

Баатыркулова К.А., Орозматова Г.Т., Сатывалдиев А.С., Жаснакунов Ж.К.

ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОЙ СУСПЕНЗИИ НАНОРАЗМЕРНОЙ МЕДИ

K.A. Baatykulova, G.T. Orozmatova, A.S. Satyvaldiev, Zh.K. Zhasnakunov

ACQUISITION OF A STABLE SUSPENSION OF NANOSIZED COPPER

УДК 621.762.2:661.8

Методом электронной спектроскопии показано, что при восстановлении ионов меди гидразином в щелочной и аммиачной средах в присутствии желатины, полиакриловой и акриловой кислот, геллана происходит образование устойчивых в водной среде наночастиц меди.

Using electron spectroscopy method was shown that during the reduction of copper ions by hydrazine in alkaline and ammonia in the presence of gelatins, polyacrylic and acrylic acids, the formation of stable copper nanoparticles in an aqueous medium.

В настоящее время одним из основных направлений в современной науке и технике является получение стабильных наноразмерных частиц металлов, в том числе меди. Нанопорошки меди находят широкое применение для изготовления лент магнитной записи, электропроводящих слоев на поверхности диэлектриков, в качестве катализаторов, наполнителей специальных лаков и красок, полимерных материалов, используемых для низкотемпературной пайки деталей приборов, монтажа интегральных схем и гибких печатных плит [1].

Для получения наноразмерной меди используются разнообразные методы. Ранее [2, 3] были разработаны и запатентованы методы получения наноразмерной меди восстановлением из раствора сульфата меди глицерином, но глицерин восстанавливает медь достаточно высокой температуре.

Реакция восстановления меди из водных растворов солей представляет собой окислительно-восстановительную реакцию, продуктом которой является металлическая медь. Получение порошков наноразмерной меди необходимо проводить в такой среде, которая способствует их стабилизации, т.е. препятствующей коагуляции и росту частиц. В этих условиях восстанавливаемый металл тратится в основном на создание новых зародышей, в результате чего частицы металла характеризуются очень высокой дисперсностью. Такие среды создаются введением стабилизаторов. В качестве стабилизаторов используют органические соединения следующих трех основных групп: природные и синтетические полимеры: желатин, агар-агар, крахмал, поливиниловый спирт (ПВС) и др; высокомолекулярные органические кислоты и ПАВ; лиганды акцепторного типа: пиридин, 1,1-дипиридил, фенантролин и др. [4].

Большое влияние на дисперсность образующихся при восстановлении металлических частиц оказывают кинетические характеристики, которые обусловлены природой и концентрацией восстановителя, его соотношением с количеством редуцируе-

мых ионов, температурой, рН среды и другие факторы [4].

Для восстановления меди из растворов её солей в качестве восстановителя используют глицерин, гипофосфит натрия, L-аскорбиновая кислота, D-глюкоза, формальдегид, гидразин и другие [5].

Нами для получения наноразмерных частиц меди, методом химического восстановления, в качестве восстановителя выбран гидразин. При использовании в качестве восстановителя гидразина образуется чистый порошок меди, т.к. продуктом окисления гидразина является молекулярный азот. Поэтому нами изучены возможности получения наноразмерной меди при восстановлении ионов меди гидразином в присутствии в качестве стабилизатора желатины, поливинилспирта (ПВС), полиакриловой кислоты (ПАК), акриловой кислоты (АК) и геллана.

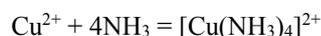
Гидразин относится к сильным восстанавливающим реагентам и в зависимости от рН раствора его стандартный потенциал меняется от -0,5 В (при рН=3) до -1,15 В (при рН = 14) [4], Зависимость потенциала гидразина от рН рассчитывается по уравнению [6]:

$$\varphi^0 = -0,31 - 0,06 \cdot \text{pH}$$

Согласно этому уравнению, чем больше значение рН раствора, тем отрицательнее значение потенциала гидразина. Поэтому восстановление ионов меди проводилось в щелочной и аммиачной средах. Растворы готовились следующим образом. Из медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ готовился исходный раствор с определенной концентрацией меди. Из этого раствора были получены растворы для проведения восстановления меди в щелочном и аммиачном растворах. Для получения щелочного раствора в раствор CuSO_4 добавлялся концентрированный раствор гидроксида натрия до рН=11–12. При этом происходит образование плохо растворимого в воде гидроксида меди:



Для восстановления меди из аммиачного раствора в исходный раствор медного купороса добавлялся 10% раствор аммиака до получения прозрачного темно-синего раствора, содержащего комплексный аммиачный ион меди:



Предварительными экспериментами установлено, что в зависимости от состава реакционной среды и природы стабилизатора происходит образо-

вание устойчивой или не устойчивой суспензий наноразмерной меди в растворе. Желатина стабилизирует наночастицы меди, полученные в аммиачной среде, полиакриловая кислота – щелочной и аммиачной средах, а геллан, и акриловая кислота – аммиачной среде. В присутствии поливинилспирта происходит коагуляция наноразмерных частиц меди. Поэтому нами изучены устойчивые суспензии наноразмерной меди методом электронной спектроскопии. Электронные спектры суспензий наночастиц меди сняты спектрофотометре СФ-46 в видимой области электромагнитного излучения.

Электронные спектры суспензий наночастиц меди присутствии различных стабилизаторов приведены на рис.1-4.

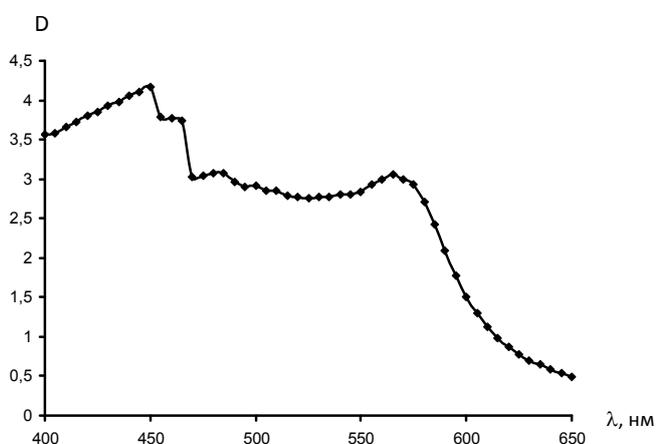


Рис. 1. Электронный спектр суспензии наночастиц меди, полученной в присутствии желатины в аммиачной среде

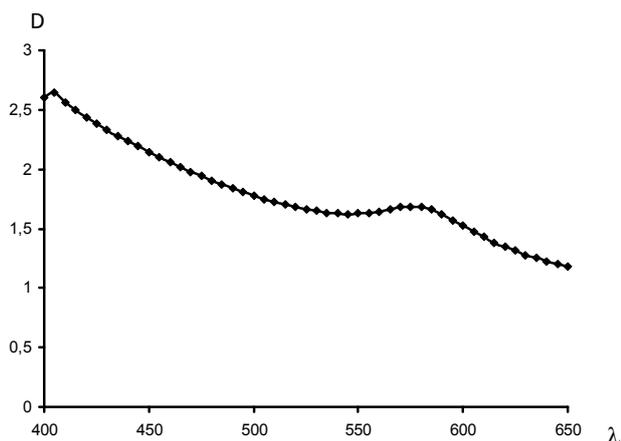


Рис. 2. Электронный спектр суспензии наночастиц меди, полученной в присутствии геллана в аммиачной среде

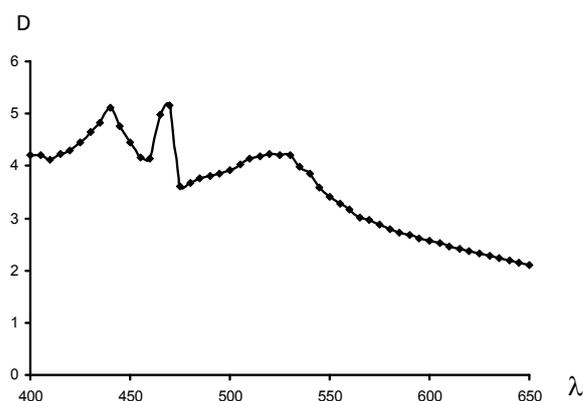


Рис. 3. Электронный спектр суспензии наночастиц меди, полученной в присутствии АК в аммиачной среде

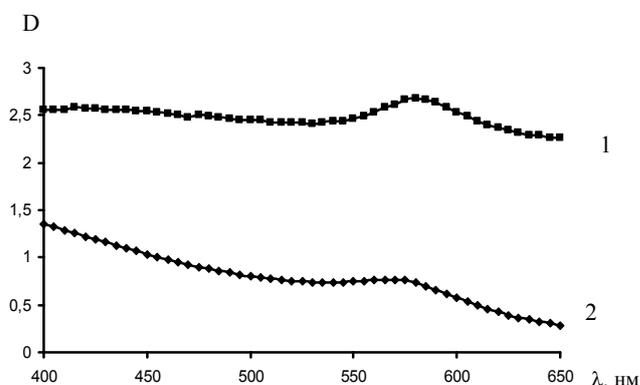


Рис. 4. Электронный спектр суспензий наночастиц меди, полученные в присутствии ПАК в щелочной (1) и аммиачной (2) средах

Анализ электронных спектров суспензий наночастиц меди показывает, что они характеризуются максимумами поглощения в области электромагнитного излучения 520-580 нм. В работе [7] отмечается, что оптические спектры гидрозолей, содержащих металлические наночастицы, характеризуются наличием так называемых максимумов поверхностного плазменного резонанса, появляющихся при совпадении частоты падающей электромагнитной волны и собственных колебаний электронов в наночастице. Вид, интенсивность и положение поверхностного плазменного резонанса определяются размером, формой и степенью окисленности наночастиц. Для сферических наночастиц меди с размером 2-10 нм положение поверхностного плазменного резонанса соответствует 570 нм.

Отсюда мы можем предположить о том, что в наших условиях также образуются наночастицы меди с размерами от нескольких до десятков нанометров. Наименьшее значение длины волны

максимума поглощения (520 нм) имеют наночастицы меди, полученные в аммиачной среде в присутствии акриловой кислоты. Наночастицы меди, полученные в аммиачной среде в присутствии желатины и полиакриловой кислоты имеют максимумы поглощения при длине волны электромагнитного излучения 565 нм. Наночастицы меди, полученные в аммиачной среде в присутствии геллана и в щелочной среде в присутствии полиакриловой кислоты имеют максимумы поглощения соответственно при 575 и 580 нм. Отсюда можно сделать следующие выводы. На размер синтезированных наночастиц меди влияют как природа стабилизатора, так и состав реакционной среды. Наночастицы меди с наименьшими размерами образуются в присутствии акриловой кислоты в аммиачной среде. Относительно более крупные наночастицы меди образуются в присутствии геллана в аммиачной среде и в присутствии полиакриловой кислоты в щелочной среде.

Литература

1. Образцова И.И., Сименюк Г.Ю., Еременко Н.К. Влияние природы восстановителя на свойства ультрадисперсных порошков меди // ЖПХ, 2006, т.79, вып. 10. – С.1626-1629.
2. Патент 2031759 РФ.
3. Патент 2115516 РФ
4. Помогайло А.Д.Розенберг А.С. Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах.-М:Химия, 2000г-672с
5. Образцова И.И., Сименюк Г.Ю., Еременко Н.К. Получение ультрадисперсных порошков меди восстановлением ее солей L-аскорбиновой кислотой и электропроводящие композиции на их основе// ЖПХ, 2006, т.79, вып.5. – С.717-720.
6. Свиридов В.В. Воробьева Т.Н. Гаевская Т.В. Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университетское, 1978г.-392с
7. Сайкова С.В., Воробьев С.А., Михлин Ю.Л. Влияние реакционных условий на процесс образования наночастиц меди при восстановлении ионов меди (II) водными растворами боргидрида натрия //Journal of Siberian Federal University, Chemistry I, 2012, №5 – С.61-72.

Рецензент: к.х.н. Осмонканова Г.Н.