

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПАВ И ДЕАЭРИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ АРГОНОМ НА СИНТЕЗ И УСТОЙЧИВОСТЬ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОЗОЛЕЙ

Новицкий С.А.

Научный руководитель к.х.н Сайкова С.В

Сибирский Федеральный Университет

Введение

Наноматериалы, т.е. вещества, частицы которых имеют размерность, не превышающую хотя бы в одном из направлений 100 нм [1], привлекают особое внимание исследователей в последние десятилетия вследствие их специфических свойств и значительных перспектив практического использования. Так, наночастицы меди могут применяться в производстве современных катализаторов конверсии метана, окисления этанола, для получения композитных материалов и интегральных микросхем, модифицированных электродов, красящих компонентов, в производстве стёкол и керамики, создания медицинского оборудования и антибактериальных средств, созданию сенсорных устройств и многого другого.

В то же время наночастицы меди окисляются кислородом, находящимся в воздухе или растворенном в воде, что осложняет их практическое применение и требует использования различных вариантов стабилизации наночастиц. В некоторых работах предлагается проведение синтеза в органических растворителях, таких как различные спирты, толуол, бензол и другие вещества. Органические растворители являются токсичными, как правило, дорогостоящими реагентами, их использование требует более сложного технического оформления. Вследствие этого использование воды в качестве растворителя является наиболее коммерчески привлекательным технологическим выбором. Для стабилизации гидрозолей наночастиц и защиты их от окисления используются поверхностно активные вещества (ПАВ). В данной работе применяли цетилтриамонийбромид (ЦТАБ) и поливинилпирролидон (ПВП). Кроме того, проводили синтез в атмосфере инертного газа - аргона. Согласно [2], его использование в отличие от применения азота в значительной степени снижает концентрацию кислорода в воде.

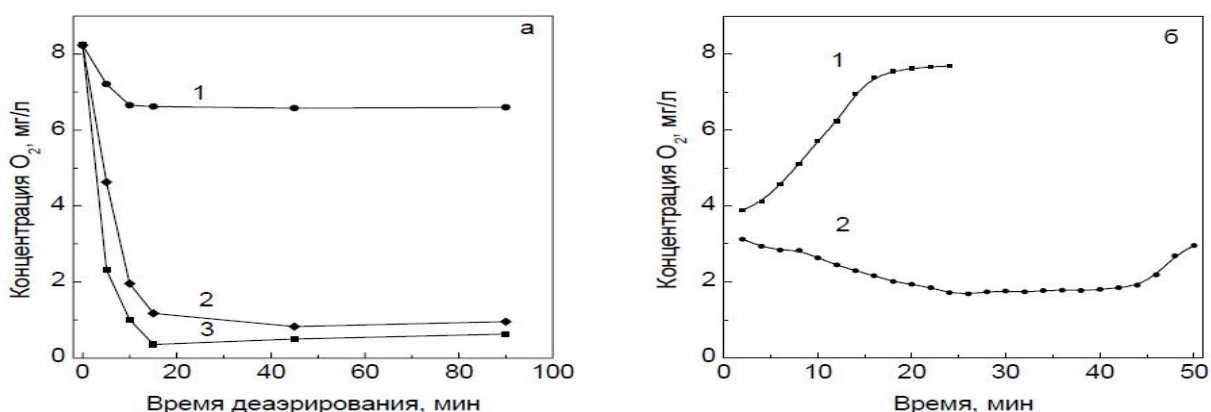


Рисунок 1. Изменение концентрации растворенного кислорода а – в воде в зависимости от времени дегазации (1 – пропускание азота, 2 – пропускание аргона и 3 – кипячение) и б – в зависимости от времени контакта с воздухом частично обескислороженной воды (1 - отсутствие и 2 - в присутствии боргидрида натрия) [2]

В процессе синтеза весьма важную роль играет подбор восстановителя, который должен удовлетворять определенным требованиям. Одним из таких восстановителей

является боргидрид натрия. Этот реагент имеет ряд преимуществ, таких как эффективность, многоэлектронность и высокое значение химического потенциала +1,76 В. Что и делает данное вещество весьма привлекательным для практического использования

Таким образом, целью данного исследования являлось изучение влияния ПАВ и применения инертной атмосферы на синтез и устойчивость медьсодержащих гидрозолей.

Экспериментальная часть

Методика боргидридного синтеза коллоидов меди.

Все реагенты, используемые в данном опыте имели классификацию «ч.д.а» и дальнейшей отчистки не подвергались, растворы были приготовлены путём растворения точных навесок в дистиллированной воде.

.. Порядок проведения экспериментов, с использованием ПАВ был следующим: 10 мл раствора сульфата меди (II) ($C=5 \cdot 10^{-4} \text{м}$) были прилит раствор соответствующего ПАВ объёмом 5мл ($C=4 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4} \text{м}$), после чего к этому раствору был прилит раствор йодата калия объёмом 5мл ($C=0,2 \text{н}$). далее был прилит раствор боргидрида натрия объёмом 1мл ($0,1 \text{м}$). После того как был прилит раствор боргидрида натрия полученный раствор быстро перемешивали и проводили спектрофотометрический анализ, смешивание и последующий анализ проводили при комнатной температуре.

В опытах с использованием диаэрации системы порядок проведения эксперимента был следующим: исходный раствор сульфата меди (II) объёмом 10мл ($C=5 \cdot 10^{-4} \text{м}$) продували аргоном в колбах объёмом 250 мл при комнатной температуре со скоростью 2-3 пузырька в секунду. Продувка осуществлялась в течение 2-15 мин. По истечению времен диаэрирования в полученный раствор был прилит 1мл боргидрида натрия ($C=0,1 \text{м}$). После, после чего колбы были герметично закупорены.

Регистрация спектров проводилась на спектрофотометре марки «SPECOL 1300» в диапазоне длин волн 360-800 нм, при комнатной температуре. Для проведения анализа были использованы кварцевые кюветы с длиной оптического слоя 10мм. В качестве образца сравнения была использована дистиллированная вода.. Опыт был проведён в трёх параллелях при варьировании концентрации ПАВ в системе и времени продувки, после чего высчитывалась среднеарифметическая величина оптической плотности для всех трёх измерений.

Результаты и обсуждения

Оптические спектры пошпащения гидрозолей содержащих наночастицы характеризуются наличием пика плазмоидного резонанса (ППР), который образуется при совпадении частоты падающего электромагнитного излучения с частотой колебания электронов, находящихся в валентной зоне. В результате чего происходит усиление сигнала поглощения. Величина ППР зависит от таких параметров как размер и форма частиц, величины диэлектрической проницаемости, межзонного перехода и электронно дырочных возбуждений, сорбции или восстановления других компонентов на поверхности частицы. ППР наночастиц металлической меди лежит в области длин волн 560-580нм, для сферических частиц меди (размером 2-10 нм) положение ППР соответствует 570 нм [3]. С течением времени металлическая фаза в водном растворе может окисляться, о чём говорит увеличение величины оптической плотности в области длин волн 700-800нм. По моему мнению косвенно оценить параметр выхода можно при помощи разности светопоглощения при длинах волн 570 и 760нм соответственно.

$$N=A(570)-A(760) \quad (1)$$

В данной работе при помощи данного параметра отслеживалась динамика системы.

На рисунке 2 представлены спектры поглощения оптической плотности с использованием ПАВ.

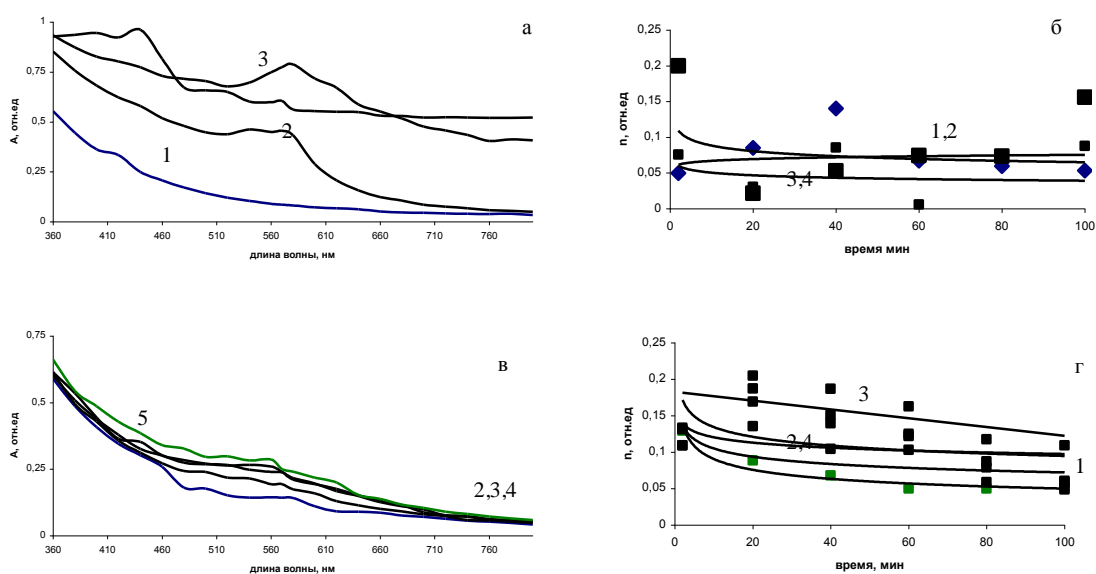


Рисунок 2. Влияние концентрации ПАВ на вид оптических спектров поглощения коллоидных частиц меди. а-ЦТАБ на 2мин, в-ПВП на 20мин, б,г- зависимость параметр n от времени для ЦТАБ и ПВП соответственно. Концентрации ПАВ моль*л⁻¹ 1- 4×10^{-3} ; 2- 2×10^{-3} ; 3- 8×10^{-4} ; 4- 4×10^{-4} ; 5- 1×10^{-4} .

В ходе опытов с использованием ПАВ цвет раствора со временем менялся с голубого на вино-красный с коричневым оттенком. Учитывая спектры представленные на рисунках 1а и 1в видно, что образуются медьсодержащие гидрозоли. Однако, цвет растворов менялся на голубой с мелко дисперсным порошком чёрного цвета, что говорит об окислении продукта реакции. На рисунке 1б и 1г представлена усредненная зависимость параметра n от времени для всего диапазона концентраций ПАВ. Из этих данных видно, что использование ПАВ в указанных диапазонах концентраций не влияет на выход медьсодержащих гидрозолей, (в пределах ошибки).

На рисунке 3 представлены спектры поглощения медьсодержащих гидрозолей в опытах с диаэрированием системы

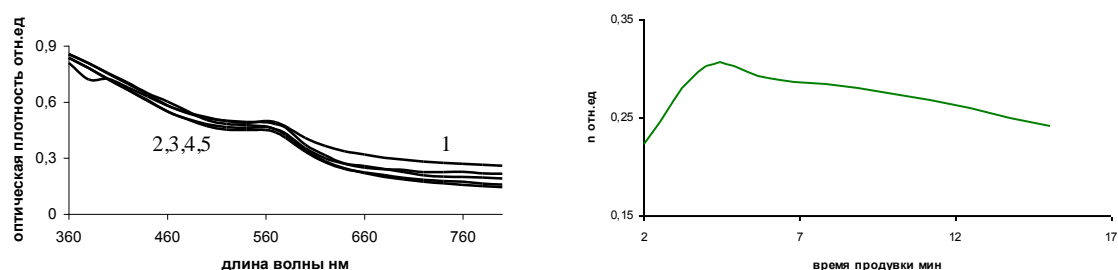


Рисунок 3. Влияние времени продувки аргоном на синтез медьсодержащих гидрозолей. а- спектр поглощения диаэрированных растворов заснятый на 40мин, б-зависимость параметра n от времени продувки аргона на 40мин эксперимента. 1-2мин, 2-4мин, 3-6мин, 4-10мин, 5-15мин.

В ходе эксперимента система пришла в равновесное состояние к 40 минуте, в процессе реакции цвет раствора изменился с голубого на вино-красный. Система оставался постоянным очень длительное время, в опытах, где время продувки было 2-10мин примерно 36 часов, в опытах, где время было 10 и 15мин цвет раствора был постоянен около 48 часов.

Заключение

1. Была отработана методика боргидридного синтеза медьсодержащих гидрозолей.
2. Было установлено, что использование как ЦТАБ, так и ПВП в концентрационных пределах $4 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ моль/литр не предотвращает окисление основного продукта реакции.
3. Установлено, что продувка системы аргоном оказывает стабилизирующее действие на устойчивость медьсодержащих гидрозолей.

Список литературы

1. Суздалев, И.П. Нанотехнология Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов/ И.П.Суздалев.-М.: Либроком, 2009.-592с.
2. Сайкова, С.В. Влияние реакционных условий на процесс образования наночастиц меди при восстановлении ионов Cu^{2+} водными растворами боргидрида натрия/ Сайкова, С.В., Воробьев, С.А., Михлин, Ю.Л. - журнал СФУ, в печати.
3. 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