

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 05.05.2022 22:46:53

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf71e446d4a48511b566d089

МИНОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИИ

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)**

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



**Химический синтез наночастиц металлов и их оксидов
в мицеллярных растворах ПАВ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Химия нанотехнологий» для студентов по направлению подготовки 28.04.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.

Курск 2015

УДК 542.98+541.128

Составители: Л. М. Миронович, Н. А. Борщ, Л. С. Агеева

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент кафедры
«Фундаментальная химия и химическая технология»
С.Д. Пожидаева

Химический синтез наночастиц металлов и их оксидов в мицеллярных растворах ПАВ: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Химия нанотехнологий» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Л. М. Миронович, Н. А. Борщ, Л. С. Агеева, Курск, 2015. 14 с.: Библиогр.: с. 6

Приведены подробные сведения по химическому синтезу наночастиц металлов в мицеллярных растворах ПАВ, а также лабораторные методики по синтезу наночастиц серебра, меди, никеля, кобальта и магнетита.

Предназначены для студентов 1 курса, обучающихся по направлению подготовки 28.04.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» очной и заочной формы обучения.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать
Усл. печ. л. Уч.-изд. л. Формат 60x84 1/16
Тираж 30 экз. Заказ Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

1. Ознакомить студентов с химическими методами синтеза наночастиц металлов и их оксидов в мицеллярных растворах ПАВ.
2. Привить студентам практические навыки постановки химического эксперимента по синтезу наночастиц металлов и их оксидов в мицеллярных растворах ПАВ.
3. Ознакомить студентов с методом характеристики наночастиц металлов по электронным спектрам поглощения.

Условия проведения лабораторных работ:

1. Предварительное ознакомление с правилами техники безопасности в химической лаборатории.
2. Предварительная защита теоретической части для получения допуска на выполнение работы.
3. Лабораторная работа оформляется в тетради для лабораторных работ.
4. Оформленные экспериментальные результаты лабораторной работы подтверждаются подписью преподавателя.
5. После проведения и оформления лабораторной работы обязательна ее защита.

Основы химического синтеза наночастиц металлов и их оксидов в мицеллярных растворах ПАВ

Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) состоят из двух частей: гидрофильной «головной» группы и гидрофобного углеводородного радикала. Основным свойством амфифильных молекул является возможность концентрироваться на поверхностях раздела, при этом их гидрофобные группы стремятся частично или полностью изолироваться от воды, тогда как гидрофильные - остаются погруженными в нее. Данный факт объясняет поверхностную активность амфифильных соединений, которая заключается в способности смачивать гидрофобную твердую поверхность или связываться с биомолекулами за счет адсорбции на границе раздела фаз.

Показателем эффективности ПАВ служит гидрофильно-липофильный баланс, который должен быть оптимальным для образования ассоциатов в растворе. Несколько десятков или сотен амфифильных молекул ПАВ,

находящихся в дисперсной среде (растворителе), образуют коллоидные агрегаты (мицеллы). С увеличением содержания ПАВ усиливается межмолекулярное взаимодействие в системе, а при концентрации, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), формируются компактные, термодинамически устойчивые агрегаты. Величина ККМ для разных типов ПАВ находится в интервале 10^{-8} - 10^{-1} моль/л.

Мицеллы образуются и в водной (прямые мицеллы), и в неполярной (обратные мицеллы) средах (рис.1). Мицеллярные системы находятся в динамическом состоянии, в них непрерывно происходят два противоположных процесса (формирование мицелл и их распад). Период полураспада мицелл ПАВ характеризуется интервалом $1 \cdot 10^{-3}$ -1 с, а «период жизни» таких агрегатов составляет $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ с.

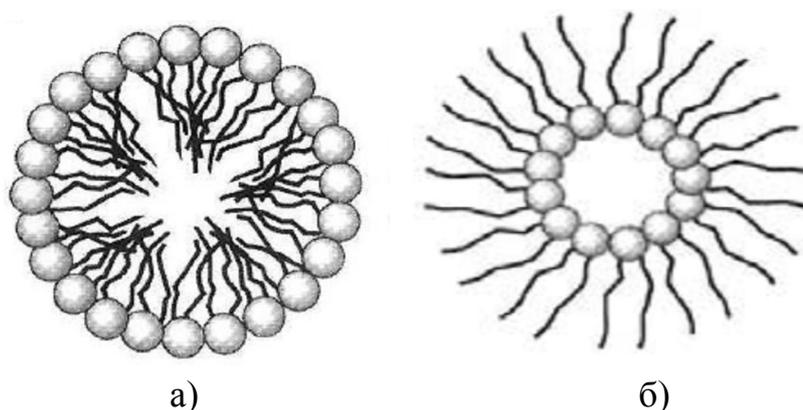


Рис. 1 - Мицеллярные растворы: а – прямые; б – обратные мицеллы

В мицеллярных ассоциатах органические фрагменты сближены таким образом, чтобы уменьшить общую площадь контакта гидрофобных групп растворенной молекулы с водой. От типа организации ПАВ зависят многие свойства системы (термодинамическая устойчивость, вязкоэластичные свойства, солубилизационная емкость по отношению к различным органическим и неорганическим соединениям и др.), отвечающие за различные области их применения.

Обратные мицеллы как «нанореакторы». Синтез наночастиц металлов в обратномицеллярных системах ПАВ является одним из перспективных направлений современной нанохимии.

Обратные мицеллы представляют собой тройные системы состава ПАВ/предельный углеводород/вода, в которых вода солубилизирована молекулами ПАВ (рис. 2). В обратной мицелле молекулы ПАВ ориентированы полярными «головками» в центр агрегата, неполярными «хвостиками» – наружу, а солубилизированная в центре мицеллы вода образует так называемый водный пул. На размер водного пула значительное влияние оказывает степень гидратации w , определяемой как отношение

молярных концентраций воды и ПАВ ($w = [H_2O]/[ПАВ]$). В большинстве случаев размер водного пула не превышает 5 нм.

Для приготовления обратномицеллярных растворов чаще всего используют бис-2-этилгексилсульфосукцинат натрия (Aerosol OT, АОТ), а по систематической номенклатуре IUPAC 1,4-бис[(2-этилгексил)-окси]-1,4-диоксобутан-2-сульфонат натрия. Мицеллы на основе АОТ имеют сферическую форму. Обратные мицеллы АОТ были открыты с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния, который активно используется в настоящее время для более детального изучения таких наносистем.

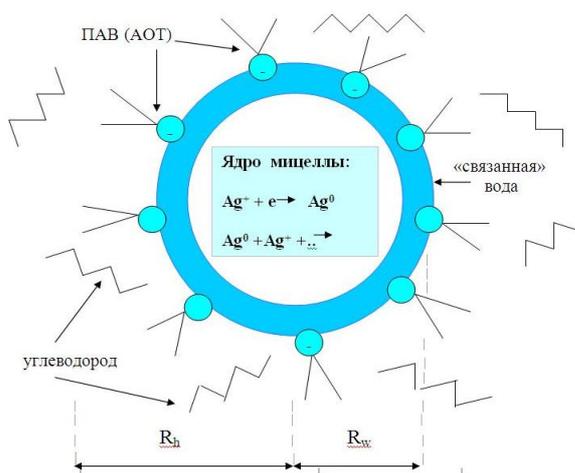


Рисунок 2 – Строение обратной мицеллы АОТ

Восстановление ионов металла и последующее образование наночастиц происходит во внутренней среде мицеллы. При малых степенях гидратации ($w < 10$), обычно применяемых при синтезе наночастиц металлов, свойства воды в ядре мицеллы значительно различаются со свойствами объемной воды. Объясняется данный факт тем, что полярные «головки» ПАВ способны прочно связывать большое количество молекул воды (до 10 молекул воды на 1 молекулу ПАВ), так что практически вся вода в ядре мицеллы оказывается в пограничном слое, в котором сказывается организующее влияние полярных «головок». При этом степень их влияния (соответственно степень жесткости структуры воды) тем больше, чем меньше расстояние от границы слоя полярных «головок». В результате этого проявляется неоднородность физико-химических свойств в объеме водного ядра. Установлено, в частности, что вязкость воды в ядре мицеллы значительно больше, а поляризуемость – значительно меньше, чем в объемной воде, значение pH в ядре мицеллы в случае анионного ПАВ меньше, в случае катионного ПАВ – больше, чем pH исходного водного раствора. Реакционная способность воды и скорость химических реакций в обратных мицеллах, обычно, больше, чем в водном растворе.

Синтез наночастиц металлов (или нерастворимых в воде соединений металлов) проводится по следующей схеме: готовится раствор ПАВ в

соответствующем растворителе, затем на его основе готовятся два мицеллярных раствора путем введения водных растворов соли металла и восстановителя (или осадителя), после чего эти растворы смешиваются и начинается реакция восстановления (осаждения) и последующий синтез наночастиц (рис. 3).

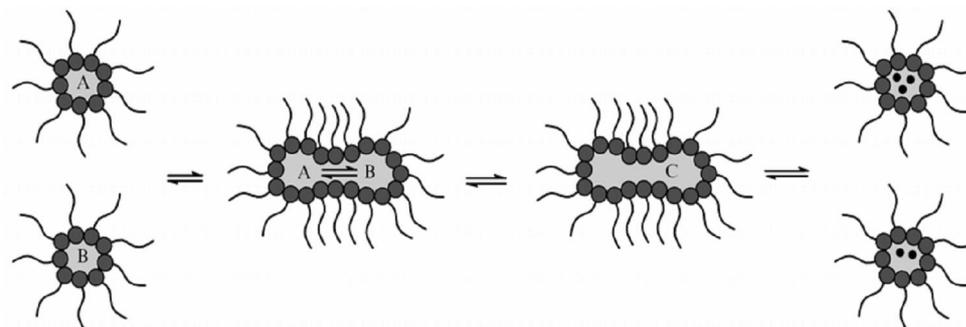


Рисунок 3 – Механизм формирования наночастиц в обратных мицеллах

Синтез в обратных мицеллах позволяет получать наночастицы малого размера, стабильные в растворе длительное время с достаточно узким распределением. Синтез в обратномицеллярной системе, в отличие от синтеза в двухфазной системе, является технически более простым и дает возможность одновременного получения больших объемов раствора наночастиц, однако с невысокой их концентрацией. По сравнению с синтезом наночастиц в водном растворе стабильность наночастиц, получаемых в обратных мицеллах, выше. Кроме того, возможно контролировать размеры синтезируемых наночастиц, регулируя степень гидратации мицеллы.

Синтез наночастиц металлов и их соединений в прямых мицеллах.

Синтез наночастиц металлов и их нерастворимых соединений, проводимый в прямых системах ПАВ, позволяет получать коллоидные растворы с более высокой концентрацией наночастиц, но с более широким распределением их по размерам. Он протекает в мягких условиях и не требует дорогостоящего оборудования. Общепринятая теоретическая модель, описывающая протекающие при этом физико-химические процессы и интерпретирующая экспериментальные результаты, пока не создана.

Лабораторная работа № 1

Синтез наночастиц меди в прямых мицеллах додецилсульфата натрия и их характеристика по электронному спектру поглощения

Наночастицы меди и ее соединений перспективны для производства современных катализаторов, смазывающих и композитных материалов, антибактериальных препаратов и т.д.

Оптические спектры гидрозолей, содержащих металлические наночастицы, характеризуются наличием так называемых максимумов поверхностного плазмонного резонанса (ППР), появляющихся при совпадении частоты падающей электромагнитной волны и собственных колебаний электронов в наночастице. Вид, интенсивность и положение ППР определяются размером, формой и степенью окисленности НЧ. Для сферических НЧ меди (размером 2-10 нм) положение ППР соответствует 570 нм. При увеличении толщины оксидной плёнки на поверхности НЧ меди происходит относительный рост поглощения в области длин волн 700-800 нм [1].

Оборудование:

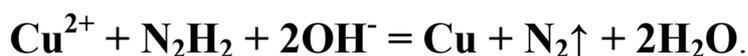
Спектрофотометр, весы аналитические, магнитная мешалка, тело вращения для магнитной мешалки, химические стаканы вместимостью 50 и 100 мл, пипетки вместимостью 1, 5 мл, мерные цилиндры вместимостью 50 мл, пробирки, шпатели.

Реактивы:

додецилсульфат натрия «ч.» (ДДС), гидразин гидрат (13 М), 0.1 М раствор лимонной кислоты, дигидрат хлорида меди (II) «ч.», вода дистиллированная.

Порядок выполнения работы

Наночастицы меди синтезируют восстановлением ионов меди (II) в мицеллярном водном растворе амфифила ДДС гидразингидратом:



1. Берут два стеклянных стакана вместимостью 100 и 50 мл. В стакан вместимостью 100 мл (№1) вносят 0.085 г (0.02 М раствор) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.061 г ДДС (ККМ ДДС 0.0085 моль/л), 25 мл

дистиллированной воды и 0.15 мл 0.1 М раствора лимонной кислоты; в стакан вместимостью 50 мл (№2) - 0.061 г ДДС, 21 мл дистиллированной воды, 0.15 мл 0.1 М раствора лимонной кислоты и 4.2 мл 13 М водного раствора гидразин гидрата.

2. Смеси в первом и втором стаканах перемешивают до получения гомогенных растворов.

3. Раствор, содержащийся в стакане №1, ставят на магнитную мешалку и добавляют к нему раствор из стакана №2 при интенсивном перемешивании и комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивают еще 2.5 часа. Получают темно-красную коллоидную дисперсию. Со временем дисперсия мутнеет, указывая на быструю агрегацию наночастиц.

4. В пробирку отбирают 2.5 мл коллоидной дисперсии и добавляют 2.5 мл дистиллированной воды, затем полученный раствор переносят в кювету спектрофотометра.

5. Регистрируют оптический спектр поглощения, находят максимум плазмонного поглощения наночастицами меди и сравнивают его с литературными данными.

Лабораторная работа № 2

Синтез наночастиц серебра в прямых мицеллах додецилсульфата натрия боргидридным методом

Фундаментальные исследования показали, что наночастицы серебра обладают редким сочетанием ценных качеств: уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом (ППР); высокоразвитой поверхностью; каталитической активностью; высокой емкостью двойного электрического слоя и др. В связи с этим они служат материалом для создания электронных, оптических и сенсорных устройств нового поколения [2].

Оборудование:

Спектрофотометр, весы аналитические, магнитная мешалка, тело вращения для магнитной мешалки, химические стаканы вместимостью 150 и 100 мл, мерные цилиндры вместимостью 25 и 100 мл, шпатели.

Реактивы:

$1 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор нитрата серебра, тетрагидроборат (боргидрид) натрия «х.ч.», додецилсульфат натрия «ч.» (ДДС), вода дистиллированная.

Наночастицы серебра получают восстановлением ионов Ag^+ в прямых мицеллах ДДС по реакции:



Порядок выполнения работы

1. В химический стакан вместимостью 150 мл вносят 25 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора AgNO_3 , в который добавляют 0.245 г додецилсульфата натрия (ККМ ДДС 0.0085 моль/л) как стабилизатора.

2. К полученной смеси добавляют 75 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора NaBH_4 при интенсивном перемешивании. Получают раствор желтого цвета.

3. Затем полученный раствор переносят в кювету спектрофотометра, регистрируют оптический спектр поглощения, находят максимум полосы плазмонного поглощения и сравнивают его с литературными данными.

Лабораторная работа № 3

Синтез наночастиц магнетита в мицеллярном растворе олеиновой кислоты

Наночастицы магнетита обладают суперпарамагнитными свойствами и используются для гипертермии раковых клеток, адресной доставки лекарств, визуализации органов человеческого тела [3].

Оборудование:

Спектрофотометр, электроплитка, сушильный шкаф, центрифуга, весы аналитические, магнитная мешалка, тело вращения для магнитной мешалки, химические стаканы вместимостью 250 и 50 мл, мерные цилиндры вместимостью 25 и 100 мл, пипетки вместимостью 1, 5 мл, шпатели.

Реактивы:

Олеиновая кислота «ч.», $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ «ч.», $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

«ч.», аммиак концентрированный «ч.», спирт этиловый ректифицированный, вода дистиллированная.

Наночастицы магнетита получают по реакции:



Порядок выполнения работы

1. 4.3 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 1.12 г $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды в стакане вместимостью 250 мл, перемешивая магнитной мешалкой (раствор №1).
2. В стакане вместимостью 50 мл готовят смесь, содержащую 10 мл конц. аммиака, 1 мл олеиновой кислоты и 15 мл воды (раствор №2), которую по каплям прибавляют к раствору №1. При смешении раствор сразу темнеет.
3. После прибавления всего объема раствора №1 смесь нагревают до 90°C и перемешивают 30 мин. Наблюдают выпадение черного осадка.
4. Осадок декантируют, промывают водой трижды, центрифугируют, промывают этиловым спиртом, сушат на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре $60-70^\circ\text{C}$. Получают нанопорошок магнетита с размерами наночастиц в интервале 25-50 нм черного цвета в количестве около 2 г.

Лабораторная работа № 4

Синтез наночастиц никеля в мицеллярном растворе олеиновой кислоты

Известно, что наночастицы никеля могут играть роль активных центров роста углеродных наноструктур путем каталитической диссоциации различных углеводородов. При этом возможно образование углеродных нанотрубок и нановолокон различной морфологии. Эти материалы привлекают всё большее внимание современной науки. Углеродные наноматериалы являются очень перспективными для создания новых композитов на основе полимеров, резин, цемента, для изготовления электродов аккумуляторов и топливных элементов, а также создания антистатических, электропроводящих и радиопоглощающих покрытий и красок [4].

Оборудование:

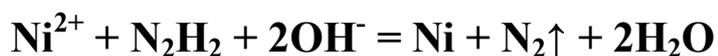
Спектрофотометр, весы аналитические, магнитная мешалка, тело вращения для магнитной мешалки, химические стаканы вместимостью 250 и 50 мл, мерные цилиндры вместимостью 25 и 100 мл, пипетки вместимостью 1, 5 мл, шпатели.

Реактивы:

Олеиновая кислота «ч.», $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «ч.», гидразин гидрат (13 М), 0.1 М раствор лимонной кислоты, вода дистиллированная.

Порядок выполнения работы

Наночастицы никеля синтезируют восстановлением ионов никеля (II) в мицеллярном водном растворе олеиновой кислоты гидразингидратом:



1. Берут два стеклянных стакана вместимостью 100 и 50 мл. В стакан вместимостью 100 мл (№1) вносят 0.118 г $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1.25 мл олеиновой кислоты, 25 мл дистиллированной воды и 0.15 мл 0.1 М раствора лимонной кислоты; в стакан вместимостью 50 мл (№2) – 1.25 мл олеиновой кислоты, 21 мл дистиллированной воды, 0.15 мл 0.1 М раствора лимонной кислоты и 4.2 мл 13 М водного раствора гидразин гидрата.

2. Смеси в первом и втором стаканах перемешивают до получения гомогенных растворов.

3. Раствор, содержащийся в стакане №1, ставят на магнитную мешалку и добавляют к нему раствор из стакана №2 при интенсивном перемешивании и комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивают еще 2.5 часа. Получают светло-зеленую коллоидную дисперсию. Со временем дисперсия мутнеет, указывая на быструю агрегацию наночастиц.

4. В пробирку отбирают 2.5 мл коллоидной дисперсии и добавляют 2.5 мл дистиллированной воды, затем полученный раствор переносят в кювету спектрофотометра.

5. Регистрируют оптический спектр поглощения, находят максимум плазмонного поглощения наночастицами никеля.

Лабораторная работа № 5

Синтез наночастиц меди в обратных мицеллах АОТ с использованием в качестве восстановителя гидразингидрата

Наночастицы меди, получаемые в обратных мицеллах, могут быть использованы для повышения эффективности промышленных катализаторов синтеза каучука, а также для совершенствования других промышленных технологий [5].

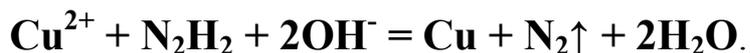
Оборудование:

Спектрофотометр, ультразвуковой диспергатор УЗДН-1, весы аналитические, пробирки вместимостью 20 мл, пипетки вместимостью 1, 5 и 10 мл, шпатели.

Реактивы:

Бис-2-этилгексилсульфосукцинат натрия (АОТ), гидразин гидрат (13 М), изооктан, пентагидрат сульфата меди (II) «ч.», вода дистиллированная.

Наночастицы меди получают восстановлением ионов Cu^{+2} гидразингидратом в обратных мицеллах АОТ с размером водного пула $W=5.5$ по реакции:



1. В первой пробирке вместимостью 20 мл готовят раствор 0.445 г АОТ и 0.07 мл гидразин гидрата в 10 мл изооктана. Для этого пробирку с указанными компонентами помещают в трубчатый излучатель ультразвукового диспергатора (оставшийся объем излучателя заполняется водой для акустического контакта с пробиркой), подают проточную воду для охлаждения излучателя и диспергируют смесь в течение 20 минут.

2. Во второй пробирке готовят смесь, состоящую из 0.445 г АОТ, 9.8 мл изооктана, 0.2 мл 0.13 М раствора CuSO_4 и 10 мл обратномицеллярной дисперсии гидразингидрата из пробирки №1. Перемешивают содержимое пробирки с помощью ультразвука в течение 20 минут. Получают красноватого цвета коллоидный раствор наночастиц меди.

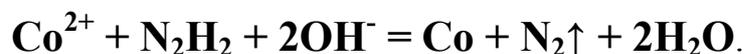
3. Полученный раствор переносят в кювету спектрофотометра, регистрируют оптический спектр поглощения, находят максимум полосы плазмонного поглощения и сравнивают его с литературными данными.

Лабораторная работа № 6

Синтез наночастиц кобальта в прямых мицеллах цетилпиридиний хлорида

Наночастицы кобальта перспективны для применения в виде добавок к лако-красочным материалам как средство получения быстровысыхающих покрытий (сиккативов) [6].

Наночастицы кобальта синтезировали восстановлением ионов кобальта в мицеллярном водном растворе ЦПХ гидразингидратом:



Оборудование:

Спектрофотометр, весы аналитические, магнитная мешалка, тело вращения для магнитной мешалки, химические стаканы вместимостью 500 и 1000 мл, цилиндры вместимостью 25 и 100 мл, пипетки вместимостью 1, 5 и 10 мл, пробирки, шпатели.

Реактивы:

Цетилпиридиний хлорид «ч.» (ЦПХ), гидразин гидрат (13 М), 0.1 М раствор лимонной кислоты, гексагидрат хлорида кобальта (II), вода дистиллированная.

Порядок выполнения работы

1. В химический стакан вместимостью 500 мл помещают 0.95 г гексагидрата хлорида кобальта, 1.92 мл 0.1 М лимонной кислоты, 0.3395 г ЦПХ и 200 мл дистиллированной воды и перемешивают до полной гомогенизации (раствор №1).

2. Во второй химический стакан вместимостью 500 мл помещают 1.92 мл 0.1 М лимонной кислоты, 0.3395 г ЦПХ, 30 мл

13 М гидразин гидрата и 170 мл дистиллированной воды и перемешивают до полной гомогенизации (раствор №2).

3. Растворы №1 и №2 смешивают в химическом стакане вместимостью 1000 мл, тщательно перемешивают вручную, а затем с помощью магнитной мешалки в течение 150 мин.

4. Полученный раствор переносят в кювету спектрофотометра, регистрируют оптический спектр поглощения, находят максимум полосы плазмонного поглощения.

Литература

1. Миргород Ю. А. , Бородина В.Г., Юрков Г. Ю. Получение и характеристика хлопчатобумажной ткани, модифицированной наночастицами меди // Химическая промышленность. - 2012. - Т. 89. - № 6. - С. 310-316.
2. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. // Успехи химии. - 2008. - Т. 77. - Вып. 3. - С. 242 – 269.
3. Mirgorod Yu.A., Fedosyuk V.M, Borsch N.A. Physico-Chemical Properties of Nanoparticles Functionalized by Polypyrrole // Journal of nano- and electronic physics . - 2013. - V. 5. - N 4. - 04033(3pp).
4. Макеева Т.В., Стрельцов И.А., Миргород Ю.А., Борщ Н.А., Ведягин А.А., Мишаков И.В. Получение углеродных нановолокон разложением этилена на гибридном никелевом катализаторе // Известия Юго-Западного государственного университета. - 2013. - № 3 (48). - С. 213-219.
5. Lisiecki I., Pieleni M.P. Copper metallic Particles synthesized “in situ” in reverse micelles // J. Phus. Chem. – 1995. – V. 99. – P. 5077-5082.
6. Егорова Е.М. Наночастицы металлов в растворах: биохимический синтез и применение // Нанотехнологии. – 2004. - № 120. – С. 15-26.