происходит смена лимитирующей стадии процесса: скорость восстановления оксида начинает контролировать химическая реакция на поверхности раздела фаз.

Скорость отрыва атомов кислорода с поверхности твердого оксида зависит от многих факторов, снижающихся с температурой. Очевидно, в конденсированной фазе, в которой концентрация молекул выше на порядки величины по сравнению с газовой, скорость как разрыва химических связей, так и десорбции с поверхности значительно повышается в результате более

многочисленных непосредственных контактов атомов кислорода с молекулами или ионами восстановителя (рис. 7).

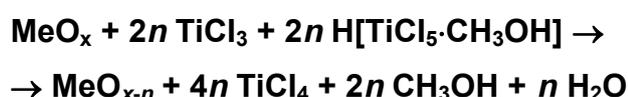
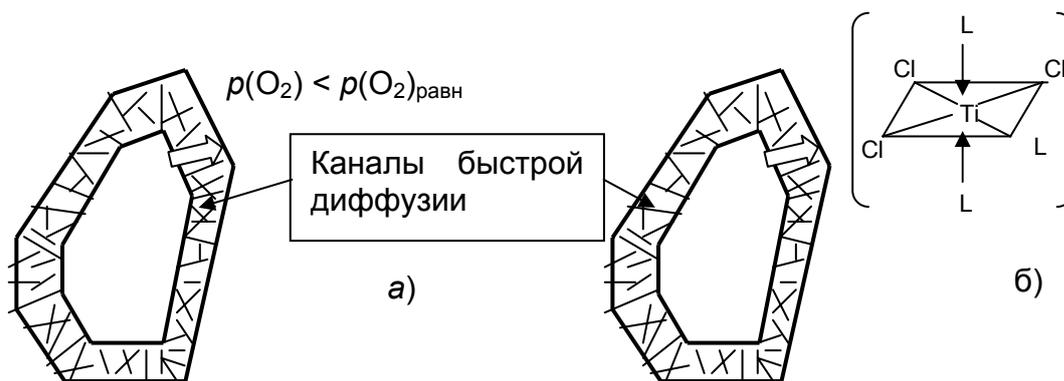


Рис. 7. Схема восстановления кристаллитов оксида *d*-элемента в газовой (а) и конденсированной неводной (б) фазе

Это и приводит к ускорению реакции восстановления и, следовательно, возможности ее протекания при существенно более низких температурах (лимитирующей стадией при этом снова становится диффузия).

Литература

1. Коттон Ф., Улкинсон Дж. Современная неорганическая химия. — М.: Мир, 1969. — Ч. 3. — 592 с.
2. Альзаде З.И., Халилова Х.Х. Окисление ванадия(III) в восстановительной водной среде с участием соды // Комплексное использ. минерал. сырья, 1992. — № 2. — С. 43–47.
3. Лысенко Ю.А. Ионные формы ЭДА-комплексов галогенидов элементов III-V групп в неводных кислородсодержащих растворителях: Дисс. ...док.хим.наук: 02.00.04 / Лысенко Юрий алексеевич. — Ростов-на-Дону, 1992. — 354 с.
4. Придатыко С.П. Аддукты трибромида бора и их кислотно-каталитические свойства в неводных кислородсодержащих растворителях: Дисс. ...канд.хим.наук: 02.00.01 / Придатыко Светлана Павловна. — Донецк, 2004. — 135 с.
5. Приседский В.В., Зеленева О.Г. Відновлення оксидів купруму та деяких *d*-елементів у неводному середовищі // Вопросы химии и химической технологии, 2001. — № 3. — С. 16–18.
6. Зеленева О.Г., Приседский В.В., Придатыко С.П. Спосіб відновлення оксидів металів *d*-елементів // Патент України (UA) 29036 А, МПК 6 С01G1/00. 16.10.2000. Бюл.№ 5–11.
7. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. — М.: Мир, 1976. — 400 с.
8. Жуковский В.М., Петров А.Н. Термодинамика и кинетика реакций в твердых телах. Ч. 2. — Свердловск: Изд-во Уральского ун-та, 1987. — 134 с.
9. Приседский В.В., Зеленева О.Г. Кинетика восстановления купрата бария иттрия в неводной среде // Вопросы химии и химической технологии, 2006. — № 5. — С. 43–47.
10. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. — М.: ИЛ, 1955. — 428 с.

© Приседский В.В., Зеленева О.Г., 2009

Поступила в редакцию 26.03.2009 г.