УДК 544.77

СИНТЕЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Еремина А. Д.
научный руководитель канд. хим. наук Сайкова С. В.
Сибирский федеральный университет

Наночастицы (НЧ) меди имеют значительный потенциал как для практического применения, так и для дальнейших научных исследований. Они могут быть использованы в производстве современных катализаторов, химических сенсоров, смазывающих материалов, антибактериальных компонентов медицинского оборудования, в электронике, оптике и т.д. Пожалуй, самым простым и дешевым методом получения наночастиц меди является химическое восстановление в растворах с применением высокомолекулярных веществ. Данный метод позволяет предотвратить коагуляцию и контролировать размер и морфологию получаемых продуктов. Кроме того, при использовании такого рода стабилизаторов можно значительно увеличить концентрацию наночастиц в полученных коллоидных системах, что обеспечит существенный рост производительности для всех процессов с их участием. Однако в настоящее время в литературе имеются лишь ограниченные сведения, касающиеся получения концентрированных дисперсий НЧ меди в водных растворах. Так, сообщается о синтезе металлических частиц размера 5-20 нм с выходом продукта около 70 % при восстановлении ионов меди (II) (C = 0.2 M) в водной среде раствором гидразина при комнатной температуре, pH=10. Авторами отмечается, что система наиболее стабильна лишь при совместном использовании двух ПАВ - бромида цетилтриметиламмония и поливинилпирролидона, однако данные об устойчивости золей во времени отсутствуют.

Целью настоящей работы являлось установление влияния различных факторов (концентраций используемых растворов и полиакриламида, молярного отношения реагентов, pH, температуры) на процесс восстановления ионов меди (II) гидразином в присутствии полиакриламида, а также определение оптимальных условий синтеза концентрированных водных дисперсий НЧ меди и изучение устойчивости полученных систем во времени.

Полиакриламид (ПАА) представляет собой сополимер на основе акриламида и его производных. Основное применение полиакриламид находит в качестве недорогого флокулянта. Однако доказано, что в зависимости от величины добавки ПАА может быть как флокулянтом, так и стабилизатором дисперсной системы. Избыток стабилизирует агрегативную и седиментационную устойчивость дисперсной системы. ПАА достаточно прост в приготовлении и использовании, не изменяет своего состава и свойств с течением времени, доступен, обладает сравнительно низкой стоимостью и малой токсичностью.

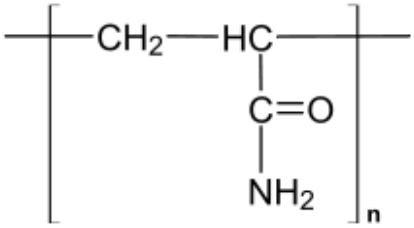

Рисунок 1. Элементарное звено молекулы полиакриламида

Синтез НЧ проводили по следующей методике: к 5 мл водного раствора сульфата меди (II) (С = 0,01-0,05 моль/л), добавляли равный объем ПАА (1-3 г/л), затем приливали 5 мл раствора гидразина (С = 1– 3 М) и подщелачивали полученный раствор аммиаком до определенного значения pH (9-11). Процесс восстановления проводили на водяной бане при температуре 80 °С и непосредственном контакте с воздухом, чтобы исследовать устойчивость полученных гидрозолей к окислению. При нагревании раствор в течение 10 мин приобретал красный оттенок, что свидетельствовало об образовании НЧ меди. Полученные гидрозоли изучали спектрофотометрически в области длин волн от 400 до 800 нм («Спекол 1300») непосредственно после синтеза и по истечении 7 дней, для установления устойчивости полученных золей во времени.

Присутствие наночастиц меди может быть установлено по наличию на оптических спектрах так называемого максимума поверхностного плазмонного резонанса (ППР) при длине волны 560-580 нм в зависимости от свойств системы. На основании анализа полученных спектров, а именно формы, интенсивности и положения максимума ППР подбирали условия синтеза.

Восстановление ионов меди гидразином можно описать следующим уравнением

$$2CuSO_4 + 4NH_3 + N_2H_4 \rightarrow 2Cu + N_2\uparrow + 2(NH_4)_2SO_4,$$

из которого следует, что процесс осуществляется в щелочной среде.

В результате проведенных экспериментов были получены седиментационно устойчивые золи с концентрацией НЧ меди порядка 0,005 моль/л. Установлены оптимальные условия синтеза НЧ: pH 9-10, исходная концентрация ионов меди (II) - 0,01 М, ПАА - 2 г/л и гидразина - 1М. При изучении устойчивости полученных коллоидных растворов установили, что интенсивность максимума ППР за 7 сут снижается примерно в 2 раза, причем золи сохраняют седиментационную устойчивость. Вероятно происходит частичное растворение НЧ под действием кислорода воздуха, не исключено также образование поверхностной пленки оксида меди (I), что приводит к такому же изменению в спектрах.

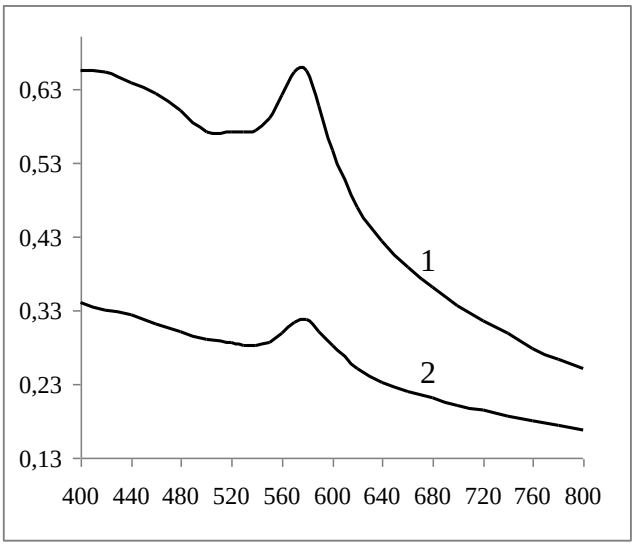

Рисунок 1. Изменение оптических спектров поглощения медьсодержащих гидрозолей при контакте с воздухом в течение 1 – 20 мин., 2 – 7 сут.