

**Preparation of stable solutions of copper nanoparticles
in the presence of sodium dodecyl sulfate
Orozmatova G.¹, Satyvaldiev A.², Nasirdinova G.³
Получение устойчивых растворов наночастиц меди
в присутствии додецилсульфата натрия
Орозматова Г. Т.¹, Сатывалдиев А. С.², Насирдинова Г. К.³**

¹Орозматова Гулнур Тынчтыкбековна / Orozmatova Gulnur - старший преподаватель,
кафедра физикоколлоидной, аналитической и органической химии и химической технологии,
Ошский государственный университет, г. Ош, Кыргызская Республика;

²Сатывалдиев Абдураим Сатывалдиевич / Satyvaldiev Abduraim Satyvaldievich - доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой;

³Насирдинова Гулзада Калиевна / Nasirdinova Gulzada Kalieva - кандидат химических наук, и.о. доцента,
кафедра химии и технологий и ее обучения,
Кыргызский государственный университет имени И. Арабаева, г. Бишкек, Кыргызская Республика

Аннотация: методом электронной спектроскопии показано, что агрегативная устойчивость наночастиц меди в растворе зависит от концентрации стабилизатора - додецилсульфата натрия. Устойчивые более 100 суток растворы наночастиц меди образуются при содержании 0,2-0,4 % стабилизатора.

Abstract: by the method of electron spectroscopy it is shown that aggregative stability of copper nanoparticles in the solution depends on the stabilizing additive concentration – sodium dodecyl sulfate. Stable of more than 100 twenty-four hours copper nanoparticle are formed at the presence of 0,2-0,4 % stabilizing additive.

Ключевые слова: наночастицы меди, растворы, электронные спектры, додецилсульфат натрия, оптическая плотность, восстановление, гидразингидрат.

Keywords: copper nanoparticles, solutions, electron spectrum, sodium dodecylsulfate, optical density, reduction, hydrazine hydrate.

УДК 541.182:546.56

Растворы металлических наночастиц привлекают внимание исследователей вследствие их специфических свойств. Раствор наночастиц меди, благодаря бактерицидным свойствам меди, используют в биологии и медицине [1]. Однако практическое применение растворов наночастиц меди сдерживается сложностями их синтеза вследствие легкого окисления и агрегации, что требует выявления различных факторов на образование наночастиц, а также подбора условий, способствующих повышению их концентрации в растворах с сохранением стабильности [2].

Ранее [3] нами, методом электронной спектроскопии показано, что при восстановлении ионов меди гидразином в щелочной и аммиачной средах в присутствии желатин, полиакриловой и акриловой кислот, геллана происходит образование агрегативно-устойчивых в водной среде наночастиц меди. Поэтому определенный интерес представляет изучение возможности получения устойчивых растворов наночастиц меди в присутствии додецилсульфата натрия (ДДСН). Додецилсульфат натрия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ является анионо-активным поверхностно-активным веществом (ПАВ) и играет роль стабилизатора наночастиц меди.

Приготовление растворов наночастиц меди проводилось по следующей методике. Из гидросульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «ХЧ» был приготовлен исходный раствор с концентрацией меди 10^{-2} моль/л. Из этого раствора берется такое количество, чтобы в конечном растворе концентрация ионов Cu^{2+} составляла 10^{-3} моль/л. В качестве восстановителя использован гидразингидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Известно, что редокс-потенциал гидразина зависит от pH раствора и имеет более отрицательное значение в щелочной области (-1.15 В при pH=14) [4], т. е. он является активным восстановителем в щелочной среде. Поэтому синтез наночастиц меди проводился в щелочной и аммиачной среде. Для проведения синтеза в щелочной среде в раствор добавлялся насыщенный раствор NaOH до pH=11. Для синтеза наночастиц меди в аммиачной среде из иона Cu^{2+} получали аммиакатный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с помощью раствора аммиака. Затем в полученные растворы добавляется раствор ДДСН определенной концентрацией.

Для изучения влияния концентрации стабилизатора на устойчивость растворов наночастиц меди концентрация ДДСН в растворах составляла 0,1 %, 0,2 % и 0,4 %. Полученная смесь нагревается в водяной бане до 40°C, и в этот раствор добавляется 30 %-раствор гидразингидрата в соотношении $\text{Cu}^{2+}:\text{N}_2\text{H}_4 = 1:20$. После добавления гидразингидрата раствор выдерживается при температуре 40°C в течение 1 часа.

Предварительными экспериментами установлено, что агрегативная устойчивость наночастиц меди, полученных в присутствии ДДСН, зависит от состава реакционной среды. Образовавшиеся в присутствии ДДСН в щелочной среде частицы меди агрегативно неустойчивы, поэтому они подвергаются коагуляции через 2 часа после синтеза и выпадают в осадок. В аммиачной среде в присутствии ДДСН образуются устойчивые растворы наноразмерной меди. Поэтому нами изучены полученные в аммиачной среде в присутствии ДДСН растворы наночастиц меди методом электронной спектроскопии. Известно [5], что наночастицы многих металлов в растворе имеют интенсивные полосы оптического поглощения в

ультрафиолетовой и видимой областях электромагнитного излучения, т. е. так называемые полосы плазменного резонанса.

Электронные спектры растворов наночастиц меди сняты на спектрофотометре СФ-46 в области электромагнитного излучения с длиной волны от 450 до 650 нм в кюветах с толщиной 10 мм относительно воды. Для определения устойчивости полученных растворов наночастиц меди эти растворы хранились в пробирках с пробкой и через определенные промежутки времени измерялись их оптическая плотность при длине волны 570 нм. Что соответствует максимуму поглощения наночастиц меди (рис. 1, 2).

Оценку устойчивости растворов наночастиц меди проводили по изменению их оптической плотности. Согласно закону Бугера-Беера [6], оптическая плотность раствора зависит от концентрации оптически активного вещества:

$$D = K \cdot C \cdot l,$$

где K – молярный коэффициент поглощения, C – концентрация вещества, l – толщина слоя жидкости. Поэтому оптическая плотность будет характеризовать количественное содержание наночастиц меди в растворе.

На рис. 1 показано влияние концентрации ДДСН на процесс восстановления меди.

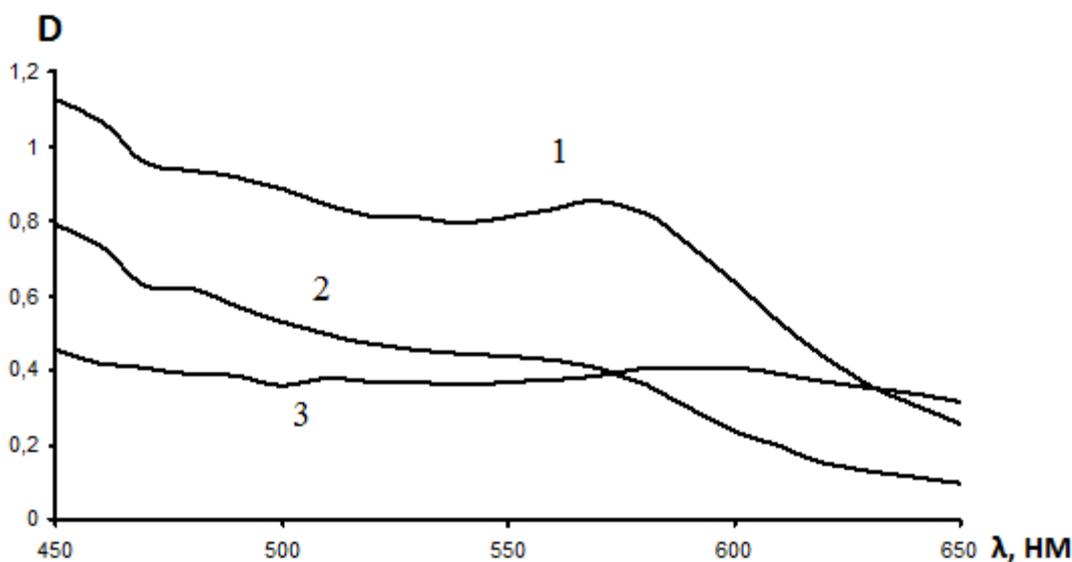


Рис. 1. Зависимость электронного спектра растворов наночастиц меди от концентрации ДДСН (через 24 часа от начала синтеза). Концентрация ДДСН: 1 - 0,2 %; 2 - 0,4 %; 3 - 0,1 %.

Из рис. 1 видно, что в одинаковых условиях концентрация ДДСН влияет на процесс восстановления ионов Cu^{2+} гидразингидратом. При концентрации ДДСН 0,4 % даже через 24 часа от начала синтеза на спектре не проявляется полоса поглощения характерная для наночастиц меди, а при концентрации ДДСН 0,1 % данная полоса размытая. На электронном спектре раствора наночастиц меди, полученного при концентрации ДДСН 0,2 %, хорошо видна соответствующая полоса с максимумом при длине волны 570 нм.

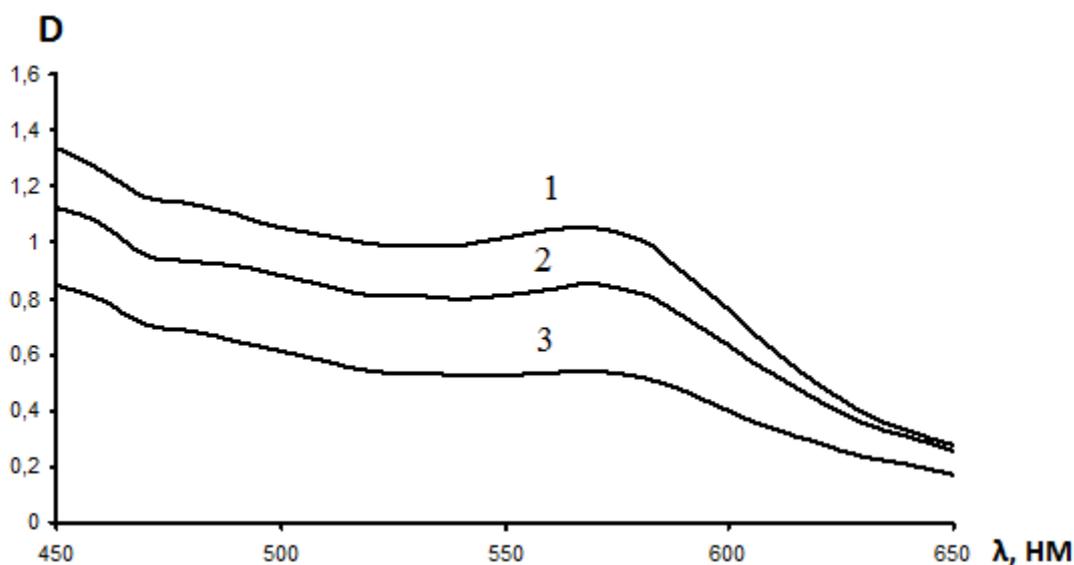


Рис. 2. Электронные спектры растворов наночастиц меди, полученных в аммиачной среде в присутствии ДДСН с концентрацией 0,2 %, через 72 часа (1), 24 часов (2) и 3 часа (3) от начала синтеза

Из рис. 2 видно, что интенсивности полосы поглощения наночастиц меди в растворе, содержащего 0,2 % ДДСН, возрастает с увеличением времени от начала синтеза. Этот рост интенсивности спектров указывает на то, что процесс восстановления ионов меди продолжается. Необходимо отметить о том, что эти спектры характеризуются одинаковым максимумом поглощения при длине волны электромагнитного излучения 570 нм. В работе [7] отмечается, что оптические спектры гидрозолей, содержащих металлические наночастицы, характеризуются наличием так называемых максимумов поверхностного плазменного резонанса, появляющихся при совпадении частоты падающей электромагнитной волны и собственных колебаний электронов в наночастице. Вид, интенсивность и положение поверхностного плазменного резонанса определяются размером, формой и степенью окисленности наночастиц. Для сферических наночастиц меди с размером 2-10 нм положение поверхностного плазменного резонанса соответствует 570 нм. Отсюда мы можем предположить о том, что в наших условиях также образуются наночастицы меди с размером до десяти нанометров.

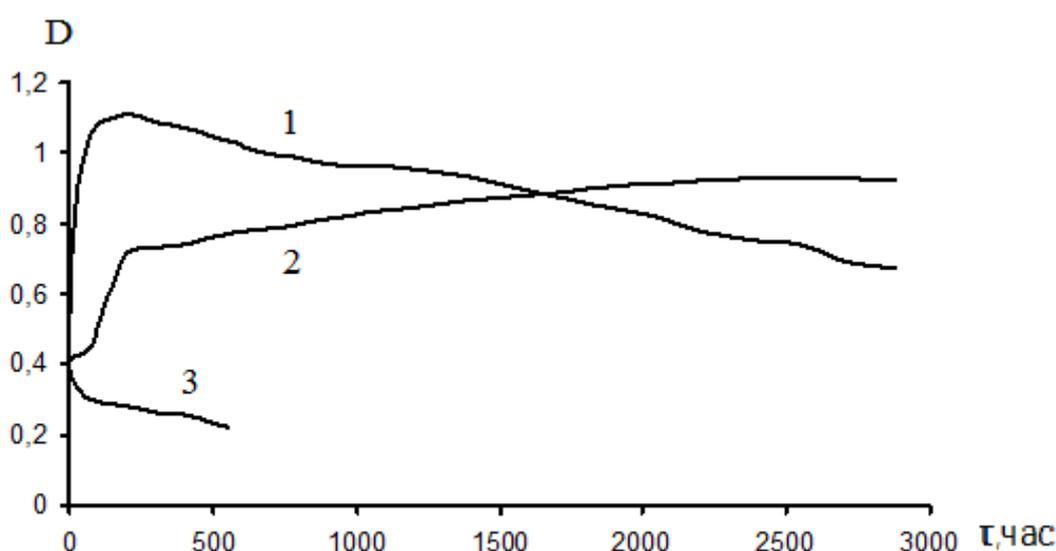


Рис. 3.

Зависимость оптической плотности растворов наночастиц меди, полученных при различных концентрациях ДДСН, от времени. Концентрация ДДСН: 1 - 0,2 %; 2 - 0,4 %; 3 - 0,1 %

На рис. 3 представлены зависимости оптической плотности растворов наночастиц меди от времени. Растворы наночастиц меди были получены при одинаковой концентрации ионов меди (10^{-3} моль/л) и действием одинакового количества гидразингидрата. При концентрации ДДСН 0,1 % оптическая плотность раствора уменьшается с течением времени, и через 40 часов в растворе появляется осадок. При концентрации ДДСН 0,2 % оптическая плотность раствора увеличивается с течением времени и достигает максимума через 150-160 часов и затем идет ее уменьшение. Уменьшение оптической плотности наночастиц меди при данной концентрации ПАВ, возможно, связано с укрупнением наночастиц. Это приведет к уменьшению их количества. В изменении оптической плотности раствора наночастиц меди, содержащего ДДСН в количестве 0,4 %, в отрезке времени 70-120 часов наблюдается скачкообразный рост и далее равномерное увеличение. Оптическая плотность раствора наночастиц меди, полученного при концентрации ДДСН 0,4 % через 1550-1600 часов от начала синтеза, становится больше, чем оптическая плотность раствора наночастиц меди, содержащего ДДСН в количестве 0,2 %. Эта разность увеличивается с увеличением времени. Необходимо отметить, что в растворах наночастиц меди с содержанием ДДСН 0,2 % и 0,4 % не наблюдается образование осадка через 2800 часов, т. е. наночастицы меди агрегативно устойчивы более 100 суток.

Таким образом, методом электронной спектроскопии показано, что стабильность растворов наночастиц меди зависит от концентрации стабилизатора - додецилсульфата натрия. Для получения достаточно устойчивых растворов наночастиц меди концентрация стабилизатора в растворе должна быть 0,2-0,4 %.

Литература

1. *Егорова Е. М., Ревина А. А., Ростовщикова Т. Н., Киселева О. Н.* Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вест. Моск. ун-та. 2001. Т. 42. № 5. С. 332-338.
2. *Королева М. Ю., Коваленко Д. А., Шкинев В. М., Катасонова О. П. и др.* Синтез наночастиц меди, стабилизированных моноолеатом полиоксиэтиленсорбитана // Ж. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 1. С. 8-12.
3. *Баатыркулова К. А., Орозматова Г. Т., Сатывалдиев А. С., Жаснакунов Ж. К.* Получение устойчивой суспензии наноразмерной меди // Известия Вузов. 2013. № 3. С. 95-97.
4. *Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И.* Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университетское, 1978. 392 с.
5. *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 // Ж. общей химии. 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 952-957.
6. Практикум по физической химии / Под ред. В. В. Буданова, Н. К. Воробьева. – М.: Химия, 1986. 352 с.
7. *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 // Journal of Siberian Federal University, Chemistry I. 2012. № 5. С. 61-72.