

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**
(СГУ)

Кафедра физики полупроводников

Получение и исследование металлических наночастиц

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 412 группы

направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»

факультета нано- и биомедицинских технологий

Мавриной Виктории Денисовны

Научные руководители

к.ф.-м.н., доцент

должность, ученая степень, ученое звание

подпись, дата

Кабанов В.Ф.

инициалы, фамилия

Зав. Кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

должность, ученая степень, ученое звание

подпись, дата

Михайлов А.И.

инициалы, фамилия

Саратов 2019

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы.

Актуальность данной работы. На сегодняшний день способ получения наночастиц методом синтеза широко используется. Получены наночастицы меди, цинка и серебра методом химического восстановления из их солей с использованием ПАВ катионногенного типа в качестве стабилизатора.

Цель и задачи бакалаврской работы.

Целью данной работы является получение металлических наночастиц и изучение их свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи :

1) Исследование наночастиц методом сканирующей электронной микроскопии:

-Химический анализ.

-Морфология поверхности наночастиц.

-Исследование влияния времени синтеза на размеры полученных частиц, на примере наночастиц меди.

2) проведение гранулометрического анализа:

- В день синтеза

-Исследование устойчивости полученных наночастиц во времени

Структура бакалаврской работы. Кроме ВВЕДЕНИЯ, ЗАКЛЮЧЕНИЯ, СПИСКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ и ПРИЛОЖЕНИЯ работа включает 3 основных раздела:

- 1 Обзорная часть;
- 2 Методика проведения синтеза наночастиц;
- 3 Исследование полученных наночастиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В разделе 1 произведен анализ литературы, посвящённой свойствам и способам получения наночастиц.

В разделе 2 проведен синтез металлических наночастиц. А именно : цинка, меди и серебра.

В разделе 3 описываются исследования полученных наночастиц.

Исследуемая структура

Для проведения синтеза были выбраны наночастицы цинка, меди и серебра, а так же подробно изучены.

1 Методика проведения синтеза металлических наночастиц.

Методика проведения синтеза металлических наночастиц цинка.

Приборы и материалы:

- Мерная колба стеклянная на 25 мл;
- Мерный стаканчик стеклянный на 150 мл;
- Магнитная мешалка;
- Сульфат цинка семиводный, $ZnSO_4$ ($M_r = 287$ г/моль) - прекурсор;
- Цетилпиридиния хлорид одноводный, $C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O$ (ЦПХ) - катионногенный ПАВ;
- Гидразин гидрат, $N_2H_4 \cdot H_2O$ ($M_r = 50$ г/моль) (Вектон); (восстановитель);
- Вода деионизованная;
- Аммиак водный ГОСТ 24147-80 ОСЧ 23-5 Сигма Тек).

1) Приготовили водный мицелярный раствор 0,01 М цетилпиридиния хлорид (ЦПХ) 25 мл.

Навеска ЦПХ составила 0,09 г, которую поместили в стаканчик и растворили в 25 мл деионизованной воды.

Полученный раствор разлили на 2 стаканчика по 12,5 мл в каждый. Стаканчики обозначили № 1 и № 2.

2) Приготовили 25 мл 0,02 М раствора соли сульфата цинка семиводного $M_r (ZnSO_4 \cdot 7 H_2O) = 287$ г/моль.

3) В первый стаканчик с водным раствором ЦПХ (12,5 мл) добавили приготовленный раствор сульфата цинка инъекционным способом в разные части мицеллярного раствора.

4) В раствор в первом стаканчике добавили водного аммиака около 5 мл для смещения рН в основную область до 10-11.

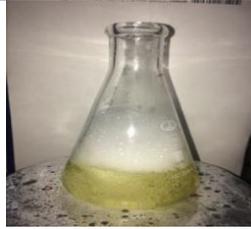
5) В мицеллярный раствор ЦПХ, находящийся во втором стаканчике добавили 10 мл гидразина гидрата (ГГ) (плотность ГГ = 1,01 г/см³) так же инъекционным способом, добавляя его по каплям в разные части раствора. Растворение ГГ в растворе ЦПХ происходит с выделением тепла. Раствор во втором стаканчике стал желтоватого цвета.

6) Содержимое 2 –го стаканчика очень осторожно приливаем к смеси в 1-ом стаканчике. После смешивания полученный раствор был прозрачным. Затем колбу поставили на магнитную мешалку, задав температуру 40 °С. Реакцию вели в течение 2,5 часов, фиксируя изменение окраски раствора в течение синтеза (таблица 1).

Процесс идет по реакции 1:



Таблица 1 – После смешивания растворов 1 и 2

Время, мин	0	60	90	после синтеза
Изменение цвета раствора во время синтеза				

Методика проведения синтеза наночастиц меди

Приборы и материалы:

- Мерная колба стеклянная на 25 мл;
- Мерный стаканчик стеклянный на 150 мл;
- Магнитная мешалка;
- Хлорид меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 171$ г/моль) или ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 250$ г/моль) - прекурсоры;
- Цетилпиридиния хлорид одноводный, $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ЦПХ) - катионногенный ПАВ;
- Гидразин гидрат, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 50$ г/моль) (Вектон); (восстановитель);
- Вода деионизованная;
- Аммиак водный ГОСТ 24147-80 ОСЧ 23-5 Сигма Тек).

Приготовили водный мицелярный раствор 0,01 М цетилпиридиния хлорида (ЦПХ) 25 мл.

Навеску ЦПХ поместили в стаканчик и растворили в деионизованной воде.

Полученный раствор разлили на 2 стаканчика по 12,5 мл в каждый. Стаканчики обозначили № 1 и № 2.

В первый стаканчик с водным раствором ЦПХ добавили 12 мл приготовленного водного раствора прекурсора инъекционным способом в разные части мицелярного раствора. В качестве прекурсоров использовали хлорид и сульфат меди.

В раствор в первом стаканчике добавили водного аммиака для смещения рН в основную область до 11 – 12. Раствор окрасился в голубой цвет.

В мицелярный раствор ЦПХ, находящийся во втором стаканчике добавили 10 мл гидразина гидрата (ГГ) (плотность ГГ = 1,01 г/см³) так же инъекционным способом, добавляя его по каплям в разные части раствора. Растворение ГГ в растворе ЦПХ происходит с выделением тепла. Раствор во втором стаканчике стал желтоватого цвета

Содержимое 2 – го стаканчика очень осторожно приливаем к смеси в 1-ом стаканчике. После смешивания полученный раствор был грязно-желтоватого цвета. Затем колбу поставили на магнитную мешалку, задав температуру 40 °С. Реакцию вели в течение 2-х часов, фиксируя изменение окраски раствора в течение синтеза (таблицы 2, 3).

Таблица 2 – Синтез с хлоридом меди после смешивания растворов 1 и 2

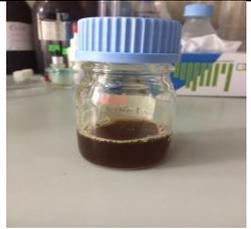
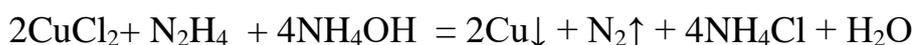
Время, мин	0	60	90	после синтеза
Изменение цвета раствора во время синтеза с хлоридом меди				

Таблица 3 – Синтез с сульфатом меди после смешивания растворов 1 и 2

Время, мин	0	60	90	после синтеза
Изменение цвета раствора во время синтеза с сульфатом меди				

Процессы с хлоридом меди и сульфатом меди идут по реакциям 2 и 3:



Методика синтеза наночастиц серебра

Приборы и материалы:

Навеска нитрата серебра – 0,04 г (концентрация в растворе составила 0,005 М), 5 мл дистиллированной воды и добавляем ЦТАБ, так что бы концентрация его в растворе была 0,01 М.

Отдельно готовим раствор борогидрида натрия 0,02 М. Для чего берем навеску 0,0114 г и растворяем в 15 мл дистиллированной воды. Раствор восстановителя ставим в морозильную камеру на 5-7 минут. По истечению указанного срока восстановитель вынимаем из морозильной камеры и осторожно переливаем к мицелярному раствору AgNO_3 . Сразу начинаем энергично встряхивать в течении 2-3 минут и ставим на магнитную мешалку. Скорость процесса гораздо выше, чем при синтезе наночастиц меди и цинка. Раствор выдерживаем при комнатной температуре 30-40 минут. Раствору даем отдохнуть 1 час. Центрифугируем, отмывая дистиллированной водой от ПАВ 2-3 раза и затем добавляем 0,5 мл этилового спирта.

2 Полученные результаты

Исследование полученных частиц методом сканирующей электронной микроскопии

Морфологию поверхности и химический состав полученных наночастиц металлов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Для этого полученные образцы проходили специальную подготовку: в центрифужные пробирки эппендорфа отбирали аликвоты исследуемых веществ по 0,5 мл и разбавляли деионизованной водой, центрифугировали 5 минут со скоростью 5000 об/мин. Подготовленные осадки наносили на кремниевые подложки. Результаты представлены на рисунках 3 и 4. Размеры синтезированных частиц определяли путем проведения гранулометрического анализа на ZETA SIZER NANO-ZS.

Исследование наночастиц меди

На поверхности образца с наночастицами меди наблюдаем объекты размером 36 – 59 нм, покрытые ПАВ (рисунок 1). Химический состав синтезированного раствора содержит от 0,25 до 12 % меди.

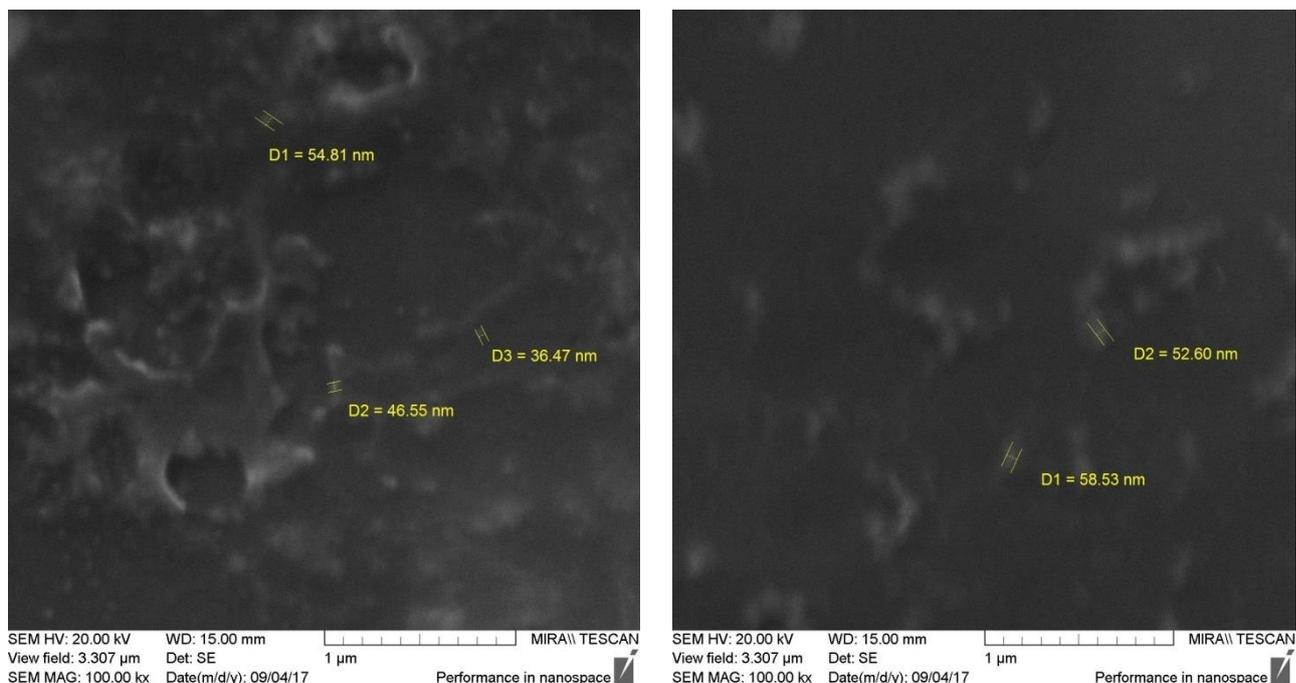


Рисунок 1 – Результаты исследования морфологии поверхности наночастиц меди.

Химический состав полученного образца с наночастицами меди представлен в таблице 4. При анализе продуктов, было обнаружено, что визуализация наночастиц меди затруднена наличием большого количества ПАВ на подложке. Присутствие ЦПХ формирует внутренний и внешний слой вокруг наночастиц меди, являясь при этом стабилизирующим агентом, который защищает их от окисления, предотвращает агломерацию и седиментацию частиц.

Таблица 4– Результаты исследований химического элементного состава образца с медью

Спектр	В стат.	C	O	Si	S	Cl	Cu	Итог
1	Да	8.38	0.81	90.55			0.25	100.00
2	Да	30.12	5.96	48.16	0.14	2.76	12.86	100.00
3	Да	34.17	3.39	52.04		3.71	6.69	100.00
Макс.		34.17	5.96	92.99	0.14	3.71	12.86	
Мин.		7.01	0.81	48.16	0.14	2.76	0.25	

Исследование наночастиц цинка

При анализе химического состава синтезированного образца с наночастицами цинка обнаружено от 21 - 45 % цинка (рисунок 2).

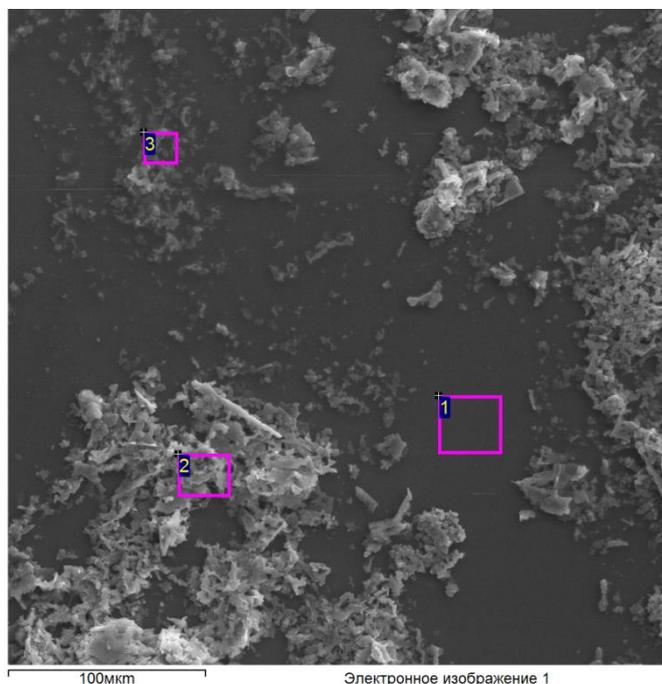


Рисунок 2 – Результаты исследования морфологии поверхности наночастиц цинка.

Результаты химического анализа образца с наночастицами цинка представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты химического анализа образца с наночастицами цинка

Спектр	В стат.	C	O	Mg	Si	Cl	K	Ca	Zn	Sn	Итог
1	Да		14.41		4.18	35.56		0.66	45.19		100.00
2	Да		14.10	0.70	34.12	24.46	0.79	4.63	21.19		100.00
Макс.		4.85	16.99	1.64	57.77	35.56	1.61	7.53	45.19	2.28	
Мин.		4.85	14.10	0.70	4.18	0.82	0.79	0.66	21.19	2.28	

Исследование наночастиц серебра

Размеры наночастиц серебра составили от 42 до 56 нм (рисунок 3).

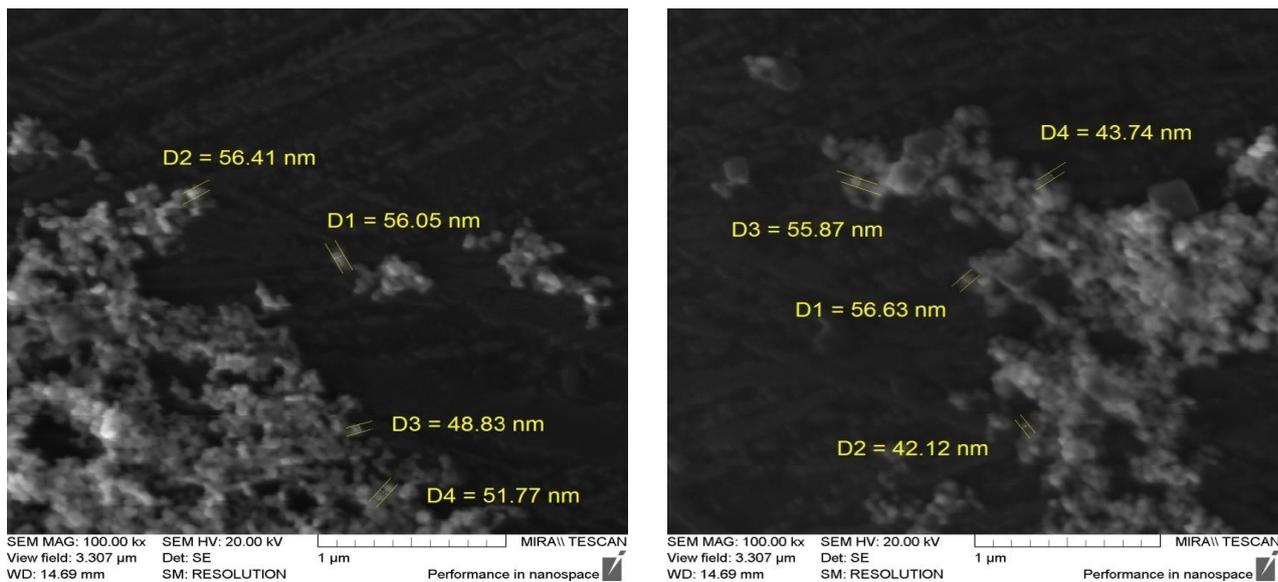


Рисунок 3 – Морфология поверхности наночастиц серебра.

Результаты химического анализа образца с наночастицами серебра представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты химического анализа образца с наночастицами серебра

Спектр	В стат.	C	O	Na	Al	Ca	Ag	Итого
1	Да	21.44	58.49		14.64	5.43		100.00
2	Да	33.72	36.54	12.72			17.02	100.00
3	Да	49.89					50.11	100.00
Макс.		49.89	58.49	12.72	14.64	5.43	50.11	
Мин.		21.44	36.54	12.72	14.64	5.43	17.02	

При анализе химического состава синтезированного образца с наночастицами серебра обнаружено 17-50 % серебра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе использовались методы синтеза, которые заключаются в относительной простоте технической реализации, экологичности, а также является экономически выгодными.

В данной дипломной работе были получены металлические наночастицы цинка, меди и серебра. Эти частицы представляют большой интерес во многих областях науки и техники, которые могут быть использованы для получения проводящих слоев в приборах.

Наночастицы (НЧ) меди имеют значительный потенциал, как для практического применения, так и для дальнейших научных исследований.

Данные наночастицы могут использоваться в таких областях, как электроника - в качестве активных слоев солнечных батарей, в газовых сенсорах, конденсаторах, химия - в роли катализаторов, химических сенсоров, смазывающих материалов, медицина - для создания антибактериальных средств и др.

Наночастицы цинка обладают повышенной реакционной способностью. Они реагируют с хлорорганическими веществами с образованием нетоксичных соединений. Эта особенность наночастиц позволяет разрабатывать эффективные системы очистки воды.

Электропроводность у серебра очень высокая, поэтому серебряные проводники незаменимы в приборах высокой точности. Из-за своего низкого контактного сопротивления серебряное покрытие часто используется для покрытия медных проводников с целью повышения их электропроводимости и увеличение коррозионной стойкости, так же серебро применяют при использовании высокочастотных волноводов.