

Жаснакунов Ж.К., Рысалиева А.Т., Эмил Омурзак уулу

ДИСПЕРСНОСТЬ И МОРФОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ СОВМЕСТНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА И МЕДИ

Zhasnakunov Zh.K., Rysaliev A.T., Emil Omurzak uulu

THE DISPERSITY AND MORPHOLOGY PRODUCTS OF JOINT CHEMICAL REDUCTION IONS SILVER AND COPPER

УДК: 546.56+546.57

Методом рентгенофазового анализа и электронной микроскопии изучена дисперсность и морфология порошков Ag-Cu, полученных в щелочной среде в присутствии желатина с использованием в качестве восстановителя гидразина. Показано, что синтезированные наночастицы сплава Ag-Cu имеют размеры 10-50 нм.

The dispersity and morphology of Ag-Cu powder prepared in alkaline environments using jellying as the reducing hydrazine agent was studied by the methods of electron microscopy and X-ray diffraction. It is shown that synthesized alloy Ag-Cu nanoparticles have sizes of 10-50 nm.

В настоящее время одним из основных направлений в развитии фундаментальной и прикладной науки, а также промышленности является наноматериалы. Значительные перспективы при этом связаны с разработкой бинарных металлических систем, обладающие уникальными свойствами. В частности, бинарные системы, состоящие из серебра и меди обладает комплексом новых, не характерных индивидуальным металлам свойств и являются ключевыми объектами современных технологий получения селективных катализаторов, адсорбентов, сенсоров, нелинейно-оптических сред и биологически активных агентов [1]. Поэтому изучения бинарных систем, полученных при одновременном восстановлении ионов различных металлов представляется актуальным.

Методы получения бинарных металлических систем можно разделить на физические и химические. В физических методах наночастицы металлических систем образуются вследствие измельчения больших металлических частиц с помощью коллоидных мельниц или электроискрового диспергирования, а в химическом методах получают в результате химического восстановления в растворе ионов металлов [2].

Основными химическими методами получения металлов в наносостоянии, в том числе и бинарных металлических систем, состоящих из частиц меди и серебра, являются термическое и фотохимическое разложение соединений металлов, восстановление в растворе в присутствии или без стабилизаторов. Варьируя природу восстановителя, методы стабилизации и условия процесса получения, можно в

широких пределах регулировать размер и форму частиц, а, следовательно, и целенаправленно изменять их свойства [3].

Восстановление ионов металлов в растворе является одним из основных для получения наночастиц металлов, так как осуществляется при невысоких температурах и дает возможность варьировать свойства частиц в зависимости от природы соединения металла, восстановителя, способа стабилизации поверхности и др. Различные восстановители имеют свои особенности и действуют в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала системы и условий проведения реакции, что и определяет свойства получаемых частиц [4]. Поэтому для получения наноразмерных биметаллов серебра и меди в качестве восстановителя использован гидразин гидрат $N_2H_2 \cdot H_2O$, который обладает достаточно отрицательным значением редокс-потенциала и является активным восстановителем для многих металлов.

Для получения бинарных металлических систем, состоящих из серебра и меди использовали водные растворы, содержащие ионы соответствующих металлов.

Гидразин, по сравнению с другими восстановителями, имеет некоторые преимущества. К этому можно отнести образование в ходе реакции в качестве побочных продуктов только газообразного азота, в результате чего, значительно снижается содержание примесей в продуктах [5].

Учитывая, что гидразин обладает большей восстановительной способностью в щелочной среде, к растворам $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $AgNO_3$ добавили 0,5н раствора NaOH.

Высокодисперсные частицы металлов обладают развитой поверхностью, что определяет их повышенную активность. Без стабилизаторов частицы менее 10 нм постепенно агрегируются в более крупные образования [6].

Поэтому нами в качестве стабилизатора высокодисперсных частиц металлов к одному из двух растворов добавлено природное высокомолекулярное соединение - желатин.

Исходные растворы с определенной концентрацией меди и серебра готовились из медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и нитрата серебра AgNO_3 . Из этих растворов были получены растворы для проведения восстановления меди и серебра в щелочном растворе.

К раствору нитрата серебра смешивали раствор сульфата меди в мольном соотношении 1:1. Раствор разделили на два, к одному из них добавили желатин. Смеси нагревались до $70\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 10 мин, после чего растворам были добавлены раствор гидразина гидрата. В результате реакции восстановления образуется осадок, который отделяется от раствора декантацией и промывается до нейтральной реакции и высушивается.

Фазовый состав продуктов восстановления изучался методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра RINT-2500 HV с $\text{Cu K}\alpha$ -излучением, а дисперсность продуктов определена методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JOEL JSM-7600F.

На рис.1. представлены дифрактограммы продуктов.

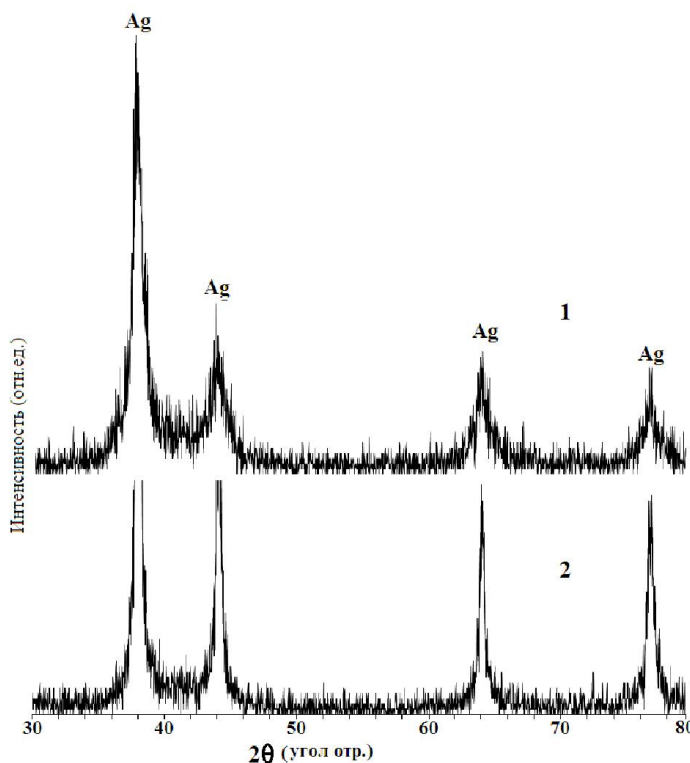


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов совместного восстановления ионов серебра и меди в отсутствие (1) и в присутствии желатины (2) в щелочной среде.

Анализ дифрактограмм продуктов совместного восстановления ионов меди и серебра показывает, что присутствие желатины, в качестве стабилизатора наночастиц металлов, не влияет на фазовый состав. Оба продукта состоит из одной фазы, которая имеет идентичные рефлексы при $d = 2,36; 2,05; 1,44$ и $1,23 \text{ \AA}$, которые характерны для металлического серебра.

Результаты расчета дифрактограмм представлены в таблице.

Таблица

Результаты расчета дифрактограмм продуктов совместного восстановления ионов серебра и меди в отсутствие (1) и в присутствии желатины (2) в щелочной среде.

№	2θ	$d_{\text{экс.}}$	$d_{\text{станд.}} [7]$	$I_{\text{отн. ед.}}$	hkl	Фаза	Параметры крист.
1							
1	38,04	2,365	2,36	100	111	AgCu	$a = 4,1 \text{ \AA}$
2	44,06	2,055	2,04	44	200		
3	64,34	1,448	1,44	30	220		
4	77,24	1,235	1,23	26	311		
2							
1	38,12	2,361	2,36	100	111	AgCu	$a = 4,09 \text{ \AA}$
2	44,28	2,046	2,04	41	200		
3	64,42	1,446	1,44	28	220	Cu_2O	$a = 4,24 \text{ \AA}$
4	77,24	1,235	1,23	26	311		

Результаты расчета дифрактограмм показывают, что значение параметра решетки $4,1$ и $4,09 \text{ \AA}$ установленных фаз отличается от значения параметра решетки ($4,086 \text{ \AA}$) металлического серебра.

Эта может быть связано с образованием твердых растворов при одновременном восстановлении ионов серебра и меди, характерных для системы Cu-Ag, согласно диаграмме состояний.

По данным литературы [8] диаграмма состояния системы Ag-Cu определяется как простая эвтектическая диаграмма с ограниченной растворимостью. Максимальная растворимость Cu в Ag равна 13,6% (ат), а максимальная растворимость Ag в Cu 4,9% (ат).

Для определения качественного содержания меди в составе продуктов восстановления образцы обрабатывались раствором аммиака. Через 15-20 мин. растворы аммиака приобретают сине-голубой цвет, что подтверждает присутствие меди в образцах [9].

Микрофотографии продуктов совместного восстановления ионов меди и серебра представлены на рис. 2.

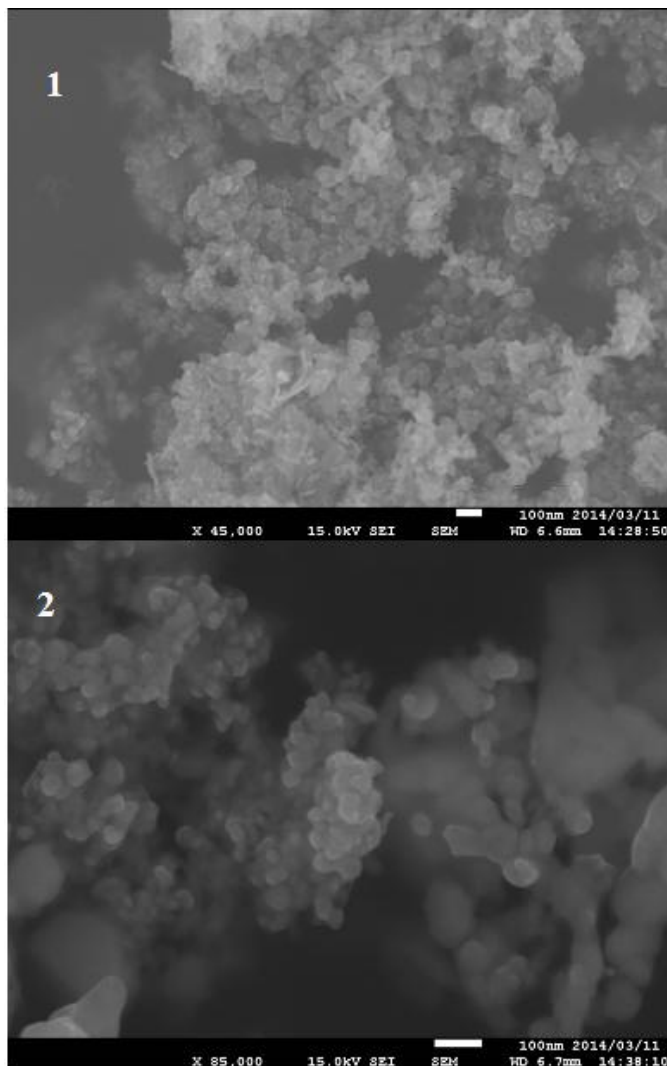


Рис.2. Микрофотографии продуктов восстановления ионов серебра и меди в отсутствии (1) и в присутствии желатин (2) в щелочной среде.

Как видно из рисунка 2 при восстановлении ионов серебра и меди образуются агрегированные частицы размером от 20 до 100 нм, которые состоят из наночастиц сферической формы с размером менее 10 нм.

Конгломераты, полученные в присутствии желатин, покрыты тонким слоем этого вещества. В этом случае желатин играет роль стабилизатора. В

работе [10] отмечается, что желатин является эффективным стабилизатором наночастиц металлов.

Для наночастиц Ag-Cu полученных восстановлением ионов металлов гидразином при их совместном присутствии в растворе, наблюдается формирование гомогенных наночастиц сплава Ag-Cu, для которой характерна незначительная растворимость в растворе аммиака.

По результатам рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что в образцах отсутствуют даже следы оксидов меди. Это связано с тем, что медь в биметаллических частицах независимо от способа их получения значительно более устойчива к окислению по сравнению с наночастицами меди в индивидуальном состоянии и желатин эффективно защищает частицы от окисления и агрегации.

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показано, что методом химического восстановления с использованием в качестве восстановителя гидразина в присутствии желатина в щелочной среде происходит образование стабильных наноразмерных частиц сплава Ag-Cu достаточно узкой областью распределение по размерам.

Литература

1. Wang H. K., Yi C. Y., Tian L. et. al. Ag-Cu bimetallic nanoparticles prepared by microemulsion method as catalyst for epoxidation of styrene // journal of nanomaterials. 2012, Vol. 10. № 1155, - P. 1-8.
2. Toshima N., Yonezawa T. Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications //New j. chem. 1998. Pages 1179-1201.
3. Образцова И.И., Сименюк Г.Ю., Еременко Н.К. Влияние природы восстановителя на свойства ультрадисперсных порошков меди //ЖПХ, 2006, т.79, вып.10. – С.1626-1629.
4. Свиридов В.В. Воробьева Т.Н. Гаевская Т.В. Степанова Л.И.
5. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университетское, 1978г. – 392 с.
6. Баатыркулова К.А., Орозматова Г.Т., Сатывалдиев А.С., Жаснакунов Ж.К. Получение устойчивой суспензии наноразмерной меди // Известия ВУЗов, 2013, №3. – С.95-97.
7. Вегера А.В., Зимон А.Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином //Известия Томского политех. у-та, 2006, т.309, №5.-С.60-64.
8. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСИС., 1994. – 328 с.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. Т.1. -992 с.
10. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Добрян М.А., Даценко В.В., Пшеничная С.В. Процесс химического растворения меди в аммиачных растворах // Вестник Харьковского национального университета, 2006, № 731, Вып. 14(37) – С. 230-237.
11. Вегера А. В., Зимон А. Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином. //Известия Томского политехнического университета, 2006. Т. 309. № 5. –С. 60-64.

Рецензент: к.х.н., доцент Муксумова З. С.