

УДК 54.057; 544.35.03

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ НА ОСНОВЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Н.Н. Беглецова^{1,2,*}, Е.И. Селифонова¹, А.М. Захаревич¹, Р.К. Чернова¹,
В.П. Севостьянов², Е.Г. Глуховской^{1,2}

(¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского; ²Научно-исследовательский институт технологии органической, неорганической химии и биотехнологии; *e-mail: nadya-beg98@yandex.ru)

Усовершенствована методика синтеза наночастиц меди в мицеллярном растворе поверхностно-активного вещества анионного типа додецилсульфата натрия путем оптимизации мольных соотношений прекурсора и восстановителя Cu(II) : N₂H₄, равных 1:4, 1:8, 1:20, 1:40, 1:100, 1:150, при pH 11,1 и значений pH реакционной среды, равных 10,9; 11,0; 11,2 и 11,9, при оптимальном мольном соотношении Cu(II) : N₂H₄, равном 1:150. Установлено влияние увеличения мольного соотношения Cu(II) : N₂H₄ на рост оптической плотности суспензий наночастиц меди. Методом спектрофотометрического анализа коллоидных дисперсий наночастиц меди, полученных при мольном соотношении Cu(II) : N₂H₄, равном 1:150, и значениях pH, равных 10,9; 11,0; 11,2 и 11,9, изучена стабильность растворов во времени. Методом динамического рассеяния света исследован процесс агрегации частиц меди, сопровождающийся гипсохромным смещением полосы поглощения поверхностного плазмонного резонанса в сторону больших длин волн. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что частицы меди, полученные при мольном соотношении Cu(II) : N₂H₄ = 1:150 и значениях pH, равных 10,9; 11,0; 11,2, имеют преимущественно сферическую форму с размерами в диапазоне 12–176 нм.

Ключевые слова: наночастицы меди, химическое восстановление, стабильность, спектрофотометрия, динамическое рассеяние света, сканирующая электронная микроскопия.

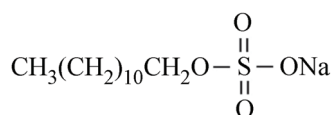
Разработке, апробации, усовершенствованию методик синтеза и исследованию свойств наноматериалов уделяется пристальное внимание в связи с их уникальными физическими, химическими, оптическими, антибактериальными и другими свойствами, отличными от свойств макрообъекта. К перспективным наноматериалам относятся металлические наночастицы (НЧ). Повышенный интерес исследователи проявляют к изучению физико-химических свойств НЧ меди, обладающим высокой тепло- и электропроводностью [1, 2], а также каталитическими [3, 4] и механическими [5] свойствами.

Существует широкий выбор методов получения НЧ металлов. К наиболее важным относятся методы химического восстановления, в частности метод синтеза частиц в прямых мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ) [6–10]. Данный метод основан на восстановлении ионов металлов до атомов с последующей их агрегацией до НЧ в среде полярного растворителя. В методе химического восстановления такие параметры, как мольное соотношение прекур-

сора и восстановителя, тип восстановителя, значение pH реакционной среды, тип защитного агента (ПАВ, полимер и др.), температура, время протекания химической реакции оказывают значительное влияние на процесс зарождения, роста и агрегации, а следовательно, и на распределение частиц по размерам [7, 8, 10–14].

НЧ меди имеют перспективу широкого внедрения в электронику в качестве альтернативы проводящим и дорогостоящим благородным металлам, таким как золото и серебро [1, 2]. На их основе изготавливают проводящие пасты и медные чернила для формирования толстопленочных проводников (электродов или проводящих структур в многослойных электронных устройствах, печатных платах, гибридных интегральных схемах) [2]. НЧ меди используют в качестве катализаторов (например, катализаторы конверсии водяного газа) [3, 4] и в составе смазочных материалов, уменьшающих трение [5]. В последнее время они активно используются в качестве материала для солнечных элементов [15, 16]. Успешному применению НЧ меди спо-

собствует повышенная стабильность во времени и малый разброс частиц по размерам. Стабильность НЧ меди в водном растворе зависит от типа стабилизатора. Использование для повышения стабилизации ПАВ приводит к снижению процесса агрегации НЧ металла, а так же защищает их поверхность от окисления [10, 13, 17]. В данной работе в качестве стабилизатора НЧ меди использовали ПАВ анионного типа додецилсульфат натрия (ДСН):



Использование анионного типа ПАВ в роли стабилизатора НЧ меди оказывает положительное влияние на стабильность суспензий и агрегативную устойчивость НЧ меди благодаря концентрированию на поверхности мицеллы ДСН ионов меди, которые восстанавливаются до НЧ металла восстановителем, и слоя из сульфогрупп и катионов гидразония, защищающего поверхность НЧ меди от окисления [10, 17].

Цель настоящей работы состояла в усовершенствовании метода путем оптимизации мольных соотношений прекурсора и восстановителя, значений рН реакционной среды, а также в изучении влияния процесса агрегации частиц на стабильность суспензий НЧ меди в течение одного месяца.

Экспериментальная часть

Химические реагенты. Для получения НЧ меди в качестве прекурсора брали хлорид меди(II) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4167-74). В роли стабилизатора применялся ПАВ додецилсульфат натрия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$. В качестве восстановителя был выбран 100%-й водный раствор гидразин гидрата $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ («Вектон», ГОСТ 19503-88). Кислотность реакционной среды регулировали с помощью 25%-го водного раствора аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ УНР 25-5 («Вектон», ГОСТ 3760). Дистиллированную воду использовали как растворитель.

Аппаратура. На спектрофотометре «Shimadzu UV-2550» (Япония) в диапазоне длин волн 190–900 нм измеряли оптическую плотность растворов. Определение размеров частиц в полученных суспензиях проводили на анализаторе размеров частиц «Zetasizer Nano-ZS» («Malvern Instruments Ltd», Великобритания). Исследования морфологии поверхности и элементного состава НЧ меди на твердых подложках выполняли на сканирующем электронном микроскопе

(СЭМ) «Tescan Mira II LMU» (Чехия), оснащенном системой энергодисперсионного микроанализа «INCA Energy 350» с использованием детектора вторичных электронов (SE – second electrons с энергией электронов порядка 20–50 эВ) при ускоряющем напряжении 20–30 кВ и давлении в рабочей камере $5,0\text{--}6,0 \cdot 10^{-2}$ Па. Кислотность реакционной среды измеряли с помощью рН-метра (электрод «ЭСК-10601/7», Россия). На магнитной мешалке «ICA RCT basic» (Германия) перемешивали приготовленные растворы. На центрифуге «Elmi CM-70M» (Латвия) проводили центрифугирование растворов.

Методика синтеза НЧ меди, стабилизированных ПАВ ДСН. В настоящей работе представлены две серии экспериментов по усовершенствованию методики синтеза НЧ меди при следующих условиях:

1) варьирование мольных соотношений прекурсора и восстановителя при фиксированном значении рН реакционной среды;

2) варьирование рН реакционной среды при оптимальном мольном соотношении прекурсора и восстановителя.

Синтез НЧ меди осуществляли в водном растворе ДСН (0,01 М) путем восстановления аммиакатов меди с помощью гидразина. Общая методика синтеза заключалась в последовательном выполнении следующих операций. В 50 мл дистиллированной воды растворяли 0,144 г ДСН для получения 0,01 М раствора. Полученный раствор разливали поровну в два стеклянных стакана. В первом стакане, содержащем 25 мл водного раствора 0,01 М ДСН, при постоянном перемешивании растворяли навеску прекурсора $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,086 г. К полученному раствору по каплям добавляли водный аммиак для получения необходимого значения рН реакционной среды. С увеличением числа капель аммиака раствор постепенно приобретал интенсивно-синий цвет, характерный для образования аммиакатов меди. Во второй стакан с 25 мл водного раствора 0,01 М ДСН при постоянном перемешивании добавляли необходимый объем гидразин гидрата. Далее объединяли растворы, содержащиеся в первом и втором стаканах. Синтез НЧ меди проводили, перемешивая раствор на магнитной мешалке при комнатной температуре 23–27 °С при 500 об/мин в течение 1 ч. Через каждые 10 мин проводили фиксацию изменения цвета растворов.

Первая серия экспериментов. В данной серии экспериментов проведены шесть опытов, в которых были приготовлены растворы по вы-

шеуказанной методике синтеза с различными мольными соотношениями прекурсора и восстановителя при фиксированном значении pH, равном 11,1. В каждом опыте во второй стакан, содержащий 25 мл 0,01 М ДСН, при постоянном перемешивании добавляли гидразин гидрат объемом 100, 200, 500, 1000, 2500 и 3750 мкл соответственно. Таким образом, мольные соотношения Cu (II):N₂H₄ составляли 1:4, 1:8, 1:20, 1:40, 1:100, 1:150.

Вторая серия экспериментов. После установления экспериментальным путем оптимального мольного соотношения прекурсора и восстановителя (Cu (II):N₂H₄ = 1:150) был проведен синтез НЧ меди при разных значениях pH реакционной среды. В данной серии экспериментов проведены четыре опыта. В каждом опыте в первый стакан приливали аммиак до значений pH, равных 10,9; 11,0; 11,2; 11,9 соответственно. Таким образом, были приготовлены растворы для синтеза НЧ меди при фиксированном мольном соотношении Cu (II):N₂H₄, равном 1:150 и разных значениях pH реакционной среды, равных 10,9; 11,0; 11,2; 11,9.

Подготовка полученного раствора для дальнейших исследований. Для идентификации НЧ меди с помощью спектрофотометрического анализа полученные растворы разбавляли дистиллированной водой в соотношении 1:5. Для изучения морфологии поверхности и элементного состава синтезированных НЧ меди на твердых подложках проводили пробоподготовку растворов. В пробирку «Эппендорф» объемом 1,5 мл помещали такой же объем суспензии НЧ меди. Далее центрифугировали раствор в течение 5 мин при 4000 об/мин. Затем из пробирки отбирали 0,5 мл раствора и добавляли такое же количество дистиллированной воды. Центрифугирование проводили два раза по 5 мин с декантацией смеси и два раза без декантации. Общее время центрифугирования составило 25 мин. Центрифугированный раствор с НЧ меди, осажденными на дно пробирки, наносили на кремниевую подложку (пробу брали со дна пробирки) при температурной обработке при 100 °С в течение 3 мин.

Результаты и обсуждение

Определение оптимального мольного соотношения прекурсора и восстановителя. По окраске конечного раствора в процессе синтеза металлических частиц можно судить о возможности протекания реакции восстановления аммиаков меди до НЧ металла. Из литератур-

ных данных известно, что при образовании НЧ меди цвет раствора должен изменяться от желтого до темно-бурого [6, 18]. Такое поведение окраски суспензии наблюдалось только у двух растворов, полученных при мольных соотношениях Cu (II):N₂H₄, равных 1:100 и 1:150 (при большом избытке восстановителя).

Спектрофотометрические исследования показали, что у растворов, полученных при мольных соотношениях меньше 1:100 (рис. 1, кривые 1–4) полоса ППР не наблюдается, что подтверждает отсутствие НЧ меди. Возможно, что для растворов с мольными соотношениями Cu (II):N₂H₄, равными 1:4 и 1:8, это может быть связано с недостаточным количеством восстановителя (гидразина) (100 и 200 мкл) на общий объем раствора (примерно 50 мл). Следует отметить, что бледно-сиреневый цвет данных растворов в процессе синтеза НЧ меди не изменялся. Во время синтеза частиц у растворов с мольными соотношениями Cu (II):N₂H₄, равными 1:20 и 1:40, наблюдалось изменение цвета с бледно-сиреневого на желтый, что характерно для процесса образования НЧ меди. Однако, возможно, что недостаточное количество времени протекания реакции восстановления или недостаточное количество гидразина (500 и 1000 мкл) на объем раствора 50 мл приводит к образованию НЧ меди в малой концентрации, вклад которой в общий тренд зависимости оптической плотности от длины волны излучения незначителен. При больших мольных соотношениях Cu (II):N₂H₄, равных 1:100 (2500 мкл) и 1:150 (3750 мкл), на спектрах поглощения наблюдаются полосы ППР при длине волны 568 нм (рис. 1, кривые 5 и 6),

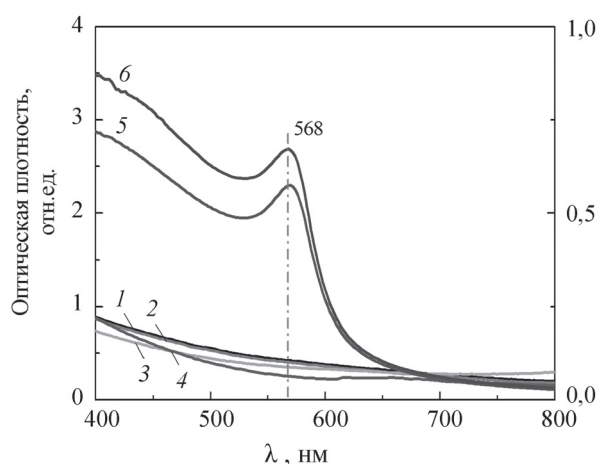


Рис. 1. Спектры поглощения суспензий НЧ меди, полученных при pH = 11,1 и мольных соотношениях Cu (II):N₂H₄, равных: 1 – 1:4; 2 – 1:8; 3 – 1:20; 4 – 1:40; 5 – 1:100; 6 – 1:150

характерные для НЧ меди [18–20]. Анализ представленных на рис. 1 данных показывает, что оптическая плотность раствора, полученного при 3750 мкл гидразина (кривая б), в 1,2 раза больше по сравнению с оптической плотностью раствора, полученного при 2500 мкл гидразина (кривая 5). Таким образом, в рамках проведенного эксперимента в качестве оптимального мольного соотношения $\text{Cu (II):N}_2\text{H}_4$ выбрали соотношение, равное 1:150, что связано с большей оптической плотностью суспензии НЧ меди.

Варьирование pH реакционной среды. Из анализа фотографий изменения цвета растворов в процессе синтеза НЧ меди следует, что темно-бурая окраска растворов, полученных при значениях pH реакционной среды, равных 10,9; 11,0; 11,2, свидетельствует об успешном протекании реакции восстановления с образованием НЧ меди [6, 10, 18]. Раствор, полученный в избытке аммиака при pH 11,9 имеет желтую окраску, ко-

торая может свидетельствовать о малой концентрации НЧ меди.

Идентификация наночастиц меди в водных растворах ПАВ ДСН. Исследования по идентификации и изучению стабильности полученных растворов на протяжении 30 дней показали, что полоса ППР, характерная для НЧ меди, наблюдается на всех спектрах поглощения. Для растворов, полученных при значениях pH реакционной среды, равных 10,9 (рис. 2, а) и 11,0 (рис. 2, б), поглощение света происходит при длине волны 566 нм и не изменяет свое положение в течение одного месяца. Это может свидетельствовать о том, что размеры НЧ меди во времени остаются постоянными в определенном диапазоне значений. Повышение значения pH до 11,2 (рис. 2, в) сопровождается тем, что на спектрах поглощения в течение 30 дней исследований происходит сдвиг полосы ППР в сторону больших длин волн от 570 нм (рис. 2, в, кривая 1)

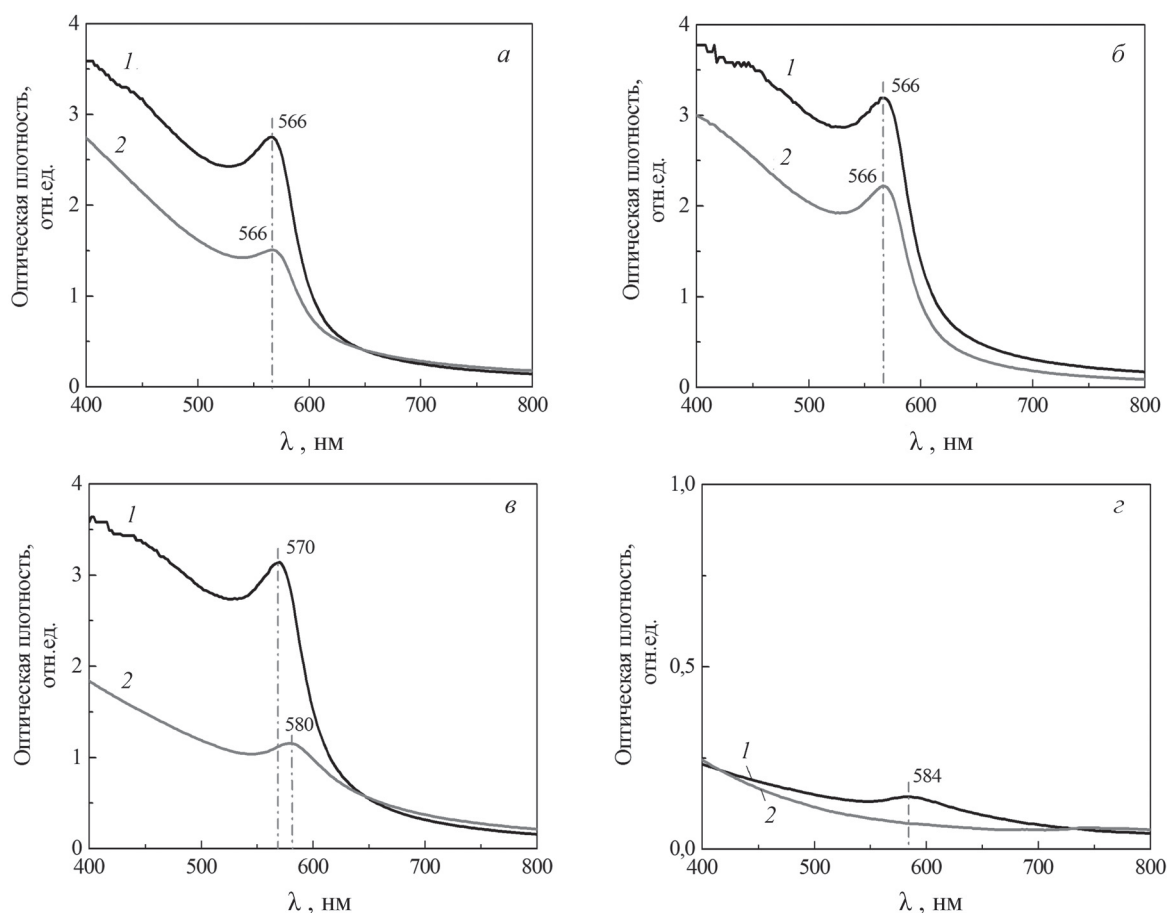


Рис. 2. Спектры поглощения суспензий НЧ меди, полученных при мольном соотношении $\text{Cu (II):N}_2\text{H}_4$, равном 1:150, и значениях pH, равных: а – 10,9; б – 11,0; в – 11,2; г – 11,9 (1 – в день эксперимента, 2 – через 30 дней)

до 580 нм (рис. 2, в, кривая 2), что может свидетельствовать об агрегации НЧ меди в водном растворе ПАВ. Для раствора, полученного при pH 11,9 в день эксперимента, полоса ППР находилась при длине волны 584 нм (рис. 2, д, кривая 1). Исследования по изучению стабильности показали, что НЧ меди неустойчивы, так как через два дня после синтеза отсутствует ППР (рис. 2, д, кривая 2). Предполагается, что создание сильнощелочной среды в данном растворе (по сравнению с меньшими значениями pH) могло препятствовать нормальному протеканию реакции восстановления в данных условиях.

Анализ полученных результатов (рис. 2) показывает, что с повышением значения pH реакционной среды происходит сдвиг ППР НЧ меди в сторону больших длин волн. Такое закономерное поведение может быть связано с увеличением размеров частиц. Предполагается, что повышение кислотности реакционной среды наряду с

ростом окислительно-восстановительного потенциала гидразин гидрата (от $-0,50$ до $-1,15$ В для значений pH от 3 до 14) приводит к образованию частиц меньшего размера, которые в данных условиях синтеза могут агрегировать. В результате на спектре поглощения наблюдается сдвиг полосы ППР в сторону больших длин волн.

Исследования стабильности суспензий наночастиц меди. На рис. 3, а–в представлены зависимости оптической плотности суспензий НЧ меди от времени исследований при мольном соотношении $\text{Cu (II):N}_2\text{H}_4$, равном 1:150, и значениях pH, равных 10,9; 11,0; 11,2. Из рис. 3, а видно, что стабильность НЧ меди, полученных при pH 10,9, на протяжении 30 дней уменьшилась в 1,8 раза. Причиной могло послужить увеличение диапазонов размеров частиц меди и их агрегатов от 24,4–105,7 нм (полученных в день синтеза, рис. 4, а) до 28,7–141,8 нм (полученных через 30 дней, рис. 4, в). Вклад в уменьше-

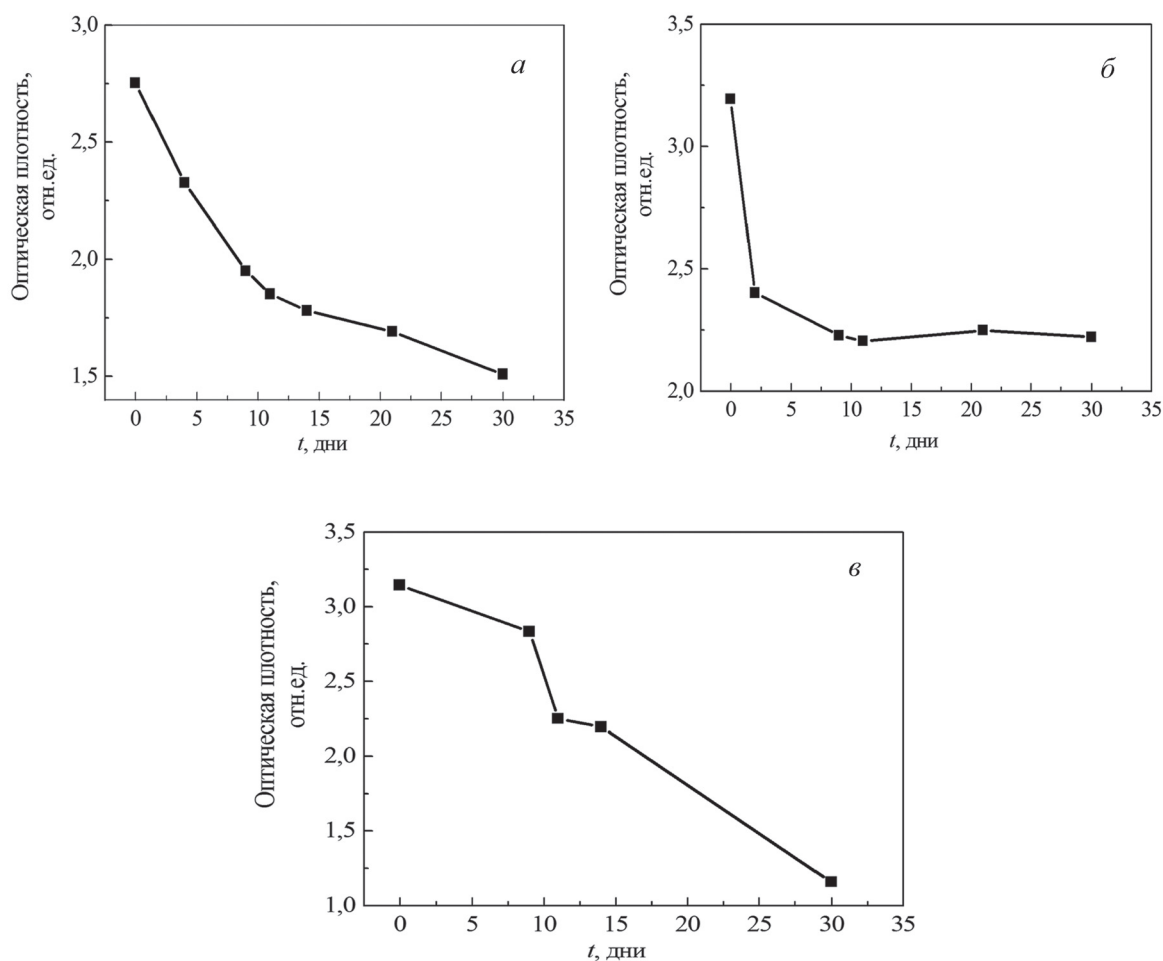


Рис. 3. Графики зависимости оптической плотности суспензий НЧ меди от времени исследований при мольном соотношении $\text{Cu (II):N}_2\text{H}_4$, равном 1:150, и значениях pH реакционной среды, равных: а – 10,9; б – 11,0; в – 11,2

ние стабильности полученной суспензии может также вносить динамический характер мицелл ПАВ [9, 22]. Из рис. 3, б видно, что оптическая плотность раствора с НЧ меди, полученного при рН 11,0, в течение двух дней исследований уменьшилась в 1,3 раза, а в течение следующего периода времени (от 2 до 30 дней) – в 1,1 раза. Возможно, что данная система (мицеллярный раствор) в период уменьшения оптической плотности в 1,1 раза достигает состояния динамического равновесия, поэтому полученная суспензия НЧ меди достаточно стабильна. Из общей зависимости оптической плотности раствора от времени исследований следует, что стабильность суспензии НЧ меди в течение 30 дней уменьшилась в 1,4 раза. Исследования размеров частиц меди в данной суспензии показывают, что в день эксперимента в ней находятся полидисперсные частицы меди с размерами в интервале 18,2–122,4 нм (рис. 4, б). Через 30 дней после синтеза диапазон размеров частиц меди незначительно изменяется в меньшую сторону, что может быть связано с динамическим характером мицелл ПАВ, поэтому гистограмма становится бимодальной. Это может означать, что в водном растворе ПАВ присутствуют частицы нескольких видов, например НЧ меди и их агрегаты. Размеры таких полидисперсных частиц и их агрегатов находятся в интервале 7,5–122,4 нм (рис. 4, д). Предполагается, что в этой суспензии мицеллы с частицами меди не испытывают сильного взаимодействия друг с другом, которое могло бы привести к значительной агрегации и седиментации частиц. Увеличение значения рН реакционной среды до 11,2 сопровождается сильным уменьшением оптической плотности суспензии НЧ меди (в 2,7 раза) в течение 30 дней исследований. Предположительно, в полученной суспензии происходит седиментация частиц вследствие динамического характера мицелл, а так же за счет значительного агрегирования отдельных НЧ. Размеры частиц меди на протяжении 30 дней исследований изменялись от 10,1–141,8 нм (рис. 4, в) до 13,5–255,0 нм (рис. 4, е). Для данной суспензии агрегация НЧ меди во времени подтверждается сдвигом полосы ППР в сторону больших длин волн.

Подготовка растворов перед исследованием на СЭМ. Для изучения морфологии поверхности и элементного состава полученных в процессе синтеза НЧ меди в работе уделялось внимание разработке методики пробоподготовки полученных растворов. Пробоподготовка осущест-

влялась по следующей схеме: в пробирку («Эппендорф») объемом 1,5 мл помещали такой же объем суспензии НЧ меди. Далее проводилось центрифугирование раствора в течение 5 мин при 4000 об/мин. Затем из пробирки отбирали 0,5 мл раствора и добавляли такое же количество дистиллированной воды. Центрифугирование проводили два раза по 5 мин с декантацией смеси и два раза без декантации. Общее время центрифугирования составило 25 мин. Центрифугированный раствор с НЧ меди, осажденными на дно пробирки, наносили на кремниевую подложку (пробу брали со дна пробирки) для температурной обработки при 100 °С в течение 3 мин.

Исследование наночастиц меди методом СЭМ. Исследовали морфологию поверхности и элементный состав образцов Si/SiO₂/НЧ меди, полученных при мольном соотношении Cu(II):N₂H₄ = 1:150 и значениях рН, равных 10,9; 11,0 и 11,2 (рис. 5). Из рис. 5 видно, что благодаря удалению избытка ПАВ в процессе пробоподготовки раствора на подложках визуально наблюдаются частицы меди. При этом они покрыты защитным слоем ДСН и имеют преимущественно сферическую форму. Исследования показывают, что с ростом значения рН реакционной среды наблюдается увеличение диапазона размеров частиц меди. Так, частицы меди, полученные при рН 10,9, имеют размеры от 24 до 82 нм. Повышение кислотности до рН 11,0 или рН 11,2 приводит к формированию частиц с большими размерами – от 22 до 105 нм или от 12 до 176 нм, соответственно. Полученные результаты согласуются с данными, полученными методом динамического рассеяния света на анализаторе размеров частиц.

Исследования элементного состава образцов показывают, что медь преимущественно содержится в подсвеченных объектах различной формы (рис. 5, в, е, и). Процентное содержание меди определяется областью детектирования и зависит от пробоподготовки наносимого на подложки раствора. В наименьшем количестве она содержится в темных областях исследуемого образца (рис. 5, в, е, и), что может быть связано с наличием слоя ПАВ, препятствующего эмиссии вторичных электронов поверхностью металлической меди (табл. 1–3). Сравнение СЭМ-изображений показывает, что наилучшая визуализация частиц меди наблюдается на рис. 5, з, д, поэтому согласно энергодисперсионному анализу содержание частиц меди (ат. %) на данном образце

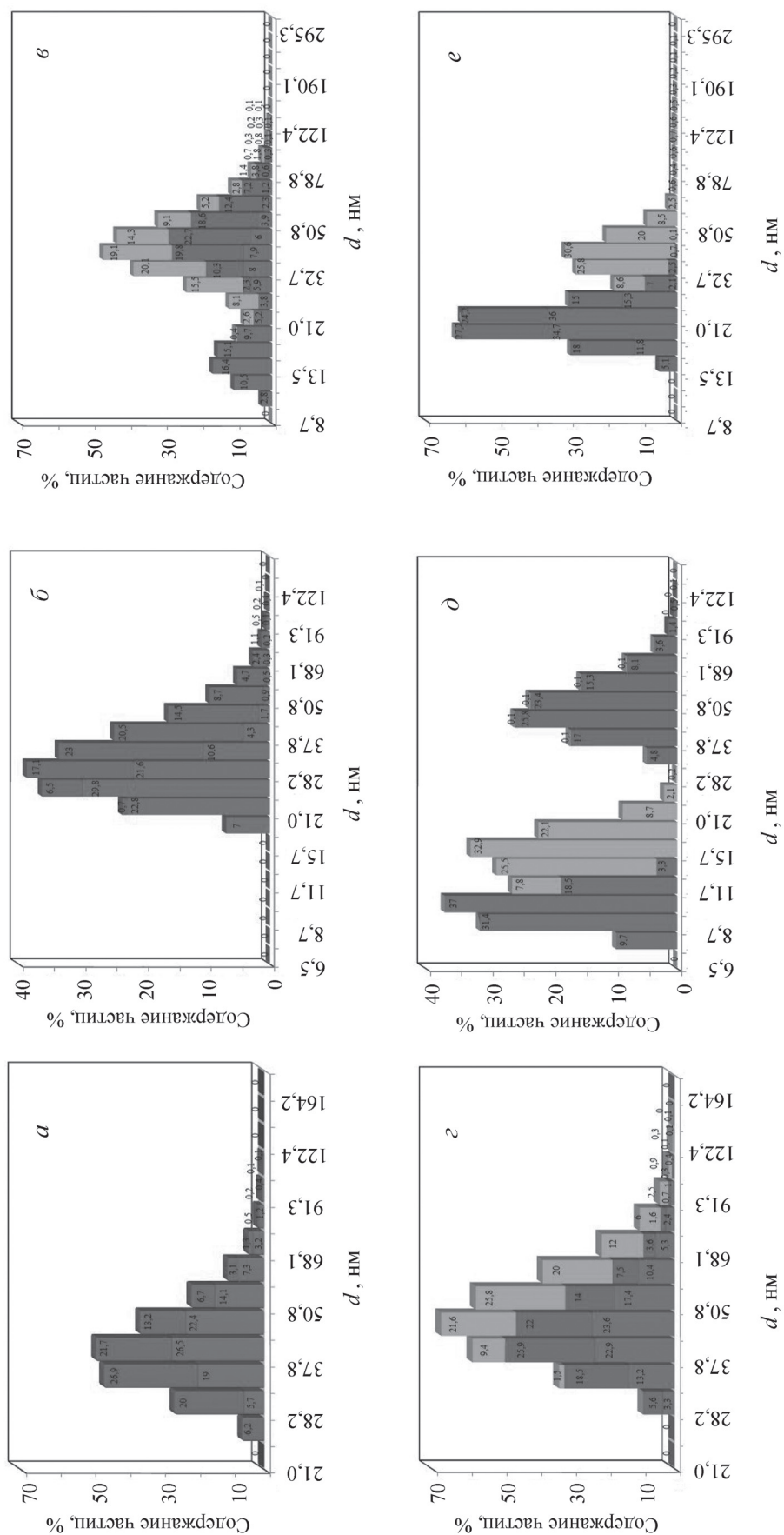


Рис. 4. Гистограммы распределения частиц меди по размерам, полученные: в день эксперимента (а-б), через 30 дней (в-е)

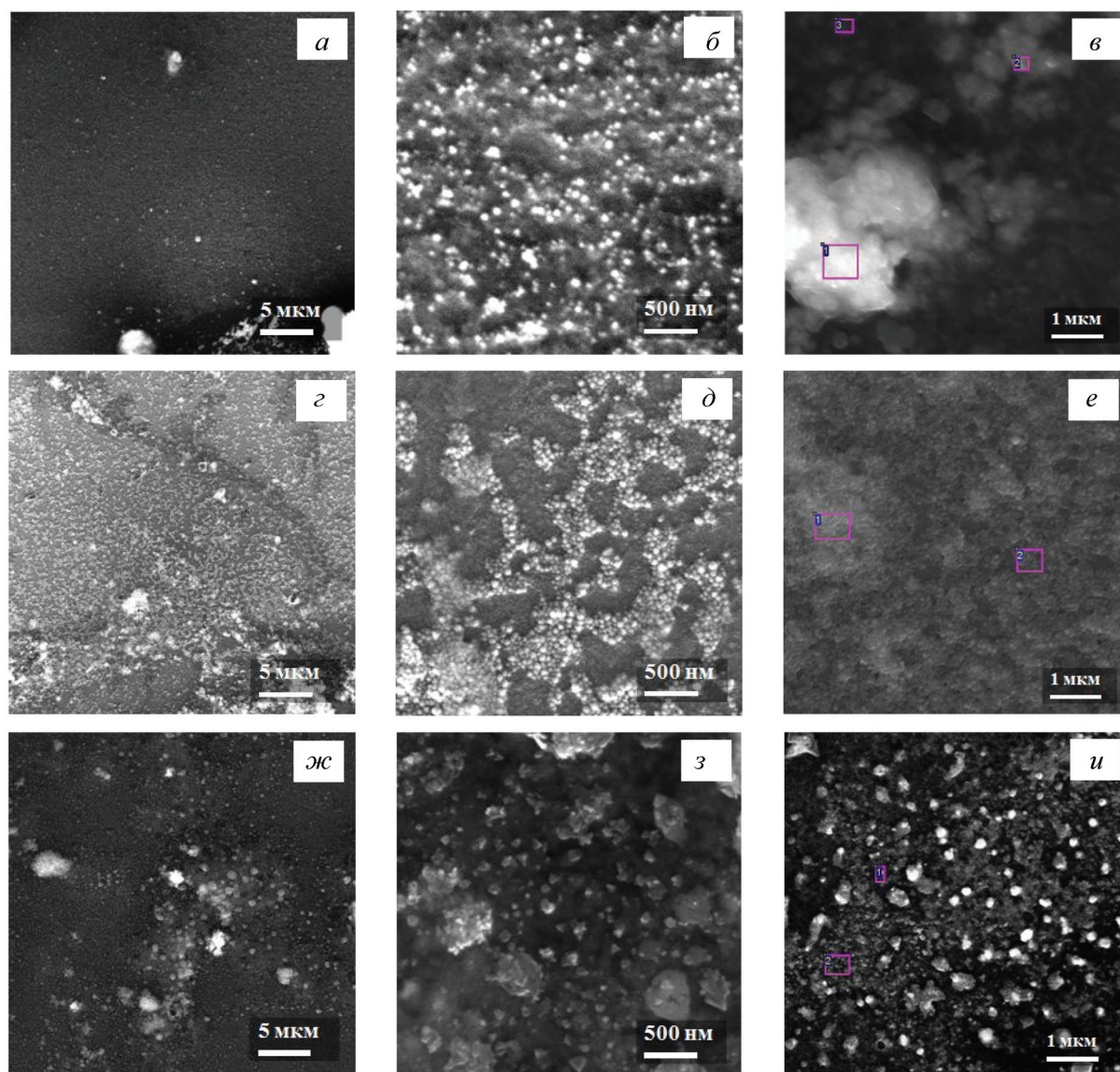


Рис. 5. СЭМ-изображения образцов Si/SiO₂/НЧ меди, полученных при: рН 10,9 (*а, г, ж*); рН 11,0 (*б, д, з*), рН 11,2 (*в, е, и*) после температурной обработки при 100 °С

максимальное по сравнению с образцом, представленном на рис. 5, *ж, з* (17,7 ат.%, табл. 1 против 3,3 ат.%, табл. 3 соответственно).

Заклучение

Путем оптимизации мольных соотношений прекурсора и восстановителя, а также значений рН реакционной среды была усовершенствована и отработана методика синтеза НЧ меди методом химического восстановления в мицеллярных растворах ПАВ анионного типа ДСН. Установлено, что при мольных соотношениях прекурсора и восстановителя, меньших 1:100, при рН 11,1 на спектрах поглощения отсутствует полоса ППР, характерная для НЧ меди. Раствор, полученный при мольном соотношении прекур-

сора и восстановителя, равном 1:150, характеризуется наибольшей оптической плотностью. На основе согласованности данных, полученных путем спектрофотометрического анализа и динамического рассеяния света подтверждается правильность выбора наиболее стабильной в течение одного месяца суспензии НЧ меди, полученной при оптимальном мольном соотношении прекурсора и восстановителя, равном 1:150, и при рН 11,0. Исследования морфологии поверхности и элементного состава образцов с НЧ меди показали, что визуализация частиц меди и определение элементного состава образца зависят от пробоподготовки раствора и области эмиссии вторичных электронов поверхностью металлической меди.

Таблица 1

Элементный состав образца Si/SiO₂/HЧ меди (pH 10,9) после температурной обработки при 100 °С
(все результаты приведены в ат.%)

Спектр	C	O	S	Cl	Cu	Итог
1	56,7	23,9	0,6	1,1	17,7	100,0
2	64,5	24,9	0,6	0,8	9,2	100,0
3	70,6	24,6	0,5	0,6	3,7	100,0

Таблица 2

Элементный состав образца Si/SiO₂/HЧ меди (pH 11,0) после температурной обработки при 100 °С
(все результаты приведены в ат.%)

Спектр	C	O	Cl	Cu	Итог
1	55,7	24,2	0,7	19,4	100,0
2	89,1	–	–	10,9	100,0

Таблица 3

Элементный состав образца Si/SiO₂/HЧ меди (pH 11,2) после температурной обработки при 100 °С
(все результаты приведены в ат.%)

Спектр	C	O	Cl	Cu	Итог
1	72,5	23,5	0,7	3,3	100,0
2	66,6	30,9	1,1	1,4	100,0

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-07-00407-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yabuki A., Arriffin N.* // *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518. Iss. 23. P. 7033.
2. *Huang K.M., Tsukamoto H., Yong Y., Chiu H.L., Nguyen M.T., Yonezawa T., Liao Y.C.* // *RSC Adv*. 2017. Vol. 7. N 40. P. 25095.
3. *Singh P., Katyal A., Kalra R., Chandra R.* *Tetrahedron Lett*. 2008. Vol. 49. Iss. 4. P. 727.
4. *Dragoi B., Ungureanu A., Chirieac A., Ciotonea C., Rudolf C., Royer S., Dumitriu E.* *Applied Catalysis A: General*. 2015. Vol. 504. P. 92.
5. *Zhou J., Wu Z., Zhang Z., Liu W., Xue Q.* *Tribol. Lett*. 2000. Vol. 8. Iss. 4. P. 213.
6. *Беглецова Н.Н., Селифонова Е.И., Захаревич А.М., Чернова Р.К., Глуховской Е.Г.* // *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия*. 2017. Т. 9. № 4. С. 14.
7. *Орозматова Г.Т., Сатывалдиев А.С., Омурзак Э.* // *Наука, техника и образование*. 2016. № 3. С. 67.
8. *Sherazi S.T.H., Soomro R.A., Uddin S., Memon N.* // *Adv. Mater. Res*. 2014. Vol. 829. P. 93.
9. *Lee Y.S.* *Self-assembly and nanotechnology: a force balance approach*. New Jersey, 2008. 361 p.
10. *Begletsova N., Selifonova E., Chumakov A., Al-Alwani A., Zakharevich A., Chernova R., Glukhovskoy E.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. Vol. 552. P. 75.
11. *Saikova S.V., Vorob'ev S.A., Nikolaeva R.B., Mikhlin Yu.L.* // *Russian Journal of General Chemistry*. 2010. Vol. 80. N 6. P. 1122.
12. *Mott D., Galkowski J., Wang L., Luo J., Zhong C.J.* // *Langmuir*. 2007. Vol. 23. P. 5740.
13. *Cheng X., Zhang X., Yin H., Wang A., Xu Y.* // *Appl. Surf. Sci*. 2006. Vol. 253. Iss. 5. P. 2727.
14. *Сайкова С.В., Воробьев С.А., Михлин Ю.Л.* // *Журнал Федерального Сибирского университета. Сер. Химия*. 2012. Т. 5. № 1. С. 61.
15. *Parveen F., Sannakki B., Mandke M.V., Pathan H.M.* // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016. Vol. 144. P. 371.

16. Xu B., Zhou J., Ni Z., Zhang C., Lu C. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2018. Vol. 179. P. 87.
17. Subhankari I., Nayak P.L. // World Journal of Nano Science & Technology. 2013. Vol. 2. N 1. P. 14.
18. Shikha J., Ankita J., Vijay D. // International Journal of Scientific & Engineering Research. 2014. Vol. 5. Iss. 11. P. 973.
19. Salavati-Niasari M., Fereshteh Z., Davar F. // Polyhedron. 2009. Vol. 28. P. 126.
20. Salavati-Niasari M., Davar F. Materials Lett. 2009. Vol. 63. P. 441.
21. Suramwar N.V., Thakare S.R., Khaty N.T. // Arabian Journal of Chemistry. 2012. 6 p.
22. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. Воронеж, 1984. 40 с.

Поступила в редакцию 12.09.2018

Получена после доработки 10.10.2018

Принята к публикации 15.11.2018

STUDY OF COLLOID DISPERSIONS STABILITY OF COPPER NANOPARTICLES BASED ON SODIUM DODECILSULPHATE

N.N. Begletsova^{1,2*}, E.I. Selifonova¹, A.M. Zakharevich¹, R.K. Chernova¹, V.P. Sevostyanov², E.G. Glukhovskoy^{1,2}

(¹Saratov State University; ²Scientific Research Institute of Organic, Inorganic Chemistry and Biotechnology; *e-mail: nadya-beg98@yandex.ru)

Methods of copper nanoparticles synthesis in a micellar solution of the surfactant sodium dodecyl sulfate anionic type by optimizing the molar ratios of precursor : reductant Cu (II) : N₂H₄ equal to 1:4; 1:8; 1:20; 1:40; 1:100; 1:150 at pH 11.1 and pH values of the reaction medium equal to 10.9, 11.0, 11.2 and 11.9 at an optimum molar ratio of Cu (II) : N₂H₄ of 1:150 was improved. The effect of increasing the molar ratio of Cu (II) : N₂H₄ on the growth of the optical density of suspensions of copper nanoparticles was established. Stability over time of solutions studied by spectrophotometric analysis colloidal dispersions of copper nanoparticles obtained in a molar ratio of Cu (II) : N₂H₄ equal to 1:150 and equal pH values of 10.9, 11.0, 11.2 and 11.9. The process of aggregation of copper particles accompanied by a hypsochrome shift of the absorption band of surface plasmon resonance toward larger wavelengths has been studied by the method of dynamic light scattering. Scanning electron microscopy showed that copper particles obtained with a molar ratio of Cu (II) : N₂H₄ of 1:50 and pH values equal to 10.9, 11.0, 11.2 have a spherical shape with dimensions in the range of 12–176 nm.

Keywords: copper nanoparticles, chemical reduction, stability, spectrophotometry, dynamic light scattering, scanning electron microscopy.

Сведения об авторах: *Беглецова Надежда Николаевна* – аспирант факультета нано- и биомедицинских технологий, инженер лаборатории пленочных наноструктурированных материалов Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского; науч. сотр. Научно-исследовательского института технологий органической, неорганической химии и биотехнологий (nadya-beg98@yandex.ru); *Селифонова Екатерина Игоревна* – вед. инженер отдела наноаналитики Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, канд. хим. наук (selif-ei@yandex.ru); *Захаревич Андрей Михайлович* – зав. лабораторией диагностики наноматериалов и структур Образовательно-научного 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 наноаналитики Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, профессор Института химии, Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, докт. хим. наук (schernov-ia@yandex.ru); *Севостьянов Владимир Петрович* – зам. директора по научной работе Научно-исследовательского института технологий органической, неорганической химии и биотехнологий (vsevr@mail.ru); *Глуховской Евгений Геннадьевич* – зав. лаб. пленочных наноструктурированных материалов Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, доцент факультета нано- и биомедицинских технологий Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, зав. отделом технологий физики Научно-исследовательского института технологий органической, неорганической химии и биотехнологий, канд. физ.-матем. наук (glukhovskoy@gmail.com).