

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ
МЕДИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

магистранта 2 курса 203 группы
по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Беглецовой Надежды Николаевны

Научный руководитель
доцент, к.ф.-.м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Е.Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой
профессор, д.ф.-.м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2018

Введение. Одним из основных направлений исследований в области наноматериалов является синтез наночастиц (НЧ) металлов. Это связано с уникальными электрическими, химическими, магнитными, оптическими, а для ряда металлов и антибактериальными свойствами, которые появляются у материалов на наноуровне.

Разработка новых методов синтеза и исследования НЧ металлов открывает широкие возможности для получения новых перспективных материалов с заданными свойствами. Формирование из таких частиц тонких пленок позволит создать устройства нового поколения. Таким образом, исследования по усовершенствованию методики синтеза НЧ металлов с заданными размерами, свойствами и стабильностью, а так же возможность создания на их основе пленок с определенными свойствами (например, с высокой электропроводностью) являются актуальными направлениями современности.

НЧ металлов могут быть получены различными методами, однако каждый из них имеет свои ограничения. Выбор методики синтеза НЧ зависит от накладываемой на них функциональной нагрузки. Среди широкого выбора методов получения НЧ металлов важным является метод химического восстановления, в частности метод синтеза частиц в прямых мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ). 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 прекурсора 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, следовательно, и на распределение частиц по размерам.

Особый интерес уделяется изучению физико-химических свойств НЧ меди благодаря их высоким тепло- и электропроводности [1], каталитическим [2], механическим и бактерицидным свойствам [3] по сравнению с объемным материалом. НЧ меди могут применяться в твердотельной и гибкой

электронике в качестве альтернативы проводящим и дорогостоящим благородным металлам, таким как золото и серебро [4]. В последнее время НЧ меди активно используются в качестве материала для солнечных элементов [5, 6]. В ближайшее время планируется тестирование НЧ меди для создания на их основе металлических гибких электродов суперконденсаторов [7].

НЧ меди имеют перспективу широкого внедрения в электронику. Поэтому важными параметрами для практического использования данных частиц являются стабильность во времени и малый разброс частиц по размерам. Стабильность НЧ меди в водном растворе зависит от типа стабилизатора, использование в качестве которых ПАВ приводит к снижению процесса агрегации НЧ металла, а так же защищает их поверхность от окисления. Данные факты необходимо учитывать при создании проводящих слоев на основе таких частиц, поэтому оптимизация методики синтеза НЧ меди с целью получения стабильных в течение времени коллоидных дисперсий НЧ меди является одной из важных практических задач.

Использование стабилизатора (например, ПАВ) наряду с предотвращением процесса окисления поверхности частиц на воздухе приводит к уменьшению их электропроводности. При создании на основе НЧ меди пленок с высокой электропроводностью необходимо удалить органический слой, выступающий в качестве диэлектрика. Использование высоких температур обработки (отжига) в диапазоне 200-300 °С способствует разложению и испарению органического слоя с последующим сплавлением металлических частиц в единую сплошную пленку.

Целью магистерской работы является усовершенствование методики синтеза стабильных коллоидных дисперсий НЧ меди и исследование электрофизических свойств пленочных структур на их основе.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Сбор и анализ литературных данных по методам получения, исследования свойств и применения НЧ меди;

2. Освоение методики синтеза НЧ меди, стабилизированных ПАВ анионного типа — додецилсульфатом натрия (ДСН), методом химического восстановления, дальнейшее ее развитие и усовершенствование (путем оптимизации мольных соотношений прекурсор : восстановитель и значений pH реакционной среды) с целью получения частиц с требуемыми свойствами;

3. Изучение стабильности во времени коллоидных дисперсий НЧ меди;

4. Определение размеров полученных НЧ меди в водных растворах ПАВ и на твердых подложках;

5. Получение пленок НЧ меди в органической матрице ПАВ ДСН на твердых подложках и исследование их морфологии, микрорельефа поверхности, элементного состава, электрофизических свойств методами сканирующей электронной, атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии (СЭМ, АСМ и СТМ).

Научная новизна

1. Предложена и апробирована усовершенствованная методика синтеза НЧ меди, полученных методом химического восстановления в мицеллярных растворах ПАВ анионного типа ДСН со значениями мольных соотношений прекурсор : восстановитель равных 1:4; 1:8; 1:20; 1:40; 1:100; 1:150 (при pH = 11.1) и pH среды равных 10.9; 11.0; 11.2; 11.9 (при мольном соотношении прекурсор : восстановитель равном 1:150);

2. Изучена во времени стабильность коллоидных дисперсий НЧ меди, полученных методом химического восстановления в мицеллярных растворах ПАВ анионного типа ДСН со значениями pH среды равных 10.9; 11.0; 11.2; 11.9 (при мольном соотношении прекурсор : восстановитель равном 1:150);

3. Экспериментально изучены электрофизические свойства пленочных структур на основе НЧ меди (полученных методом химического восстановления в мицеллярных растворах ПАВ анионного типа ДСН при мольном соотношении прекурсор : восстановитель равном 1:150, при значении pH = 11.0) и их зависимость от температуры дополнительной обработки (100, 200 и 300 °С).

Практическая значимость работы. Полученные результаты могут быть использованы для синтеза стабильных коллоидных дисперсий НЧ меди в мицеллярных растворах ПАВ анионного типа и для получения на их основе пленок с высокой электропроводностью, применяемых в качестве рабочих слоев в электронных устройствах, солнечных элементах и суперконденсаторах.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XII Всероссийской конференции молодых ученых СФ ИРЭ им. Котельникова РАН «Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика» (Россия, Саратов, 2017); International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN» (Школа-конференция с международным участием «Saint-Petersburg OPEN») (Россия, Санкт-Петербург, 2018, 2017); Международной конференции «Сканирующая Зондовая Микроскопия – 2017» («Scanning Probe Microscopy – 2017») (Россия, Екатеринбург, 2017); Saratov Fall Meeting – 2017 (SFM – 2017); XXI Международной школе для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофизике, SFM (Россия, Саратов, 2017).

Публикации. По теме магистерской работы опубликовано 20 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах из перечня ВАК.

Структура и объем работы. Магистерская работа состоит из введения, двух глав, заключения и списка использованных источников из 76 наименований. Общий объем работы составляет 97 страниц, включая 58 рисунков, 9 таблиц и 8 формул.

Во введении представлена и обоснована актуальность темы магистерской работы. Перечислены основные свойства НЧ меди, методы их получения, области применения и ограничения, связанные с их использованием. Поставлена цель работы и сформулированы конкретные задачи, научная новизна и практическая значимость работы. Представлены личный вклад магистранта, апробация работы, публикации, описывается структура и объем работы.

Первая глава посвящена литературному обзору публикаций по методам получения, исследования свойств и применения НЧ меди. Рассмотрен процесс

образования формы НЧ металлов из зародышей прекурсора с использованием стабилизатора. Описана природа оптических свойств металлических НЧ, связанная с возникновением поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Подробно изложены роль ПАВ ДСН, выступающего в качестве агента, защищающего поверхность НЧ меди от их окисления, и возможность формирования прямых мицелл при концентрации ПАВ выше значения критической концентрации мицеллообразования. Представлены теоретическая база и методологические основы исследования металлических НЧ. Среди используемых методов исследования приведен спектрофотометрический метод для изучения спектров поглощения полученных суспензий НЧ меди. Рассмотрен метод динамического рассеяния света, позволяющий определять размеры частиц в водном растворе. В качестве основных методов исследования морфологии, микрорельефа поверхности, элементного состава, электрофизических свойств пленочных структур на основе НЧ меди применялись методы СЭМ, АСМ и СТМ. Каждый метод исследования подробно описан с точки зрения протекания физических процессов. Представлены типичные изображения установок, схем приборов и примеры получаемых данных.

Вторая глава посвящена синтезу стабильных коллоидных дисперсий НЧ меди и изучению электрофизических свойств пленочных структур на их основе. Освоена методика синтеза НЧ меди, стабилизированных ПАВ ДСН методом химического восстановления, проведено дальнейшее ее развитие и усовершенствование путем оптимизации мольных соотношений прекурсор : восстановитель и значений рН реакционной среды.

Идентификацию НЧ меди и исследование стабильности полученных после синтеза растворов проводили на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2550 (Япония). Из анализа спектров поглощения растворов, полученных при мольных соотношениях прекурсор : восстановитель равных 1:4; 1:8; 1:20; 1:40; 1:100; 1:150 при рН = 11.1, было выбрано оптимальное мольное соотношение прекурсор : восстановитель равное 1:150. Исследование

на протяжении 30 дней стабильности коллоидных дисперсий НЧ меди, полученных методом химического восстановления в мицеллярных растворах ПАВ анионного типа ДСН со значениями рН среды равных 10.9; 11.0; 11.2; 11.9 при мольном соотношении прекурсор : восстановитель равном 1:150 показало, что полоса ППР, характерная для НЧ меди, наблюдается на всех спектрах поглощения. Однако наибольшей стабильностью во времени обладает раствор, полученный при рН = 11.0. Поглощение света для данного раствора происходит при длине волны 566 нм и не изменяет свое положение в течение одного месяца (рисунок 1). Это может свидетельствовать о том, что размеры НЧ меди во времени остаются постоянными в определенном диапазоне значений.

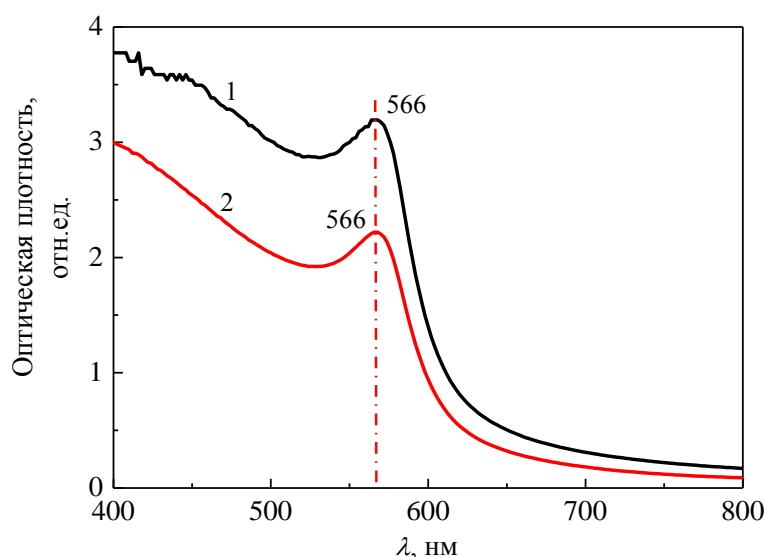


Рисунок 1 – Спектры поглощения суспензии НЧ меди, полученные при мольном соотношении $\text{Cu (II):N}_2\text{H}_4$ равном 1:150, рН = 11.0:

1 – в день эксперимента; 2 – через 30 дней

Из общей зависимости оптической плотности раствора от времени исследований следует, что стабильность суспензии НЧ меди в течение 30 дней уменьшилась в 1.4 раза (рисунок 2).

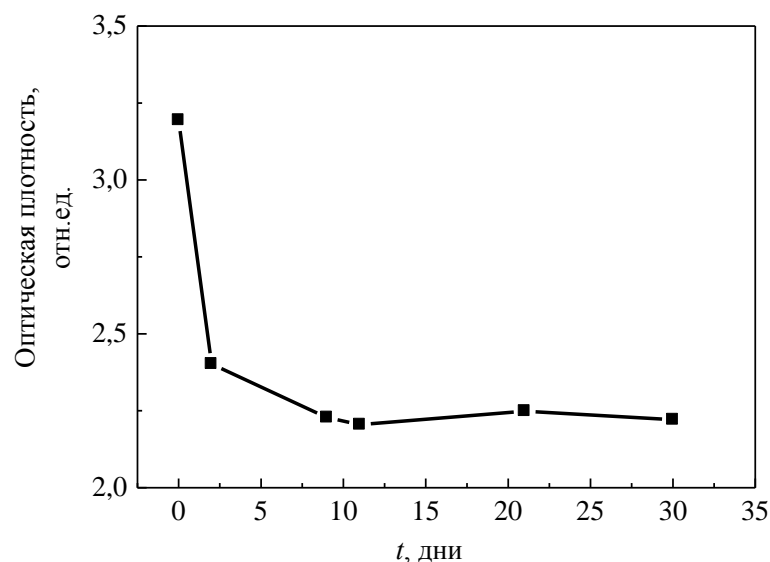


Рисунок 2 – График зависимости оптической плотности суспензии НЧ меди от времени исследований при мольном соотношении $\text{Cu (II):N}_2\text{H}_4$ равном 1:150, $\text{pH} = 11.0$

Определение размеров частиц в полученных суспензиях проводилось на анализаторе размеров частиц Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Исследования показали, что в суспензии НЧ меди, полученной при $\text{pH} = 11.0$, в день эксперимента находятся полидисперсные частицы меди с размерами в интервале от 18.2 до 122.4 нм. Через 30 дней после синтеза незначительно изменяется диапазон размеров частиц меди в меньшую сторону, и 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 от 7.5 до 122.4 нм.

Для изучения морфологии поверхности и элементного состава полученных в процессе синтеза НЧ меди в работе уделялось внимание разработке методики пробоподготовки полученных растворов. Морфология поверхности и элементный состав полученных образцов на твердых подложках кремния (Si/SiO_2) и стекло/ИТО изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira II LMU (Чехия), оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 с использованием

детектора вторичных электронов. СЭМ изображения типичного образца Si/SiO₂/НЧ (раствор, полученный при рН = 11.0) показали, что НЧ меди хорошо промыты дистиллированной водой от избыточной концентрации ПАВ. При этом они имеют сферическую форму с размерами в диапазоне от 22 до 105 нм.

Описана подготовка подложек стекло/ИТО и суспензии наночастиц меди для дальнейших исследований. Представлена методика травления дорожки на поверхности подложек стекло/ИТО. Получены пленочные структуры на основе НЧ меди на подложках стекло/ИТО. Для модификации материала пленки была использована температурная обработка при 100, 200 и 300 °С. После каждой температурной обработки исследовались микрорельеф поверхности и электрофизические свойства образцов с НЧ меди с помощью СЭМ NanoEducator II (NT-MDT, Россия) в режимах АСМ и СТМ, соответственно. Сканирование образцов методом АСМ проводилось в полуконтактном режиме в различных местах поверхности при области сканирования 5×5 мкм. Запись вольт-амперных характеристик (ВАХ) осуществлялась с помощью СТМ в различных точках поверхности изучаемых образцов. Амплитуда переменного напряжения задавалась равной ±3 В. После исследовалась морфология и элементный состав образцов методом СЭМ.

Из полученных АСМ изображений с ростом значений температурной обработки от 100 до 300 °С наблюдалось улучшение визуализации микрорельефа поверхности НЧ меди. Причина могла заключаться в испарении органического слоя ПАВ ДСН, под которым находятся как отдельные НЧ меди, так и их агрегаты. Перепад высот микрорельефа поверхности пленки из НЧ меди зависит от конкретного изучаемого объекта (отдельной НЧ или их скопления), расположенного на исследуемой области сканирования. В связи с этим высота микрорельефа поверхности изменялась в диапазоне от 53 до 1530 нм.

Исследование СЭМ изображений типичного образца стекло/ИТО/НЧ меди без температурной обработки показало, что на его поверхности видны объекты неправильной формы с размерами от 1 до 50 мкм, а так же объекты в виде

стержней, представляющие собой многоугольники, повернутые гранью к подложке, длиной от 6 до 26 мкм и шириной от 3 до 6 мкм (рисунок 3, *а*). При исследовании объектов в масштабе увеличения 10 кх (рисунок 3, *б*) удалось обнаружить скопления частиц меди, что было подтверждено энергодисперсионным микроанализом, преимущественно сферической формы с размерами от 30 до 140 нм в объектах с формой в виде неправильных многоугольников.

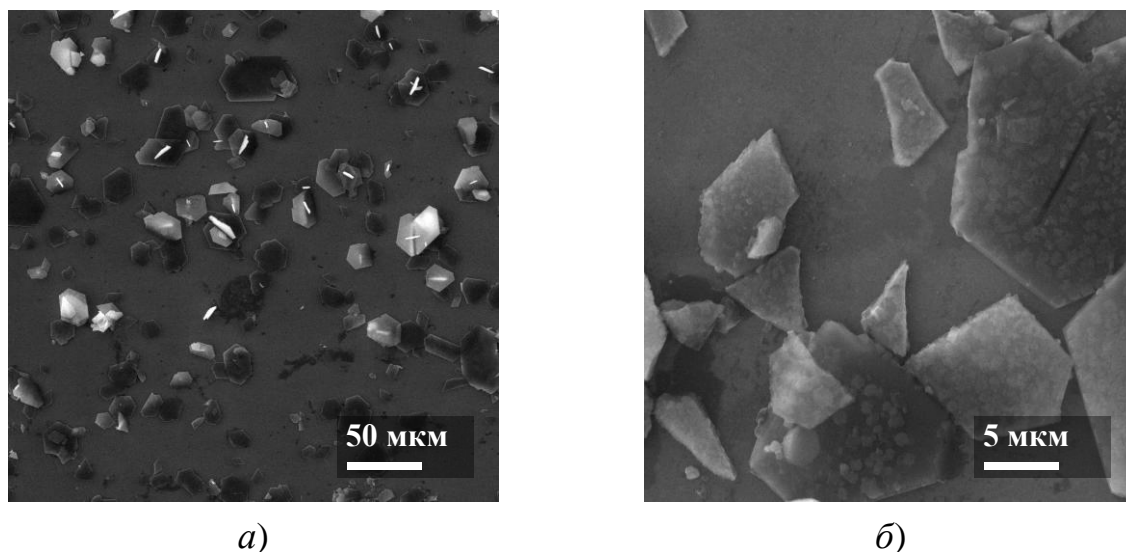
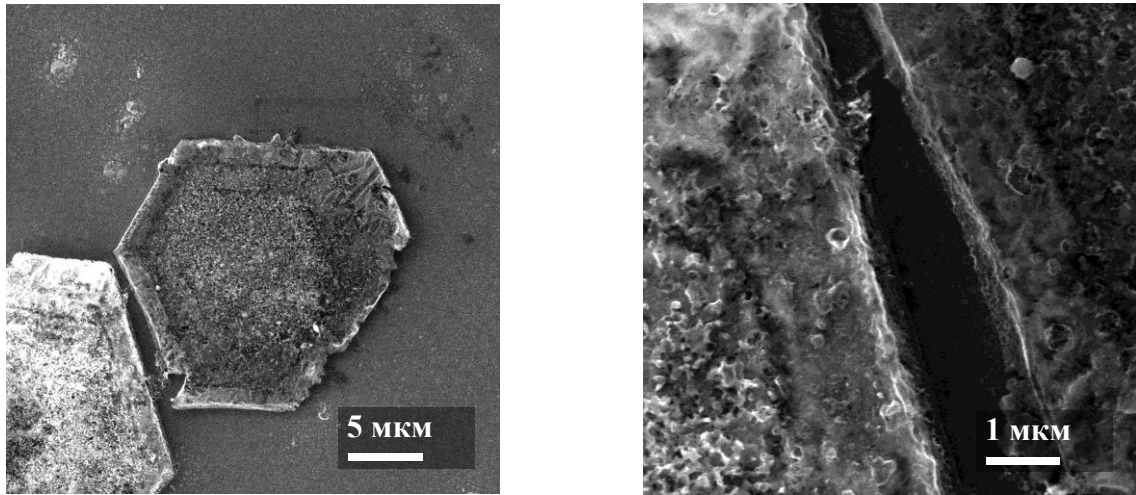


Рисунок 3 – *а*) и *б*) СЭМ изображения образца без температурной обработки

Из анализа СЭМ изображений, полученных с ростом температуры обработки, был сделан вывод, что увеличение температуры до 300 °С приводит к сильной модификации поверхности (рисунок 4) и изменению атомного процентного состава химических элементов за счет разложения и испарения органического слоя ПАВ. В результате наблюдается самая высокая пористость поверхности и шероховатость граней многоугольников по сравнению с другими значениями температурной обработки.



а) б)
 Рисунок 4 – а) и б) СЭМ изображения образца
 после температурной обработки при 300 °С

На основе анализа полученных данных элементного состава образца стекло/ИТО/НЧ меди без и после температурной обработки при 100, 200 и 300 °С была построена нормированная кривая на выбранные четыре элемента, такие как углерод (С), азот (N), кислород (O), медь (Cu) (рисунок 5). Нормированный элементный состав С, N, O, Cu представлен в Таблице 1.

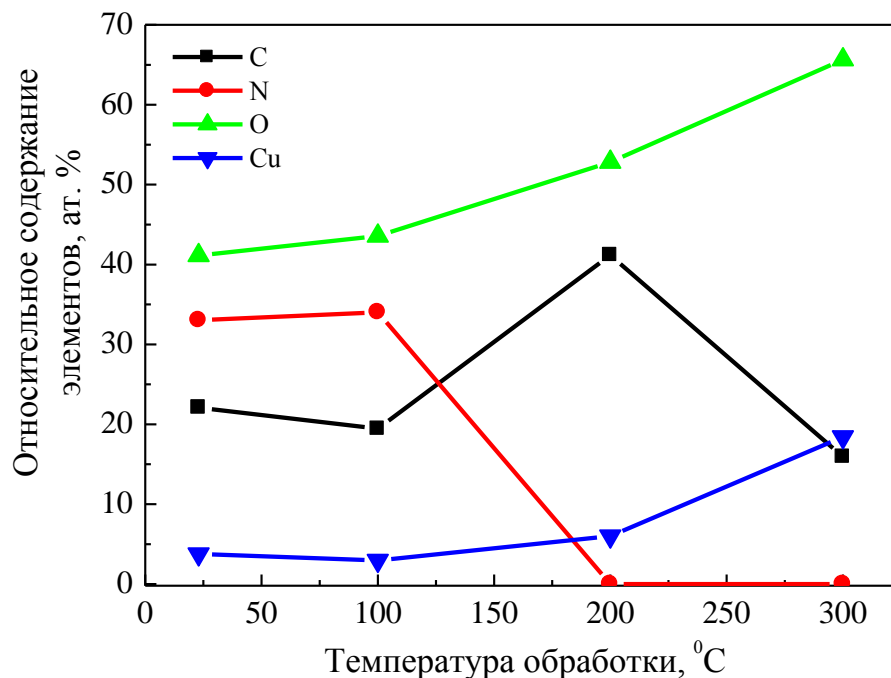


Рисунок 5 – Зависимость относительного содержания элементов С, N, O, Cu в составе образца после температурной обработки при 100, 200 и 300 °С

Таблица 1 – Элементный состав выбранных химических элементов (все результаты приведены в ат. %)

Температура обработки, °С	C	N	O	Cu
23	22.1	33.0	41.1	3.8
100	19.5	34.0	43.6	3.0
200	41.2	–	52.8	6.0
300	15.9	–	65.6	18.4

Анализ измерений электрофизических свойств образца стекло/ITO/НЧ меди после температурной обработки при 100, 200 и 300 °С в режиме СТМ при напряжении разверстки ± 3 В показал, что ВАХ туннельного контакта нелинейна и практически симметрична (рисунок 6) и с увеличением значений температурной обработки сопротивление исследуемой пленочной структуры на основе НЧ меди уменьшается. Основной вклад в уменьшение сопротивления образца при повышении температуры до 200-300 °С может вносить частичное испарение органического слоя ПАВ, покрывающего частицы меди, который играет роль изолятора и препятствует туннелированию электронов в туннельном зазоре. Результаты элементного анализа показали, что с ростом температурной обработки образца количество углерода и азота уменьшилось, а меди увеличилось (Таблица 1). Возможно, что частичное испарение органики дало вклад в увеличение проводимости пленочной структуры на основе НЧ меди с ростом температурной обработки.

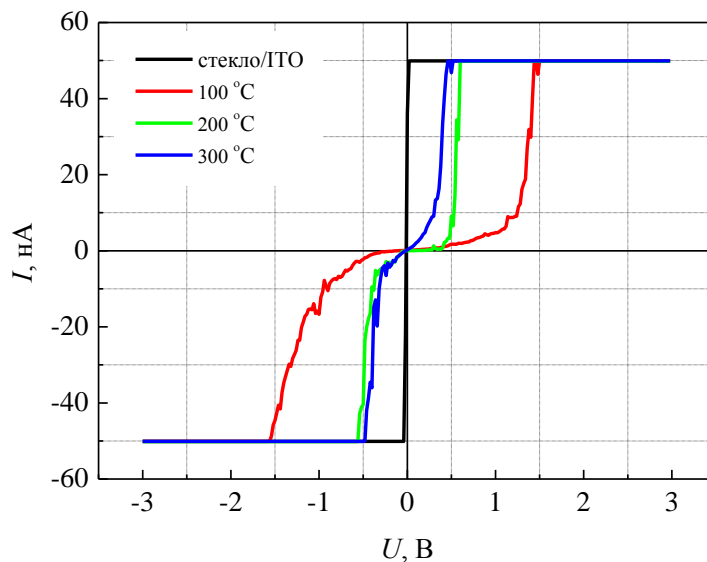


Рисунок 6 – ВАХ образца

после температурной обработки при 100, 200 и 300 °C

Из анализа полученных спектров электронных состояний образца можно сделать предположение, что спектральные пики, связанные с примесными состояниями внутри запрещенной зоны диэлектрика, уменьшаются с ростом температурной обработки образца (рисунок 7). Возможно, это может быть связано с частичным испарением и, следовательно, с уменьшением органического слоя ПАВ ДСН.

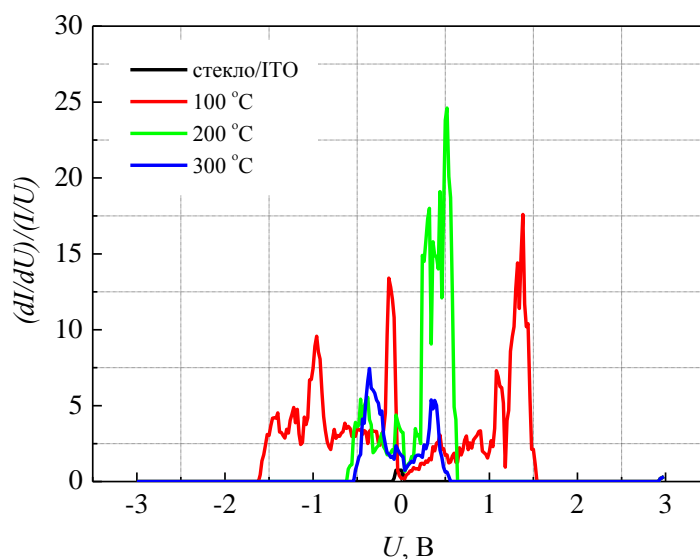


Рисунок 7 – Спектры электронных состояний образца после температурной обработки при 100, 200 и 300 °C

Заключение. В ходе выполнения магистерской работы были собраны и проанализированы литературные данные по методам получения, исследования свойств и применения НЧ меди. На основе полученной информации была разработана методика синтеза НЧ меди методом химического восстановления в мицеллярных растворах ПАВ анионного типа ДСН и составлен план исследований свойств НЧ меди.

Путем оптимизации мольных соотношений прекурсор : восстановитель и значений рН реакционной среды была усовершенствована и отработана методика синтеза НЧ меди методом химического восстановления в мицеллярных растворах ПАВ анионного типа ДСН. Методом спектрофотометрического анализа изучена стабильность в течение 30 дней коллоидных дисперсий НЧ меди, полученных методом химического восстановления в мицеллярных растворах ПАВ анионного типа ДСН, при оптимальном мольном соотношении прекурсор : восстановитель равном 1:150 и различных значения рН реакционной среды равных 10.9; 11.0; 11.2; 11.9. Методами динамического рассеяния света и СЭМ были определены размеры полученных НЧ меди в водных растворах ПАВ и на твердых подложках, соответственно. Методами СЭМ, АСМ и СТМ исследованы морфология, микрорельеф поверхности, элементный состав и электрофизические свойства пленочных структур на основе НЧ меди в органической матрице ПАВ ДСН.

Список использованных источников

- 1 Eastman, A. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycolbased nanofluids containing copper nanoparticles / A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. No. 6. P. 718-720.
- 2 Singh, P. Copper nanoparticles in an ionic liquid: an efficient catalyst for the synthesis of bis-(4-hydroxy-2-oxothiazolyl)methanes / P. Singh, A. Katyal, R. Kalra [et al.] // Tetrahedron Lett. 2008. Vol. 49. Iss. 4. P. 727-730.
- 3 Komeily-Nia, Z. Synthesis of nano copper/nylon composite using ascorbic acid and СТАВ / Z. Komeily-Nia, M. Montazer, M. Latifi // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2013. V. 439. P. 167-175.

4 Yabuki, A. Electrical conductivity of copper nanoparticle thin films annealed at low temperature / A. Yabuki, N. Arriffin // *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518. Iss. 23. P. 7033-7037.

5 Parveen, F. Copper nanoparticles: Synthesis methods and its light harvesting performance / F. Parveen, B. Sannakki, M. V. Mandke [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016. Vol. 144. P. 371-382.

6 Xu, B. Synthesis of novel microencapsulated phase change materials with copper and copper oxide for solar energy storage and photo-thermal conversion / B. Xu, J. Zhou, Z. Ni [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018. Vol. 179. P. 87-94.

7 Ko, Y. Flexible supercapacitor electrodes based on real metal-like cellulose papers / Y. Ko, M. Kwon, W. K. Bae [et al.] // *Nature Communications*. 2017. Vol. 8. No. 536. 11 p.

Список публикаций по теме магистерской работы

1 Беглецова, Н. Н. Получение коллоидного раствора наночастиц меди с использованием катионного поверхностно-активного вещества / Н. Н. Беглецова, Е. И. Селифонова, А. М. Захаревич [и др.] // *Вестник ЮУрГУ*. 2017. Т. 9. : Сер. Химия, вып. 4, С. 14-21.

2 Глуховской, Е. Г. Нанотехнологии на границах раздела / Е. Г. Глуховской, Р. К. Чернова, Н. Н. Беглецова [и др.]. Саратов. : Изд-во Саратовский источник, 2017. 105 с.

3 Беглецова, Н. Н. Устойчивость наночастиц меди в системах Cu(II) – анионный ПАВ / Беглецова Н. Н., Селифонова Е. И., Чернова Р. К. // *Сборник тезисов. Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика*. 2017. 346 с.

4 Begletsova, N. Chemical synthesis of copper nanoparticles in aqueous solutions in the presence of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate / N. Begletsova, E. Selifonova, A. Chumakov [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. Vol. 552. P. 75-80.