

Орозматова Г.Т., Высоцкая Е.В., Эмил Омурзак, Сатывалдиев А.С.

**ХИМИЯЛЫК КАЛЫБЫНА КЕЛТИРҮҮ ҮКМАСЫ МЕНЕН СИНТЕЗДЕЛГЕН
ЖЕЗДИН НАНОКУКУМДӨРҮНҮН ДИСПЕРСТҮҮЛҮГҮНӨ
СТАБИЛИЗАТОРДУН ЖАРАТЫЛЫШЫНЫН ТААСИРИ**

Орозматова Г.Т., Высоцкая Е.В., Эмил Омурзак, Сатывалдиев А.С.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СТАБИЛИЗАТОРА НА
ДИСПЕРСНОСТЬ НАНОПОРОШКОВ МЕДИ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ
МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

Orozmatova G.T., Vysotskaya E.V., Emil Omurzak, Satyvaldiev A.S.

**INFLUENCE OF THE NATURE OF STABILIZER ON THE DISPERSION
OF COPPER NANOPOWDERS SYNTHESIZED BY CHEMICAL REDUCTION**

УДК: 541.182:546.56

Химиялык калыбына келтирүү менен алынган жездин нано бөлүкчөлөрүнүн, ар түрдүү өлчөмдөгү агрегаттарды пайда кылуу менен, чоңоюшуна стабилизатордун жаратылышынын активдүү таасир этиши электрондук микроскопия ыкмасы менен аныкталды.

Методом электронной микроскопии установлено, что на укрупнение наночастиц меди, полученных при химическом восстановлении, с образованием агрегатов различных размеров активное влияние оказывает природа стабилизатора.

Using electron microscopy method was determined that on the enlargement of copper nanoparticles obtained by chemical reduction with aggregates of various sizes the nature of the stabilizer has active influence.

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].

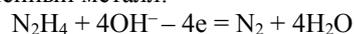
К настоящему времени разработано много химических методов получения наноразмерной меди, основными из которых являются термическое или фотохимическое разложение и химическое восстановление соединений металлов [2]. Однако большинство из них не дают возможности получения стойких к окислению металлических порошков с достаточно высокой дисперсностью. Существует также множество способов химической стабилизации наночастиц металлов: полимерами, поверхностно-активными веществами, лигандами, растворителями и другими [2]. Таким образом, вопрос о получении стабильной наноразмерной меди является весьма актуальным и требует тщательного изучения.

Для получения наноразмерных порошков меди

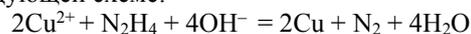
нами использован метод химического восстановления ионов меди из водных растворов в присутствии различных классов органических соединений, которые должны играть роль стабилизатора высокодисперсных частиц меди.

Для получения растворов, содержащих ионы меди, использован сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Из этой соли был изготовлен раствор, содержащий определенное количество металла в 1 мл раствора. В качестве восстановителя использован гидразин-гидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В качестве стабилизатора высокодисперсных частиц меди использованы желатина, полиакриловая кислота (ПАК) и геллан, которые содержат различные функциональные группы, поэтому молекулы этих веществ могут взаимодействовать высокодисперсными частицами металлов с образованием устойчивых комплексов.

Восстановление меди проводилось из щелочных растворов, т.к. редокс-потенциал гидразина зависит от pH раствора и более отрицательное значение имеет 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:



Определение фазового состава продуктов восстановления меди проводилось методом дериватографического анализа. Дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении. Для определения дисперсности и морфологию синтезированной наноразмерной меди использован метод электронной микроскопии. Микрофотографии высокодисперсных частиц меди снимали на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOELJSM-7600F.

На рисунке 1 представлены дифрактограммы продуктов восстановления меди в присутствии желатины, ПАК и геллана. Результаты анализа дифрактограмм показывают, что на фазовый состав продуктов восстановления ионов меди мало влияет

природа стабилизатора (рис.1). Главной фазой продуктов восстановления ионов меди в щелочной среде в присутствии желатины, ПАК и геллана является металлическая медь с гранецентрированной кубической решеткой..

На всех дифрактограммах присутствует линия небольшой интенсивности характерная для оксида одновалентной меди. На рисунке 2 представлены микрофотографии нанпорошков меди, полученных в присутствии желатины, ПАК и геллана

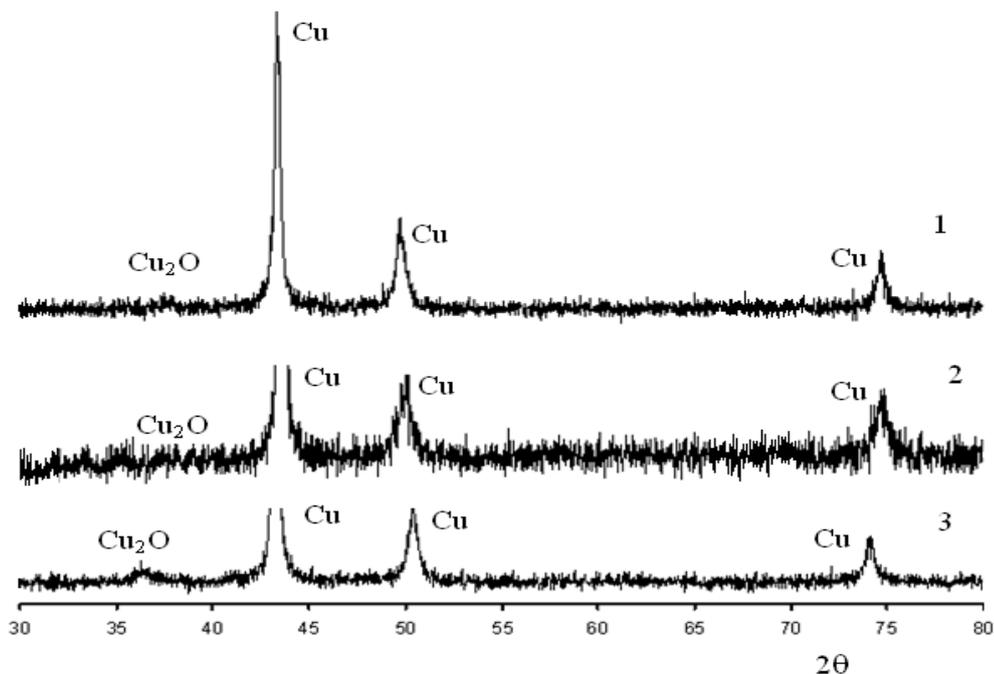
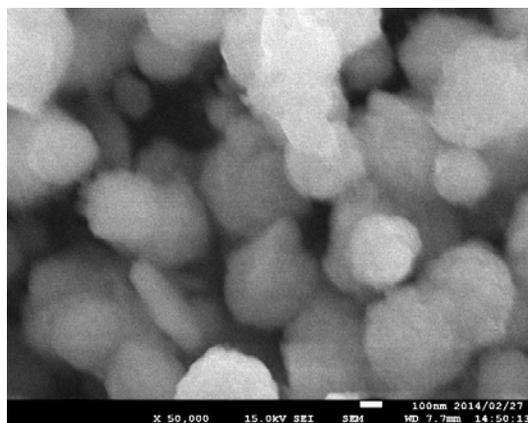
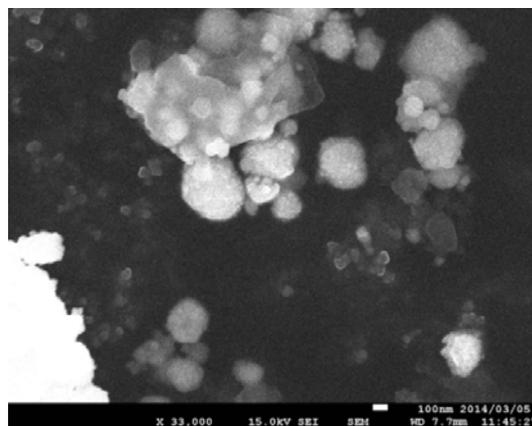


Рис.1. Дифрактограммы продуктов химического восстановления меди в присутствии желатины (1), ПАК (2) и геллана (3) в щелочной среде

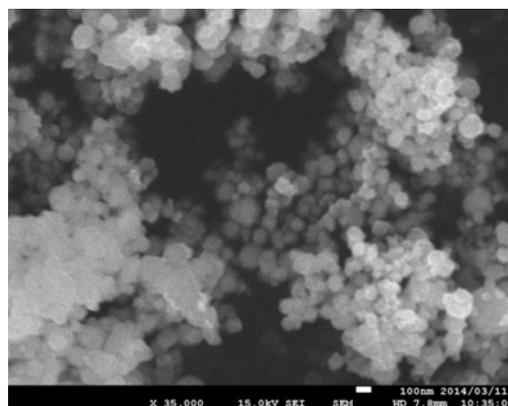
Из микрофотографий видно, что при восстановлении ионов меди гидразином происходит образование наноразмерных частиц меди, которые образуют агрегаты, в основном, сферической формы и различных размеров в зависимости от природы стабилизатора. Эти агрегаты свою очередь состоять из частиц с размерами менее 10 нм. Более крупные агрегаты образуются в присутствии желатины, а достаточно мелкие агрегаты наночастиц меди, в основном сферической формы, образуются в присутствии геллана (таблица).



а.



б.



в.

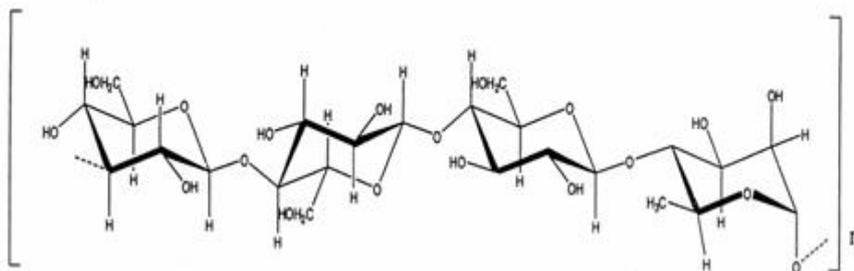
Рис. 2. Микрофотографии нанпорошков меди, полученных в присутствии желатины (а), ПАК (б) и геллана (в) в щелочной среде

Таблица

Влияние природы стабилизаторов на форму и размеры агрегатов наночастиц меди

| № | Стабилизаторы | Форма агрегатов | Размеры агрегатов, нм | Размеры наночастиц, нм |
|---|---------------|-----------------|-----------------------|------------------------|
| 1 | Желатина | Сферическая | 150 - 500 | <10 |
| 2 | ПАК | Сферическая | 60 - 500 | <10 |
| 3 | Геллан | Сферическая | 50 - 200 | <10 |

Отсюда можно предположить о том, что на агрегативную активность наночастиц меди, синтезированных методом химического восстановления, определенное влияние оказывает природа стабилизатора. Используемые нами в качестве стабилизатора наночастиц меди вещества отличаются по содержанию функциональных групп. Желатин представляет собой белковый продукт, состоящий из смеси линейных полипептидов с различной молекулярной массой и их агрегатов с молекулярной массой до 300 000. Аминокислотный состав включает до 18 аминокислот [4]. Геллан является высокомолекулярным соединением, имеющим в составе молекулы гидроксильные группы. По химическому строению геллан является внеклеточным гетерополисахаридом. Повторяющееся звено в макромолекулярной структуре состоит из остатков 4 полисахаридов: 2х β-D-глюкоз, β-D-глюкуроновой кислоты и α-L-рамнозы, поэтому строение геллана имеет следующий вид [5]:



Полиакриловая кислота (поликарбоксиэтилен) – это полимер акриловой кислоты. Получают радикальной полимеризацией акриловой кислоты в водном растворе или в среде органических растворителей. Полиакриловая кислота образует прочные комплексы с ионами переходных металлов. Применяют полиакриловую кислоту в виде водных растворов: как стабилизаторы и флокулянты коллоидных систем. Полиакриловая кислота как высокомолекулярная кислота имеет следующее строение [6]:

$[-CH_2CH(COOH)-]_n$. Поэтому эти вещества по разному взаимодействуют с наночастицами меди.

Таким образом, методом электронной микроскопии установлено, что наночастицы меди, полученные при химическом восстановлении, образуют агрегаты различных размеров в зависимости от природы стабилизаторов.

Литература

1. Логинов А.В., Алексеева Л.В., Горбунова В.В., Шагисултанова Г.А., Бойцова Т.В. Стабильные медные металлические 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.
3. Свиридов В.В. Воробьева Т.Н. Гаевская Т.В. Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университетское, 1978. – 392с.
4. Непер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами.М.: Мир, 1986. - 376 с.
5. Нурахметова Ж.А., Жумалы А.А., Татыханова Г.С., Кудайбергенов С.Е. Золь-гель и гель-золь переходы геллана в модельных и реальных солевых растворах // Вестник КНТУ, 2013, №4. – С. 209-212.
6. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.

Рецензент: к.х.н. Жаснакунов Ж.К.