

УДК 54.057

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИДРАЗИНА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Н.Н. Беглецова<sup>1,2,\*</sup>, О.А. Шинкаренко<sup>1,2</sup>, Е.И. Селифонова<sup>2</sup>, О.Ю. Цветкова<sup>2</sup>,  
А.Ж.К. Аль-Алвани<sup>1,3</sup>, А.М. Захаревич<sup>2</sup>, Р.К. Чернова<sup>2,4</sup>, Е.Г. Глуховской<sup>1,2</sup>

(Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского: <sup>1</sup> факультет нано- и биомедицинских технологий; <sup>2</sup> образовательно-научный институт наноструктур и биосистем; <sup>3</sup> Вавилонский университет; <sup>4</sup> институт химии: \*e-mail: nadya-beg98@yandex.ru)

Изучено влияние условий синтеза и состава реакционной среды на размер и морфологию наночастиц (НЧ) меди в системах  $\text{Cu(II)} - \text{N}_2\text{H}_4$  – додецилсульфат натрия (ДДС). Методом сканирующей электронной микроскопии показано: размер НЧ варьирует в интервале 30–90 нм, средний диаметр составляет 40–45 нм, форма НЧ меди сферическая. Определены размеры образующихся агрегатов НЧ меди (до 400 нм). Спектрофотометрически показано, что стабилизация дисперсий НЧ меди, устойчивых к окислению, агрегации и седиментации, имеет место при молярных соотношениях  $\text{Cu(II)} : \text{N}_2\text{H}_4$ , равных 1:100; 1:200; 1:300 в мицеллярных растворах ДДС. Установлено также гипсохромное смещение полосы поглощения поверхностного плазмонного резонанса НЧ меди: 574 – 568 – 564 нм при вышеуказанном изменении молярного соотношения  $\text{Cu(II)} : \text{N}_2\text{H}_4$ .

**Ключевые слова:** наночастицы меди; химическое восстановление; гидразин; додецилсульфат натрия.

Последние десятилетия характеризуются значительным прогрессом в области создания и изучения наноматериалов. Одним из основных направлений исследований является синтез наночастиц (НЧ) металлов. В настоящее время повышенный интерес вызывает синтез НЧ меди, что связано с их особыми свойствами: каталитическим действием, антибактериальной активностью, способностью проявлять высокую тепло- и электропроводность и др. Наночастицы меди благодаря уникальным свойствам и низкой стоимости представляют собой перспективный и широко востребованный материал. Они нашли применение в электротехнической промышленности (наносхемы [1], гибкая электроника и печать [2], смазочные материалы [3]), медицине (антибактериальные средства) [4], химической технологии (катализаторы). Известно, что свойства наноматериалов существенно зависят от свойств входящих в их состав частиц: размера, морфологии, скорости окисления, способности к агрегации и др. Поэтому при синтезе НЧ важно учитывать факторы, влияющие на вышеприведенные параметры.

Для синтеза наночастиц меди можно использовать разные методы: термическое разложение [5], лазерную абляцию [6], осаждение из паровой фазы [7, 8], биохимический синтез («зеленый син-

тез») [9–11], химическое восстановление меди из ее солей [12–14], термическое и сонохимическое восстановление [15], радиолиз [16] и т.д. Среди всего многообразия методов получения стабильных коллоидных дисперсий НЧ меди чаще всего используют метод химического восстановления ввиду простоты выполнения, экономической эффективности и возможности достаточно легко контролировать, а также варьировать размер и форму НЧ. К недостаткам этого метода можно отнести широкое распределение синтезируемых НЧ по размерам, а также агрегативную нестабильность образующихся дисперсий НЧ.

Для получения НЧ меди использовали систему, состоящую из водного раствора хлорида меди(II), регулятора pH (комплексообразующий агент аммиак) и восстановителя (гидразина) в присутствии мицелл поверхностно-активного вещества (ПАВ) додецилсульфата натрия (ДДС). Образование НЧ меди в реакциях окислительно-восстановительного типа – процесс сложный, зависящий от многих факторов: природы и концентрации восстановителя, природы растворителя, pH, температуры, наличия и типа стабилизирующих агентов и др.

Известно, что НЧ меди, образующиеся при восстановлении гидразином солей меди(II), в водной

среде неустойчивы и легко подвергаются окислению, агрегации и седиментации уже в течение суток. Исследование проводили при молярном соотношении  $\text{Cu(II):N}_2\text{H}_4$ , равном 1:10. Концентрацию аммиака меди и гидразина варьировали в интервале 1–20 и 10–200 мМ соответственно [17]. Показано, что НЧ меди образуются в течение трех часов, а их полидисперсные растворы устойчивы в течение суток. Как известно, для стабилизации НЧ меди и предотвращения вышеуказанных явлений применяют ряд стабилизирующих агентов (высокомолекулярных соединений, неионных и катионных ПАВ и др.). Применение анионных ПАВ, а также влияние высокой концентрации гидразина в таких системах практически не исследовалось.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния pH, молярного соотношения меди(II) и восстановителя (гидразина) в мицеллярной среде анионного ПАВ на размер и форму образующихся НЧ, а также устойчивость к агрегации и седиментации полученных дисперсий НЧ меди.

### Реагенты, аппаратура, методики исследования

#### Реагенты

Для получения НЧ меди в растворах в качестве прекурсоров можно использовать простые соли  $\text{Cu(II)}$ , такие как сульфаты, нитраты, хлориды и др. В настоящей работе применяли хлорид меди(II)  $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  ( $M_r = 171$  г/моль), ГОСТ 4167–74. Додецилсульфат натрия  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}]$  ( $M_r = 288,38$  г/моль). Гидразин гидрат  $[\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  ( $M_r = 50$  г/моль) («Вектон»), ГОСТ 19503–88, 100%-й водный раствор. Водный аммиак  $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  УНР 25–5 («Вектон») ГОСТ 3760, 25%-й водный раствор. Реактивы использованы без дополнительной очистки. Дистиллированная вода (растворитель) имела проводимость  $5 \cdot 10^{-6}$  См/см.

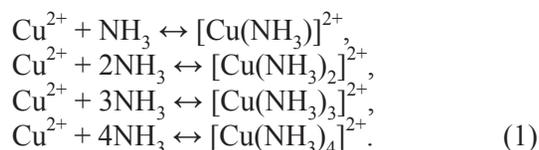
#### Аппаратура

Морфологию поверхности полученных образцов с НЧ меди исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Tescan Mira II LMU» в режиме детектирования вторичных электронов (SE) при ускоряющем напряжении 30 кВ и давлении в рабочей камере  $P = 5,0\text{--}6,0 \cdot 10^{-2}$  Па. Спектры поглощения поверхностного плазмонного резонанса (ППР) раствора с продуктами синтеза НЧ меди регистрировали на спектрофотометре «SHIMADZU UV-2550» в области длин волн 500–750 нм. Перемешивание растворов осуществляли с помощью магнитной мешалки «ICA RCT basic».

Центрифугирование растворов проводили на центрифуге «Elmi CM-70M».

### Процедура получения НЧ меди

Растворы с НЧ меди были получены методом химического восстановления аммиаков меди с использованием гидразина в водном 0,01 М растворе ДДС. В качестве прекурсора выступала комплексная соль меди –  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , полученная в избытке аммиака по схеме (1):



При восстановлении солей меди гидразином исследовали влияние концентрации восстановителя при мольных соотношениях  $\text{Cu}^{2+} : \text{N}_2\text{H}_4$ , равных 1:10, 1:20 и 1:40 [17]. Большие избытки восстановителя ранее не исследовались. Поскольку для разных солей и в разных условиях эти соотношения могут меняться, нами исследовались мольные соотношения  $\text{Cu(II)} : \text{N}_2\text{H}_4$ , равные 1:10, 1:100, 1:200 и 1:300. Концентрацию раствора ПАВ устанавливали выше значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Для доведения pH до нужного значения использовали водный раствор аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### Методика синтеза НЧ меди

В первую колбу помещали 0,136 г соли  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 20 мл 0,01 М ДДС. Затем приливали аммиак до установления значения pH 2. Получали интенсивно-синий раствор аммиака меди. В другие колбы к 20 мл 0,01 М ДДС добавляли последовательно разные объемы гидразин гидрата (0,5; 5; 10 и 15 мл) при постоянном перемешивании. Таким образом, полученные молярные соотношения  $\text{Cu(II)} : \text{N}_2\text{H}_4$  составляли 1:10, 1:100, 1:200 и 1:300.

Растворение гидразина проходило с выделением тепла, раствор оставался бесцветным. После смешивания обоих растворов (в первой и во второй колбах) цвет раствора изменялся от темно-синего до светло-желтого. Затем объединенный раствор нагревали при температуре 30 °С и постоянном перемешивании в течение 1 ч. В процессе синтеза НЧ меди цвет раствора постепенно изменялся от светло-желтого до темно-красного (в течение 30 мин), затем приобретал бурый цвет (в течение 1 ч) и далее оставался неизменным. Такое изменение цвета раствора характерно для образования НЧ меди [10, 11].

Перед фотометрическими измерениями, ввиду высокой интенсивности окраски полученных про-

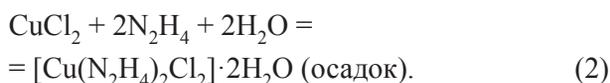
дуктов реакции, растворы разбавляли дистиллированной водой в одинаковом соотношении (1:5).

**Подготовка полученного раствора для исследований методом СЭМ**

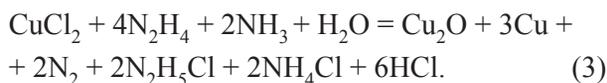
При анализе продуктов синтеза методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было обнаружено, что визуализация НЧ меди затруднена наличием большого количества ПАВ на подложке. Для удаления избытка ПАВ предварительно осуществляли промывку полученной суспензии декантацией растворами дистиллированной воды. Для этого в пробирку типа «эппендорф» к 0,5 мл приготовленной суспензии добавляли по 1,0 мл дистиллированной воды, промывали, затем центрифугировали в течение 15 мин при 4000 об/мин. Полученный осадок с НЧ меди наносили на кремниевую подложку и нагревали при 100 °С в течение 4 мин.

**Результаты и обсуждение**

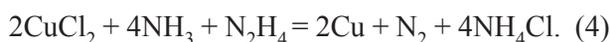
**Влияние рН.** Гидразин известен как сильный восстановитель, однако значение его окислительно-восстановительного потенциала существенно зависит от рН реакционной среды [( $E^0$ ,  $B = -0,5$  (-1,15) для рН 3–14]. Так, при восстановлении солей меди(II) в нейтральной наряду с НЧ меди области рН может образовываться осадок дихлоргидразинкупрата(II) (2):



Восстановление меди(II) в слабощелочной среде может привести к образованию наряду с металлической медью оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  (3):



В сильнощелочной среде реакция восстановления аммиаката меди идет с образованием НЧ меди и выделением азота (4):



Мы исследовали влияние щелочности среды на образование НЧ меди при значениях рН, равных 9, 10 и 12 в системе медь(II) – гидразин – ДДС с молярными соотношениями  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} : \text{N}_2\text{H}_4$ , равными 1:10, 1:100, 1:200 и 1:300. Результаты представлены на рис. 1 на примере одной из этих систем.

Как следует из рис. 1, оптимально значение рН, близкое к 12. С уменьшением рН количество образующихся НЧ уменьшается однотипно для систем с разным соотношением компонентов.

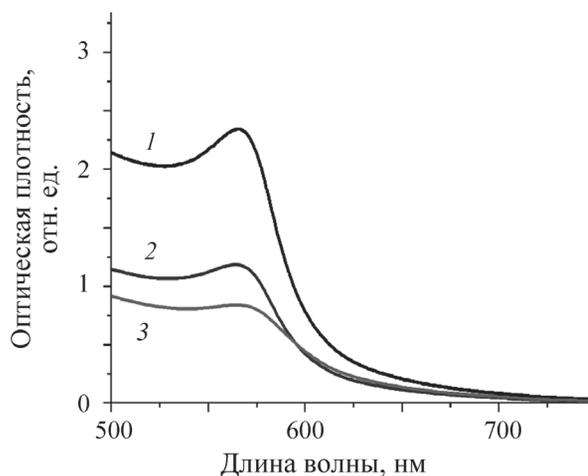


Рис. 1. Спектр поглощения суспензии с НЧ меди (молярное соотношение  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} : \text{N}_2\text{H}_4 = 1:200$ ); значения рН: 12 (1), 10 (2), 9 (3)

Представленные результаты согласуются с величиной окислительно-восстановительного потенциала гидразина, возрастающего в щелочной среде, и не противоречат известным литературным данным. Дальнейшие исследования проводили при оптимальном значении рН, равном 12.

**Влияние концентрации гидразина на характер образующихся НЧ в растворах ДДС.** Проведенные спектрофотометрические исследования при молярных соотношениях компонентов  $\text{Cu}(\text{II}) : \text{N}_2\text{H}_4$ , равных 1:10, 1:100, 1:200 и 1:300 (и постоянной 0,01 М концентрации ДДС) в диапазоне длин волн  $\lambda = 500\text{--}750$  нм показали, что при молярном соотношении  $\text{Cu}(\text{II}) : \text{N}_2\text{H}_4 = 1:10$  НЧ меди в растворе отсутствовали, поскольку в электронном спектре поглощения не фиксировалась полоса ППР, характерная для НЧ меди [18]. Это свидетельствует о недостаточном количестве восстановителя по отношению к прекурсор в данной смеси. При соотношении  $\text{Cu}(\text{II}) : \text{N}_2\text{H}_4 = 1:100$  в спектре наблюдалась полоса ППР при длине волны 574 нм (рис. 2, а). При соотношении  $\text{Cu}(\text{II}) : \text{N}_2\text{H}_4 = 1:200$  наблюдался гипсохромный сдвиг полосы ППР до 568 нм (рис. 2, б). Дальнейшее увеличение концентрации гидразина при соотношении  $\text{Cu}(\text{II}) : \text{N}_2\text{H}_4 = 1:300$  также приводило к гипсохромному смещению ППР до 564 нм (рис. 2, в). Это обстоятельство может свидетельствовать о том, что гидразин в данной системе является не только восстановителем, но и вступает в реакции взаимодействия с образующимися НЧ меди, а это влияет на размер образующихся НЧ. В подтверждение сказанного можно привести тот факт, что в водном растворе гидразин присутствуют в виде катионов  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  и  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ . поскольку НЧ меди несут отрицательный заряд, взаимодействие

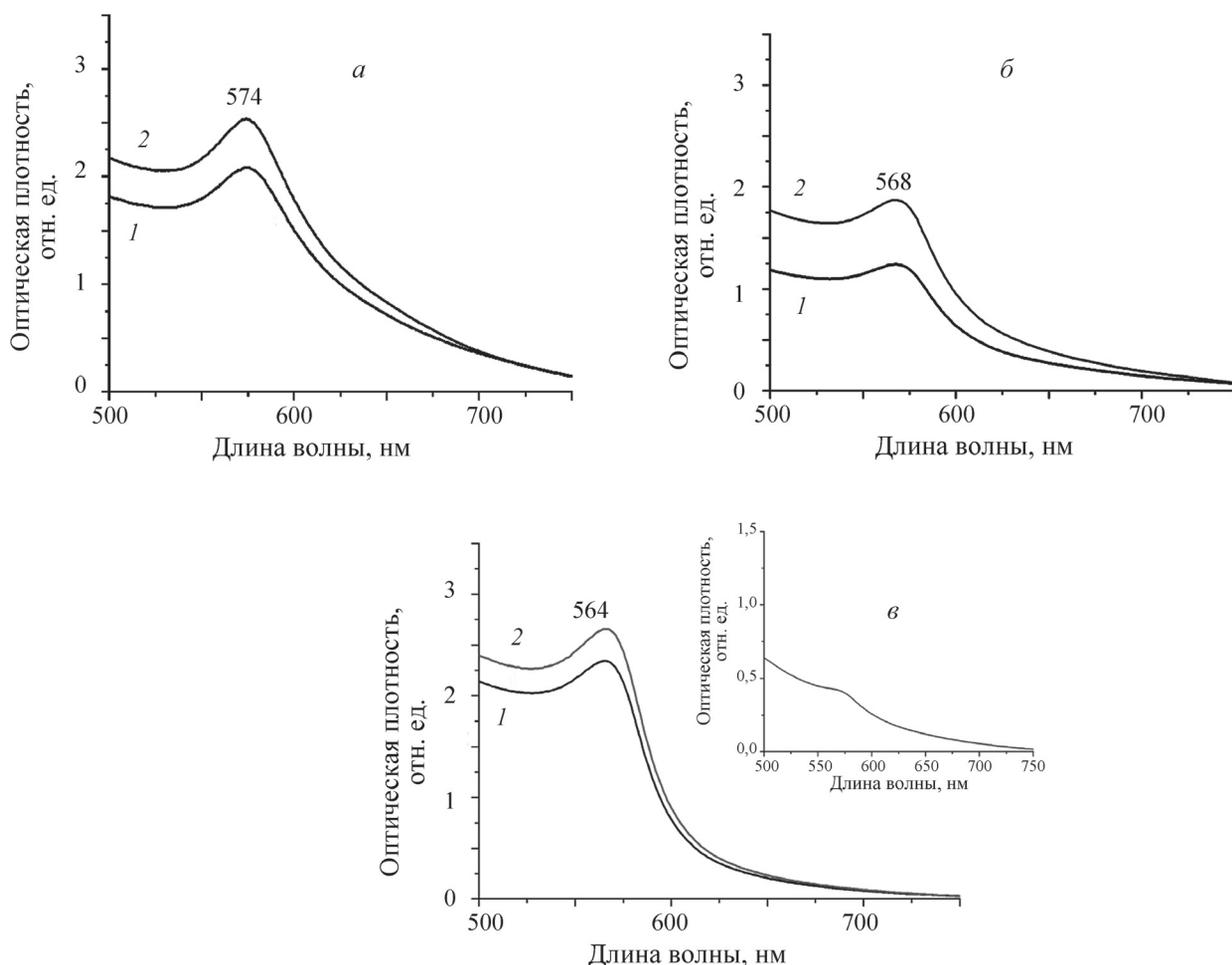


Рис. 2. Спектры поглощения, полученные: 1 – в день эксперимента, 2 – по истечении трех суток (рН 12, молярное соотношение  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$  составляет: а – 1:100, б – 1:200, в – 1:300)

между ними и ионами гидразина в момент образования НЧ представляется вполне вероятным. Однако на СЭМ-изображениях (рис. 3, а, б) во всех случаях зафиксировано наличие полидисперсных НЧ меди (в интервале от 30 до 80–90 нм) и образующихся через трое суток агрегатов размером до 300–400 нм. Вполне вероятно, что доля НЧ меди разных размеров, образующихся при разном соотношении в реакционной системе гидразина, входящих в диапазон 30–90 нм, изменяется, однако это не фиксируется на снимках СЭМ и для этого требуется другая техника эксперимента, например, использование анализатора размеров частиц типа «Zetasizer Nano ZS».

**Влияние концентрации гидразина на стабильность дисперсий НЧ меди в растворах ДДС.** Вызывает интерес влияние избытка гидразина на агрегативную устойчивость дисперсий НЧ меди во времени. Спектрофотометрические исследования растворов, полученных при молярных соотношениях компонентов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} : \text{N}_2\text{H}_4$ ,

равных 1:100, 1:200 и 1:300 сразу после синтеза НЧ меди и по истечении трех суток показали, что спектр поглощения изменялся – возрастала интенсивность полосы ППР в спектре (рис. 2, а–в). Такой эффект обусловлен процессом агрегации НЧ во времени и сопровождается увеличением вклада светорассеяния в суммарную оптическую плотность фотометрируемого раствора. При экспозиции растворов в течение 11 дней наблюдалось последовательное уменьшение оптической плотности растворов в спектрах ППР и одновременное увеличение осадка НЧ меди (процесс седиментации агрегированных НЧ). Наиболее медленно этот процесс протекал при максимальном избытке гидразина ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} : \text{N}_2\text{H}_4 = 1:300$ ). В этом случае ППР в спектре удавалось еще фиксировать по истечении 11 дней со дня синтеза (вставка на рис. 2, в). Следует отметить, что на стабилизацию эмульсий НЧ меди оказывает влияние не только избыток гидразина, но также и исходная концентрация соли меди. Нами проводились исследова-

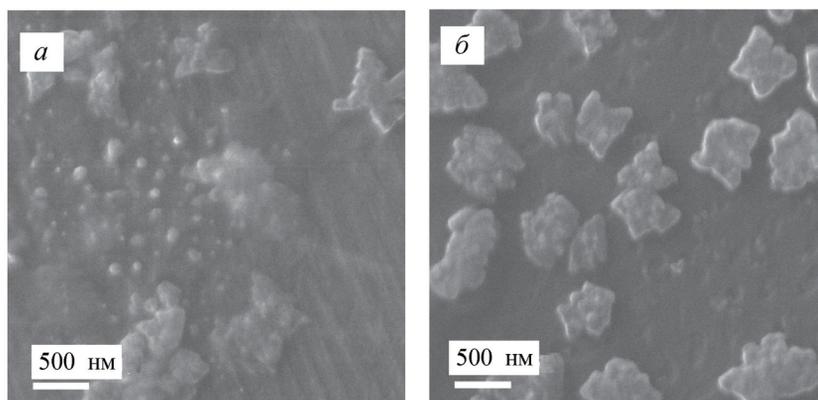


Рис. 3. СЭМ-изображения НЧ меди в день эксперимента (а) и через трое суток (б)

ния в аналогичной системе при навеске хлорида меди 0,086 г (навеска хлорида меди в предыдущем случае составляла 0,136 г) и мольном соотношении компонентов  $\text{Cu(II)} : \text{N}_2\text{H}_4 = 1:300$ . При этом была получена стабильная эмульсия в течение 1 месяца (рис. 4). Агрегация НЧ меди фиксировалась в течение последующих двух месяцев, и только после этого наблюдалась седиментация полученных НЧ меди, которые оставались темно-коричневого цвета.

Аналогичная стабильная эмульсия НЧ меди с нитратом меди (навеска соли составила 0,1268 г) была получена нами также в течение >30 дней и также при молярном соотношении  $\text{Cu(II)} : \text{N}_2\text{H}_4 = 1: 300$  в среде 0,01 М ДДС.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при подборе исходных концентраций прекурсора и большой концентрации гидразина возможно получение в течение месяца агрегативно устойчивых эмульсий.

**Роль анионного ПАВ в исследуемой системе.** Додecilсульфат натрия – представитель анионного ПАВ, имеющий гидрофильные сульфогруппы и гидрофобный углеводородный радикал, состоящий из 12 атомов углерода. Процессы, протекающие в исследуемой системе в присутствии мицелл ДДС, могут быть интерпретированы следующим образом. Сферические мицеллы ДДС представляют собой достаточно компактные образования с высокой дисперсностью, радиусом примерно 1,5–3,0 нм. Для ДДС мицеллярное число агрегации в сферической мицелле составляет 60–70.

Все исследования проводились в среде анионного ПАВ ДДС при концентрации его мицеллообразования (ККМ). Как известно, в области ККМ образуются сферические мицеллы (рис. 5), внешний слой которых состоит из отрицательно

заряженных гидрофильных групп  $\text{SO}_3^-$  и гидрофобного ядра, включающего углеводородные радикалы  $\text{C}_{12}$ . Спецификой таких мицелл является наличие оболочки из противоионов, как это показано на рис. 5.

Мицеллы вышеуказанного анионного ПАВ электрически заряжены вследствие диссоциации полярных сульфогрупп. Благодаря сильному электростатическому притяжению значительное число противоионов (до 80% и более) связано с поверхностью такой мицеллы и составляет с ней единое целое, образуя плотную часть двойного электрического слоя (слой Штерна) (рис. 5). Остальные противоионы образуют диффузную ионную оболочку (слой Гуи–Чепмена). Согласно Стигтеру, толщина слоя Штерна на поверхности мицелл составляет величину порядка 0,22–0,40 нм, что примерно соответствует размеру полярных групп ДДС.

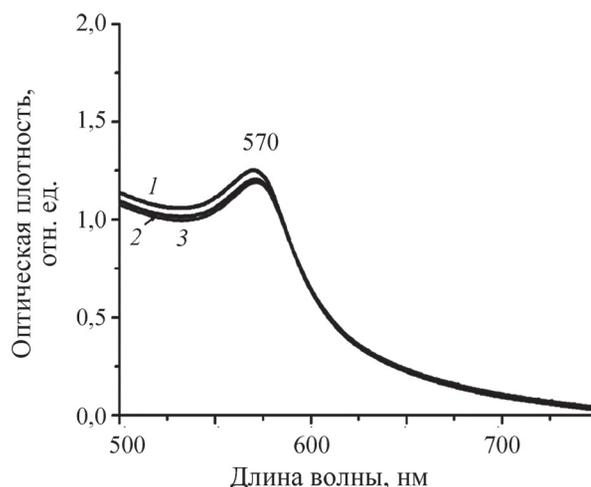


Рис. 4. Спектр поглощения при молярном соотношении  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} : \text{N}_2\text{H}_4 = 1:300$ ; pH 12; 0,01 М ДДС;  $m(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,086$  г (1, 2 – через 6 и 12 дней соответственно; 3 – через 1 месяц после синтеза)

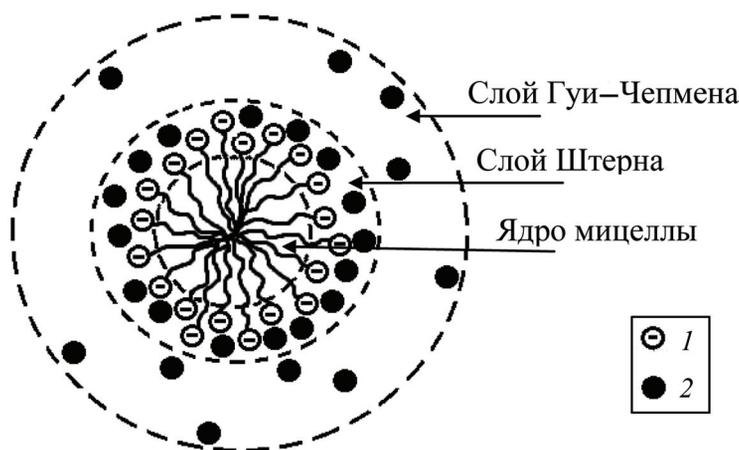
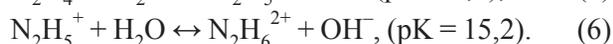


Рис. 5. Схема строения мицеллы ДДС в воде (1 –  $\text{SO}_3^-$ ; 2 – противоионы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ )

Известно, что на поверхности мицелл однозарядные ионы «живут»  $10^{-8}$  с, двухзарядные –  $10^{-6}$  с (на примере ДДС при  $I = 0$ ). Отмечается, что трансляционные движения противоионов на поверхности ионных мицелл примерно на порядок медленнее, чем в водном растворе. Противоионы ассоциируют с мицеллой за счет дальнедействующих электростатических сил. При этом противоионы остаются гидратированными, а наиболее сильно гидратированы противоионы – катионы. Полярные группы ПАВ в мицелле также всегда гидратированы. В целом мицеллы ионных ПАВ могут рассматриваться как своеобразные крупные многозарядные ионы, имеющие 20–30 электрических зарядов [19].

В исследуемой системе комплексные аммиакаты меди, а также гидразин (5) и (6) положительно заряжены [20, 21]:



Вследствие этого большой отрицательный заряд мицеллы ДДС способствует локализации положительно заряженных ионов реагентов вблизи поверхности мицеллы. Происходит концентрирование реагентов, что с одной стороны приводит к увеличению скорости реакции образования НЧ меди по реакции восстановления ионов меди гидразином (согласно закону действия масс), с другой – способствует возникновению взаимодействий между отрицательно заряженными НЧ меди и находящимися в непосредственной близости катионами гидразония, блокируя таким образом НЧ меди и выступая в роли стабилизатора. При этом не исключена возможность образования смешанных мицелл между гидразином и ДДС, что может быть

особенно выражено при большой концентрации гидразина. В этом случае НЧ меди могут оказаться не на поверхности мицеллы ДДС, а во фрагментах частиц гидразония, расположенных между анионными фрагментами сульфогрупп ДДС. Важен также тот факт, что между образующимися НЧ меди и атомами кислорода сульфогрупп мицеллы ДДС доказано наличие взаимодействия. Так, в работе [14] методом ИК-Фурье спектроскопии было установлено, что атомы кислорода сульфогрупп ДДС взаимодействуют с НЧ меди и блокируют их поверхность.

Таким образом, на поверхности мицеллы ДДС происходит не только восстановление ионов меди до НЧ, но и образование защитного слоя из сульфогрупп и катионов гидразония, предохраняющего НЧ меди от окисления. При этом между мицеллами ДДС существует электростатическое отталкивание, которое благоприятно для формирования диспергированных НЧ меди и способствует предотвращению процессов их агрегации и седиментации.

### Заключение

В результате проведенных исследований определены условия получения седиментационно устойчивых водных дисперсий НЧ меди, стабилизированных большими концентрациями гидразина и мицеллами ДДС. Установлено влияние больших концентраций гидразина в системе  $\text{Cu}(\text{II})$  – гидразин – ДДС при получении водных полидисперсных систем, содержащих НЧ меди от 30 до 90 нм. Изменения в спектрах ППР ( $\lambda_{\text{макс}} = 574$  нм,  $\lambda_{\text{макс}} = 568$  нм и  $\lambda_{\text{макс}} = 564$  нм) коррелируют с изменениями молярных соотношений  $\text{Cu}(\text{II}) : \text{N}_2\text{H}_4$ , равных 1:100, 1:200 и 1:300, что

позволяет предположить образование НЧ меди разных размеров при изменении концентрации гидразина. Показана роль анионного ПАВ как нанореактора, концентрирующего реагенты и

способствующего стабилизации образующихся НЧ меди, обеспечивая возможность их взаимодействия с атомами кислорода сульфогрупп ДДС и катионами гидразония.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eastman J., Choi S., Li S., Yu W., Thompson L. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 78. P. 718.
2. Jang S., Seo Y., Choi J., Kim T., Cho J., Kim S., Kim D. // *Scr. Mater.* 2010, Vol. 62. P. 258.
3. Feng N., Yi X., Binshi X., Fei G., Yixiong W., Zhuguo L. // *Tribol. Trans.* 2015. Vol. 58. P. 1031.
4. Meghdadi S., Amirnasr M., Majedi M., Bagheri M., Amiri A., Abbasi S., Mereiter K. // *Chim. Acta.* 2015. Vol. 437. P. 64.
5. Masoud S-N., Fatemeh D. // *Mater. Lett.* 2009. Vol. 63. P. 441.
6. Muniz-Miranda M., Gellini C., Simonelli A., Tiberi M., Giammanco F., Giorgetti E. // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2012. P. 1.
7. Jeffries P.M., Dubois L.H., Girolami G.S. // *Chem. Mater.* 1992. Vol. 4. P. 1169.
8. Wang S., Huang X., He Y., Huang H., Wu Y., Hou L., Liu X., Yang T., Zou J., Huang B. // *Carbon.* 2012. Vol. 50, P. 2119.
9. Zain N.M., Stapley A.G.F., Shama G. // *Carbohydr. Polym.* 2014. Vol. 112. P. 195.
10. Nasrollahzadeh M., Sajadi S.M. // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 457. P. 141.
11. Kumar N., Upadhyay L.S.B. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 385. P. 225.
12. Mandal S., De S. // *Mat-ly. Chem. Phys.* 2016. Vol. 183. P. 410.
13. Ohde H., Hunt F., Wai C.M. // *Chem. Mat-ly.* 2001. Vol. 13. P. 4130.
14. Cheng X., Zhang X., Yin H., Wang A., Xu Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2006. Vol. 253. P. 2727.
15. Dhas N.A., Raj C.P., Gedanken A. // *Chem. Mat-ly.* 1998. Vol. 10. P. 1446.
16. Bakar A., Güven O., Zezin A.A., Feldman V.I. // *Radiat. Phys. Chem.* 2014. Vol. 94. P. 62.
17. Солдатенко Е.М. // Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2015.
18. Орозматова Г.Т., Сатывалдиев А.С., Омурзак Э. // Наука, техника и образование. 2016. Vol. 21. N 3. С. 67.
19. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. Воронеж, 1984.
20. Коровин Н.В. Гидразин. М., 1980.
21. Одрит Л., Огг Б. Химия гидразина. М., 1954 (Audrieth L.F., Ogg B.A. The Chemistry of Hydrazine. Wiley, N.Y., 1951).

Поступила в редакцию 10.02.17

После доработки 01.03.18

Принята к публикации 05.09.18

## SYNTHESIS OF COPPER NANOPARTICLES USING OF HYDRAZINE IN MICELLAR SOLUTIONS OF SODIUM DODECYL SULPHATE

N.N. Begletsova<sup>1,2</sup>, O.A. Shinkarenko<sup>1,2</sup>, E.I. Selifonova<sup>2</sup>, O.Yu. Tsvetkova<sup>2</sup>, A.J.K. Al-Alwani<sup>1,3</sup>, A.M. Zakharevich<sup>2</sup>, R.K. Chernova<sup>2,4</sup>, E.G. Glukhovskoy<sup>1,2</sup>

(Saratov State University: <sup>1</sup> Department of Nano- and Biomedical Technologies; <sup>2</sup> Education and Research Institute of Nanostructures and Biosystems; <sup>3</sup> Babylon University; <sup>4</sup> Institute of chemistry; e-mail: nadya-beg98@yandex.ru)

The influence of the synthesis conditions and the composition of the reaction medium on the size and morphology of nanoparticles (NPs) of copper in systems Cu(II) – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – sodium dodecyl sulphate (SDS) were investigated. The scanning electron microscopy (SEM) method shows: size of NPs varies in the range of 30–90 nm, the average diameter is 40–45 nm and the shape of the low frequency copper is spherical. Dimensions of copper NPs (up to 400 nm) were determined. It was shown spectrophotometrically that the stabilization of copper dispersions that are resistant to oxidation, aggregation and sedimentation occurs at molar ratios of Cu(II) : N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> of 1:100; 1:200; 1:300 in micellar solutions of SDS. A hypsochrome shift of the absorption band of the surface plasmon resonance (SPR) of low-frequency copper is also established: 574 nm – 568 nm – 564 nm when the molar ratio of the Cu(II) : N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> is changing.

**Key words:** copper nanoparticles; method of a chemical reduction; hydrazine; sodium dodecyl sulphate.

**Сведения об авторах:** *Беглецова Надежда Николаевна* – магистрант, инженер Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского (nadya-beg98@yandex.ru); *Шинкаренко Оксана Александровна* – магистрант, инженер Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского (oksana.sh63@mail.ru); *Селифонова Екатерина Игоревна* – ст. науч. сотр. Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, канд. хим. наук, (selif-ei@yandex.ru); *Цветкова Ольга Юрьевна* – вед. инженер Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского (olgatsvetkova77@gmail.com); *Аль-Алвани Аммар Жаббер Кадим* – аспирант Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, Вавилонский университет; (ammarhamlet2013@yahoo.com); *Захаревич Андрей Михайлович* – зав. лаб. образовательного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, канд. физ.-матем. наук (zaharevicham@yandex.ru); *Чернова Римма Кузьминична* – зав. отделом Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, профессор, докт. хим. наук (schernov-ia@yandex.ru); *Глуховской Евгений Геннадьевич* – зав. лаб. Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, канд. физ.-матем. наук, доцент (glukhovskoy@gmail.com).