

А. Ф. Минаковский, зав. кафедрой, канд. техн. наук;
М. А. Зильберглейт, проф., д-р хим. наук (БГТУ, г. Минск)
В. И. Темрук, зав. лабор., канд. техн. наук
(ИОНХ НАН Беларуси, г. Минск)

МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Известно, что материалы в ультрадисперсном состоянии (размеры порядка нанометров) обладают рядом специфических свойств. Особые свойства наночастиц ряда металлов открывают широкие возможности для создания новых композитов в различных отраслях промышленности, например, эффективных катализаторов, сенсорных систем и ряда других. Успехи в получении и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от возможностей методов их синтеза, характеризующихся тем насколько выбранный метод позволяет получать стабильные наночастицы заданного размера, которые в течение длительного времени сохраняют высокую химическую и биологическую активность [1].

В ряду металлов, которые наиболее часто используются для синтеза наночастиц, медь занимает одну из активных позиций, так как относительная дешевизна сырья позволяет надеяться на коммерческое использование получаемого продукта.

В настоящее время известны два основных способа получения наноразмерных частиц:

- 1) физический, который чаще всего включает испарение и конденсацию исходного материала или его измельчение;
- 2) химический, заключающийся в получении наночастиц методами восстановления, разложения или синтеза исходных материалов [1–4].

Вряд ли стоит согласиться с мнением некоторых авторов, утверждающих, что физические методы представляются наиболее перспективными, поскольку определяют получение наночастиц с повышенным уровнем свободной энергии и, как следствие, с повышенной способностью к интенсивному взаимодействию с окружающей средой. Затраты энергии при использовании физических методов превосходят все выгоды, получаемые при получении доброкачественного продукта.

Химические методы чаще всего протекают при относительно невысоких температурах, при этом предполагается использование стандартных приемов синтеза на традиционном оборудовании. Кроме

того, часть методов предполагает получение наночастиц меди в растворе, что позволяет легко контролировать стабильность процесса.

Фактически все химические методы получения наночастиц меди основаны на восстановлении катиона меди, на что в значительной мере влияет природа растворителя, концентрация соли меди, рН раствора, температура, природа и концентрация стабилизатора, природа и концентрация восстановителя. При этом даже при относительной стабилизации условий синтеза достигнуть хорошей воспроизводимости результатов достаточно сложно. Для синтеза может быть использована практически любая водорастворимая соль меди.

В качестве восстановителей используются соединения борогидрида натрия, гидразина, гидразин боран, аскорбиновой кислоты, лимонной кислоты, дитионита натрия, тетраметил -п-фенилендиамина тиомочевина о-толуидин, 3,5-диметиланилин, полиолы (этиленгликоль гександиол трифенилфосфин, некоторые соли фосфорноватистой кислоты диэтаноламин, квертицина, а также нечетко описанные соединения, которые относят к «зеленой химии». Как правило потенциал восстановителя зависит от рН среды, а также косвенным образом от возможности образования комплексных соединений с соединениями стабилизатора.

Каких-то особых рекомендаций по выбору стабилизаторов в литературе не приводится. При этом наиболее часто для синтеза наномеди используют поливинилпирролидон; поли-N-винилкапролактан; поливиниловый спирт; поли(2-гидроксиэтилметакрилат)поли-1,2-диметил-5- винилпиридиний-метилсульфат; блок-сополимер полиоксиэтилена и полиоксипропилена; полистиролсульфонат натрия; полиэтиленгликоль; Твин 80 – полиоксиэтиленсорбитан моноолеат; Твин 20 – полиоксиэтиленсорбитан монолаурат; Твин 40 – полиоксиэтиленсорбитан монопальмитат; Тритон X-100 – полиэтиленгликоля моно(тетраметилбутанол)фениловый эфир; ТОАБ – тетраоктиламмония бромид; формальдегид сульфоксилат натрия; фенилметиловый эфир; формамид; цитрат натрия; целлюлозные нанокристаллы; цетилтриметиламмония бромид; этиленгликоль; этиленгликоль диметакрилат; этилендиаминтетрауксусная кислота; полипропилениминовые дендримеры с диаминобутановым ядром с 1 по 5-е поколение; поли(амидоаминовые) дендримеры с 3-го по 6-е поколение; поли(амидоаминовые) дендримеры 4-го поколения; – альгинат натрия.

Получение наночастиц меди сопровождается окислительными реакциями, поэтому в ряде работ синтез ведут в токе инертного газа. Такой прием ведет к удорожанию целевого продукта.

Эксперименты по использованию в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты позволяют надеяться, что полученные продукты могут найти промышленное использование, так как полученные растворы обладают хорошей стабильностью, спектры плазмонного резонанса соответствуют ожидаемым, размеры частиц как правило не превышают 100 нм. Так, в первые минуты реакции образуется комплекс меди с аскорбиновой кислотой. Цвет раствора темно-сиреневый, затем цвет меняется до ярко-желтого. При дальнейшей термообработке происходит окислительно-восстановительный распад промежуточного продукта с образованием ультрадисперсной меди и продуктов окисления аскорбиновой кислоты.

Наиболее впечатляющие результаты были получены нами при использовании лимонной кислоты, которые позволили получить стабильные частицы устойчивые в течении 5-7 суток (визуально, спектры плазмонного резонанса).

Поверхностная проклейка бумаги-основы синтезированными растворами наномеди позволила установить, что степень удержания частиц чрезвычайно высокая, что, скорее всего, позволит выдержать требования по миграции к соединениям меди, предъявляемым к бумаге для упаковки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М: Химия. 2000. 672с.
2. Сименюк Г.Ю. Синтез и исследование ультрадисперсных порошков меди и создание композиций на их основе: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. РАН Сибирское отделение Кемеровский филиал института твердого тела и механохимии. Кемерово. 2005. 142с.
3. M. Abdulla-Al-Mamun, Y. Kusumoto, M. Muruganandham. Simple new synthesis of copper nanoparticles in water/acetonitrile mixed solvent and their characterization. *Materials Letters*. 2009.Vol.63. No.23. P.2007-2009.
4. N. Dadgostar, S. Ferdous, D. Henneke. Colloidal synthesis of copper nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *Materials Letters*. 2010. Vol.64. No.1. P.45-48.