

Е. А. АВЧИНИКОВА, С. А. ВОРОБЬЕВА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Восстановлением сульфата меди борогидридом натрия в присутствии полиэтиленгликоля получены композиционные наночастицы, содержащие металлическую медь и оксид меди (I). Методами трансмиссионной электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследовано влияние соотношения реагентов и времени реакции на морфологию и фазовый состав полученных наночастиц. Показано, что фактором, наиболее существенно влияющим на размер частиц, является содержание полиэтиленгликоля (ПЭГ) в реакционной смеси – при увеличении содержания ПЭГ средний размер частиц, определенный по данным трансмиссионной электронной микроскопии, уменьшается с 22,0 до 14,0 нм. Время реакции и соотношение сульфата меди и борогидрида натрия оказывают незначительное влияние на средние размеры и размеры областей когерентного рассеяния образующихся наночастиц. В соответствии с результатами рентгенофазового исследования при восстановлении сульфата меди борогидридом натрия в присутствии полиэтиленгликоля независимо от условий реакции образуются двухфазные частицы, содержащие металлическую медь и оксид меди (I). При этом относительное содержание Cu_2O в полученных образцах в зависимости от условий реакции изменяется от 11,5 до 44,1 мас. %. В ряду исследованных особое место занимает образец, полученный при эквимольном соотношении сульфата меди и борогидрида натрия, который характеризуется высоким содержанием оксида меди (I), бимодальным распределением частиц по размерам и наибольшим средним размером частиц.

Ключевые слова: наночастицы меди; наночастицы оксида меди (I); полиэтиленгликоль; борогидрид натрия.

The composite nanoparticles containing metallic copper and copper (I) oxide were synthesized by reduction of copper sulfate with sodium borohydride in the presence of polyethylene glycol. The effect of reactant ratio and reaction time on the morphology and phase composition of the obtained nanoparticles was investigated by transmission electron microscopy and X-ray phase analysis. It was shown that the factor which most greatly influences the particle size is the content of polyethylene glycol (PEG) in the reaction mixture – with increasing PEG content average particle size determined by transmission electron microscopy, reduced from 22,0 to 14,0 nm. The reaction time and the ratio of copper sulfate and sodium borohydride have small effect on the average size and coherent scattering dimensions of nanoparticles formed. In accordance with the results of X-ray phase analysis in all cases the biphasic particles containing metallic copper and copper oxide (I) formed regardless of reaction condition. The relative content of Cu_2O in samples varies from 11,5 to 44,1 wt. %. Among the samples obtained and researched the sample prepared at an equimolar ratio of copper sulfate and sodium borohydride has a special place. It is characterized by a high content of copper oxide (I), a bimodal distribution of particle size and the largest average particle size.

Key words: copper nanoparticles; copper (I) oxide nanoparticles; polyethylene glycol; sodium borohydride.

Интерес к разработке методов синтеза и изучению свойств наночастиц меди обусловлен ее специфическими физическими и химическими свойствами, находящими применение в катализе, оптических, сенсорных и электронных устройствах [1–4]. Кроме того, медь обладает бактерицидными и антимикробными свойствами, что позволяет использовать материалы на ее основе в медицине [5–7].

Известны различные химические методики получения наночастиц меди. Так, в работе [8] исследовалось влияние температуры, количества восстановителя и скорости прибавления прекурсора на размер частиц меди, получаемых полиольным методом с использованием поливинилпирролидона, фосфината натрия и сульфата меди. В работе [9] наноразмерный порошок меди диаметром 20–100 нм получали, используя в качестве восстановителя натрий борогидрид и поливинилпирролидон в качестве стабилизатора. Авторы исследования, результаты которого представлены в работе [10], получали частицы меди размером 3–7 нм в результате взаимодействия сульфата меди и аскорбиновой кислоты в водной среде и в растворе этиленгликоля.

Целью данного исследования явилось изучение влияния условий синтеза на состав и размер частиц конечного продукта при восстановлении сульфата меди борогидридом натрия в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ).

Методика эксперимента

Наночастицы меди получали восстановлением сульфата меди борогидридом натрия в присутствии полиэтиленгликоля в качестве стабилизатора. Молярное соотношение $CuSO_4:NaBH_4$ изменяли от 1:1 до 1:5, $CuSO_4:ПЭГ$ – от 1:0 до 1:9 (таблица). Для уменьшения концентрации растворенного кислорода через раствор, содержащий сульфат меди и ПЭГ, при интенсивном перемешивании в течение 20 мин пропускали аргон. Затем к смеси сульфата меди и ПЭГ добавляли восстановитель и продолжали перемешивать реакционную смесь еще в течение 10 мин при непрерывном пропускании аргона. Образовавшийся осадок промывали методом декантации дистиллированной водой и этиловым спиртом, после чего высушивали в эксикаторе над P_2O_5 .

Условия проведения реакции и некоторые характеристики полученных образцов

Образец	Молярное соотношение CuSO ₄ ·ПЭГ*:NaBH ₄	Скорость приливания раствора NaBH ₄ , мл/мин	Средний размер частиц по данным ТЭМ, нм	Размеры ОКР, нм		Соотношение Cu:Cu ₂ O, мас. %
				Cu	Cu ₂ O	
1	1:3:5	1,4	22,6	11,4	3,4	84,8:15,2
2	1:3:5	60,0	20,3	10,8	3,9	78,7:21,3
3	1:3:5	3,3	20,0	11,9	5,4	83,1:16,9
4	1:3:3	3,3	19,9	10,8	4,5	83,4:16,6
5	1:3:1	3,3	24,1	33,4	26,4	55,9:44,1
6	1:0:3	3,3	22,0	13,4	5,2	89,3:11,7
7	1:1:3	3,3	21,8	12,6	3,9	88,5:11,5
8	1:6:3	3,3	14,4	11,3	4,9	83,3:16,7
9	1:9:3	3,3	14,0	10,8	5,2	81,8:18,2

Примечание. * В пересчете на мономер.

Дисперсность и фазовый состав полученных образцов исследовали методами трансмиссионной электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе LEO-906. Образцы готовили следующим образом: полученный в результате синтеза осадок редиспергировали в течение 10 мин в этиловом спирте в ультразвуковой ванне SONOREX RK-52, затем каплю полученной суспензии помещали на медную сетку, покрытую углеродной пленкой, и высушивали на воздухе.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием CoK α -излучения в интервале углов $2\theta = 10\text{--}90^\circ$. Соотношение меди металлической и оксида меди (I) в образцах рассчитывали исходя из корундовых чисел базы данных PDF-2:

$$I_{\text{Cu}} = 8,86 \cdot I_{\text{Cor}}, \quad (1)$$

$$I_{\text{Cu}_2\text{O}} = 8,28 \cdot I_{\text{Cor}}, \quad (2)$$

где I_{Cu} , $I_{\text{Cu}_2\text{O}}$, I_{Cor} – интенсивности пиков меди, оксида меди (I) и корунда на рентгенограммах образцов, содержащих 1 г меди и 1 г корунда (1), 1 г оксида меди (I) и 1 г корунда (2).

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц рассчитывали по уширению рефлексов на рентгенограммах по формуле Шеррера – Селякова [11]:

$$d = \frac{\lambda_{\text{Co}}}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где λ_{Co} – длина волны излучения, θ – угол рассеяния, β – физическое уширение линии на рентгенограмме $\beta = \frac{\omega \cdot \pi}{180}$, ω – ширина дифракционного максимума на половине его высоты.

Результаты и их обсуждение

При восстановлении сульфата меди борогидридом натрия в водных растворах образуются осадки черного цвета, состоящие, согласно данным электронно-микроскопических наблюдений (рис. 1), из агрегированных в цепочки сферических наночастиц.

Результаты рентгенофазового анализа полученных осадков представлены на рис. 2, где в связи с тем, что идентично положение рефлексов на рентгенограммах образцов 1–4 и 6–9, приведены только рентгенограммы образцов 1 и 5. Видно, что в полученных образцах наряду с металлической медью (наиболее интенсивный рефлекс $2\theta = 50,7^\circ$) содержится оксид меди (I) Cu₂O (наиболее интенсивный рефлекс $2\theta = 42,6^\circ$). Расчет относительного содержания металлической и закисной меди показал (см. таблицу), что в образцах 1–4 и 6–9 относительное содержание Cu₂O изменяется от 12 до 21 %. В образце 5, полученном при минимальном относительном содержании борогидрида натрия, недостаточном для полного восстановления сульфата меди до металлической меди, содержание Cu₂O составляет 44 %.

Как следует из сравнения характеристик образцов 1, 2 и 3 (см. рис. 1, 2, таблицу), полученных при постоянном молярном соотношении реагентов, при увеличении скорости приливания раствора борогидрида натрия с 1,4 до 60 мл/мин средний размер частиц изменяется незначительно и составляет 20,0–22,6 нм. Образцы 1 и 3, полученные при медленном прибавлении раствора борогидрида натрия, когда рост зародышей превалирует над их образованием, характеризуются более широким распределением частиц по размерам: наряду с частицами диаметром менее 30 нм наблюдаются и более крупные частицы размером 35–40 нм, которые отсутствуют в образце, полученном при высокой скорости

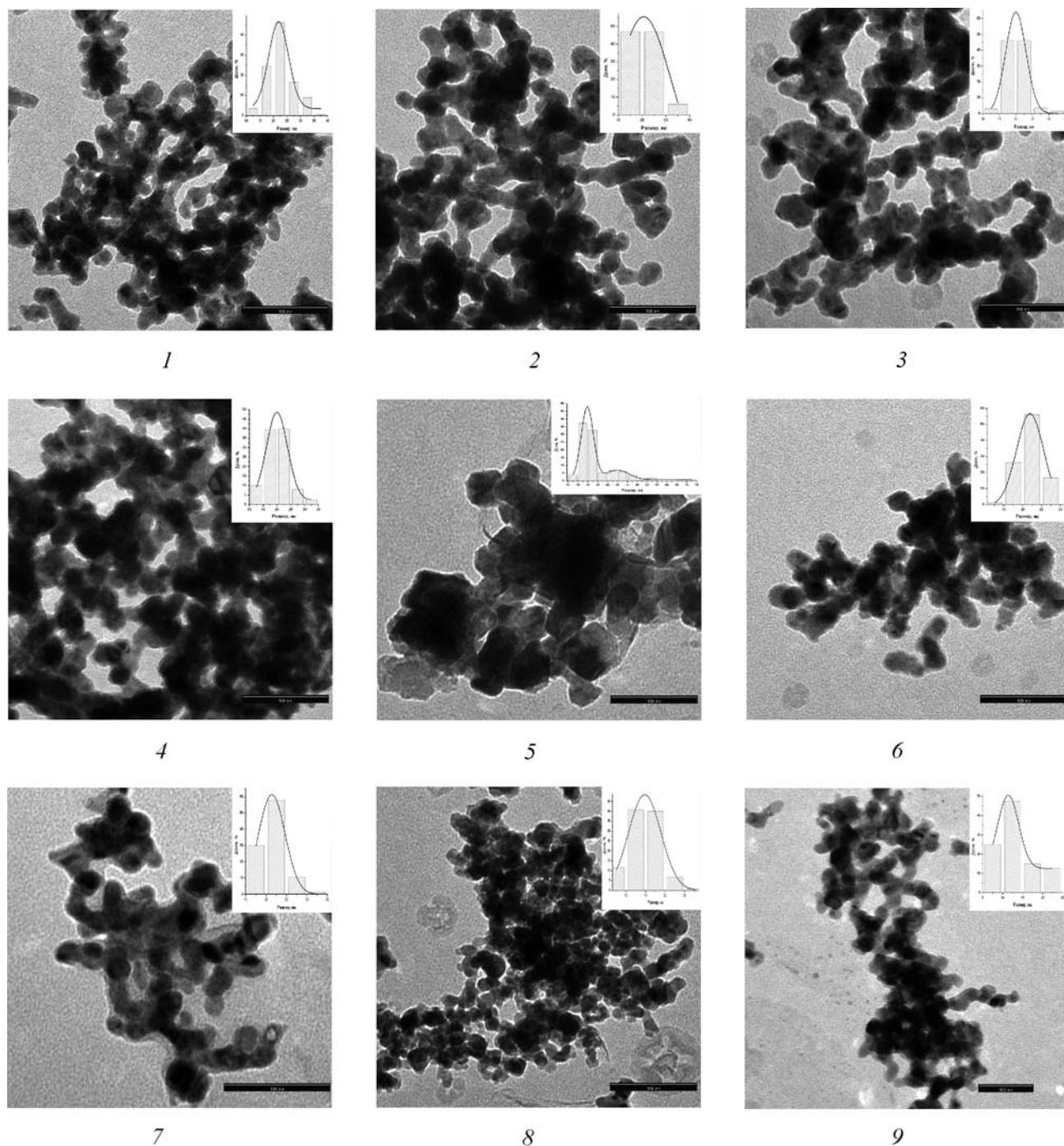


Рис. 1. Микрофотографии и гистограммы композиционных наночастиц, полученных восстановлением сульфата меди борогидридом натрия в присутствии полиэтиленгликоля. (Цифрами на рисунке обозначены номера образцов)

реакции (образец 2), что согласуется с классическими представлениями о влиянии условий синтеза на рост кристаллов. Анализ фазового состава полученных образцов показал, что при высокой скорости приливания раствора борогидрида натрия относительное содержание оксида меди (I) в образце 2 несколько выше по сравнению с образцами, которые получены при медленном приливании раствора восстановителя (образцы 1 и 3).

Сравнение характеристик образцов 3, 4 и 5, полученных при постоянной скорости приливания раствора борогидрида натрия (3,3 мл/мин), позволило изучить влияние концентрации раствора борогидрида натрия на размер частиц и фазовый состав получаемых образцов. Видно, что при постоянной концентрации ПЭГ уменьшение молярного соотношения CuSO_4 : NaBH_4 с 1:5 до 1:1 приводит к увеличению среднего размера образующихся наночастиц. В случае образца 5 кривая распределения частиц

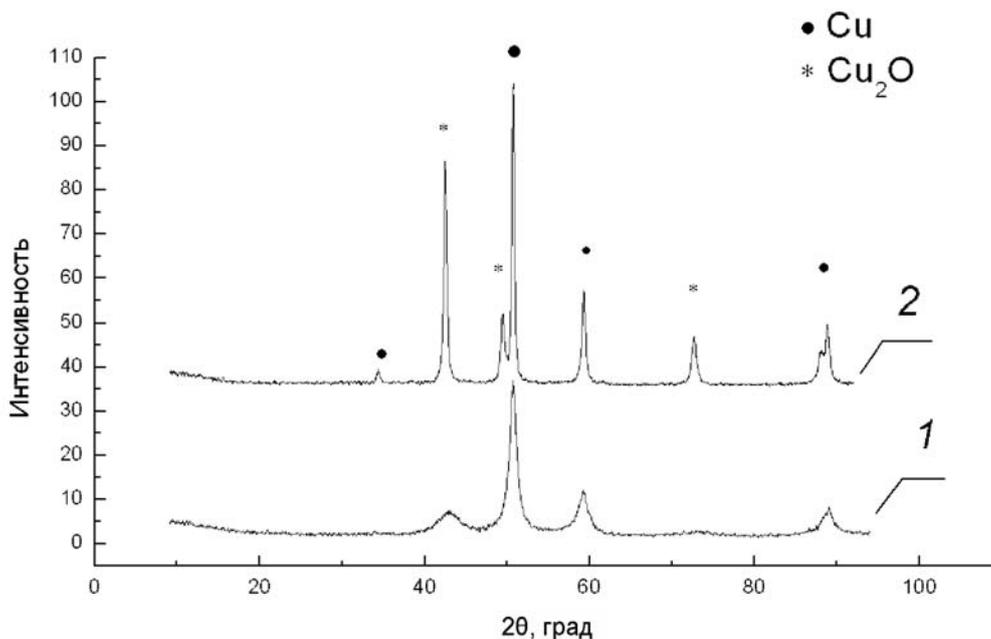


Рис. 2. Рентгенограммы композиционных наночастиц, полученных восстановлением сульфата меди борогидридом натрия в присутствии полиэтиленгликоля: 1 – образец 1, 2 – образец 5

по размерам характеризуется бимодальным распределением с максимумами в области 24,0 и 35,0 нм. С увеличением количества восстановителя увеличивается число зародышей, а не их рост и, как следствие, образуется большее число частиц меньшего диаметра. Отличительной особенностью образца 5 является более высокое по сравнению с образцами 3 и 4 относительное содержание оксида меди (I).

Анализ данных, полученных для образцов 6, 7, 8 и 9, синтезированных при постоянном молярном соотношении сульфата меди и борогидрида натрия (1:3), позволил исследовать влияние концентрации ПЭГ на размер частиц и фазовый состав образующихся наночастиц. Как следует из полученных данных, в присутствии полиэтиленгликоля по мере увеличения его относительного содержания наблюдается уменьшение среднего размера образующихся наночастиц с 22,0 нм для образца, полученного в отсутствие ПЭГ, до 14,4 нм для образца, полученного при соотношении реагентов CuSO_4 :ПЭГ*: NaBH_4 , равном 1:6:3. Дальнейшее увеличение содержания ПЭГ в реакционной среде практически не влияет на размер наночастиц. Уменьшение размера частиц при введении в систему ПЭГ обусловлено, по-видимому, тем, что ПЭГ, являясь стабилизатором, препятствует агрегации образующихся наночастиц. Следует отметить, что при увеличении содержания ПЭГ наблюдается незначительное увеличение содержания окисленной меди в образцах с 11,7 до 18,2 мас. %.

Анализ влияния условий получения на размеры областей когерентного рассеяния частиц показал, что они изменяются незначительно – от 10,3 до 13,4 нм для металлической меди и от 3,4 до 5,4 нм для оксида меди (I) во всех случаях, кроме образца, полученного при минимальной концентрации NaBH_4 в реакционной смеси (образец 5). При этом размеры ОКР и металлической меди, и оксида меди (I), характеризующих размер первичных частиц, существенно ниже средних размеров наночастиц, определенных электронно-микроскопически, что является, очевидно, следствием агрегирования первичных частиц. В случае образца 5 размеры ОКР металлической меди и оксида меди (I) составили соответственно 33,4 и 26,4 нм.

Таким образом, проведенное исследование позволило изучить влияние условий реакции на морфологию и фазовый состав наночастиц, образующихся в результате восстановления сульфата меди борогидридом натрия в присутствии полиэтиленгликоля. Показано, что фактором, наиболее существенно влияющим на размер частиц, является содержание ПЭГ в реакционной смеси – при увеличении содержания ПЭГ средний размер частиц, определенный электронно-микроскопически, уменьшается с 22,0 до 14,0 нм. Время реакции, а именно увеличение скорости приливания раствора борогидрида натрия, соотношение сульфата меди и борогидрида натрия оказывают незначительное влияние на средние размеры и размеры областей когерентного рассеяния образующихся наночастиц. Анализ влияния условий проведения реакции на фазовый состав образующихся наночастиц показал, что во всех случаях при

восстановлении сульфата меди борогидридом натрия в присутствии полиэтиленгликоля образуются двухфазные частицы, содержащие, согласно данным рентгенофазового анализа, металлическую медь и оксид меди (I). При этом относительное содержание Cu_2O в полученных образцах в зависимости от условий изменяется от 11,5 до 44,1 мас. %. В ряду синтезированных и исследованных образцов особое место занимает образец, полученный при эквимольном соотношении сульфата меди и борогидрида натрия, который характеризуется высоким содержанием оксида меди (I), бимодальным распределением частиц по размерам и наибольшим средним размером частиц. Характерной особенностью данного образца является также то, что размер ОКР частиц Cu_2O существенно (в 5–8 раз) превышает размеры ОКР частиц Cu_2O , полученных при избытке восстановителя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Chattopadhyay D. P., Patel B. H. Preparation, characterization and stabilization of nanosized copper Particles // Int. J. Pure Appl. Sci. Technol. 2012. Vol. 9. № 1. P. 1.
2. Yang G., Zhang Z., Zhang S., Yu L., Zhang P. Synthesis and characterization of highly stable dispersions of copper nanoparticles by a novel one-pot method // Materials Research Bulletin. 2013. Vol. 48. P. 1716.
3. Zhu H., Zhang C., Yin Y. Novel synthesis of copper nanoparticles: influence of the synthesis conditions on the particle size // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. P. 3079.
4. Wang Y., Chen P., Liu M. Synthesis of well-defined copper nanocubes by a one-pot solution process // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 6000.
5. Studer A. M., Limbach L. K., Duc L. V., Krumeich F., Athanassiou E. K., Gerber L. C., Moch H., Stark W. J. Nanoparticle cytotoxicity depends on intracellular solubility: Comparison of stabilized copper metal and degradable copper oxide nanoparticles // Toxicology Letters. 2010. Vol. 197. P. 169.
6. Chatterjee A. K., Sarkar R. K., Chattopadhyay A. P., Aich P., Chakraborty R., Basu T. A simple robust method for synthesis of metallic copper nanoparticles of high antibacterial potency against *E. coli* // Nanotechnology. 2012. Vol. 23. P. 1.
7. Ramyadevi J., Jeyasubramanian K., Marikani A., Rajakumar G., Rahuman A. A. Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles // Materials Letters. 2012. Vol. 71. P. 114.
8. Park B. K., Jeong S., Kim D., Moon J., Lim S., Kim J. S. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method // Journal of Colloid and Interface Science. 2007. Vol. 311. P. 418.
9. Hashemipour H., Zadeh M. E., Pourakbari R., Rahimi P. Investigation on synthesis and size control of copper nanoparticle via electrochemical and chemical reduction method // Int. J. Phys. Sci. 2011. Vol. 6. № 18. P. 4332.
10. Yu W., Xie H., Chen L., Li Y., Zhang C. Synthesis and Characterization of Monodispersed Copper Colloids in Polar Solvents // Nanoscale Res. Lett. 2009. Vol. 4. P. 466.
11. Русаков А. А. Рентгенография металлов. М., 1977.

Поступила в редакцию 20.06.13.

Елена Александровна Авчинникова – младший научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Светлана Александровна Воробьева – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

УДК 544.46+546.05

А. Е. УСЕНКО, В. В. ПАНЬКОВ, А. С. СОБЕСКИЙ

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МАГНЕТИТА ИЗ ГЕМАТИТА В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ ПАРОВ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Данная работа посвящена изучению возможности превращения гематита в магнетит в восстановительной атмосфере $\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при температуре ниже 500°C . Обжиг $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ осуществляли в трубчатой печи двумя способами: в инертной среде (N_2) и в восстановительной атмосфере, где роль газа-носителя выполнял азот N_2 , а восстановительная атмосфера создавалась за счет паров этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Температура обжига в зависимости от атмосферы синтеза варьировалась от 200 до 900°C , время термообработки – от 1 до 12 ч. Образование и изменение фазового состава в процессе синтеза контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 (Cu-K_α -излучение).

На основании данных РФА установлено, что введение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в атмосферу N_2 снижает температуру трансформации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в Fe_3O_4 до 250°C даже при небольших временах термообработки. Показано, что в области температур от 250 до 350°C восстановление гематита в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ кинетически ограничено, т. е. подчиняется кинетической модели сокращающихся сфер. Обнаружено, что при температуре выше 350°C доминирующую роль в определении скорости $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ играет диффузия, кинетика превращения гематита в данных условиях описывается моделью Яндера. Вычислены кинетические параметры трансформации гематита в восстановительной атмосфере: константы скорости, эффективная энергия активации.

Установлено, что восстановление гематита до магнетита в инертной атмосфере N_2 с заметной скоростью протекает при температуре синтеза выше 500°C . Показано, что кинетика трансформации гематита при $T=600\text{--}800^\circ\text{C}$ зависит от времени обработки. При времени синтеза от 0 до 5 ч скорость ограничивается процессами зародышеобразования и химического превращения, поскольку вычисленные по уравнению $\ln[-\ln(1-\alpha)] = f(\ln t)$ формально-кинетические порядки выше единицы. При увеличении времени синтеза трансформация $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ протекает в смешанном режиме: вычисленные порядки меньше $0,5$, а значение эффективной энергии активации – $(43,9 \pm 4,6)$ кДж/моль.