

*Жаснакунов Ж.К.*

**КҮМУШ ЖАНА ЖЕЗДИН ИОНДОРУН БИРГЕ ГЕКСАДЕЦИЛПИРИДИН БРОМИДИНИН КАТЫШУУСУНДА КАЛЫБЫНА КЕЛТИРҮҮ**

*Жаснакунов Ж.К.*

**СОВМЕШНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА И МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ БРОМИДА ГЕКСАДЕЦИЛПИРИДИНИЯ**

*Zh.K. Zhasnakunov*

**SIMULTANEOUS RECOVERY OF SILVER AND COPPER IONS IN THE PRESENCE OF HEXADECYLPYRIDINIUM BROMIDE**

УДК: 546.56+546.57

*Күмүш жана жез иондорун бирге гексадецилпиридин бромидинин катышуусунда химиялык калыбына келтирүүдө күмүш менен жездин туруктуу нанобөлүкчөлөрү алынаары рентгенофазалык анализ, электрондук микроскопия жана спектрофотометрия методдору менен көрсөтүлдү.*

**Негизги сөздөр:** гексадецилпиридин бромиди, күмүш, жез, фазалык курам.

*Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и спектрофотометрии показано, что при совместном химическом восстановлении ионов серебра и меди в присутствии бромида гексадецилпиридиния происходит образование стабильных наночастиц серебра и меди.*

**Ключевые слова:** бромид гексадецилпиридиния, серебро, медь, фазовый состав.

*X-ray diffraction analysis, electron microscopy, and spectrophotometry showed that the simultaneous chemical reduction of silver and copper ions in the presence of hexadecylpyridinium bromide resulted in the formation of stable silver and copper nanoparticles.*

**Key words:** hexadecylpyridinium bromide, silver, copper, phase composition.

Получение стабильных наночастиц на основе серебра является необходимой стадией при создании наноструктурных материалов, применяемых при получении селективных катализаторов, адсорбентов, сенсоров, нелинейно-оптических сред и биологически активных агентов. Поэтому вопрос о создании наночастиц биметаллов на основе серебра обладающие высокой стабильностью является актуальным и требует тщательного изучения.

Одним из перспективных способов синтеза наночастиц является химическое восстановление водных растворов солей серебра и меди [1].

Растворы, содержащие ионов серебра и меди, были приготовлены из нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  и кристаллогидрата сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  марки «хч». В качестве восстановителя использован 64% раствор гидразингидрата  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Для стабилизации наночастиц использован бромид гексадецилпиридиния (БГДП). Выбор БГДП в качестве стабилизатора обусловлен высокой эффективностью стабилизации и экологической безопасностью [2].

Синтез основан на химическом восстановлении ионов серебра и меди (II) гидразином по уравнению:



Восстановительная активность гидразина усиливается при pH более 10, поэтому синтез проводили в аммиачной среде при pH=11.

Для синтеза в 100 мл смеси водных растворов серебра и меди ( $\text{C}_{\text{Ag}^+} = 0,05 \text{ M}$  и  $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} = 0,05 \text{ M}$ ) добавляется 0,4% раствора БГДП, а затем 10% ный раствор аммиака до достижения pH раствора соли до 11. Раствор нагревается до 50-60°C и приливается раствор гидразина, в количестве превышающий (в молях) 10 кратный избыток ионов серебра и меди. Раствор при непрерывном перемешивании выдерживается при данной температуре в течение 30 минут. Затем продукт восстановления отделяется от жидкой фазы, промывается водой до нейтральной реакции и этиловым спиртом на центрифуге. Полученный продукт высушивается на воздухе в сушильном шкафу при 55-60°C.

Дифрактограммы полученных порошков снимались на дифрактометре RINT-2500 HV (университет Кумамото, Япония) на медном отфильтрованном излучении. Микрофотографии снимали на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOEL JSM-7600F с системой энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (университет Кумамото, Япония). Для определения оптической плотности полученных растворов использован спектрофотометр СФ-26.

Дифрактограмма полученного порошка представлено на рисунке 1, а результаты расчета в таблице 1.

Данные рентгеновской дифрактометрии (рис. 1) свидетельствуют о формировании наночастиц серебра и меди ГЦК структурой. Среднее значение параметров решетки серебра и меди составляет соответственно 4,095 Å и 3,62 Å (табл. 1). Расчеты показывают, что значение параметра кристаллической решетки металлов соответствует для соответствующих металлов (табл. 1). Отсюда можно предположить о том, что при совместном восстановлении серебра и

меди в присутствии стабилизатора БГДП не происходит образование твердого раствора или интерметаллида между этими металлами.

Предыдущих работах [3] установлено, что во многих случаях образуется твердый раствор замещения сплава AgCu с параметром кристаллической решетки  $a=4,75\text{Å}$ , а ионы меди полностью не восстанавливаются до металла и окисляется кислородом.

По литературным данным окисление частиц металлической меди вызывает присутствие даже небольшое количество кислорода в растворе [4]. Отмечено, что медь в биметаллических системах независимо от способа их получения значительно более устойчива к окислению по сравнению с наночастицами меди в индивидуальном виде.

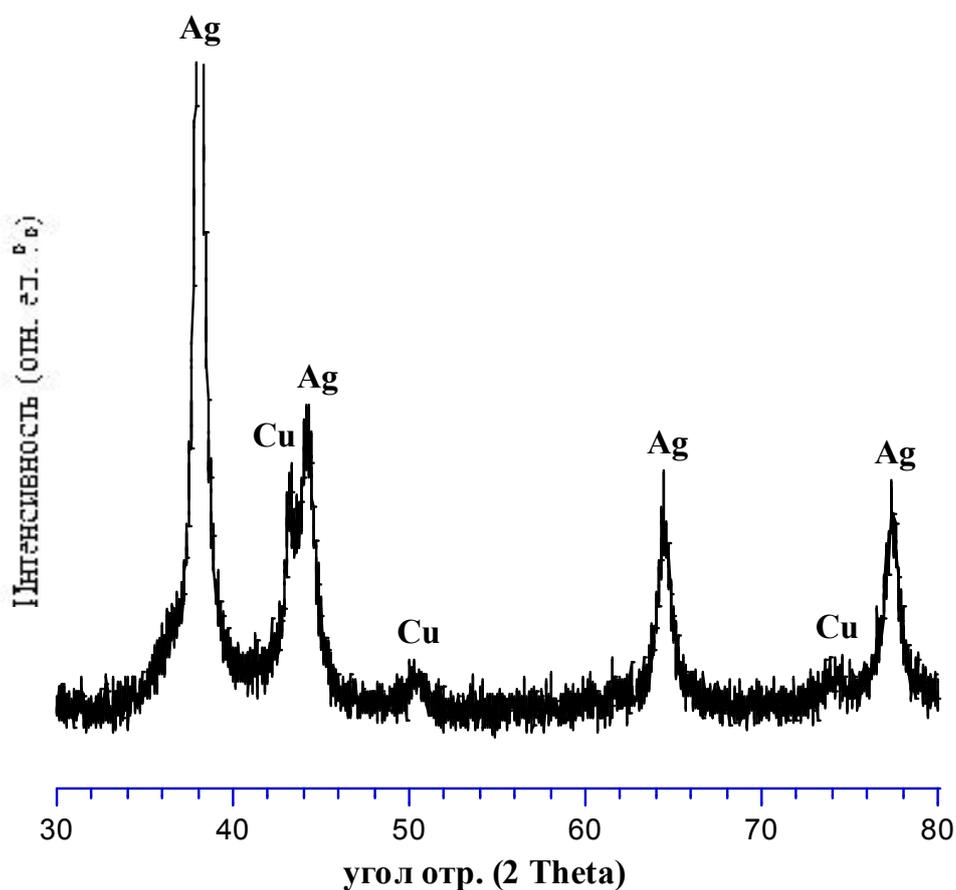


Рис. 1. Дифрактограмма продукта совместного восстановления ионов серебра и меди в присутствии БГДП.

Таблица 1.

Результаты расчета дифрактограммы продукта совместного восстановления ионов серебра и меди в присутствии БГДП

№	Экспериментальные данные			Фазовый состав				ОКР
	2θ	d, Å	I <sub>отн.ед</sub>	Ag		Cu		
				hkl	a, Å	hkl	a, Å	
1	38,1	2,3618	100	111	4,09			15
2	43,24	2,0923	28			111	3,62	20
3	44,06	2,0552	33	200	4,11			10
4	50,06	1,82204	11			200	3,64	24
5	64,42	1,44626	29	220	4,09			10
6	74,22	1,27769	12			220	3,61	28
7	77,36	1,23348	28	311	4,09			8

А в продукте наличие оксидных и гидроксидных фаз не выявлено. Мы предполагаем, что это связано с тем, что восстановление ионов серебра и меди в присутствии стабилизатора БГДП способствует формированию наноструктурных агрегатов не допуская окислению кислородом наночастиц серебра и меди. В то же время покрытие из стабилизатора, образующееся вокруг частиц серебра и меди создает определенные ограничения для образования твердых растворов, позволяя получать наночастицы со структурой ядро-оболочка [5].

Из литературы [6] известно, что в системе Ag-Cu существует ограниченная растворимость. На равновесной фазовой диаграмме максимальная растворимость достигается при 780°C Ag в Cu до 15 ат. %, Cu в Ag до 5 ат%. В системе Ag-Cu не выполняется

правило 15% Юм-Розери. Для Ag и Cu, ГЦК-структурных d-переходных металлов с близкими значениями сродства к электрону, относительное отклонение в размерах ионных радиусов составляет до 23%. Большая разница в размерах ионов является причиной ограниченной растворимости в системе Ag-Cu. Поэтому при формировании наночастиц системы Ag-Cu основой структурной перестройки является образование биметаллов в центрах, которых преимущественно располагаются атомы Cu. Образование таких наночастиц является результатом распределения атомов разного сорта при обязательном наличии атома меньшего размера в их центрах [7].

Проведена оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) серебра и меди по уширению

дифракционных профилей по формуле Шеррера-Селякова [8]. Размеры частиц серебра составляют 8-15 нм, а для частиц меди 20-28 нм. Наночастицы меди, имеют более узкое распределение по размеру, по сравнению с частицами серебра.

На рисунках 2а и 2б приведены микрофотография и гистограмма образца. Анализ микрофотографии (рис. 2а) показывает, что частицы образца имеют сферическую форму. Эти частицы образуют объемные скопления, состоящие из более мелких фракций. Анализ гистограммы частиц (рис. 2б) по размерам показывает преобладание частиц с размерами 50, 60, и 70 нм. Кроме этого в образце присутствуют частицы с размерами 30, 40, 80, 90, и 100 нм.

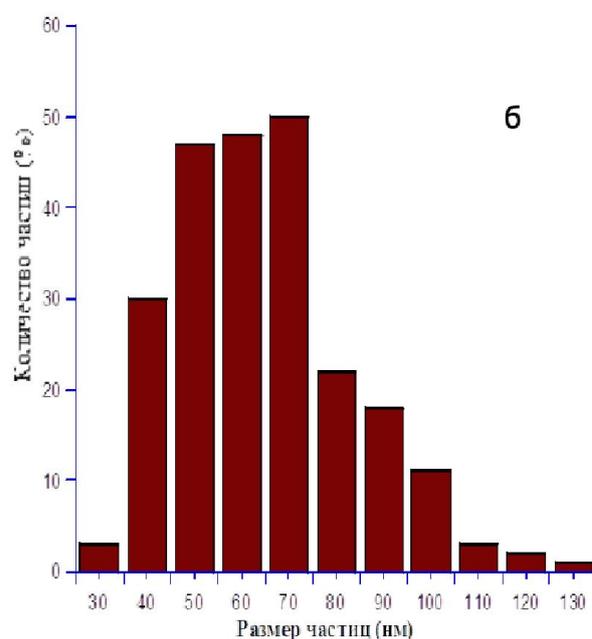
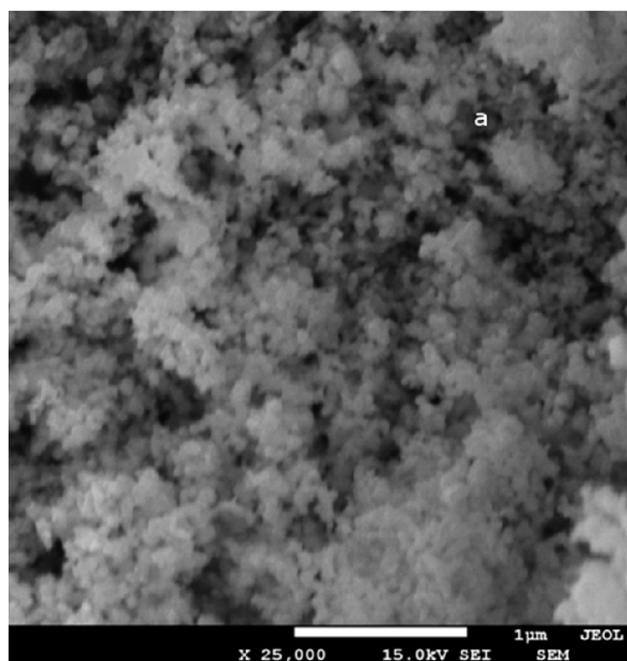


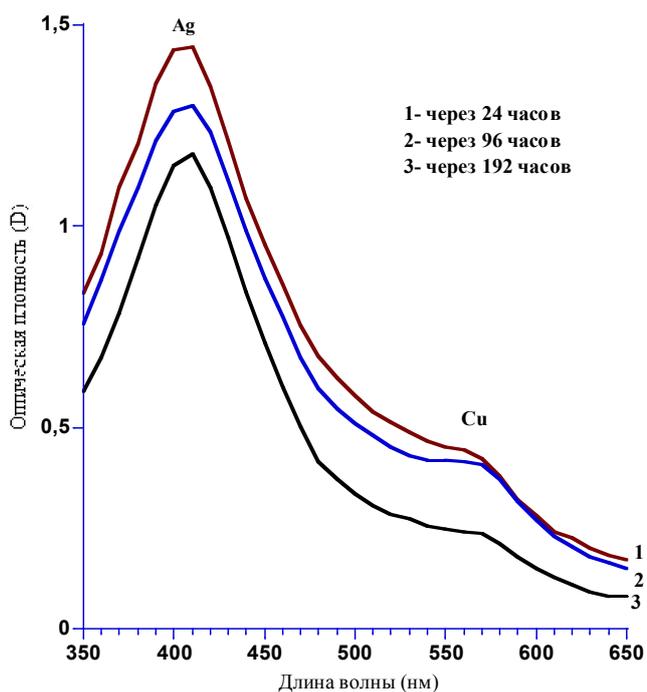
Рис 2. Микрофотография (а) и гистограмма (б) наночастиц серебра и меди, полученные в присутствии БГДП.

Расхождение данных о размерах частиц, полученных с помощью электронной микроскопии и по уширению пиков рентгенограмм, вполне закономерно [9].

Дисперсные частицы размером в несколько нанометров дают уширенные дифракционные линии. Поэтому при одновременном наличии в образце частиц разных размеров, наибольшую интенсивность на дифракционной картине будут давать частицы с наибольшим размером кристаллов. С другой стороны, в некоторых случаях на электронных микрофотографиях сложно различить отдельные частицы и их сrostки, что гораздо проще сделать с помощью РФА. Поэтому в нашем случае рентгенофазовый анализ позволяет зафиксировать частицы с размером порядка 10-20 нм, в то время как более крупные из частиц,

обнаруженные нами с помощью электронной микроскопии, представляют собой сrostки наночастиц.

Спектры оптического поглощения образца показаны на рисунке 3. В спектре присутствует широкие полосы поглощения с максимумами в области 410 нм и 570 нм характерные для наночастиц серебра и меди. Изменение оптической плотности в течение 96 часов и последующих нескольких недель составляет менее 10% от значения, регистрируемого через сутки после начала синтеза. Отмечается незначительное уменьшение интенсивности поглощения, связанное с постепенным осаждением агрегатов наночастиц серебра и меди. Существенных изменений в спектре в течение времени не происходит.



**Рис. 3.** Спектры оптического поглощения наночастиц серебра и меди через 24 часа (1); 96 часов (2) и 192 часов. (3).

Таким образом, было установлено, что наночастицы серебра и меди, синтезированные при совместном химическом восстановлении ионов серебра и меди в присутствии БГДП не склонны к агрегации и являются достаточно стабильными, что весьма важно в прикладном аспекте их использования.

**Литература:**

1. Шевченко Г.П., Свиридов В.В. Нанодисперсные металлы формируемые в реакциях химического восстановления в водной среде // В сб. «Химические проблемы создания новых материалов и технологий». - Минск. - 2003. - С. 56-73.
2. Соловьёва И.В., Темникова С.А. Синтез смешанных поверхностно-активных веществ и исследование их свойств // Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2012. Выпуск 13. С. 76-80
3. Рысалиева А. Т., Жаснакунов Ж. К. О продуктах одновременного восстановления ионов меди и серебра // Известия вузов, 2014, №5. - С.73-76
4. Хорольская С.В. Кооперативные взаимодействия наночастиц металла (Cu, Ag, Bi, Ni) в ионообменной матрице при восстановлении растворенного в воде кислорода: дис... канд.хим.наук / Хорольская С. В. - Воронеж, 2014. - С. 179.
5. Xia L., Hu X., Kang X., Zhao H., Sun M., Cihen X. A one-step facile synthesis of Ag-Ni core-shell nanoparticles in water-in-oil microemulsions. // J.Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects 2010. V. 367. - P. 96-101.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. - С. 992.
7. Peng Y.-H., Yang C.-H., Chen K.-T., Popuri S. R., Lee C.-H., and Tang B.-S. Study on synthesis of ultrafine Cu-Ag core-shell powders with high electrical Conductivity // Applied Surface Science 2012. vol. 263, №15. - P. 38-44.
8. Авчинникова Е.А., Воробьева С.А. Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем // Вестник БГУ. Сер. 2. 2013. №3. - С. 12-16.
9. Новикова С. А. Синтез и транспортные свойства мембранных материалов с металлсодержащими частицами (Co, Ni, Cu, Ag): автореф. дисс. канд. хим. наук / Новикова С. А. - Москва, 2010.

**Рецензент: к.хим.н., профессор Молдошев А.М.**