

УДК 544.77

**Исследование влияния
стабилизаторов неорганической природы
на синтез гидрозолей наночастиц меди
восстановлением борогидридом натрия**

С.А. Воробьев*, С.В. Сайкова

*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 12.09.2013, received in revised form 03.10.2013, accepted 28.11.2013

Исследован процесс восстановления ионов меди (II) борогидридом натрия в водных растворах в присутствии стабилизаторов (цитрат натрия, нитрат натрия, аминоацетат натрия, KCl, KClO₃, KBr, KBrO₃, KJ, KJO₃). Для системы Cu²⁺-NaBH₄-KJO₃ изучено влияние концентраций реагентов, pH и температуры на выход продукта и стабильность полученных гидрозолей при контакте с воздухом. Полученные НЧ исследованы методами оптической спектроскопии, ПЭМ, РФЭС и ОЭС.

Ключевые слова: борогидрид натрия, наночастицы меди, иодат ион, химический синтез в водной среде.

Введение

Химическое восстановление ионов металлов в водных растворах часто используют для получения металлических наночастиц (НЧ). Данный метод прост, недорог, экологически безопасен и позволяет получать частицы заданного размера и морфологии путем подбора восстановителя и реакционных условий [1]. Одним из наиболее эффективных восстановителей является борогидрид натрия, обладающий низким значением потенциала ($E^\circ = -1,76$ В [2]) и потому способный легко восстанавливать ионы многих металлов. Ранее [3] нами был исследован процесс восстановления борогидридом натрия растворов сульфата меди (II), установлено влияние на него различных факторов (концентрации используемых реагентов, pH, температуры, метода обескислороживания исходных растворов, присутствия ПАВ), определены условия получения гидрозолей, содержащих сферические наночастицы меди. Однако выход НЧ и их окислительная стабильность были незначительными (НЧ окислялись при контакте с воздухом менее чем за 100 мин) даже при использовании ПАВ.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: yekspatz@ya.ru

Во многих работах отмечается положительное влияние на выход и стабильность металлических НЧ различных солевых добавок. В частности, это отмечалось нами в ходе восстановления ионов меди (II) растворами гидразина в присутствии солей винной и лимонной кислот [4]. В работе [5] при синтезе НЧ меди использовались растворы йодида калия. Авторы считают, что на поверхности наночастиц образуется CuI, препятствующий их росту и агломерации.

Цель данной работы – исследование влияния различных солей на выход НЧ и устойчивость гидрозолей, полученных при восстановлении ионов Cu (II) борогидридом натрия.

Экспериментальная часть

Все реагенты имели квалификацию «хч» и дальнейшей очистке не подвергались.

К 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ – $7 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора сульфата меди (II) добавляли 10 мл $2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ М раствора соли (цитрат натрия, нитрат натрия, аминоацетат натрия, KCl, KClO₃, KBr, KBrO₃, KI, KIO₃). Далее быстро приливали 1 мл 0,01–1 М раствора борогидрида натрия. Процесс восстановления ионов меди проводили в термостатированной ячейке в интервале температур 0–60 °С при непосредственном контакте с воздухом, чтобы исследовать устойчивость полученных гидрозолей к окислению.

Эти гидрозоли изучали спектрофотометрически в области длин волн от 300 до 800 нм (Спекол 1300 и SPECORD UV-VIS). Использовали кварцевые кюветы с длиной оптического слоя 0,5 и 1 см. Данные представлены как усредненное значение по 3–6 параллельным опытам (программное обеспечение Origin 8.0 pro).

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM-2100) осуществляли при ускоряющем напряжении 200 кВ. Золь перед исследованием центрифугировали в течение 5 мин при $1,6 \cdot 10^4$ об/мин. Полученный осадок диспергировали в небольшом количестве дистиллированной воды в УЗ-ванне. Каплю полученного золя наносили на медную сетку, покрытую аморфной углеродной пленкой, и высушивали на воздухе.

Для регистрации фотоэлектронных спектров (РФЭС) каплю золя высушивали на пирографитовой подложке в вакууме шлюзовой камеры спектрометра SPECS (Германия). Спектры записывали при возбуждении монохроматизированным излучением MgK_α рентгеновской трубки при энергии пропускания энергоанализатора (PHOIBOS 150 MCD-9) 8 эВ (узкие сканы). Давление в аналитической камере было ниже 10^{-9} мБар.

Результаты и обсуждение

Присутствие металлических НЧ меди размером более 2 нм придает золям характерный малиновый оттенок, что в оптических спектрах поглощения соответствует так называемой полосе плазмонного резонанса (ППР) при 560–570 нм [6]. В нашей предыдущей статье [3] предложено характеризовать выход НЧ (b) и степень их окисленности по разности значений интенсивности максимума ППР ($I_{\text{ППР}}$) и оптического поглощения в «красной» области спектра при 760 нм (I_{760}), которое растёт с увеличением толщины оксидной плёнки на поверхности НЧ меди [7]:

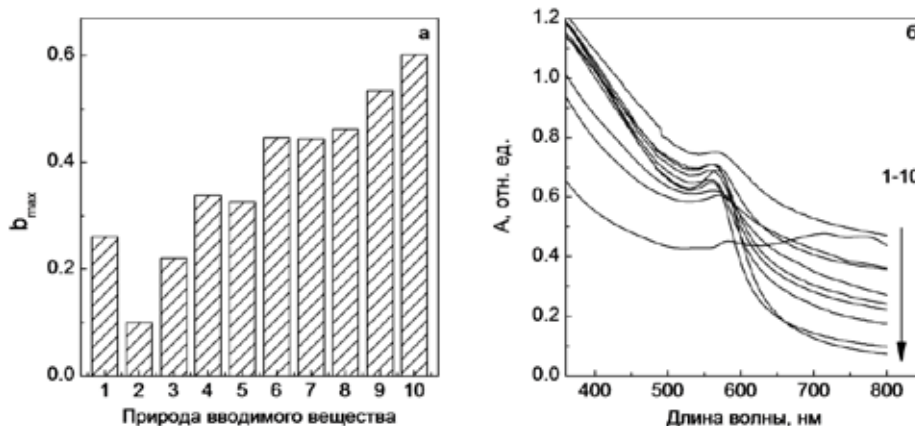
$$b = I_{\text{ППР}} - I_{760}. \quad (1)$$

Как было показано ранее, процесс взаимодействия ионов меди (II) с борогидридом натрия на воздухе протекает через стадии образования зародышей НЧ меди, их роста (сопровождающегося агломерацией частиц) и последующего окисления. Окраска раствора при этом меняется с голубого на красно-коричневый (формирование НЧ меди), далее – малиновый (рост НЧ), затем вновь голубой цвет (окисление НЧ). Последняя стадия сопровождается (в зависимости от условий) также образованием черного осадка оксидов меди (I) и (II). При этом зависимость выхода НЧ от времени проходит через максимум – параметр b_{\max} . Длительность существования НЧ меди до их окисления характеризовали «временем жизни» (T_{life}) – временной отрезок от начала опыта до момента, когда b становится равным нулю.

Влияние природы и количества вводимого вещества на выход НЧ

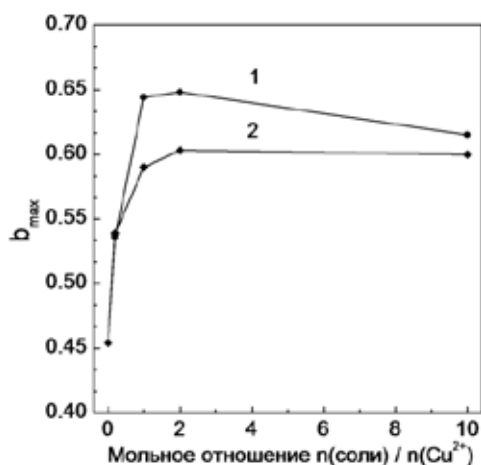
Исследование восстановления сульфата меди в присутствии двукратного молярного избытка различных солей показало, что выход НЧ возрастает только при добавлении IO_3^- – и I^- – ионов (рис. 1, 9-10), в то же время использование потенциальных комплексообразователей цитрата и аминокетата натрия (рис. 1, 2-3), напротив, приводит к его снижению. Таким образом, в дальнейших экспериментах использовали добавки йодата и йодида калия.

При увеличении количества йод-содержащих анионов (рис. 2) наблюдается быстрый рост выхода НЧ, который достигает максимума при двукратном молярном избытке по отношению к ионам меди (II), плавно снижаясь при дальнейшем росте концентрации соли. Подобный эффект применительно к добавкам I^- -ионов был ранее показан в работе [8]. Авторы отмечают увеличение выхода НЧ в 1,5-2 раза. Влияние иодид-иона до конца не изучено, есть предположение, что вследствие значительного сродства ионов $\text{Cu}(\text{I})$ к I^- последние адсорбируются на поверхности НЧ, предотвращая их окисление и агрегацию [8]. Отмечается также, что адсорбция йодид-



$C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (10 мл); $C_{\text{соли}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (10 мл); $C_{\text{NaBH}_4} = 0,1 \text{ M}$ (1 мл); время – 40 мин

Рис. 1. Зависимость выхода НЧ от природы солевой добавки – а (1 – KCl , 2 – цитрат натрия, 3 – аминокетат натрия, 4 – KClO_3 , 5 – KNO_3 , 6 – KBr , 7 – дистиллированная вода, 8 – KBrO_3 , 9 – KI , 10 – KIO_3) и соответствующие оптические спектры полученных медьсодержащих гидрозолей – б



$$C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М (10 мл)}; C_{\text{соли}} = 0 - 0,01 \text{ М (10 мл)}; C_{\text{NaBH}_4} = 0,1 \text{ М (1 мл)}$$

Рис. 2. Влияние количества йодсодержащей соли: 1 – KIO_3 , 2 – KI на значение максимального выхода НЧ (b_{max})

ионов протекает селективно на плоскости $\{111\}$, что приводит к образованию плоских частиц. В работе [5] полагают, что образование CuI приводит к снижению скорости формирования НЧ меди, а значит, предотвращает их агломерацию.

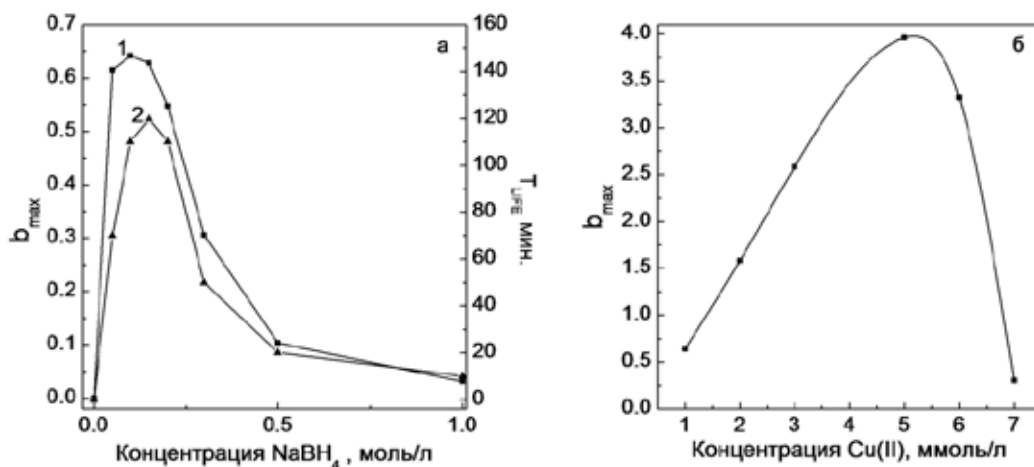
Из данных рис. 2 следует, что выход НЧ в присутствии KIO_3 даже выше, чем в случае KI . Вероятно, в присутствии NaBH_4 происходит восстановление йодат-ионов до I^- , что дополнительно снижает скорость процесса восстановления меди. Кроме того, применение йодата калия вместо йодида удобнее, поскольку предотвращает образование осадка при смешении исходных реагентов вследствие большей растворимости йодата меди ($\text{PP}_{\text{Cu}(\text{IO}_3)_2} = 7,4 \cdot 10^{-8}$, $\text{PP}_{\text{CuI}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$ [9]). Таким образом, в дальнейших экспериментах использовали растворы сульфата меди (II), содержащие KIO_3 ($n_{\text{IO}_3^-} / n_{\text{Cu}^{2+}} = 2$).

Влияние концентраций ионов меди (II) и восстановителя

Концентрация восстановителя является важным параметром, существенно влияющим на размер и состав образующихся частиц. Кроме того, при изменении концентрации борогидрида натрия вследствие его гидролиза меняется и pH среды, что также влияет на выход и стабильность НЧ меди.

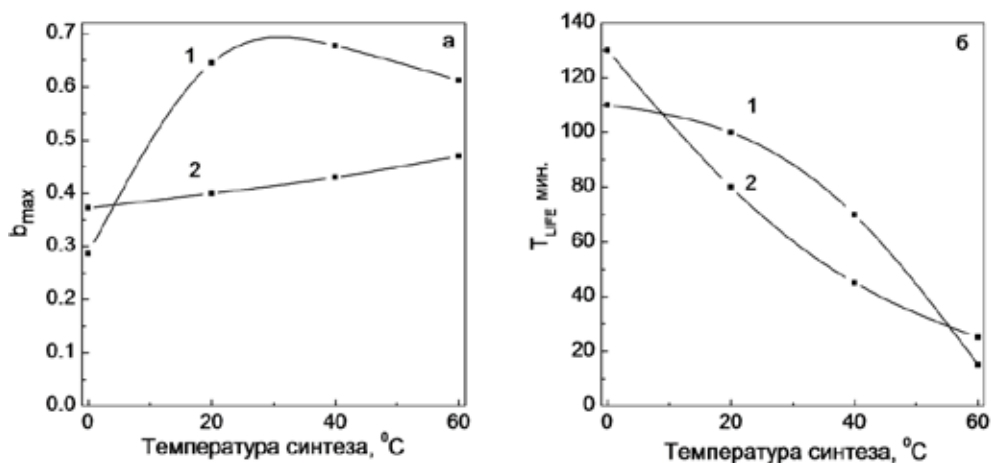
Ранее нами было показано, что максимальные значения выхода НЧ и их устойчивости достигаются при концентрации восстановителя 0,1 моль/л [3]. Эти результаты подтверждаются и экспериментами, проведенными в присутствии IO_3^- – ионов (рис. 3 а). В случае использования меньшего количества борогидрида происходит неполное восстановление ионов меди (II) с образованием желтых гидрозолей Cu_2O , более высокая концентрация восстановителя приводит к увеличению щелочности раствора. Последнее способствует формированию черного осадка оксидов CuO и Cu_2O .

Выход НЧ меди закономерно увеличивается (рис. 3б) с ростом исходной концентрации ионов меди (II) в интервале (1-5) ммоль/л. Дальнейшее повышение $C_{\text{Cu}^{2+}}$ приводит к образованию



$$C_{\text{Cu(II)}} = 1\text{--}7 \cdot 10^{-3} \text{ M (10 мл); } C_{\text{KIO}_3} = 2\text{--}14 \cdot 10^{-3} \text{ M (10 мл); } C_{\text{NaBH}_4} = 0,1\text{--}1,0 \text{ M (1 мл)}$$

Рис. 3. Зависимость максимального выхода НЧ (а, крив.1; б) и их «времени жизни» (а, крив. 2) от концентрации восстановителя (а) и ионов меди (б)



$$C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M (10 мл); } C_{\text{KIO}_3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M (10 мл); } C_{\text{NaBH}_4} = 0,1 \text{ M (1 мл)}$$

Рис. 4. Зависимость выхода (а) и «времени жизни» (б) НЧ меди от температуры 1 – в присутствии и 2 – в отсутствие KIO_3

желто-белого осадка (вероятно, смесь Cu_2O и CuI), вследствие чего выход НЧ резко снижается. Не исключено также образование агломератов НЧ.

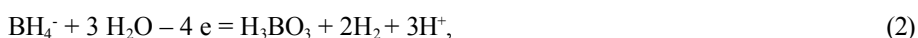
Влияние температуры синтеза на образование НЧ

Исследование влияния температуры синтеза (рис. 4а) показало, что выход НЧ в отсутствие йодат-ионов (крив. 2) практически не зависит от температуры, в то время как в присутствии IO_3^- -иона выход продукта резко возрастает (крив. 1), достигая максимума при комнатной температуре, немного снижаясь с дальнейшим увеличением температуры.

Вероятно, температура повышает скорость образования йодид-ионов по реакции (3). В то же время с ростом температуры устойчивость золей в обоих случаях значительно падает (рис. 4б). Последнее можно объяснить повышением степени агрегации золей с ростом температуры.

Влияние pH исходных растворов

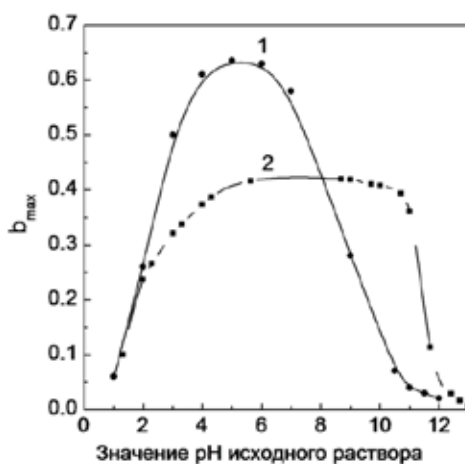
Немалое влияние на электрохимический потенциал системы и, соответственно, на состав и выход продукта в синтезе НЧ оказывает величина pH среды [10], которая в нашем случае к тому же меняется в ходе реакции. Так, в процессе восстановления меди (II) щелочная среда способствует стабилизации оксидов (гидроксидов) меди. Однако она ведет к росту восстановительного потенциала иона борогидрида



но снижает окислительные свойства йодат-иона

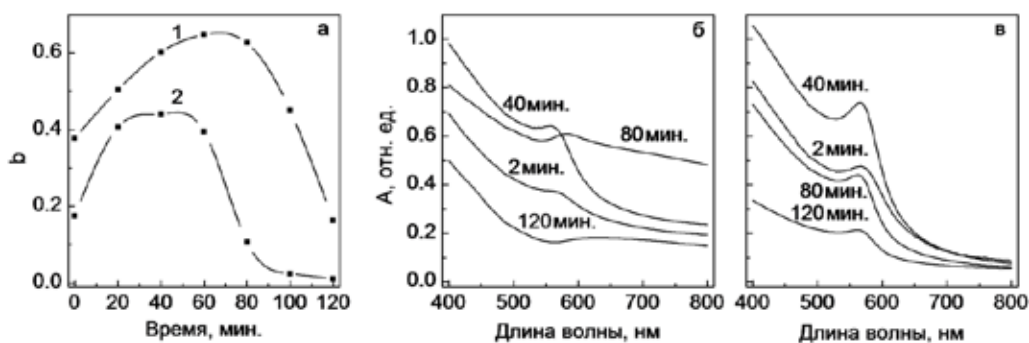


Было изучено влияние исходного значения pH на выход продукта (рис. 5), где исходные растворы подкисляли и подщелачивали растворами H_2SO_4 и NaOH . Показано, что максимальный выход как в присутствии (крив. 1), так и в отсутствие йодат-иона (крив. 2) наблюдается в среде, близкой к нейтральной, а подкисление или подщелачивание в равной степени снижает выход НЧ меди. Однако наличие IO_3^- -иона значительно сужает область устойчивого существования НЧ, что, скорее всего, связано со смещением равновесия (3). Тот факт, что в слабокислой среде, несмотря на расход части восстановителя на процесс (3), повышается выход продукта (рис. 5, крив. 1), свидетельствует о стабилизирующем действии на НЧ меди йодид-, а не йодат-ионов.



$$C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M (10 мл)}; C_{\text{KIO}_3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M (10 мл)}; C_{\text{NaBH}_4} = 0,1 \text{ M (1 мл)}$$

Рис. 5. Зависимость выхода НЧ от исходного значения pH: 1 – в присутствии и 2 – в отсутствие в системе KIO_3



$$C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M (10 мл)}; C_{\text{KIO}_3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M (10 мл)}; C_{\text{NaBH}_4} = 0,1 \text{ M (1 мл)}$$

Рис. 6. Зависимость выхода НЧ от времени (1а – с IO_3^- и 2а – без IO_3^-) и соответствующая им динамика оптических спектров гидрозолей (б – без IO_3^- и в – с IO_3^-)

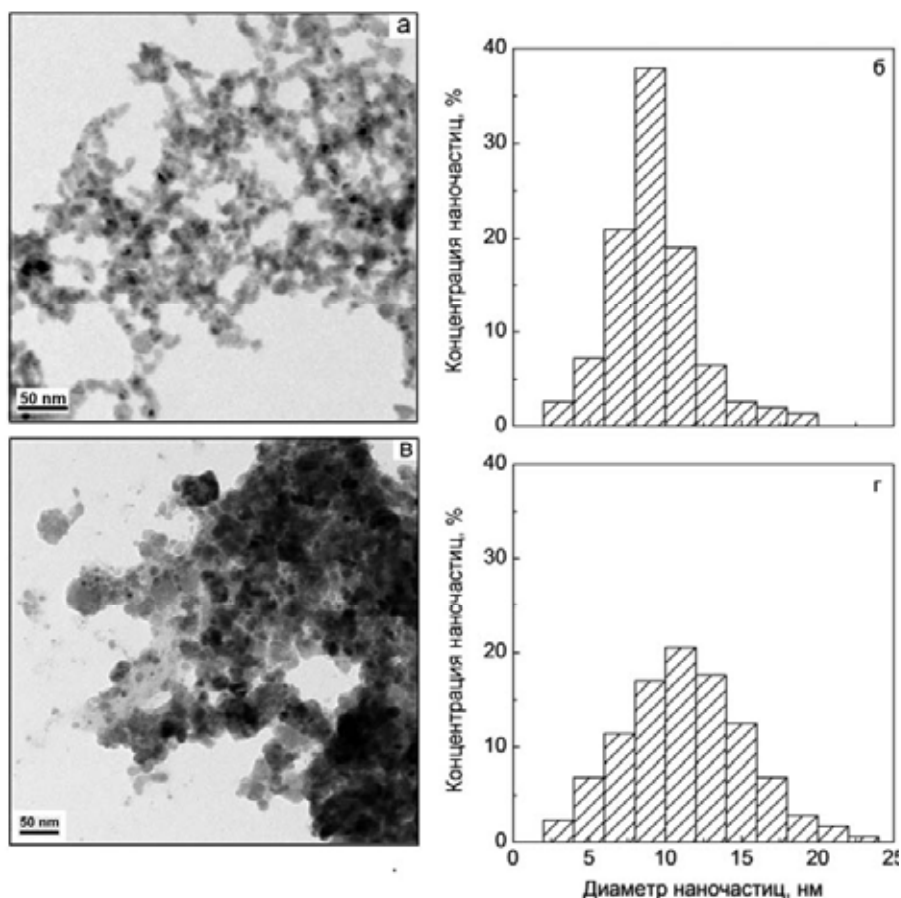
Влияние иодат-ионов на динамику оптических спектров гидрозолей меди

Золи меди, синтезированные в присутствии йодат-ионов (рис. 6а, крив. 1), почти в 1,5 раза устойчивее к окислению кислородом воздуха («время жизни» НЧ меди увеличивается с 80 до 120 мин). В отсутствие йодат-иона на 80 мин в спектрах поглощения наблюдается резкий рост поглощения в области 600–800 нм, что наряду с образованием в системе черного осадка (CuO) свидетельствует об агломерации и окислении НЧ. В то же время наличие йодат-иона несколько изменяет процессы, происходящие в системе: агломерация отсутствует, продукты окисления – Cu_2O и CuI (светло-желтый золь). По нашему мнению, агрегативная устойчивость объясняется селективной адсорбцией продукта восстановления IO_3^- -йодид-иона на поверхности НЧ меди. В ходе дальнейшего окисления кислородом воздуха металлического ядра наночастицы (рис. 8в) в присутствии Γ идет образование смеси продуктов йодида и оксида меди (I), обладающих близкой растворимостью [9].

Этот вывод подтверждается результатами рентгенофотоэлектронной спектроскопии (данные не приводятся), согласно которой на поверхности частиц обнаружено до 1-2 % (мас.) йодид-ионов, а также просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 7а видно, что НЧ при высушивании на подложке объединяются в сетчатую структуру, которая нарушается при адсорбции йодид-ионов (рис. 7в) [11-12]. Средний размер полученных частиц в обоих случаях около 10 нм (рис. 7б, г).

Химическое состояние поверхности полученных НЧ меди на стадиях образования, роста и окисления (20, 60 и 120 мин соответственно) было исследовано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и Оже-электронной спектроскопии (ОЭС).

Линия $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (рис. 8а) состоит из основного максимума с энергией связи 932,5 эВ и более слабого пика около 934 эВ. Основной максимум может быть отнесен и к Cu^0 и Cu(I) , поскольку их энергии связи близки. Второй следует приписать оксиду или гидроксиду Cu(II) , что подтверждает и присутствие так называемых сателлитов встряски (shake-up) около 942-947 эВ, указывающих на наличие незаполненных 3d-орбиталей. По вкладу компоненты при 934 эВ можно судить о толщине пленки $\text{CuO}^*(\text{H}_2\text{O})_n$, которая максимальна на стадии образования (20 мин), окисления (120 мин) и минимальна на стадии роста НЧ (60 мин).



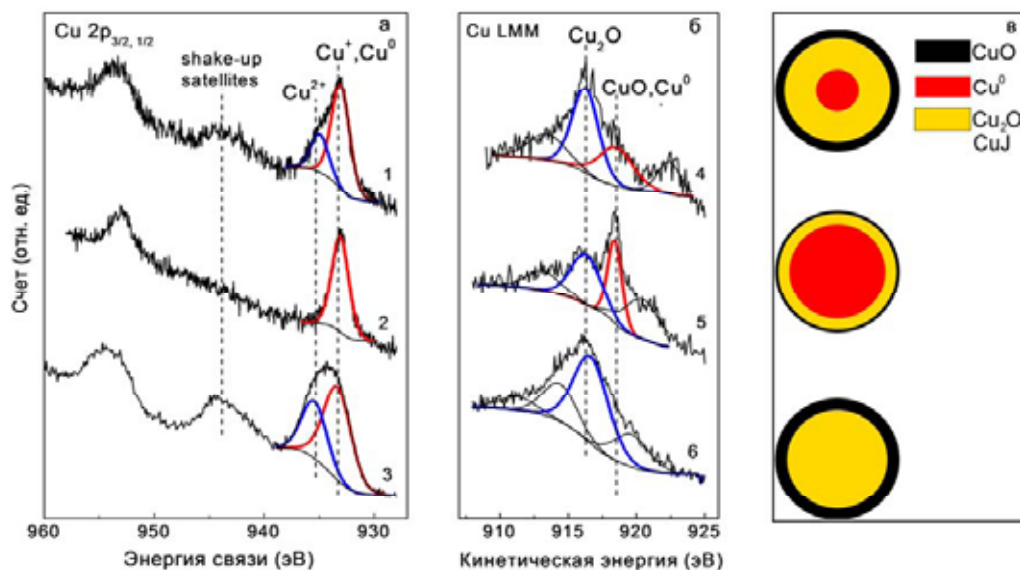
$C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (10 мл); $C(\text{IO}_3^-) = \text{а} - 0 \text{ M}$, б – 0,002 M (10 мл); $C_{\text{NaBH}_4} = 0,1 \text{ M}$ (1 мл)

Рис. 7. Микрофотографии (а, в) и соответствующие им гистограммы распределения по размеру (б, г) НЧ, полученных в отсутствие – а, б и в присутствии KIO_3 – в, г

Для уточнения химического состояния меди были записаны Оже-спектры (ОЭС) $\text{Cu L}_3\text{MM}$ (рис. 8б), содержащие две основных компоненты для фазы Cu_2O – 916,6 эВ и CuO , Cu^0 – 918,4 эВ [13]. Как видно из анализа полученных данных, доля металлической меди растет, достигая своего максимума через 1 ч после начала реакции, в дальнейшем практически исчезая вследствие окисления до Cu_2O . Эти результаты хорошо согласуются с динамикой оптических спектров НЧ меди рис. 6).

На основании результатов РФЭС, ОЭС, UV-vis-спектроскопии предложена схема структуры наночастицы меди и изменений в структуре НЧ по мере протекания процессов её образования, роста и окисления (рис. 8в), из которой следует, что, как и в случае использования других восстановителей [14], НЧ меди имеют структуру типа core-shell с металлическим ядром и оксидной оболочкой (Cu_2O , CuI , CuO).

На основании полученных данных мы предлагаем следующий механизм формирования, роста и окисления НЧ меди в водном растворе в присутствии борогидрида натрия и йодата калия: быстрое восстановление ионов меди (II) до соединений меди (I) (Cu_2O и CuI), дальней-



$$C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M (10 мл)}; C_{\text{KIO}_3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M (10 мл)}; C_{\text{NaBH}_4} = 0,1 \text{ M (1 мл)},$$

Рис. 8. РФЭС (а) и соответствующие ОЭС (б) НЧ через: 1, 4 – 20 мин, 2, 5 – 60 мин, 3, 6 – 120 мин от начала синтеза. Схема, иллюстрирующая изменения структуры наночастиц на 20, 60 и 120-й мин синтеза (сверху вниз), – в

ший медленный рост металлического ядра за счет восстановления меди (I). При контакте с воздухом в дальнейшем идет медленный процесс окисления полученных НЧ с образованием соединений меди (I и II) (Cu₂O, CuI, CuO).

Заключение

В результате исследования процесса восстановления ионов меди (II) борогидридом натрия в водных растворах в присутствии стабилизаторов неорганической природы установлено, что выход НЧ меди максимален в случае йодата калия, вероятно, вследствие селективной адсорбции на поверхности растущей НЧ I-ионов, образующихся при восстановлении KIO₃ борогидридом натрия. Изучено влияние на выход продукта и стабильность полученных гидрозолей при контакте с воздухом других факторов (концентраций реагентов, pH, температуры). Совокупность использованных физических методов исследования позволяет заключить, что полученные наночастицы содержат металлическое ядро, покрытое оболочкой, состоящей из слоев Cu₂O, CuI и CuO*(H₂O)_n. Предложена схема модификации структуры НЧ в процессе её образования, роста и последующего окисления в результате контакта с кислородом воздуха.

Список литературы

1. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах // Успехи химии. 2011. Т. 80. Вып. 7. С. 635-662.
2. Pal T., De S., Jana N.R., Pradhan N., Mandal R., Pal A. Organized Media as Redox Catalysts // Langmuir. 1998. Vol. 14. P. 4724-4730.

3. 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 // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2012. Т. 5. Вып. 1. С. 61-72.
4. Сайкова С.В., Воробьев С.А., Николаева Р.Б., Михлин Ю.Л. Определение условий образования наночастиц меди при восстановлении ионов Cu^{2+} растворами гидрата гидразина // Журнал общей химии. 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 952-957.
5. Kapoor S., Joshi R., Mukherjee T. Influence of I anions on the formation and stabilization of copper nanoparticles // Chemical Physics Letters. 2002. Vol. 354. P. 443–448.
6. Mulvaney P. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles // Langmuir. 1996. Vol. 12. P. 788-800.
7. Johnson R.C., Li J., Hupp J.T., Schatz G.C. Hyper-Rayleigh scattering studies of silver, copper, and platinum nanoparticle suspensions // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 356. P. 534–540.
8. Hwee C., Ng B., Fan W. Y. Shape Evolution of Cu_2O Nanostructures via Kinetic and Thermodynamic Controlled Growth // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 20801-20807.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 448.
10. Shunsuke Y. Potential-pH Diagrams for Oxidation-State Control of Nanoparticles Synthesized via Chemical Reduction // Thermodynamics – Physical Chemistry of Aqueous Systems. 2011. P. 223-240.
11. Du T., Tamboli D., Luo Y., Desai V. Electrochemical characterization of copper chemical mechanical planarization in KIO_3 slurry // Applied Surface Science. 2004. Vol. 229. P. 167–174.
12. Bokshits Yu. V., Shevchenko G. P., Ponyavina A. N., Rakhmanov S. K. Formation of Silver and Copper Nanoparticles upon the Reduction of Their Poorly Soluble Precursors in Aqueous Solution // Colloid journal. 2004. Vol. 66. № 5. P. 517-522.
13. Platzman I., Brener R., Haick H., Tannenbaum R. Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 1101-1108.
14. Saikova S., Vorobyev S., Likhatski M., Romanchenko A., Erenburg S., Trubina S., Mikhlin Y. X-ray photoelectron, Cu L3MM Auger and X-ray absorption spectroscopic studies of Cu nanoparticles produced in aqueous solutions: The effect of sample preparation techniques // Applied Surface Science. 2012. Vol. 8. P. 8214–8221.

Effects of Inorganic Stabilizers on the Formation of Copper Nanoparticles by Reduction of Copper (II) Ions with Sodium Borohydride Solutions

Sergey A. Vorobyev and Svetlana V. Saikova

*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The process of copper (II) sulfate reduction by sodium borohydride with inorganic stabilizers (sodium citrate, sodium nitrate, sodium aminoacetate, KCl, KClO₃, KBr, KBrO₃, KI, KIO₃) was investigated. The effect of reaction conditions (copper salt and sodium borohydride concentrations, their molar ratio, pH, temperature) on the formation copper nanoparticles, its yield and stability in aqueous solution were examined for system Cu²⁺-NaBH₄-KIO₃. The products were studied by UV-vis spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy.

Keywords: sodium borohydride; copper nanoparticles; iodate ion; chemical reduction in aqueous medium.
