

УДК 544.77

СИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЕЙ МЕДИ С ПОМОЩЬЮ СЛАБЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

Кочмарев К.Ю.

научный руководитель канд. хим. наук Сайкова С. В.

Сибирский федеральный университет

На сегодняшний день наноразмерные материалы на основе меди представляют значительный интерес, что, прежде всего, связано с широкими перспективами их применения в науке и технике. Катализаторы, химические сенсоры, смазывающие материалы, антибактериальные компоненты, - это лишь малая часть тех направлений, в которых ключевым компонентом являются наночастицы меди.

Существует множество методов синтеза наночастиц, однако наиболее часто используемым и перспективным считается химическое восстановление в водных растворах. Данный метод является простым в плане технического оформления и позволяет в той или иной степени контролировать процесс и получать частицы с заданными параметрами. Но, несмотря на простоту, есть некоторые трудности, связанные с высокой химической активностью получаемого материала, в результате которой происходит окисление кислородом воздуха. Чтобы предотвратить это, необходимо решать задачи подбора условий синтеза, выбора реагентов, а также применять защитные компоненты.

Целью работы было получение устойчивых высококонцентрированных гидрозолей, содержащих металлические наночастицы меди, путем восстановления ионов меди (II) аскорбиновой кислотой и глюкозой. Отличительной чертой этих восстановителей является их экологическая безопасность и низкая цена.

В качестве стабилизатора использовался желатин. Процесс синтеза представлял собой следующее: в сосуд вносили 10 мл водного раствора CuSO_4 ($C = 0,01-0,03$ моль/л), добавляли несколько капель NH_3 до получения аммиаката и 10 мл раствора стабилизатора приливали 10 мл водного раствора восстановителя (глюкоза, аскорбиновая кислота) и выдерживали при заданной температуре ($25 - 100$ °C) в течение определенного времени (10 – 40 мин). В случае, когда восстановителем являлась аскорбиновая кислота, в качестве подщелачивающего агента, вместо NH_3 использовали гидроксид натрия в эквимолярном отношении к аскорбиновой кислоте. Сразу после смешивания реагентов цвет раствора становился темно-коричневым, далее очень быстро (5 – 10 с) желтел и становился не прозрачным. При последующем нагревании раствор постепенно становился зеленым, а затем (через 10 – 15 мин) - черным. После 30 минут нагревания коллоидный раствор приобретал ярко-красный цвет.

На рисунке 1 а представлены результаты исследования продуктов восстановления меди аскорбиновой кислотой и глюкозой (рисунок 1 б) методом UV-vis-спектроскопии. Как известно, оптические спектры гидрозолей, содержащих металлические наночастицы, характеризуются наличием, так называемых максимумов поверхностного плазмонного резонанса (ППР), появляющихся при совпадении частоты падающей электромагнитной волны и собственных колебаний электронов в наночастице. Вид, интенсивность и положение ППР определяются размером, формой и степенью окисленности НЧ. Для сферических НЧ меди (размером 2-10 нм) положение максимума ППР соответствует 570 нм. При увеличении толщины оксидной плёнки на поверхности НЧ меди, а также в результате их агрегации происходит снижение интенсивности максимума ППР и рост поглощения в области длин волн 700-800 нм. По нашему мнению, разность значений интенсивности максимума ППР ($I_{\text{ППР}}$) и оптического поглощения в «красной» области спектра при 750 нм (I_{750})

$$b = I_{\text{ППР}} - I_{750} \quad (1)$$

будет характеризовать как долю продукта (наночастиц меди) по отношению к исходному количеству меди в системе («выход НЧ»), так и степень их окисленности. Эта величина - параметр b – может использоваться для оптимизации процесса получения НЧ меди, а также судить об устойчивости гидрозолей во времени.

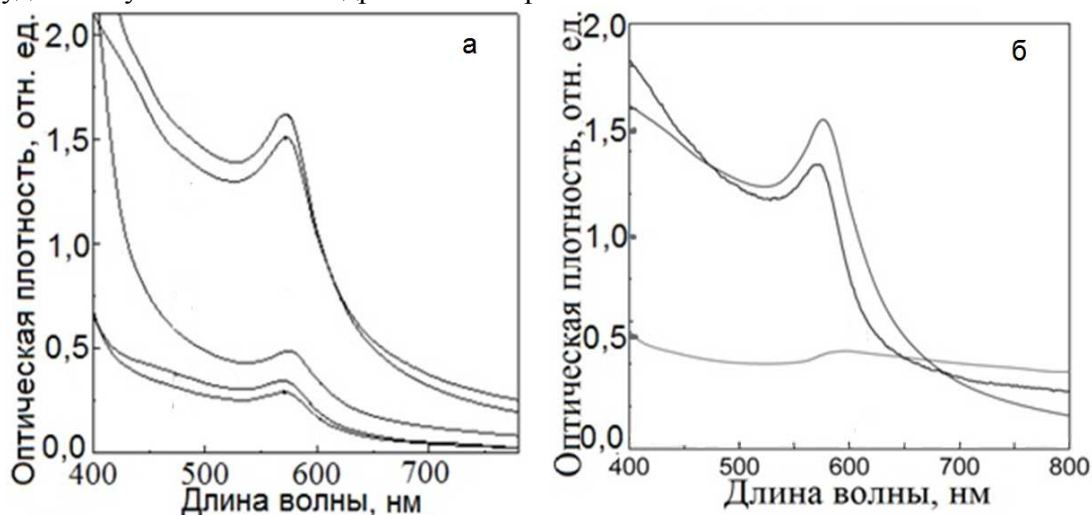


Рисунок 1 – Оптические спектры поглощения гидрозолей меди, полученной восстановлением (а) аскорбиновой кислотой и (б)

Золи, полученные восстановлением аскорбиновой кислотой, гораздо устойчивее, чем синтезированные с помощью глюкозы. Это следует из более быстрого снижения значений параметра b (рисунок 2, кривая 2), а также наблюдается визуально. Так, образец 2 уже за 8 часов изменил окраску с красного на черный, кроме того, в системе начал образовываться осадок. В то же время, в течение первых суток в системе с аскорбиновой кислотой наблюдалось некоторое увеличение выхода НЧ (рисунок 2, кривая 1), что можно объяснить не только эффективной защитой от окисления полученных НЧ аскорбиновой кислотой, но и дальнейшим протеканием процесса их синтеза из непрореагировавшей меди (II).

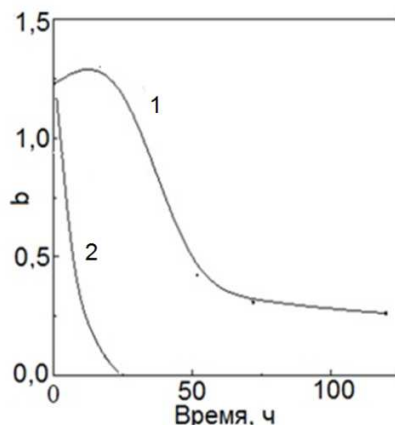
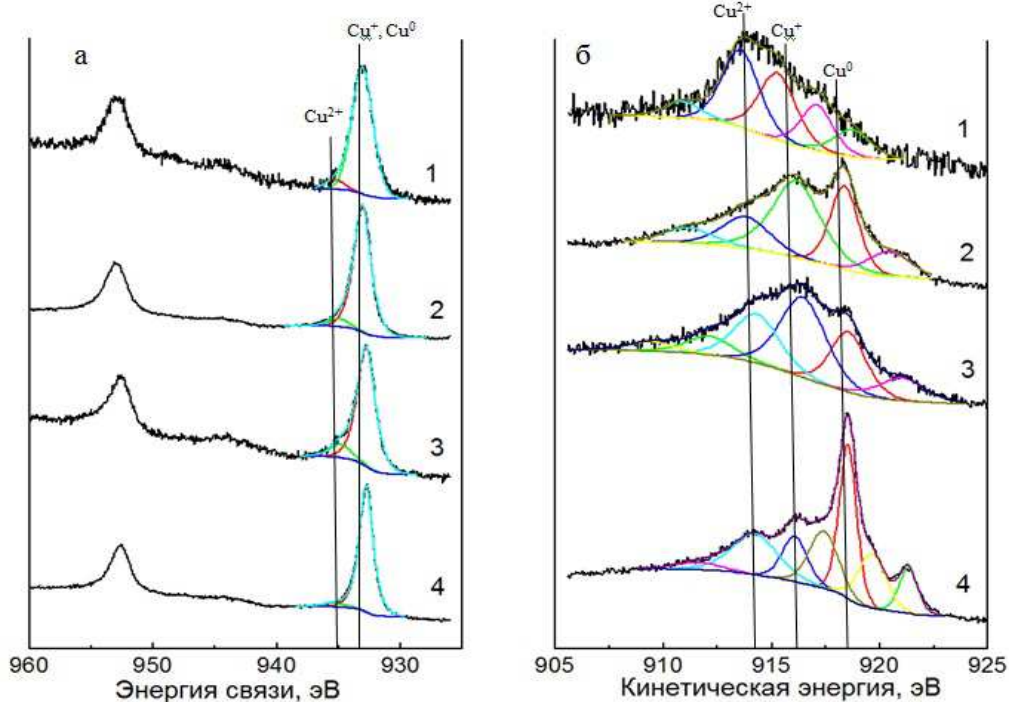


Рисунок 2 – График изменения параметра b при выдерживании на воздухе золей, полученных восстановлением аскорбиновой кислотой (1) и глюкозой (2)

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было установлено, что для различных восстановителей спектры примерно одинаковы (до ионного травления). Линия $\text{Cu } 2p_{3/2}$ может быть разложена на 2 максимума при значениях энергии связи 934.7 и 932.5 эВ

(рисунок 3, а). Первый из них, очень и небольшой, судя по литературным данным, может быть приписан оксиду или гидроксиду Cu (II). Этот вывод подтверждает и присутствие т.н. сателлитов встряски (shake-up) около 940-945 эВ, которые указывают на наличие незаполненных 3d орбиталей меди (II). Однако их интенсивность крайне мала. Что касается второго максимума, то, следует отметить, что значения энергии связи для Cu(I) и металлической меди практически не отличаются (932-933 эВ и 932.6 эВ, соответственно), поэтому идентификация данного максимума по фотоэлектронной линии затруднена.



аскорбиновой кислотой (1,2), глюкозой (3,4)

1,3 – до ионного травления 2,4 – после ионного травления

Рисунок 3 – Рентгенофотоэлектронные спектры (а) и Оже-спектры (б) пленок полученных высушиванием зольей меди, восстановленной слабыми восстановителями

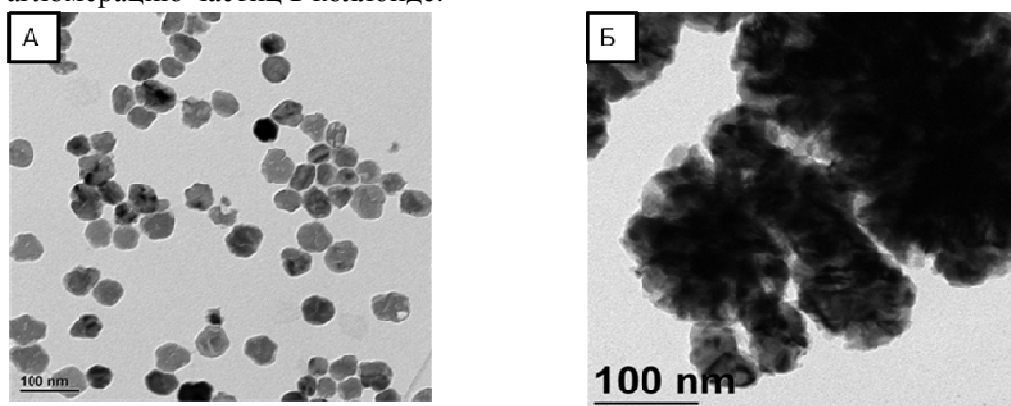
После травления ионами аргона на спектрах отмечается следующее изменение: максимум при 934.7 эВ в спектре для частиц, полученных восстановлением глюкозой, исчезает. Из этого можно предположить, что фаза, отнесенная к меди (II), находится только на поверхности частицы и при ионном травлении полностью удаляется. В то же время, для частиц из системы с аскорбиновой кислотой исчезновения максимума не наблюдается, что говорит о большем количестве данной фазы на поверхности.

Для уточнения химического состояния меди используют Оже-линии Cu LMM (рисунок 3, б). Все спектры имеют сложную форму, которая раскладывается на несколько максимумов в интервале $E_{кин} = 910-920$ эВ, что видимо, соответствует смеси форм меди (II), (I) и металлической меди. Кинетическая энергия электронов в основном максимуме составляет 918.5 эВ для Cu^0 и 916.5 для Cu(I). До ионного травления в спектрах разложения видно, что в основном преобладают медь (I и II) (кривые 1,3). Однако после травления замечается, резкое снижение интенсивности для максимумов оксидных фаз и увеличение для металлической фазы. Отмечено, что частицы, полученные восстановлением глюкозой, имеют больший максимум, относящийся к металлической меди, чем в случае с аскорбиновой кислотой.

Итак, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что исследуемые

частицы содержат металлическую медь, которая, очевидно, вследствие окисления кислородом воздуха, а также растворенным в воде кислородом, покрыта тонким слоем оксида, а в некоторых случаях и гидроксида меди (II). Такое окисление, вероятно, является следствием пробоподготовки образцов к изучению *ex situ*. Установлено, что при восстановлении глюкозой частицы содержат больше металлической фазы, чем при восстановлении аскорбиновой кислотой, однако они менее устойчивы к окислению кислородом воздуха.

Для установления формы и размера частиц, образцы исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), и было установлено, что частицы, полученные восстановлением аскорбиновой кислотой, имеют форму, близкую к сферической, а их распределение по размерам довольно однородно. Средний размер составляет 50 нм. При большом увеличении можно увидеть желатозную пленку на поверхности частиц толщиной около 1-2 нм. Можно сделать предположение, что именно эта пленка предотвращает окисление и агломерацию частиц в коллоиде.



а – восстановитель- аскорбиновая кислота, б - глюкоза

Рисунок 4 - Фотографии частиц золя, полученная с помощью ТЕМ

Для частиц, полученных восстановлением глюкозой, наблюдаются агломераты до 1-2 мкм, состоящие из мелких частиц, что говорит о низкой агрегативной устойчивости золя.

В ходе работы были подобраны условия синтеза концентрированных (0,01 - 0,1 моль/л) гидрозолей, содержащих наноразмерные частицы металлической меди, с помощью слабых, но экологически безопасных восстановителей, таких как аскорбиновая кислота и глюкоза. Наибольший выход НЧ меди наблюдался при восстановлении аскорбиновой кислотой (1М) в 100 кратном избытке по отношению к Cu^{2+} (0,01 М) в присутствии стабилизатора – желатин (30 г/л) при нагревании на водяной бане в микроволновой печи (при 100°C), в слабощелочной среде (pH=9).