

Синтез наночастиц меди в присутствии додецилсульфата натрия Орозматова Г. Т.¹, Сатывалдиев А. С.², Эмил Омурзак³

¹Орозматова Гулнур Тынчтыкбековна / Orozmatova Gulnur Tynchtykbekovna – старший преподаватель,
кафедра аналитической, физической, коллоидной химии и химической технологии,
Ошский государственный университет, г. Ош;

²Сатывалдиев Абдураим Сатывалдиевич / Satyvaldiev Abduraim Satyvaldievich – доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой,
кафедра химии и технологий и ее обучения,
Кыргызский государственный университет имени И. Арабаева;

³Эмил Омурзак / Emil Omurzak – PhD, и. о. доцента,
отделение химической инженерии,

Кыргызско-Турецкий университет «Манас», г. Бишкек

Аннотация: методом рентгенофазового анализа показано, что фазовый состав продуктов химического восстановления меди гидразином зависит от условий синтеза и присутствия додецилсульфата натрия. Однофазный продукт, состоящий только из наночастиц меди, синтезируется в аммиачной среде в присутствии додецилсульфата натрия.

Abstract: by the method of X-ray phase analysis it was shown that phase composition of copper chemical reduction products by hydrazine depends on the synthesis conditions and presence of sodium dodecyl sulphate. Single-phased product consisting only from copper nanoparticles is synthesized in ammonium environment in the presence of sodium dodecyl sulphate.

Ключевые слова: синтез, наночастицы, медь, химическое восстановление, гидразин, додецилсульфат натрия.

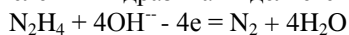
Keywords: synthesis, nanoparticles, copper, chemical reduction, hydrazine, sodium dodecyl sulphate.

УДК 541.182:546.56

Нанодисперсные медные порошки имеют широкие перспективы для 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 [1]. Антибактериальные свойства наночастиц меди могут быть использованы для создания препаратов с высокой биологической активностью для применения в экологии, медицине и сельском хозяйстве [2].

Основным методом получения наночастиц меди является химическое восстановление из раствора, 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 водного раствора ионов меди (II) с помощью гидразингидрата в присутствии додецилсульфата натрия в качестве стабилизатора.

Для получения раствора, содержащего ионы меди, использован гидросульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «хч». 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 имеет более отрицательное значение в щелочной области (-1.15 В при pH=14) [3]. 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: $2\text{Cu}^{2+} + \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- = 2\text{Cu} + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

В качестве стабилизатора высокодисперсных частиц меди использован додецилсульфат натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (ДДСН), который является анионо-активным поверхностно-активным веществом. Концентрация раствора исходного стабилизатора составляла 0,4 %. ДДСН используется для предотвращения агрегации и снижения среднего размера наночастиц [1].

Синтез нанопорошков меди проводился в щелочной и аммиачной среде 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 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Затем в полученные растворы добавляется такое количество 0,4 % раствора стабилизатора, чтобы в конечном растворе концентрация стабилизатора составляла 0,2 %. Полученная смесь нагревается в водяной бане до 60°C, и в этот раствор добавляется 30 % раствор гидразингидрата в соотношении Cu^{2+} :

$N_2H_4 = 1:30$. Реакция завершается, когда перестает выделяться газ. Осадок отделяется на центрифуге и промывается водой до нейтральной реакции, затем спиртом и высушивается при $50-60^\circ C$.

Определение фазового состава продуктов восстановления меди проводился методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении. Дисперсность синтезированных продуктов определена методом электронной спектроскопии. Микрофотографии продуктов сняты на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOEL JSM-7600F.

На рис. 1 представлены дифрактограммы продуктов восстановления меди в различных условиях.

Анализ дифрактограмм показывает, что на фазовый состав продуктов восстановления меди влияют как присутствие стабилизатора, так и состав реакционной среды. В щелочной среде в отсутствие ДДСН продукт состоит из трех фаз. Основной фазой является металлическая медь, а две другие фазы представляют собой оксиды одно- и двухвалентной меди (рис. 1). Оксид Cu_2O содержится в значительном количестве. В щелочной среде в присутствии ДДСН образуется двухфазный продукт, состоящий из Cu_2O и Cu . Основной фазой является оксид одновалентной меди (рис. 1, 2). В аммиачной среде в отсутствие стабилизатора ионы Cu^{2+} восстанавливаются гидразином в основном, до металла и в небольшом количестве до Cu_2O (рис. 1, 3). В присутствии ДДСН в аммиачной среде продукт восстановления состоит только из одной фазы, металлической меди (рис. 1, 4). В работе [4] на основе анализа литературных данных сделан вывод о том, что при восстановлении ионов Cu^{2+} в водном растворе гидразингидратом медь

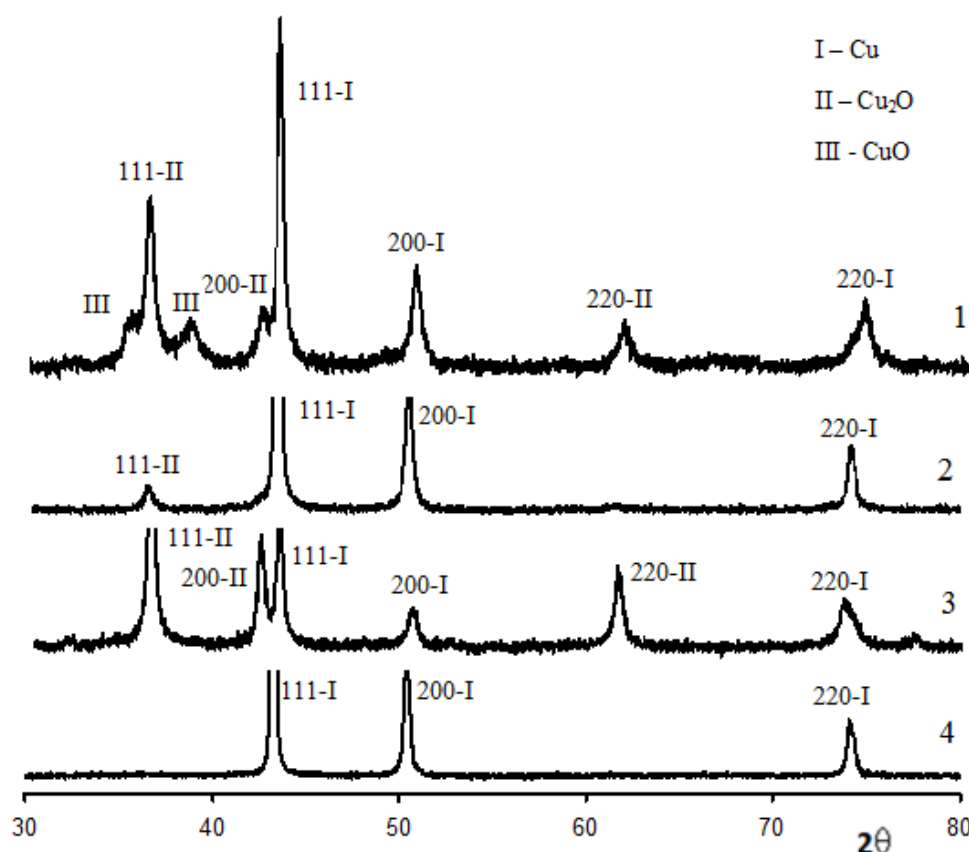


Рис.1. Дифрактограммы продуктов восстановления меди в щелочной (1, 3), аммиачной (2, 4) средах в отсутствие (1, 2) и присутствии ДДСН (3, 4)

восстанавливается, в основном, до Cu_2O , а полученные наночастицы меди значительно поверхностно окислены.

На основе результатов рентгенофазового анализа можно предположить о том, что для получения высокодисперсной меди необходимо восстанавливать ионы меди гидразином в присутствии додецилсульфата натрия в аммиачной среде.

Проведена оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц меди, синтезированных при химическом восстановлении в различных условиях, по уширению рефлексов на дифрактограммах по формуле Шеррера–Селякова [5]:

$$d = \frac{\lambda_{Cu}}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где d – размер ОКР, нм; λ_{Cu} – длина волны излучения медного анода (0,1540 нм); θ – угол рассеяния; β – физическое уширение линии на дифрактограмме;

$$\beta = \frac{\omega \cdot \pi}{180}, \quad \omega \text{ – ширина дифракционного максимума на половине его высоты.}$$

Результаты расчета размеров ОКР частиц меди, синтезированных методом химического восстановления, представлены в таблице.

Таблица 1. Зависимость размеров ОКР (d) наночастиц меди, синтезированных методом химического восстановления, от условий синтеза

№	Условие синтеза	Фазовый состав	d , нм
1	NaOH	Cu, Cu ₂ O, CuO	35
2	NH ₄ OH	Cu, Cu ₂ O	42
3	NaOH+ДДСН	Cu ₂ O, Cu	25
4	NH ₄ OH+ ДДСН	Cu	45

Результаты расчета размеров ОКР подтверждают образование наночастиц меди при химическом восстановлении (табл.). Размеры частиц меди составляют от 25 до 45 нм в зависимости от условий синтеза. Наименьшее значение d (25 нм) имеют частицы меди, синтезированные в щелочной среде в присутствии ДДСН, а самое высокое d (45 нм) характерно для частиц меди, полученных в аммиачной среде в присутствии ДДСН.

Учитывая, что полное восстановление ионов Cu²⁺ происходит только в аммиачной среде в присутствии ДДСН, нами изучена дисперсность и морфология этого продукта методом сканирующей электронной микроскопии.

Микрофотографии наночастиц меди, полученных при восстановлении ионов Cu²⁺ в аммиачной среде в присутствии ДДСН, представлены на рис. 2.

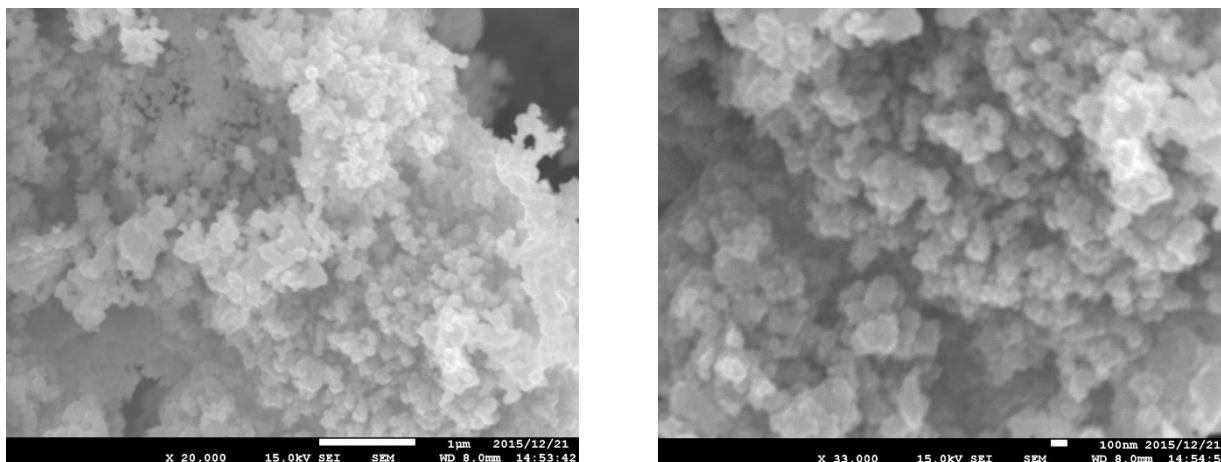


Рис. 2. Микрофотографии порошков меди, полученных в аммиачной среде в присутствии ДДСН

Анализ микрофотографий показывает, что порошки меди, синтезированные в аммиачной среде в присутствии ДДСН, представляют собой полидисперсную систему, состоящую из сферических агломератов разных размеров, состоящих из нанодисперсных частиц.

Таким образом, методом рентгенофазового анализа показано, что фазовый состав продуктов химического восстановления меди гидразином зависит от условий синтеза и присутствия ПАВ. Однофазный продукт, состоящий только из наночастиц меди, синтезируется в аммиачной среде в присутствии ДДСН. Синтезированные наночастицы меди коагулируют с образованием агрегатов.

Литература

1. Королева М. Ю. Синтез наночастиц меди, стабилизированных моноолеатом полиоксиэтиленсорбитана [Текст] / М. Ю. Королева, Д. А. Коваленко, В. М. Шкинев, О. П. Катонова и др. // Ж. неорганической химии, 2011, т. 56, № 1. – С. 8-12.

2. *Егорова Е. М.* Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах [Текст] / Е. М. Егорова, А. А. Ревина, Т. Н. Ростовщикова, О. Н. Киселева // Вест. Моск. ун-та, 2001, т. 42, № 5. – С. 332-338.
3. *Свиридов В. В.* Химическое осаждение металлов из водных растворов [Текст] / В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, Т. В. Гаевская, Л. И. Степанова. - Минск: Университетское, 1978. – 392 с.
4. *Сайкова С. В.* Определение условий образования наночастиц меди при восстановлении ионов Cu^{2+} растворами гидрата гидразина [Текст] / С. В. Сайкова, С. А. Воробьев, Р. Б. Николаева, Ю. Л. Михлин // Ж. общей химии, 2010, т. 80, вып. 6. – С. 952-957.
5. *Авчинникова Е. А.* Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем [Текст] / Е. А. Авчинникова, С. А. Воробьева // Вестник БГУ, 2013, сер. 7, № 3. – С. 12-16.