НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИТОТЕХНОЛОГИЙ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Диссертационный совет Д 02.17.561

На правах рукописи
УДК:
546.56:549.07(575.2)(043.3)

ОРОЗМАТОВА ГУЛНУР ТЫНЧЫЛЫКОВНА

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бишкек-2018

Работа выполнена на кафедрах физколлоидной, аналитической, органической химии и химической технологии Ошского государственного университета и химии и технологии её обучения Кыргызского государственного университета им. И. Арабаева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сатывалдиев Абдураим

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Рахимова Мубаширхон Мирзоевна

кандидат химических наук, доцент
Мурзабекова Эльмира Тунгатаровна

Ведущая организация: факультет химии и химической технологии Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына

Защита диссертации состоится 31 мая 2018 года в 10^{00} часов на заседании диссертационного совета Д 02.17.561 при Институте химии и фитотехнологий Национальной академии наук Кыргызской Республики, Ошском Государственном Университете МОиН КР по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке НАН КР по адресу: 720071, г. Бишкек, пр. Чуй, 265-а и на сайте дисертационного совета: http://www.ihftnaskr.kg

Автореферат разослан 27 апреля 2018 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник Камбарова Г.Б.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Материалы в наноразмерном состоянии обладают специфическими свойствами, которые обусловлены особенностями формирования структуры и наличием большого количества атомов, находящихся на поверхности частиц. Вследствие нескомпенсированности связей атомов, находящихся приповерхностных слоях наноразмерных частиц, нарушается симметрия распределения сил, действующих на них. Это приводит к увеличению свободной энергии их поверхности, что определяет уникальные физико-химические свойства наночастиц [Помогайло А.Д., 2001]. Особые свойства нанодисперсных порошков металлов, в том числе меди, представляют большой интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Нанодисперсные медные порошки имеют широкие перспективы применения в качестве катализаторов для таких процессов, как конверсия тяжелых фракций нефти, превращение спиртов в альдегиды, окисление CO, преобразование солнечной энергии, изомеризация хлоролефинов, а также в микроэлектронике, при создании жидко- и газофазных датчиков и сенсоров [Королева М.Ю., 2011]. Антибактериальные свойства наночастиц меди могут быть использованы для создания препаратов с высокой биологической активностью для применения в экологии, медицине и сельском хозяйстве [Егорова Е.М., 2001].

Основным методом получения наночастиц меди является химическое восстановление из растворов, что не требует сложного оборудования и позволяет получать частицы с заданными параметрами [Солдатенко Б.М., 2014]. Однако, образование наночастиц металлической меди в этих условиях обычно сопровождается их окислением, и задачу их надёжного синтеза нельзя считать решённой. Результаты, полученные разными исследователями, часто противоречат друг другу. Концентрация металлов в коллоидных растворах, как правило, низка, что существенно ограничивает их практическое применение. Противоречивы также сведения о составе, структуре и свойствах полученных наночастиц меди. Все это делает работу, направленную на выявление закономерностей получения наночастиц меди, актуальной.

Цель и задачи исследования. Цель – установление закономерностей синтеза наночастиц меди и их гидрозолей при восстановлении ионов меди (II) гидразином в присутствии поверхностно-активных веществ и изучение свойств синтезированных нанопорошков меди.

Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- определение характера влияния различных факторов (природы солей меди и поверхностно-активных веществ, концентрации реагентов и состава реакционной среды) на образование наночастиц металлической меди;
- изучение полученных продуктов с помощью физико-химических методов (рентгенофазого анализа, просвечивающей и сканирующей

электронной микроскопии, оптической спектроскопии) для установления фазового состава и морфологии нанопорошков меди;

- изучение химических, каталитических и антибактериальных свойств нанопорошков меди;
- определение оптимальных условий синтеза устойчивых гидрозолей наночастиц меди.

Связь темы диссертации с планом научно-исследовательских работ. Данная работа выполнена на кафедрах физической, аналитической, органической химии и химической технологии Ошского государственного университета в соответствии с госбюджетной темой «Разработка новых физико-химических основ инновационной технологии получения новых материалов, биологически активных веществ и удобрений» (№ гос. регистрации 0005834, 2009-2017 гг) и химии и технологии ее обучения Кыргызского государственного университета им. И. Арабаева по проекту МОиН КР «Изучение свойств наноразмерных порошков металлов, полученных в условиях искрового разряда и методом химического восстановления» (№ гос. регистрации 0005305, 2010-2013 гг) и госбюджетной теме «Разработка физико-химических основ синтеза наноразмерных металлов» (2010-2017).

Научная новизна работы. Изучены закономерности восстановления ионов меди в растворе до металла гидразином. Установлено, что степень восстановления меди зависит от природы солей меди, поверхностно-активных веществ и состава реакционной среды. При восстановлении ионов меди гидразином образуются нанодисперсные частицы меди с размерами менее 10 нм, которые образуют агрегаты с различными размерами. Установлено, что химическая и каталитическая активность нанопорошков меди зависит от условий их синтеза. Показано, что нанопорошки меди обладают антибактериальной активностью в отношении возбудителя бактериального ожога *Erwinia amylovora.* Методом потенциометрического титрования установлено, что гидразин является эффективным восстановителем ионов меди в аммиачной и щелочной среде.

Получены устойчивые более 100 суток гидрозоли наночастиц меди в присутствии желатина, додецилсульфата натрия и бромид гексадецилпиридиния с концентрацией 0,2-0,4%.

Практическая значимость полученных результатов. Установленные закономерности могут быть использованы для разработки методик синтеза стабильных наночастиц меди. Предложен метод получения устойчивых гидрозолей наночастиц меди. Нанопорошки меди могут быть использованы в качестве катализаторов и антибактериальных препаратов.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- закономерности восстановления ионов меди в растворе до металла гидразином;

- результаты изучения фазового состава, дисперсности и морфологии нанопорошков меди;
- результаты изучения химической, каталитической и биологической активности нанопорошков меди;
- результаты изучения окислительно-восстановительной системы Cu^{2+}-N_2H_4;
- условия получения устойчивых гидрозолей наночастиц меди.

Личный вклад соискателя. Автором проведен анализ научной литературы, посвященной получению наноразмерной меди методами химического восстановления. Проведены эксперименты по синтезу нанопорошков и гидрозолей наночастиц меди, а также по изучению фазового состава, дисперсности, химических и каталитических свойств нанопорошков, оптических спектров и устойчивости гидрозолей наночастиц меди. Обсуждены результаты эксперимента и сделаны выводы.

Апробация результатов исследований. Результаты исследований докладывались на следующих конференциях: Республиканской научно-практической конференции «Химия. Химическая технология. Проблемы и перспективы», Бишкек, 2013; Международной научно-практической конференции «Современное развитие химических и биологических наук и педагогическое образование», Бишкек, 2014; Республиканской научно-практической конференции «Роль науки и образования в современных условиях глобализации», Ош, 2015; Международной конференции «International Conference on Aerospace Technology, Communications and Energy Systems (ATCES 2017)», Samara University, Russia, 2017; Международной научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии. Актуальные вопросы естествознания, гуманитарных наук», Ош, 2017.

Публикации. По результатам исследования опубликованы 16 научных статей, из них 2 статьи в журналах России (РИНЦ) и 1 статья в SCOPUS.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, изложенных на 120 страницах компьютерного текста, включая 21 таблицу и 44 рисунков, библиографию из 126 наименований.

Основное содержание работы

Во введении изложена актуальность темы диссертационной работы. Сформулированы цель и задачи исследования, а также основные положения, выносимые на защиту. Определена научная новизна и практическая значимость результатов исследований.

В первой главе приведен обзор научной литературы по синтезу наночастиц меди методом химического восстановления. На основе анализа и сопоставления литературных данных выбран в качестве восстановителя для синтеза наночастиц меди гидразин.

Вторая глава диссертации посвящена объекту и методам исследования. Объектом исследования являются синтезированные нанопорошки меди и гидрозоли наночастиц меди, а для изучения их свойств использованы современные физико-химические методы.

В третьей главе приводятся экспериментальные данные по изучению фазового состава, дисперсности, химических, каталитических и биологических свойств синтезированных нанопорошков меди.

Четвертая глава посвящена получению и изучению свойств гидрозолей наночастиц меди.

Влияние природы солей, поверхностно-активных веществ и состава реакционной среды на процесс восстановления меди. Для получения наночастиц меди методом химического восстановления в основном используют сульфат меди. Определенный интерес представляет использование других солей меди, т.к. анионы, адсорбируясь на поверхности нанодисперсных частиц, могут играть роль стабилизатора. Поэтому для получения наночастиц меди использованы кристаллогидраты сульфата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, тартрата $CuC_4H_4O_6 \cdot 3H_2O$, бутирата $Cu(C_3H_7COO)_2 \cdot 2H_2O$ и бензоата меди $Cu(C_6H_5COO)_2 \cdot 3H_2O$ (рис. 1).

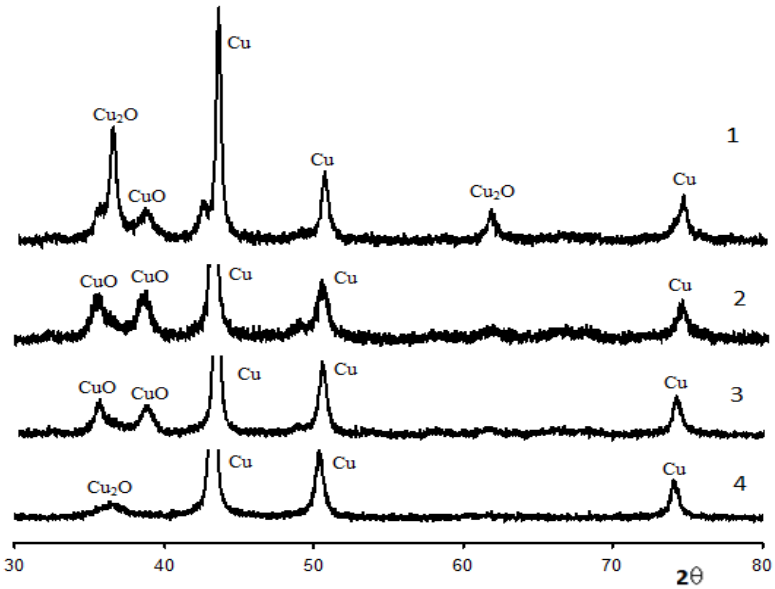


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов восстановления меди из растворов солей $CuSO_4$ (1), $CuC_4H_4O_6$ (2), $Cu(C_3H_7COO)_2$ (3) и $Cu(C_6H_5COO)_2$(4) в щелочной среде (pH=11).

Результаты анализа дифрактограмм продуктов восстановления меди показывают, что на восстановление меди влияет природа аниона соли (рис.1, табл.1). Наибольший выход нанопорошков меди наблюдается из раствора бензоата меди.

Дальнейшие эксперименты были проведены с использованием сульфата меди, т.к. он более доступный, относительно дешевый и хорошо растворим в воде.

Таблица 1 – Зависимость выхода (η) и плотности (ρ) нанопорошков меди от природы аниона

№	Анион	η, %	ρ, г/см^3
1	SO_4^{2-}	68,2	1,06
2	$C_4H_4O_6^{2-}$	72,8	1,18
3	$C_3H_7COO^-$	79,6	1,24
4	$C_6H_5COO^-$	82,2	1,21

Изучено влияние состава реакционной среды и природы поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процесс восстановления меди (рис. 2, 3). В качестве ПАВ использованы: пищевой желатин (желатин), полиакриловая кислота (ПАК), геллан, поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилпирролидон (ПВП), додецилсульфат натрия (ДДСН) и бромид гексадецилпиридиний (БГДП).

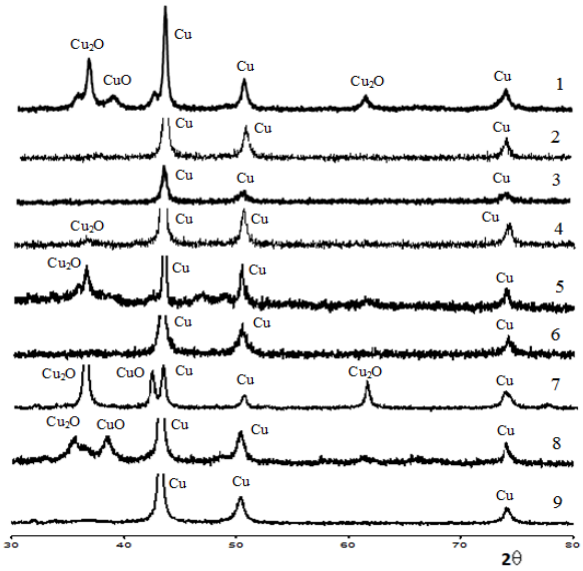


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов восстановления меди в щелочной среде (pH=11) (1) и в присутствии желатина (2), ПАК (3), геллана (4), ПВС (5), ПЭГ (6), ДДСН (7), ПВП (8) и БГДП (9).

Анализ дифрактограмм показывает, что в щелочной среде практически полное восстановление ионов меди происходит в присутствии желатина, ПАК, ПЭГ и БГДП (рис. 2, табл.2). В аммиачной среде продукты, состоящие только из металлической меди, образуются в присутствии желатина, ПВП, ДДСН и БГДП (табл.2).

В щелочной среде наибольший выход наночастиц меди наблюдается в присутствии ПЭГ, а наименьший выход в присутствии ДДСН. В аммиачной среде в присутствии БГДП выход наночастиц меди наиболее высокий (табл.2).

Плотность нанопорошков меди также зависит от условий синтеза. Полученные в аммиачной среде порошки меди имеют более высокие значения плотности по сравнению с порошками, полученными в щелочной среде (табл.2).

Таблица 2 – Зависимость выхода (η) и плотности (ρ) нанопорошков меди от условий синтеза

№	Стабилизатор	Условие реакции	η, %	ρ, г/см^3
1.	-	NaOH	68,2	1,06
		NH_4OH	93,4	1,24
2.	Желатин	NaOH	96,3	1,16
		NH_4OH	98,6	1,26
3.	ПАК	NaOH	97,6	1,08
		NH_4OH	76,6	1,23
4.	Геллан	NaOH	94,6	1,23
		NH_4OH	88,7	1,24
5.	ПВС	NaOH	76,9	1,30
		NH_4OH	79,2	1,28
6.	ПЭГ	NaOH	97,8	1,17
		NH_4OH	75,3	1,25
7.	ПВП	NaOH	73,6	1,15
		NH_4OH	95,8	1,27
8.	ДДСН	NaOH	46,7	1,24
		NH_4OH	98,9	1,25
9.	БГДП	NaOH	95,1	1,12
		NH_4OH	99,2	1,27

Таким образом, для синтеза наночастиц меди гидразином в щелочной среде необходимо процесс проводить в присутствии желатина, ПАК, ПЭГ и БГДП, а в аммиачной среде в присутствии желатина, ПВП, ДДСН и БГДП.

Элементный состав продуктов восстановления меди.

Таблица 3 - Результаты рентгеноспектрального микроанализа продуктов восстановления меди в щелочной и аммиачной среде и в присутствии ДДСН и БГДП

№	ПАВ	Содержание элементов							
		Cu		O		C		S	
		Масс.%	Ат.%	Масс.%	Ат.%	Масс.%	Ат.%	Масс.%	Ат.%
NaOH									
1.	-	81,25	50,28	14,32	35,19	4,44	14.53	-	-
2.	ДДСН	48,25	16,35	17,09	23,01	33,30	59,72	1,36	0,92
3.	БГДП	74,39	37,83	10,02	20,23	15,59	41,93	-	-
NH_4OH									
1.	-	96,61	87,76	2,13	6,52	1,26	5,72	-	-
2.	ДДСН	90,75	67,19	3,53	10,37	5,73	22,44	-	-
3.	БГДП	89,33	62,84	2,75	7,69	7,92	29,47	-	-

Методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа определено количественное содержание элементов в продуктах восстановления меди (табл.3) .

Все продукты восстановления меди состоят из меди, кислорода и углерода. Содержание элементов зависит от условий синтеза. Максимальное количество меди содержится в составе продукта, полученного в аммиачной среде, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Значительное содержание углерода в составе продуктов можно обьяснить адсорбцией ПАВ на поверхности частиц меди (рис. 3).

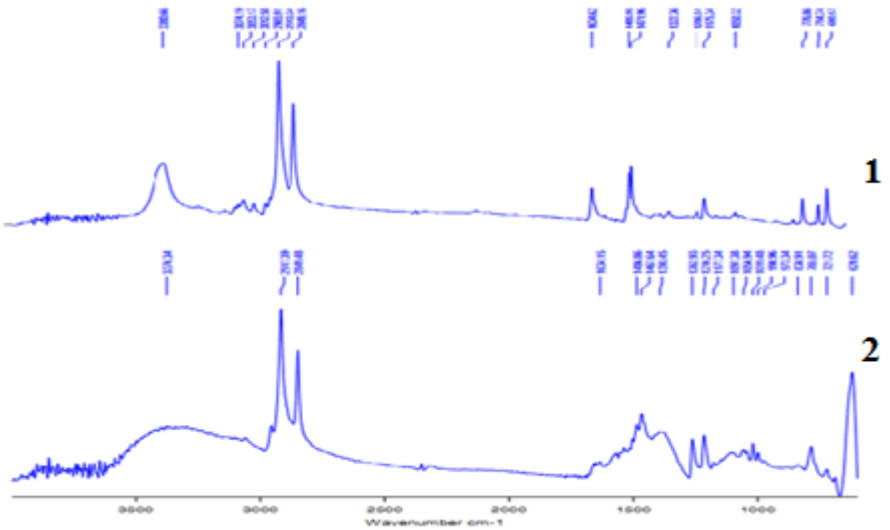


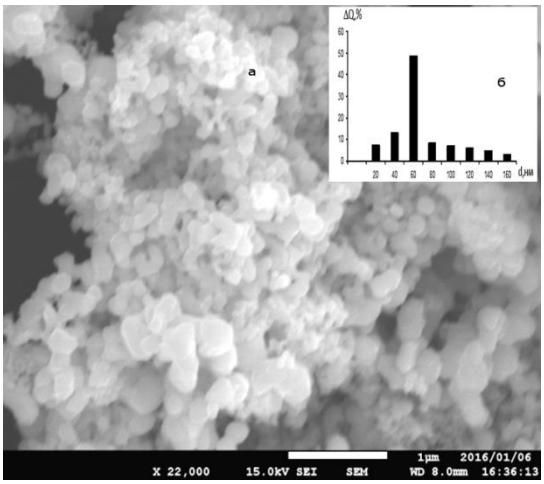
Рис. 3. ИК-спектры БГДП (1) и нанопорошка меди (2), синтезированного в присутствии БГДП в аммиачной среде.

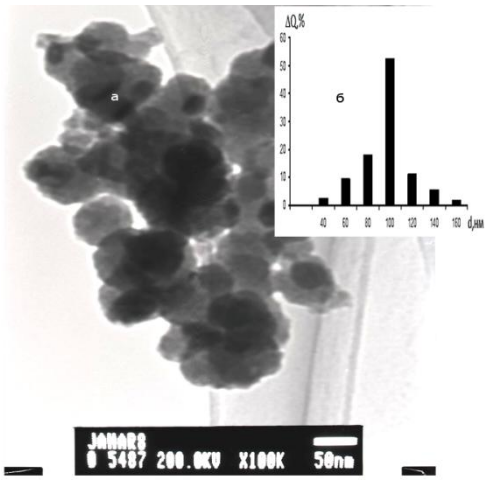
На ИК-спектре нанопорошка меди, синтезированного в присутствии БГДП, наблюдаются полосы поглощения характерные для бромида гексадецилпиридиния. Полосы валентных и деформационных колебаний - CH_3 и $–CH_2$- групп практически не изменяются. Изменение полос наблюдается в области, характерной для пиридинового кольца и появляется очень интенсивная полоса при 621 $см^{-1}$, что, возможно, связано взаимодействием азота пиридиновой группы с поверхностью частиц меди.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа и ИК-спектроскопии указывают на то, что для получения наночастиц меди восстановление необходимо проводить в присутствии ПАВ, которые образуют на поверхности наночастиц защитный слой.

Дисперсность нанопорошков меди. При восстановлении ионов меди гидразином происходит образование наноразмерных частиц меди, которые

образуют агрегаты, в основном, сферической формы и различных размеров в зависимости от природы ПАВ (рис. 4). Эти агрегаты, в свою очередь, состоят из частиц размерами менее 10 нм, что подтверждают микрофотографии нанопорошков меди, снятые с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (рис. 4).





1 2

Рис. 4. Микрофотографии (а) и распределение по размерам (б) нанопорошков меди, полученных в аммиачной среде (1) и в присутствии желатина (2).

Распределение агрегатов наночастиц меди по размерам показывает, что средний диаметр агрегатов зависит от условий синтеза (табл.4).

Таблица 4 - Влияние условий синтеза на размеры агрегатов ($d_{агр.}$) и областей конгерентного рассеяния ($d_{ОКР}$) наночастиц меди

№	ПАВ	$d_{агр.}$, нм	Содержание агрегатов, %	$d_{ОКР}$, нм
1.	-	60	49,0	21
2.	Желатина	100	52,5	25
3.	ДДСН	30	38,5	23
4.	БГДП	200	46,6	27

Наиболее низкоразмерные агрегаты со средним диаметром 30 нм образуются в присутствии ДДСН. Результаты расчета размеров ОКР подтверждают образование наночастиц меди при химическом восстановлении. Размеры частиц меди составляют от 21 до 27 нм в зависимости от условий синтеза.

Химическая и каталитическая активность нанопорошков меди.

Известно, что нанодисперсные частицы с избыточной поверхностной энергией обладают высокой химической активностью. В связи с этим определенный интерес представляет изучение взаимодействия синтезированных нанопорошков меди с раствором аммиака.

При взаимодействии меди с раствором аммиака образуется комплексный ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$:

$$Cu + 4NH_4OH + O_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2H_2O + 4OH^-$$

Скорость взаимодействия порошков меди с раствором аммиака зависит от природы порошков меди (рис. 5).

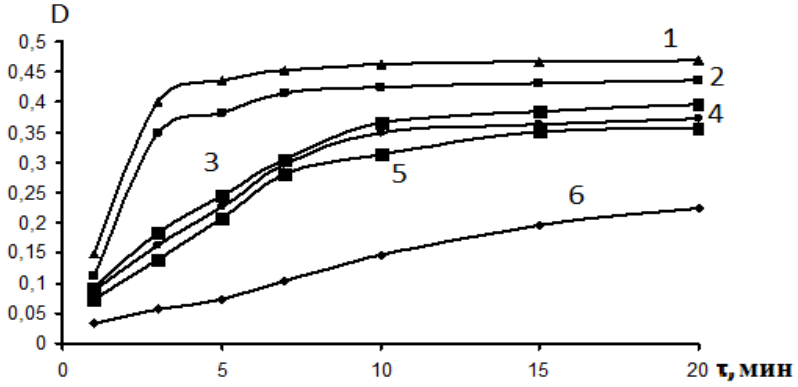


Рис. 5. Кинетические кривые взаимодействия порошков меди с раствором аммиака. Порошки меди: 1- Cu-1; 2 -Cu-5; 3 -Cu-2; 4 - Cu-3; 5 -Cu-4; 6 -Cu-6. Обозначение порошков меди: Cu-1 – синтезированный в аммиачной среде; Cu-2 – синтезированный в присутствии желатина; Cu-3 – синтезированный в присутствии ДДСН; Cu-4 – синтезированный в присутствии БГДП; Cu-5 –синтезированный при электроискровом диспергировании меди в воде; Cu-6 – промышленный порошок меди марки «ПМС-1».

Скорость реакции взаимодействия порошков меди с раствором аммиака при избытке аммиака описывается уравнением реакции первого порядка:

$$k = \frac{2,3}{\tau} \cdot \lg \frac{c_o}{c_o - c} = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{D_o}{D_o - D}$$

где C_o и C – концентрация ионов меди при полном растворении меди и в момент времени τ; D_o и D – оптическая плотность раствора при полном растворении меди и в момент времени τ

Результаты расчета константа скорости взаимодействия порошков меди с раствором аммиака приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Константа скорости взаимодействия порошков меди с раствором аммиака

$k \cdot 10^1$, мин$^{-1}$					
Cu-1	Cu-5	Cu-2	Cu-3	Cu-4	Cu-6
3,05	2,35	1,34	1,23	1,11	0,33

Сравнение константы скорости показывает, что наибольшей скоростью взаимодействует с раствором аммиака нанопорошок, полученный химическим восстановлением в отсутствии ПАВ.

Одним из перспективных направлений применения наноразмерной меди, является использование ее в качестве катализатора. Для изучения

каталитической активности нанопорошков меди в качестве модельной использована реакция окисления-восстановления иода (рис. 6).

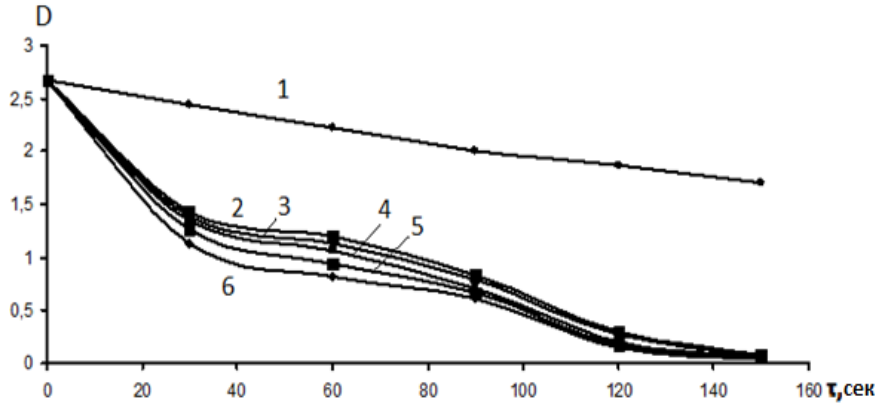


Рис. 6. Кинетические кривые реакции окисления-восстановления иода в присутствии порошков меди. Порошки меди: 1- Cu-6; 2 – Cu-4; 3 – Cu-3; 4 – Cu-2; 5- Cu-5; 6 – Cu-1.

Скорость реакции окисления-восстановления иода при избытке воды описывается уравнением реакции первого порядка:

$$k = \frac{2,3}{\tau} \cdot \lg \frac{c_o}{c} = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{D_o}{D}$$

где C_o и C – концентрация иода в начале реакции и в момент времени τ; D_o и D – оптическая плотность раствора в начале реакции и в момент времени τ.

Результаты расчета константа скорости реакции окисления-восстановления иода приведены в табл. 6.

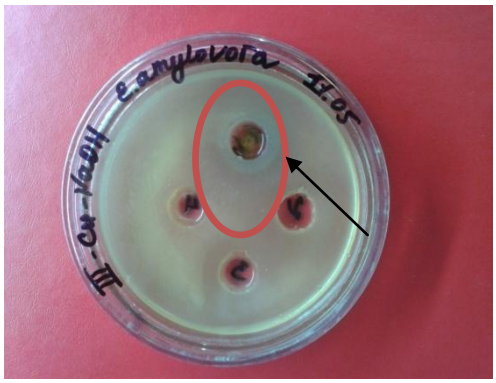
Таблица 6 - Константа скорости реакции окисления-восстановления иода в присутствии порошков меди

$k \cdot 10^2$, $сек^{-1}$					
Cu-1	Cu-5	Cu-2	Cu-3	Cu-4	Cu-6
2,26	2,16	2,07	1,84	1,84	0,31

Каталитическая активность нанопорошков совпадает с их химической активностью: Cu-1 > Cu-2 > Cu-3 = Cu-4.

Биологическая активность нанопорошков меди. Одной из актуальных проблем современной технологии, учитывая постоянный рост резистентности бактерий к действию антибиотиков, является поиск новых агентов, обеспечивающих антимикробное действие. Среди нанометаллов перспективным кандидатом на создание лекарственных средств нового поколения является медь.

Проведено испытание биологической активности нанопорошков меди, по отношению к возбудителю болезней сельхозкультур *Erwinia amylovora* (рис.7).



1

2

Рис. 7. Зона подавления роста культуры *Erwinia amylovora* при воздействии наночастиц меди, полученных в щелочной (1) и аммиачной (2) среде.

Таблица 7 – Зависимость зоны подавления роста (мм) возбудителя бактериального ожога *Erwinia amylovora* от концентрации наночастиц меди через 72 часа

№	Нанопорошок меди	Концентрация наночастиц меди			
		5 мг/мл	1 мг/мл	0,5 мг/мл	0,1 мг/мл
1.	Cu-NaOH	20,0	16,0	10,0	4,0
2.	Cu-NH_4OH	18,0	4,0	4,0	3,0
3.	Cu- NaOH-Жел.	18,0	7,0	4,0	1,0
4.	Cu- NH_4OH-Жел.	17,0	12,0	8,0	1,0

Установлено, что нанопорошки меди обладают достаточно высокой активностью для возбудителя бактериального ожога *Erwinia amylovora*, а зона подавления роста возбудителя зависит от концентрации наночастиц меди (табл. 7).

Электрохимические свойства системы Cu^{2+} - N_2H_4. Система Cu^{2+}-N_2H_4 является окислительно-восстановительной, где медь восстанавливается, а гидразин окисляется. Восстановление ионов меди гидразином является окислительно-восстановительным процессом, протекающим по схеме:

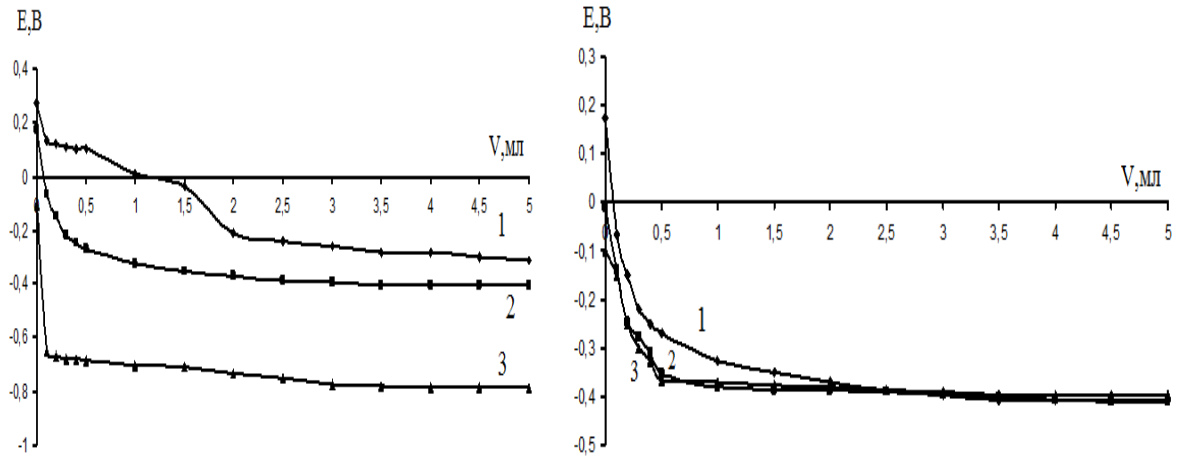
$$2Cu^{2+} + N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow 2Cu + N_2 + 4H_2O$$

Согласно этой схеме потенциал электрода определяется по уравнению

$$E = E^o + \frac{2,3RT}{4F} lg\alpha^2_{Cu^{2+}} \cdot \alpha_{N_2H_4} \cdot \alpha^4_{OH^-}$$

где E, E^o – электродные потенциалы при данной концентрации и стандартные, В; R– универсальная газовая постоянная; F- число Фарадея; T – абсолютная температура, К; $\alpha_{Cu^{2+}}$, $\alpha_{N_2H_4}$, α_{OH^-}, – активности ионов меди, гидразина, гидроксид иона.

Поэтому данная система изучена методом потенциометрического титрования (рис. 8).



а б

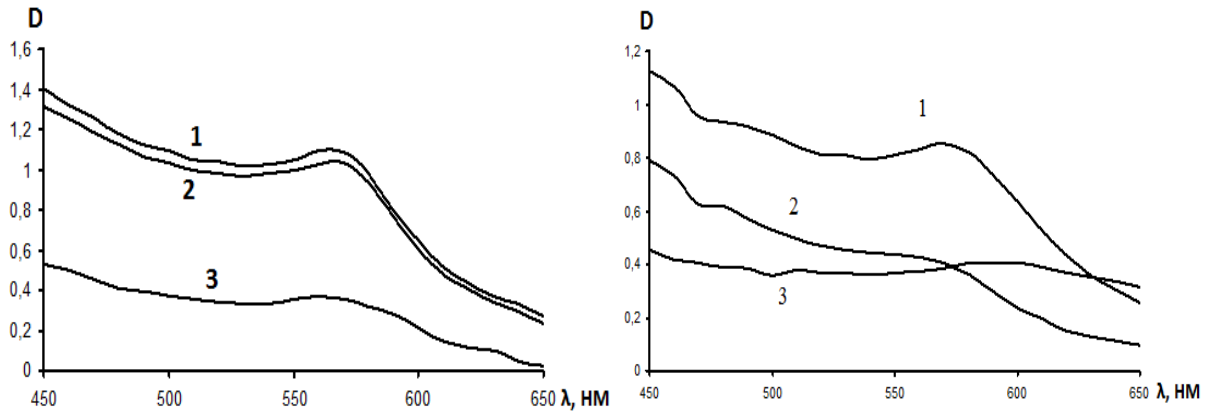
Рис. 8. Кривые потенциометрического титрования ионов меди раствором гидразина в нейтральной (pH=6,9) (1), аммиачной (pH=11) (2), щелочной (pH=11) (3) среде (а) и в аммиачной (1) среде в присутствии ПВП (2), ДДСН (3) (б).

В окислительно-восстановительной системе, чем значительнее изменение потенциала, тем выше степень протекания полуреакций. Изменение потенциала системы Cu^{2+} - N_2H_4 зависит от pH растворов. В нейтральном растворе даже многократный избыток восстановителя мало влияет на потенциал системы. В аммиачном растворе небольшое количество гидразина приводит к значительному изменению потенциала системы. Резкое изменение потенциала данной системы наблюдается в щелочном растворе (рис. 8, а).

К уменьшению размера частиц меди способствует введение в раствор ПАВ. Поэтому проводилось титрование раствора меди в присутствии ПВП и ДДСН в качестве ПАВ в аммиачной и щелочной средах (рис. 8, б). В присутствии ПВП и ДДСН потенциал системы Cu^{2+}- N_2H_4 изменяется значительно.

Полученные экспериментальные данные подтверждают, что гидразин является эффективным восстановителем в аммиачной и щелочной средах, поэтому синтез наночастиц меди проводился в этих средах в присутствии ПАВ.

Спектры поглощения гидрозолей наночастиц меди. В растворах наночастиц многих металлов, в том числе наночастиц меди, имеются интенсивные полосы оптического поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях электромагнитного излучения, т.е. так называемые полосы поверхностного плазменного резонанса (ППР). Вид спектра поглощения гидрозолей наночастиц меди зависит от концентрации ПАВ (рис. 9).



а б

Рис. 9. Оптические спектры поглощения гидрозолей наночастиц меди ($C_{Cu}=1\cdot10^{-3}$ моль/л), полученных в присутствии желатина (а) и ДДСН (б) с концентрацией 0,1% (3), 0,2% (1) и 0,4% (2), через 24 часа от начала синтеза.

Гидрозоли наночастиц меди, полученные в присутствии желатина, имеют максимумы поглощения ($\lambda_{мах}$) при длине волны электромагнитного излучения 560-570 нм в зависимости от концентрации желатина. На оптических спектрах гидрозолей наночастиц меди, полученных в присутствии ДДСН, положение и значение интенсивности ППР также зависят от концентрации ПАВ (рис.9, б; табл.8).

Таблица 8 - Влияние концентрации ПАВ на максимумы ($\lambda_{мах}$) и интенсивности (D) поглощения гидрозолей меди через 24 часа от начала синтеза

№	ПАВ	Концентрация ПАВ, % (масс.)	$\lambda_{мах}$, нм	D
1.	Желатин	0,1	560	0,369
		0,2	570	1,032
		0,4	560	1,093
2.	ДДСН	0,1	590	0,407
		0,2	570	0,851
		0,4	-	-
3.	БГДП	0,1	590	1,408
		0,2	570	1,388
		0,4	580	1,645

Оптические спектры гидрозолей наночастиц меди, полученные в присутствии БГДП, независимо от его концентрации, характеризуются достаточно интенсивной и узкой полосой поглощения (табл. 8).

Вид, интенсивность и положение поверхностного плазменного резонанса определяются размером и формой наночастиц. Для сферических наночастиц меди с размером 2-10 нм, положение поверхностного плазменного резонанса соответствует 570 нм.

Зависимость ППР от концетрации ПАВ показывает, что для получения гидрозолей наночастиц меди оптимальной концентрацией ПАВ является 0,2%. Гидрозоли наночастиц меди, полученные при этой концентрации ПАВ характеризуются одинаковым положением ППР ($\lambda_{мах}$= 570 нм).

На максимум поглощения и интенсивности ППР гидрозолей наночастиц меди также влияет время (табл.9).

Таблица 9 - Зависимости максимума ($\lambda_{мах}$) и интенсивности (D) ППР гидрозолей наночастиц меди, полученных в присутствии ПАВ с концентрацией 0,2% от времени

№	ПАВ	Время, час	$\lambda_{мах}$,нм	D
1.	Желатин	3 24 72	560 570 560	0,599 1,032 1,049
2.	ДДСН	3 24 72	570 570 570	0,518 0,851 1,054
3.	БГДП	3 24 72	580 570 580	0,842 1,388 1,525

По увеличению оптической плотности гидрозолей наночастиц меди с течением времени можно предположить о том, что синтез и формирование наночастиц меди в присутствии ПАВ не заканчивается за определенный промежуток времени.

Устойчивость гидрозолей наночастиц меди.

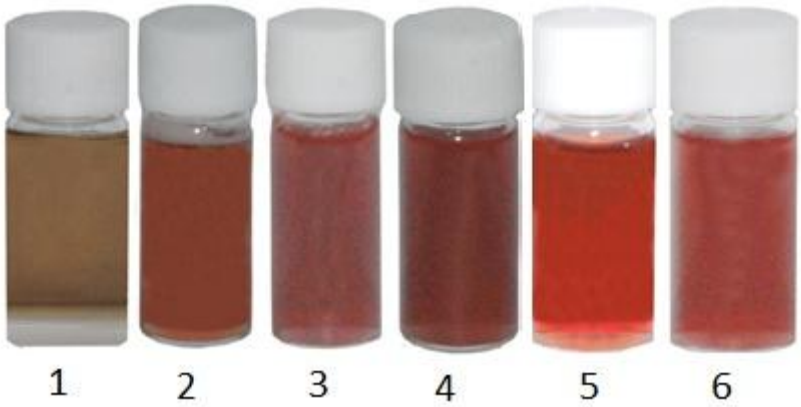
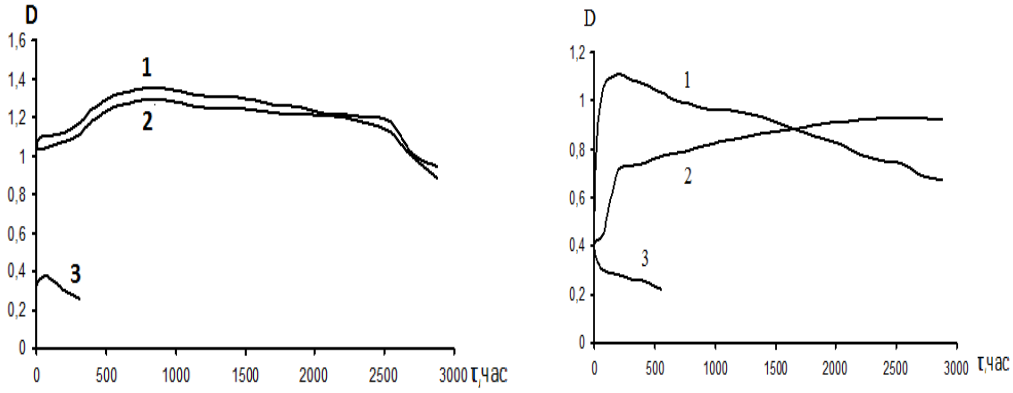


Рис. 10. Гидрозоли наночастиц меди, полученные в присутствии ДДСН (1,2), БГДП (3,4) и желатина (5,6) в аммиачной среде через 800 часов (35 суток) от начала синтеза. Концентрация ПАВ: 1,3,5 – 0,2%; 2,4,6 – 0,4%.

Синтезированные в водной среде наночастицы меди образуют гидрозоли, окрашенные в красно-коричневый цвет различной интенсивности в зависимости от природы ПАВ (рис. 10).



а б

Рис. 11. Зависимость оптической плотности гидрозолей наночастиц меди, полученных в присутствии желатина (а) [концентрация 0,1% (3), 0,2% (2) и 0,4% (1)] и ДДСН (б) [концентрацией 0,1% (3), 0,2% (1) и 0,4% (2)], от времени.

Таблица 10 - Устойчивость гидрозолей наночастиц меди, полученных в присутствии желатина, ДДСН и БГДП

№	ПАВ	Концентрация ПАВ, % (масс.)	D	Время коагуляции, час
1.	Желатин	0,1 0,2 0,4	0,376 0,881 0,941	250 - -
2.	ДДСН	0,1 0,2 0,4	0,302 0,676 0,922	40 - -
3.	БГДП	0,1 0,2 0,4	0,963 0,882 0,425	- 2040 1728

По характеру изменения оптической плотности гидрозолей наночастиц меди от времени можно судить об их устойчивости (рис. 11, табл.10).

Необходимо отметить, что в соответствующих гидрозолях наночастиц меди, полученных в присутствии желатина с концентрацией 0,2% и 0,4%, появление осадка не наблюдается даже через 2880 часов. При концентрации желатина 0,1% наблюдается появление осадка через 250 часов (рис.11,а; табл.10). Характер изменения оптической плотности гидрозолей наночастиц меди, полученных в присутствии ДДСН, зависит от времени, а также от концентрации ДДСН (рис. 11, б). При концентрации ДДСН 0,1% оптическая плотность гидрозоля уменьшается и через 40 часов в гидрозоле появляется осадок. В гидрозолях наночастиц меди с содержанием ДДСН 0,2% и 0,4% не наблюдается образование осадка через 2880 часов, т.е. наночастицы меди агрегативно устойчивы более 120 суток (табл.10). Зависимость оптической плотности гидрозолей наночастиц меди, содержащие в качестве ПАВ БГДП,

от времени достаточно сложная. При концентрации БГДП 0,1% оптическая плотность гидрозоли достаточно высокая и не появляется осадок в течение наблюдаемого времени. При концентрации БГДП 0,2% осадок появляется через 2040 часов. В гидрозоли наночастиц меди с содержанием БГДП 0,4% после 1728 часов начинает появляться заметный осадок (табл.10).

Таким образом, на основе изучения оптических спектров поглощения гидрозолей наночастиц меди можно сделать вывод о том, что агрегативная и седиментационная устойчивость гидрозолей наночастиц меди зависят от природы и концентрации ПАВ. Для получения достаточно устойчивых гидрозолей наночастиц меди концентрация ПАВ в растворе должна быть 0,2-0,4%.

ВЫВОДЫ

1.Установлены закономерности восстановления ионов меди гидразином в зависимости от природы солей меди, поверхностно-активных веществ и состава реакционной среды. В щелочной среде из раствора сульфата меди практически полное восстановление ионов меди происходит в присутствии желатина, ПАК, ПЭГ и БГДП, в аммиачной среде - в присутствии желатина, ПВП, ДДСН и БГДП.

2.Методом электронной микроскопии установлено, что при восстановлении ионов меди образуются нанодисперсные частицы меди с размерами менее 10 нм, которые образуют агрегаты сферической формы с различными размерами в зависимости от природы поверхностно-активных веществ.

3.Химическая и каталитическая активность нанопорошков меди зависят от условий их синтеза. Поверхностно-активные вещества на поверхности наночастиц образуют защитный слой, влияющий на их свойства.

4.Показано, что нанопорошки меди обладают антибактериальной активностью в отношении возбудителя бактериального ожога *Erwinia amylovora,* а зона подавления роста возбудителя зависит от концентрации наночастиц меди и условий их синтеза.

5.Изучена окислительно-восстановительная система, состоящая из ионов меди и гидразина, с применением метода потенциометрического титрования и установлено, что гидразин является эффективным восстановителем ионов меди в аммиачной и щелочной среде.

6. Методом химического восстановления получены устойчивые (более 100 суток) гидрозоли наночастиц меди в присутствии желатина, ДДСН и БГДП с концентрацией 0,2-0,4%.

Список опубликованных работ:

1. **Орозматова, Г.Т.** Изучение методом потенциометрического титрования условий восстановления наноразмерной меди из растворов

гидразином [Текст] / Г.Т. Орозматова, А.С. Сатывалдиев, Г.Н. Осмонканова // Известия НАН КР. - Бишкек, 2011. - №3. – С. 21-24.

2. **Орозматова, Г.Т.** Изучение возможности получения наноразмерной меди методом химического восстановления [Текст] / Г.Т. Орозматова, А.С. Сатывалдиев // Наука и новые технологии. – Бишкек, 2012. - №7. – С. 82-84.

3. **Орозматова, Г.Т.** Изучение каталитических свойств наноразмерной меди, полученной методом химического восстановления [Текст] / Г.Т. Орозматова, А.С. Сатывалдиев // Известия Вузов. - Бишкек, 2012. - №6. – С. 104-106.

4. **Баатыркулова, К.А**. Получение устойчивой суспензии наноразмерной меди [Текст] / [К. А. Баатыркулова, Г.Т. Орозматова, А.С. Сатывалдиев и др.] // Известия Вузов. – Бишкек, 2013. - №3. – С. 95-97.

5. **Орозматова, Г.Т.** Взаимодействие нанопорошков меди с раствором аммиака [Текст] / Г.Т. Орозматова // Известия Вузов. – Бишкек, 2013. - №4. – С. 106-108.

6. **Орозматова, Г.Т.** Изучение растворов наноразмерной меди методом электронной спектроскопии [Текст] / Г.Т. Орозматова, А.С. Сатывалдиев// Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. – Бишкек, 2014. - Вып.3. – С. 94-98.

7. **Орозматова, Г.Т.** О дисперсности наноразмерной меди, синтезированной методом химического восстановления в присутствии ПАК [Текст] / Г.Т. Орозматова // Известия Вузов. – Бишкек, 2014. - №5. – С. 68-70.

8. **Орозматова, Г.Т.** Влияние природы стабилизатора на дисперсность нанопорошков меди, синтезированных методом химического восстановления [Текст] / [Г.Т. Орозматова, Е.В. Высоцкая, Эмил Омурзак и др.] // Наука и новые технологии. – Бишкек, 2014. - №4. – С. 154-156.

9. **Орозматова, Г.Т.** Фазовый состав и дисперсность продуктов восстановления меди гидразином [Текст] / Г.Т. Орозматова, А.С. Сатывалдиев // Известия НАН РК, сер. химии и технологии. – Алматы, 2015. - №3. - С. 155-158.

10. **Орозматова, Г.Т.** Зависимость фазового состава продуктов восстановления меди от природы аниона [Текст] / Г.Т.Орозматова // Вестник ОшГУ. – Ош, 2015. - №4. - Вып. V.-С. 80-84.

11. **Орозматова, Г.Т.** Влияние природы поверхностно-активного вещества (ПАВ) на фазовый состав продуктов восстановления ионов меди [Текст] / Г.Т.Орозматова // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. – Бишкек, 2015. - №4. – С. 116-118.

12. **Орозматова, Г.Т.** Синтез наночастиц меди в присутствии додецилсульфата натрия [Текст] / Г.Т.Орозматова, А.С.Сатывалдиев, Эмил О. //Наука, техника и образование. - 2016. - №3 (21). –С. 67-70.

13. **Орозматова, Г.Т.** Получение устойчивых растворов наночастиц меди в присутствии додецилсульфата натрия [Текст] / Г.Т.Орозматова,

А.С.Сатывалдиев, Г.К.Насирдинова // Проблемы современной науки и образования. - 2016. - №6 (48). – С. 28-32.

14. **Орозматова, Г.Т.** Влияние поверхностно - активных веществ на устойчивость гидрозолей наночастиц меди [Текст] / Г.Т.Орозматова, А.С.Сатывалдиев, Туратбек к. Н. // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана, 2017, № 2. - С. 34-35.

15. **Орозматова, Г.Т.** Химическая активность нанопорошков меди, синтезированных методом химического восстановления [Текст] / Г.Т. Орозматова, А.С. Сатывалдиев, Б.С. Мурзакулова, Р.Т. Байматова //Вестник ОшГУ, 2017, вып.6. – С. 41-44.

16. **Satyvaldiev, A.S.** Copper Nanoparticles: Synthesis and Biological Activity [Текст] / A.S. Satyvaldiev, Z.K. Zhasnakunov, E. Omurzak, T.D. Doolotkeldieva, S.T. Bobusheva, G.T. Orozmatova, Z.Kelgenbaeva //IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2017, 302. – P. 1-7

Орозматова Гулнур Тынчылыковнанын
«Химиялык калыбына келтирүү ыкмасы менен жездин нанобөлүкчөлөрүн синтездөө» деген темадагы 02.00.01 –органикалык эмес химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасына сунуш кылынган диссертациясынын

КОРУТУНДУСУ

Негизги сөздөр: Жездин нанокүкүмдөрү, синтездөө, химиялык калыбына келтирүү, калыбына келтиргич, гидразин, беттик активдүү заттар, жездин нанобөлүкчөлөрү, фазалык курам, дисперстүүлүгү, химиялык активдүүлүк, каталитикалык активдүүлүк, биологиялык активдүүлүк, жездин нанобөлүкчөлөрүнүн гидрозолу, оптикалык спектр, туруктуулук.

Изилдөөнүн объектиси: Жездин нанокүкүмдөрү жана нанобөлүкчөлөрүнүн гидрозолу.

Иштин максаты: Беттик активдүү заттардын катышуусунда жез иондорун (II) гидразин менен калыбына келтирүү менен жездин нанобөлүкчөлөрүн жана алардын гидрозолдорун синтездөө закон ченемдүүлүктөрүн аныктоо жана жездин синтезделген нанокүкүмдөрүнүн касиеттерин изилдөө.

Изилдөө ыкмалары: Рентген фазалык анализ, электрондук микроскопия, рентген спектралдык микроанализ, ИК-спектроскопия, оптикалык спектроскопия.

Илимий жабдыктар: RINT-2500 HV дифрактометри, энергиялык дисперсиялык рентгендик микроанализдөөчү системасы менен JOEL JSM-7600F сканирлөөчү электрондук микроскобу, JEOL-2000 FX көрүнүүчү электрондук микроскобу, Nikolet-IR-1200 ИК-спектрометри, СФ-46 спектрофотометри, ЭВ-74 pH-метри.

Изилдөөнүн жыйынтыктары: Жез иондорунун металлга чейин калыбына келтирүү закон ченемдүүлүктөрү аныкталды. Жездин иондору гидразин менен калыбына келгенде, өлчөмдөрү ар түрдүү агрегаттарды пайда кылган, өлчөмдөрү 10 нм төмөн болгон жездин нанодисперстүү бөлүкчөлөрү пайда болот. Жездин нанокүкүмдөрүнүн химиялык жана каталитикалык активдүүлүгү аларды синтездөө шартынан көз карандылыгы көрсөтүлгөн. Жездин нанокүкүмдөрү антибактериалдык активдүүлккө ээ. Концентрациясы 0,2-0,4% болгон желатиндин, натрийдин додецилсульфатынын жана гексадецилпиридинийдин бромидинин катышуусунда 100 суткадан ашык туруктуу жездин нанобөлүкчөлөрүнүн гидрозолу алынган.

Колдонуу тармагы: химия өнөр жайы, медицина жана айылчарбасы.

РЕЗЮМЕ

диссертации Орозматовой Гулнуры Тынчылыковны на тему: «Синтез наночастиц меди методом химического восстановления» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия

Ключевые слова: нанопорошки меди, синтез, химическое восстановление, восстановитель, гидразин, поверхностно-активные вещества, наночастицы меди, фазовый состав, дисперсность, химическая активность, каталитическая активность, биологическая активность, гидрозоли наночастиц меди, оптический спектр, устойчивость.

Объект исследования: нанопорошки и гидрозоли наночастиц меди.

Цель работы: установление закономерностей синтеза наночастиц меди и их гидрозолей при восстановлении ионов меди (II) гидразином в присутствии поверхностно-активных веществ и изучение свойств синтезированных нанопорошков меди.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, ИК-спектроскопия, оптическая спектроскопия.

Научное оборудование: дифрактометр RINT-2500 HV, сканирующий электронный микроскоп JOEL JSM-7600F с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора, просвечивающий электронный микроскоп JEOL-2000 FX, ИК-спектрометр Nikolet-IR-1200, спектрофотометр СФ-46, pH-метр ЭВ-74.

Полученные результаты и их новизна: Установлены закономерности восстановления ионов меди до металла. При восстановлении ионов меди гидразином образуются нанодисперсные частицы меди с размерами менее 10 нм, которые образуют агрегаты с различными размерами. Показано, что химическая и каталитическая активность нанопорошков меди зависит от условий их синтеза. Нанопорошки меди обладают антибактериальной активностью. Получены устойчивые (более 100 суток) гидрозоли наночастиц меди в присутствии желатина, додецилсульфата натрия и бромид гексадецилпиридиния с концентрацией 0,2-0,4%.

Область применения: химическая промышленность, медицина и сельское хозяйство.

SUMMARY

for the dissertation of Orozmatova Gulnur Tynchylykovna on "Synthesis of copper nanoparticles by chemical reduction", presented for the degree of candidate of chemical sciences, specialty 02.00.01 - inorganic chemistry

Keywords: copper nanopowders, synthesis, chemical reduction, reducing agent, hydrazine, surfactants, copper nanoparticles, phase composition, dispersibility, chemical activity, catalytic activity, biological activity, copper nanoparticles hydrosols, optical spectrum stability.

Object of research: nanopowders and copper nanoparticles hydrosols.

The purpose of the work: identification of copper nanoparticle synthesis patterns and their hydrosols during the process of reduction of copper ions (II) with hydrazine in the presence of a surfactant and study the properties of the synthesized copper nanopowders.

Research methods: x-ray diffraction analysis, electron microscopy, electron microprobe analysis, infrared spectroscopy, optical spectroscopy.

Scientific equipment: diffractometer RINT-2500 HV, scanning electron microscope JOEL JSM-7600F with a system of energy dispersive X-ray microanalyzer and transmission electron microscope JEOL-2000 FX, IR spectrometer Nikolet-IR-1200 spectrophotometer SF-46, pH meter EV-74.

The results obtained and their novelty: There were identified the patterns for copper ions reduction to metal. When reducing copper ions with hydrazine it is formed nanodispersed copper particleswith dimensions less than 10 nm which form aggregates of different sizes. It was shown that the chemical and catalytic activity of copper nanopowders depends on the conditionsof their synthesis. Copper nanopowders have antibacterial activity. We obtain stable hydrosols of over 100 days of copper nanoparticlesin the presence gelatin, sodium dodecyl sulfate and hexadecylpyridinium bromide with a concentration of 0.2-0.4%.

Sphere of application: chemical industry, medicine and agriculture.

Формат 60х84/16, объем 13,5 п. л.
Бумага офсет., тираж 200 экз.

ЧП «Сарыбаев Т.Т.».
г. Бишкек, ул. Раззакова, 49
т. 62-67-76