

Орозматова Г.Т.

**О ДИСПЕРСНОСТИ НАНОРАЗМЕРНОЙ МЕДИ,
СИНТЕЗИРОВАННОЙ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ В
ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Orozmatova G.T.

**ON THE DISPERSION OF NANOSIZED COPPER
SYNTHESIZED BY CHEMICAL REDUCTION METHOD USING
POLYACRYLIC ACID**

УДК: 541.182:546.56

Методом электронной микроскопии изучена дисперсность порошков меди, полученных в щелочной и аммиачной средах в присутствии ПАК с использованием в качестве восстановителя гидразина. Показано, что синтезированные наночастицы меди имеют размеры 20-30 нм.

The dispersibility of copper powder prepared in alkaline and ammonia environments using PAA (polyacrylic acid) as the reducing hydrazine agent was studied by the method of electron microscopy. It is shown that synthesized copper nanoparticles have sizes of 20-30 nm.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к разработке методов синтеза и исследования свойств наночастиц меди в связи с перспективностью их использования в качестве катализаторов и микроэлектронике, благодаря уникальности их оптических свойств и высокой проводимости [1].

Свойства наноматериалов зависят от свойств составляющих их наночастиц, т.е. их морфологии, размера и взаимодействия наночастиц друг с другом. Поэтому актуальным является определение оптимальных условий синтеза, при которых происходит образование монодисперсных наночастиц.

Наночастицы меди можно получить следующими методами: газофазным осаждением, лазерной абляцией, воздействием радиации, УЗ-воздействием, микроволновым нагреванием, созданием сверхкритических условий, получением в микроэмульсии, химическим восстановлением [2].

Для получения наночастиц меди широкое применение находит метод химического восстановления, который не требует сложного оборудования и позволяет контролировать дисперсность и морфологию образующихся частиц. В качестве восстановителей наибольшее распространение получили алюмогидрид, борогидрид, гидразин и его производные, гипофосфит, формалин и др [2].

В работе [3] отмечается, что в соответствии с величиной стандартного электродного потенциала (+0,34 В), в водных растворах ионы Cu^{2+} должны восстанавливаться до металла большинством восстановителей, однако во многих случаях происходит образование оксида Cu_2O .

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 полиакриловой кислоты (ПАК).

Полиакриловая кислота (поликарбоксиэтилен) $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-]_n$ является полимером акриловой кислоты. Полиакриловая кислота – слабый полиэлектролит и применяется в качестве стабилизатора коллоидных систем [4].

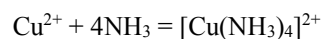
Гидразин относится к сильным восстанавливающим реагентам и в зависимости от pH раствора его стандартный потенциал меняется от -0,5 В (при pH=3) до -1,15 В (при pH=14) [2]. Зависимость потенциала гидразина от pH рассчитывается по уравнению [5]:

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

Согласно этому уравнению, чем больше значение pH 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 pH=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:



Восстановление меди гидразином протекает по следующей схеме



Восстановление ионов меди с получением наночастиц проводилось при следующих условиях: концентрация ионов меди составляла 0,015 моль/л,

концентрация стабилизатора – 0,2%, температура – 50°C, при постоянном перемешивании магнитной мешалкой.

Фазовый состав продуктов восстановления меди установлены методом рентгенофазового анализа, дифрактограммы сняты на дифрактометре RINT-2500 HV, а дисперсность продуктов изучена методом электронной микроскопии на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOEL JSM-7600F.

На рисунке 1 приведены дифрактограммы продуктов химического восстановления меди гидразином в присутствии ПАК в щелочной и аммиачной средах. Результаты расчета дифрактограмм представлены в таблице.

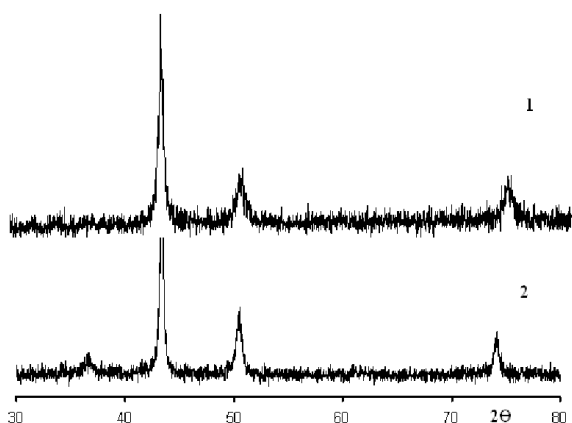


Рис.1. Дифрактограммы продуктов химического восстановления меди гидразином в присутствии ПАК в щелочной (1) и аммиачной (2) средах.

Из рисунка 1 видно, что полнота восстановления ионов меди зависит от условий реакции. На дифрактограмме продуктов восстановления меди в щелочной среде имеются линии характерные для металлической меди, а на дифрактограмме продукта, полученного в аммиачной среде кроме линии характерные для металла, имеется пик который относится к оксиду одновалентной меди. Это подтверждают результаты расчета дифрактограмм (таблица).

Таблица

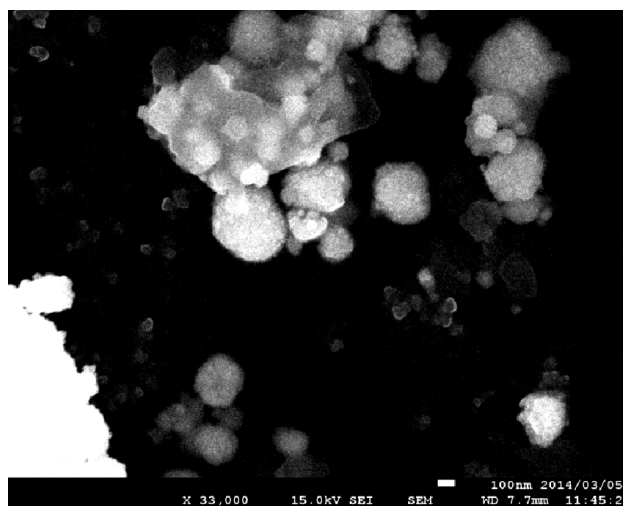
Результаты расчета дифрактограмм продуктов химического восстановления меди гидразином в присутствии ПАК в щелочной и аммиачной средах

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав			
			Cu		Cu ₂ O	
	I	d, Å	hkl	a, Å	hkl	a, Å
NaOH						
1	100	2,0895	111	3,619		
2	32	1,8159	200	3,632		
3	26	1,2863	220	3,638		
NH ₄ OH						
1	17	2,4800			111	4,295
2	100	2,0895	111	3,619		
3	34	1,8139	200	3,628		
4	27	1,2792	220	3,618		

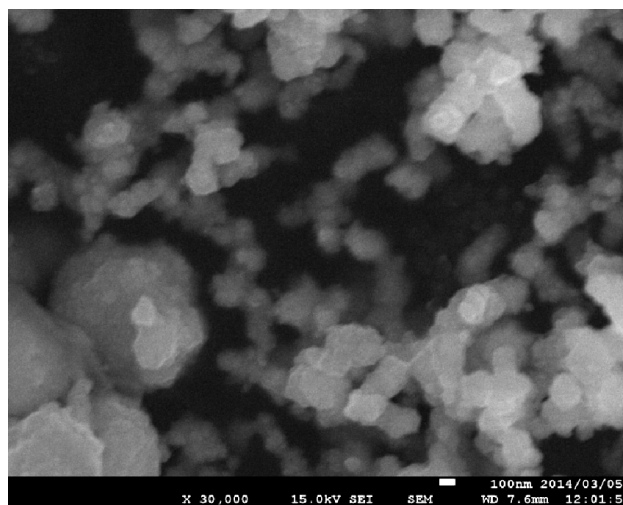
Продукт химического восстановления меди в щелочной среде состоит только из одной фазы, которая представляет собой металлическую медь. В аммиачной среде ионы меди восстанавливаются частично до одновалентного состояния, с образованием оксида Cu₂O.

Микрофотографии частиц меди представлены на рис.2.

Анализ микрофотографии показывает, что продукты синтеза представляют собой конгломераты, состоящие из отдельных частиц с размерами 20-30 нм. Эти конгломераты покрыты тонким слоем полиакриловой кислоты. Ранее [6] нами методом электронной спектроскопии установлено, что при восстановлении ионов меди в присутствии ПАК образование устойчивой золи меди, где частицы меди имеют размеры порядка 2-10 нм. В этом случае ПАК играет роль стабилизатора. В работе [7] отмечается, что ПАК является эффективным стабилизатором наночастиц металлов.



a.



b.

Рис. 2. Микрофотографии продуктов восстановления меди гидразином в присутствии ПАК в щелочной (а) и аммиачной (в) средах

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показано, что методом химического восстановления с использованием в качестве восстановителя гидразина в присутствии ПАК в щелочной среде происходит образование наноразмерных частиц меди достаточно узкой областью распределение по размерам.

Литература:

1. Логинов А.В., Алексеева Л.В., Горбунова В.В., Шаги-султанова Г.А., Бойцова Т.В. Стабильные медные металлически коллоиды: получение, фотохимические и каталитические свойства // ЖПХ, 1994, т.67, вып. 5. – С.803-808.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах.– М.: Химия, 2000. – 672 с.
3. 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.
4. Химическая энциклопедия / Под ред. И. Л. Кнунянца. – М.: Большая российская энциклопедия,1992, т.3.– 641с.
5. Свиридов В.В. Воробьева Т.Н. Гаевская Т.В. Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университетское, 1978г. – 392 с.
6. Баатыркулова К.А., Орозматова Г.Т., Сатывалдиев А.С., Жаснакунов Ж.К. Получение устойчивой суспензии наноразмерной меди // Известия ВУЗов, 2013, №3. – С.95-97.
7. Лопатина Л.И., Сергеев В.Г. Влияние молекулярной массы и строения полиакриловой кислоты на образование «синего серебра» // Вест. моск. ун-та, сер.2, Химия, 2010, т.51, №5. – С.398-401.

Рецензент: к.х.н. Жаснакунов Ж.