

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.57>

Volume 3, Number 441 (2020), 168 – 170

УДК 547+54.057+620.3

А.Х. Жакина¹, А.Е. Алпысбаева²

¹ТОО Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан;

²Карагандинский государственный технический университет, Караганда, Казахстан.

E-mail: alzhakina@mail.ru, 23.07.10@bk.ru

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Аннотация. В кратком сообщении рассматривается возможность синтеза наночастиц меди осаждением в водных средах. Нами исследованы наночастицы меди, полученные способом химического восстановления ионов из раствора под действием восстановителя - боргидрида натрия, а также мы обеспечили усиление стабилизации наночастиц путем введения модифицирующей добавки – полиоксиэтиленсорбитанмоноолеата (Tween 80), которые эффективно мешают агрегации наночастиц в растворе. Размеры и свойства дисперсий наночастиц меди исследовали различными способами. Размер наночастиц и степень их агрегации исследовали с использованием анализатора размера Malvern Zetasizer Nano. УФ и видимые спектры поглощения были получены на двухлучевом спектрофотометрическом UV-1800.

Ключевые слова: наночастицы (НЧ), медь, синтез, поверхностно-активные вещества (ПАВ), частицы, растворы.

При синтезе наночастиц (НЧ) осаждением в водных средах, образуются крупные частицы (до нескольких микрометров), которые агрегируют и осаждаются. Для замедления роста и образования частиц нанометрового размера часто используют добавки различных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Для получения наночастиц меди использовали реакцию химического восстановления ионов Cu^{2+} из раствора под действием восстановителя – борогидрида натрия.

Образование зародышей кристаллизации меди в водных средах происходит практически мгновенно после смешивания реагентов. Однако дальнейший рост частиц, их агрегация и срастание протекают более длительное время. Стабилизирующая способность НЧ усиливается при введении ПАВ.

Для стабилизации НЧ меди использовали неионогенное ПАВ – моноолеат полиоксиэтиленсорбитана (Tween 80). Молекулы неионогенных ПАВ, адсорбируясь на поверхности синтезируемых НЧ, экранируют их заряд. В то же время молекулы неионогенных ПАВ содержат полярные группы, что приводит к возникновению определенного заряда поверхности НЧ. Кроме того, при адсорбции молекул ПАВ создается стерический барьер, препятствующий сближению наночастиц и их агрегации.

Исследование размера и свойств дисперсий НЧ меди проводили с использованием различных методов. Размеры наночастиц, степень их агрегации исследовали с помощью анализатора размеров Malvern Zetasizer Nano (Великобритания). Спектры поглощения в УФ и видимой области получали на двухлучевом сканирующем спектрофотометре UV-1800 (Япония).

Для изучения скорости образования НЧ меди были получены спектры поглощения в УФ и видимой области в зависимости от времени синтеза. В течение первой минуты синтеза образуется большая часть НЧ меди. При дальнейшем выдерживании системы оптическая плотность увеличивается, но в меньшей степени. При проведении процесса синтеза более 20 мин спектры

поглощения практически не изменяются. Это свидетельствует об установлении в системе квазиравновесия.

Так же было исследовано влияние концентрации данных компонентов для определения составов, устойчивых к седиментации дисперсий НЧ меди.

Чем больше концентрация ионов меди в исходном растворе, тем большее количество зародышей кристаллизации образуется при добавлении в раствор восстановителя. Однако при высокой концентрации может происходить неконтролируемый рост НЧ, приводящий к получению дисперсии достаточно крупных частиц с широким распределением по размерам, которые неустойчивы к агрегации и седиментации. Устойчивая к агрегации дисперсия НЧ меди образуется при концентрации ионов меди, не превышающей 0,3 моль/л.

Увеличение среднего размера одиночных частиц связано с тем, что содержание меди в системе увеличилось, а количество ПАВ осталось неизменным. Поэтому НЧ выросли до большего размера, до предельной адсорбции ПАВ на всей поверхности образовавшихся НЧ.

Экспериментальная часть. Для определения количества борогидрида натрия, необходимого для восстановления меди, использовали раствор CuSO_4 с концентрацией ионов меди 0,3 моль/л. Концентрация Tween 80 в растворе составляла 2 моль/л соответственно. Затем в данный раствор добавляли по 3,6 мл водного раствора борогидрида натрия с концентрацией 0,3 моль/л. Систему интенсивно перемешивали и с интервалом 1 мин измеряли оптическую плотность растворов при 400 нм. Значения оптической плотности возрастали при увеличении времени перемешивания до 20 мин и далее практически не изменялись. Рассматривали зависимость равновесной оптической плотности растворов при 400 нм от мольного соотношения борогидрида натрия и ионов меди. Полное восстановление меди происходило при мольном соотношении $\text{NaBH}_4/\text{Cu}^{2+}$, превышающем 15–18.

Для определения размеров образующихся НЧ меди были получены снимки образцов с помощью наносайзера – Malvern Zetasizer Nano (Великобритания).

Наночастицы меди, полученные путем химического восстановления ионов Cu^{2+} из раствора под действием восстановителя – борогидрида натрия, далее мы обеспечили усиление стабилизации наночастиц путем введения модифицирующей добавки – Tween 80, которые препятствуют агрегации наночастиц в растворе. Средний размер частиц 345,1 нм, самый наименьший размер частиц составил 70,33 нм. Средний размер НЧ меди без участия Tween 80 в системе составил 429 нм. Наименьший размер частиц составил 384,4 нм.

А.Х. Жакина¹, А.Е. Алпысбаева²

¹ «Қазақстан органикалық синтез және көмір химия институты» ЖШС, Қазақстан, Қарағанды;

² Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қарағанды, Қазақстан

МЫС НАНОБӨЛЕКТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ

Аннотация. Қысқаша хабарламада су ортасында шөгумен мыс нанобөлшектерін синтездеу мүмкіндігі қарастырылады. Біз қалпына келтіруші – натрий борогидридінің әсерімен ерітіндіден иондарды химиялық қалпына келтіру тәсілімен алынған мыс нанобөлшектерін зерттейміз, сондай-ақ біз ерітіндідегі нанобөлшектердің агрегациясына тиімді кедергі келтіретін полиоксидиленсорбитанмоноолеат (Tween 80) модификациялық қоспасын енгізу жолымен нанобөлшектердің тұрақтануын күшейтуді қамтамасыз еттік. Мыс нанобөлшектері дисперсиясының өлшемдері мен қасиеттері әртүрлі тәсілдермен зерттелді. Нанобөлшектердің мөлшері және олардың агрегация дәрежесі Malvern Zetasizer Nano өлшемінің анализаторымен зерттелді. УК және көрінетін сіндіру спектрлері екі сәулелі спектрофотометриялық UV-1800 алынған.

Нанобөлшектерді (НБ) су ортасында шөгумен синтездеу кезінде агрегациялайтын және шөгетін ірі бөлшектер (бірнеше микрометрлерге дейін) пайда болады. Нанометр өлшемі бөлшектерінің өсуі мен түзілуін баяулату үшін әртүрлі беттік-белсенді заттардың (ББЗ) қоспаларын жиі қолданады.

Мыс нанобөлшектерін сулы ортада араластырғанда реагенттер лезде дерлік кейін пайда болады. Алайда агрегациялаудан соң, түйірлердің одан әрі өсуі көп уақыт алады.

Тұрақтанған нанобөлшектердің химиялық заттарды енгізуге қабілеті күшейеді.

Алайда жоғары шоғырлану кезінде агрегацияға және шөгуге тұрақсыз өлшемдері бойынша кең таралған жеткілікті ірі бөлшектердің диспергирлеуге әкелетін нанобөлшектердің бақыланбайтын өсуі болуы мүмкін.

Түйін сөздер: Нанобөлшектер (НБ), мыс, синтез, беттік-белсенді заттар (ББЗ), бөлшектер, ерітінділер.

A.Kh. Zhakina¹, A.E. Alpysbayeva²

¹Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan;

²Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan

SYNTHESIS OF COPPER NANOPARTICLES

Abstract. The summary report considers the possibility of synthesis of copper nanoparticles by precipitation in aqueous media. Copper nanoparticles obtained by the method of chemical reduction of ions from solution under action of reducing agent – sodium borohydride have been studied, and also provided for strengthening stabilization of nanoparticles by introduction of modifying additive – polyoxyethylene sorbitan monooleate (Tween 80), which effectively interfere with aggregation of nanoparticles in solution. The size and properties of the copper nanoparticles dispersions were investigated in various ways. The size of the nanoparticles and their degree of aggregation were examined using a Malvern Zetasizer Nano (UK) size analyzer. UV and visible absorption spectra were obtained on a two-beam scanning spectrophotometric UV-1800 (Japan).

In the synthesis of nanoparticles by precipitation in aqueous media, quite large particles (up to a few micrometers) are formed, which aggregate and precipitate. Additives of various surfactants are often used to slow growth and form nanometer-sized particles.

Nucleation of copper in aqueous media occurs almost instantaneously after mixing of the reactants. However, further particle growth, aggregation, and growth take longer.

The stabilizing ability of the nanoparticles is enhanced by the introduction of surfactants.

The effect of the concentration of these components for determining compositions resistant to sedimentation of copper nanoparticles dispersions has also been investigated.

During the first minute of synthesis, most of the copper nanoparticles are formed. When the system is further held, the optical density increases, but to a lesser extent. When the synthesis process is carried out for more than 20 minutes, the absorption spectra are practically unchanged. This indicates the establishment of quasi-equilibrium in the system. In the system, at a high concentration of nanoparticles, aggregation of the aggregates and their subsequent sedimentation may occur.

The effect of the concentration of these components for determining compositions resistant to sedimentation of copper nanoparticles dispersions has also been investigated.

The greater the concentration of copper ions in the feed solution, the greater the amount of crystallization nuclei formed by adding a reducing agent to the solution. However, at a high concentration, uncontrolled growth of nanoparticles can occur, resulting in a dispersion of sufficiently large particles with a wide size distribution that are unstable to aggregation and sedimentation.

Key words: Nanoparticles, copper, synthesis, surfactants, particles, solutions.

Information on authors:

Zhakina Alma Haskenova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan LLP, e-mail: alzhakina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5724-2279>;

Alpysbayeva A., Master 's degree in 6M072100 – Chemical Technology of Organic Substances, Karaganda State Technical University, e-mail: 23.07.10@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7540-5799>

REFERENCES

[1] Soldiers, E. M. Chemical methods of copper nanoparticles production/E.M. Soldiers, S. Y. Doronin, R.K. Chernova // *Butlerovskiy messazh*. 2014. T. 37, № 1. S. 103-113

[2] Ezugwu S.C. Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles and Copper-Polymer Nanocomposites for Plasmonic Photovoltaic Applications. The Thesis. 2013, 114 p.

[3] Popov Yu.V., Mokhov V.M., Nebykov D.N., Budko I.I. Nanodispersed Particles in Catalysis: Preparation and Using in Hydrogenation and Reduction Reactions (a review). *Bulletin of the Volgograd State Technical University*. 2014, vol. 12, no. 7(134), pp. 5–44.

[4] AL-Thabaiti S.A., Obaid A.Y., Khan Z. Cu Nanoparticles: Synthesis, Crystallographic Characterization, and Stability. *Colloid Polym Sci*. 2015, 12 p. DOI: 10.1007/s00396-015-3633-5.