<u>ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ</u> <u>ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ</u> <u>CHEMICAL SCIENCES</u>

Жаснакунов Ж.К., Талантбек кызы Ш., Сатывалдиев А.С. МЕТАЛЛ КАРМООЧУ НАНОКОМПОЗИТТЕРДИ СИНТЕЗДӨӨ Жаснакунов Ж.К., Талантбек кызы Ш., Сатывалдиев А.С. СИНТЕЗ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ Zh.K. Zhasnakunov, Talantbek kyzy Sh., A.S. Satyvaldiev SYNTHESIS OF METAL-CONTAINING NANOCOMPOSITES

УДК: 546.56+546.57

Бул изилөөдө түрдүү турукташтыргычтардын катышуусунда күмүш менен жездин иондорун чогуу химиялык калыбына келтирүүдөн алардын нанокомпозити синтезделди. Рентгенофазалык анализ аркылуу ДСН жана ПВП катышуусунда синтезделген продукталар үч фазадан тураары жана күмүш менен жездин нанокомпозити экендиги аныкталды. Продуктанын курамында жездин (I) оксиди дагы бар. БГП катышуусунда алынган продуктанын курамында жездин нанобөлүкчөлөрүнүн кычкылдангандыгы байкалбайт, ошондуктан үлгүдө күмүш менен жезге тиешелүү гана сызыктар аныкталды. Электрондук микроскопиялык анализдин негизинде ДСН жана ПВП катышуусунда алынган нанобөлүкчөлөр 30 нанометрден 140 нанометрге чейинки өлчөмдө, ал эми БГП катышуусунда алардын өлчөмү орточо 10-70 нанометрди түздү. Жүргүзүлгөн изилдөөлөр ДСН жана ПВП стабилизаторлорунун катышуусунда алынган нанобөлүкчөлөргө караганда БГП катышуусунда синтезделген нанобөлүкчөлөрдүн түрүктуулугу жогору жана өлчөмү кичине болоорун көрсөттү.

Негизги сөздөр: күмүштүн нанокомпозити, жездин нанокомпозити, бөлүкчөлөрдүн өлчөмү, кристаллдык түзүлүшү, металл, рентгенофазалык анализ, изилөө.

В этом исследовании синтезированы нанокомпозиты серебра и меди при совместном химическом восстановлении ионов серебра и меди в присутствии стабилизаторов различной природы. Методом рентгенофазового анализа установлено, что продукты синтезированные в присутствии ДСН и ПВП состоят из трех фаз, которые представляют собой нанокомпозит серебра и меди. В составе продуктов присутствует также оксид (I) меди. В продукте полученного в присутствии БГП не наблюдается окисление наночастиц меди, поэтому в образце обнаружены линии характерные только для серебра и меди. На основе электронного микроскопического анализа установлено, что наночастицы, полученные в присутствии ДСН и ПВП имеют размеры от 30 до 140 нм, а в присутствии БГП их размеры составляют в среднем 40-70 нм. Проведенное исследование показывает, что в присутствии БГП способствуют к получению стабильных наночастиц с меньшим размером и более узким распределением по размерам, чем при использовании стабилизаторов ДСН и ПВП.

Ключевые слова: нанокомпозит серебра, нанокомпозит меди, размеры частиц, кристаллическое строение, металл, рентгенофазный анализ, исследование.

In this study, nanocomposites of silver and copper were synthesized by the simultaneous chemical reduction of silver and copper ions in the presence of stabilizers of different nature. The X-ray phase analysis reveals that, the products synthesized in the presence of SDS and PVP consist of three phases, which are a nanocomposite of silver copper. Copper oxide is also present in the products. The product obtained in the presence of HPB does not have an oxidation of copper nanoparticles, therefore lines characteristic only of silver and copper are found in the sample. On the basis of electron microscopic analysis, it was found that nanoparticles obtained in the presence of SDS and PVP have sizes from 30 to 140 nm, and in the presence of BHP, their sizes are on average 40-70 nm.

Key words: silver nanocomposite, copper nanocomposite, particle size, crystal structure, metal, x-ray phase analysis, research.

Введение. Наука характеризуется быстрым прогрессом, который приводит к уменьшению объектов и развитию технологии, имеющей дело с объектами наноразмеров, и способами их получения и реализации. Значительные перспективы при этом связаны с разработкой композиционных материалов на основе серебра благодаря их высокой электропроводимости, каталитической и биологической активности [1-3].

Использование нанокомпозитов бинарных металлических систем вместо монометаллических позволит, расширить области практического использования таких материалов [4]. Это связано с возможностью регулирования химического и количественного состава нанокомпозитов. В связи с этим проведение исследования, направленного на выявление новых приемов синтеза нанокомпозитов серебра и меди, установление их структуры и свойств в зависимости от химической природы, дисперсности и условий синтеза, является актуальным [5].

НАУКА, НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИННОВАЦИИ КЫРГЫЗСТАНА, № 5, 2019

Целью настоящего исследования является получение нанокомпозитов металлов химическим методом.

Получения нанокомпозитов металлов. Для получения композитов металлов использован химический метод. Растворы были приготовлены из AgNO₃ и CuSO₄. В качестве стабилизаторов использован ДСН C₁₂H₂₅SO₄Na, ПВП (C₆H₉NO)_n и БГП (C₁₅H₅C₁₆H₃₃)Br·H₂O.

Эти соединение отличаются от других соединений высокой эффективностью стабилизации наночастиц [6]. В раствор соли серебра и меди добавляется раствор стабилизатора в таком количестве, чтобы в полученном растворе содержание составляло 0,2%. В качестве восстановителя использован N₂H₄·H₂O. В щелочной среде гидразин имеет отрицательное значение, поэтому реакцию проводили в присутствии аммиака (pH=11). При реакции гидразина выделяется азот, который не загрязняет продукт [7].

Синтез основан на одновременном химическом восстановлении ионов металлов по уравнению [8]:

 $2Ag^{+} + Cu^{2+} + N_2H_4 + 4OH^{-} = 2Ag + Cu + N_2 + 4H_2O$

В 100 мл смеси водных растворов металлов ($C_{Ag}^{+}=0.05$ М и $C_{Cu}^{2+}=0.05$ М) добавляется 0.4% стабилизатора, а затем 10 %ный NH₄OH до достижения pH раствора до 11. Раствор нагревается и приливается раствор гидразина. Продукт отделяется от жидкой фазы, промывается и высушивается при 55-60°C.

Методы исследования. Фазовый состав образца устанавливался методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра RINT-2500 HV. Дисперсность исследовано на сканирующем электронном микроскопе JOEL JSM-7600F.

Результаты исследования и их обсуждение. Дифрактограммы полученных образцов представлены на рисунке 1, а результаты расчета в таблице 1.

Анализ дифрактограмм (рис. 1) образцов показывает, что продукты, представляют собой металлические Ag и Cu, а также Cu₂O. Параметры решетки серебра и меди, полученные в среде ДСН и ПВП составляет для Ag 0,4095 нм и для Cu 0,362 нм (табл. 1).



Рис. 1. Дифрактограммы продуктов восстановления Ад и Си в присутствии ДСН (1), ПВП (2) и БГП(3).

Как показывает дифрактограмма 3, в присутствии БГП не происходит окисляется Си. Результаты показывают, что фазы имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру характерным для Ag (a=0,409 нм) и Cu (a=0,363 нм) (таб. 1).

Параметры решетки Ад и Си во всех трех продуктах соответствует для обычных металлов [9]. Это доказывает то, что при восстановлении металлов в присутствии стабилизаторов формируются стабильные нанокомпозиты Ag и Cu.

Рефлексы, характерные для оксида меди (I), на дифрактограмме продукта в присутствии ($C_{15}H_5C_{16}H_{33}$) Вг · H_2O не проявляются. На основе проведенных исследований можно сказать что, фазо-

DOI:10.26104/NNTIK.2019.45.557

НАУКА, НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИННОВАЦИИ КЫРГЫЗСТАНА, № 5, 2019

вый состав продукта, полученный в среде БГП отличается от состава порошков, синтезированных в присутствии ДСН и ПВП.

Присутствие стабилизатора увеличивает вязкости системы, свою очередь это вызывает уменьшение

диффузии ионов и частиц металлов. Это приводит к тому, что скорость роста частиц уменьшается, поэтому не формируется термодинамически выгодные формы для образования сплавов или окисленных форм металлов.

Таблица 1

N⁰	Экспериментальные данные			Фазовый состав					
				Ag		Cu		Cu ₂ O	
	20	d, A°.	Іотн.ед	hkl	а, нм	hkl	а, нм	hkl	а, нм
ДСН									
1	36,4	2,4682	26					111	0,427
2	38,02	2,3666	100	111	0,410				
3	42,16	2,1433	16					200	0,429
4	43,24	2,0923	37			111	0,362		
5	44,12	2,0526	32	200	0,411				
6	50,36	1,8119	14			200	0,362		
7	61,24	1,5135	12					220	0,428
8	64,46	1,4479	25	220	0,409				
9	74,14	1,2789	13			220	0,362		
10	77,28	1,2346	25	311	0,409				
ПВП									
1	36,32	2,4734	20					111	0,428
2	38,04	2,3654	100	111	0,410				
3	42,06	2,1482	15					200	0,429
4	43,22	2,0932	27			111	0,363		
5	44,16	2,0508	36	200	0,410				
6	50,04	1,8227	12			200	0,364		
7	61,22	1,514	11					220	0,428
8	64,44	1,4459	27	220	0,409				
9	74,5	1,2736	13			220	0,360		
10	77,32	1,234	27	311	0,409				
БГП									
1	38,1	2,3618	100	111	0,409				
2	43,1	2,0987	27			111	0,363		
3	44,06	2,0552	34	200	0,411				
4	50,06	1,822	11			200	0,364		
5	64,42	1,4463	29	220	0,409				
6	74,22	1,2777	12			220	0,361		
7	77,36	1,2335	28	311	0,409				

Результаты обработки дифрактограмм продуктов восстановления ионов Ag и Cu в присутствии ДСН (1), ПВП (2) и БГП(3).

В то же время при адсорбции стабилизатора БГП потенциал наночастиц уменьшается и вызывает устойчивости наночастиц Ag и Cu [10].

Известно [11], что при 780°С Ад в Си растворяется до 15 ат. %, Си в Ад до 5 ат%. Для металлов с близкими значениями сродства к электрону, относительное отклонение в размерах ионных радиусов составляет до 23%. Поэтому большая разница в размерах частиц является причиной ограниченной растворимости металлов. Поэтому при совместном восстановлении ионов Ад и Си формируется нанокомпозиты.

Определены морфология и размеры агрегатов серебра и меди.

Из микрофотографии видно, что частицы металлов всех трех образцов, не зависимо от условий синтеза, образуют агрегаты сферической формы.

Агрегаты нанокомпозита серебра и меди (рисунок 2), полученные в ДСН имеют размеры от 30 до 140 нм, но преобладают агрегаты с размерами от 40 нм до 70 нм.

DOI:10.26104/NNTIK.2019.45.557

НАУКА, НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИННОВАЦИИ КЫРГЫЗСТАНА, № 5, 2019



Рис. 2. Микрофотография и гистограмма продукта, полученного в присутствии ДСН.

Нанокомпозит, полученный в ПВП, сформирован из сферических агрегатов с размерами от 30 до 140 нм, но большинство агрегатов имеют размеры 40-80 нм (рис. 3).



Рис. 3. Микрофотография и гистограмма продукта, полученного в присутствии ПВП.

Размеры нанокомпозита полученного в среде БГП (рис. 4), составляют 40-70 нм.



Рис. 4. Микрофотография и гистограмма продукта, синтезированного в присутствии БГП.

Следует отметить, что агрегаты нанокомпозитов состоять из наночастиц металлов с размерами менее 10 нм. Более крупные агрегаты наночастиц металлов формируются в среде ПВП.

Известно, что скорость образования наночастиц серебра и меди растет с увеличением pH среды раствора до 11. Это связано с тем, что синтез наночастиц металлов идет быстрее в щелочной среде. Вместе с этим при увеличении концентрации NH₄OH происходит уменьшение размера синтезирумых наночастиц серебра и меди. Однако дальнейшее увеличение концентрации щелочи приводит к окислению частиц металлов и увеличению размера синтезируемых наночастиц [12].

Заключение. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что при восстановлении ионов серебра и меди в присутствии стабилизаторов формируется нанокомпозиты, состоящего из наночастиц Ag и Cu. Дисперсность нанокомпозитов зависит от типа стабилизатора. Более низкоразмерные агрегаты нанокомпозитов серебра и меди формируются в присутствии стабилизатора БГП.

НАУКА, НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИННОВАЦИИ КЫРГЫЗСТАНА, № 5, 2019

Литература:

- Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. - М.: Физматлит, 2005. - 410 с.
- Нанокомпозиты: исследования, производство и применение / под ред. А.А. Берлина, И.Г. Ассовского. - М.: Торус Пресс, 2004. - 224 с.
- Taner M., Sayar N., Yulug I. G., and Suzer S. Synthesis, characterization and antibacterial investigation of silvercopper nanoalloys. // Journal of Materials Chemistry 2011. no. 21 P. 13150.
- Kim Y.H., Lee D.K., Cha H.G., Kim C.W. and Kang Y.S. Synthesis and characterization of antibacterial Ag-SiO₂ nanocomposite. //The Journal of Physical Chemistry C 2007, Vol.111. No.9. P. 3629-3635.
- Grouchko M., Kamyshny A., Ben-Ami K. and Magdassi S. Synthesis of copper nanoparticles catalyzed by pre-formed silver nanoparticles // Journal of Nanoparticle Research 2009, Vol. 11 No.3, P. 713-716.
- Srikar S.K. Green Synthesis of Silver Nanoparticles: A Review / K.S. Srikar [et al.] // Green and Sustainable Chemistry. – 2016. – V. 6. – P. 34–56.

- Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В. Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. - Минск: Университетское, 1978. - 392 с.
- Yonezawa, T., Onoue S., Kimizuka N. Preparation of highly positively charged silver nanoballs and their stability // Langmuir. - V. 16. - №12. - 2000. - P. 5218–5220.
- Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ - М.: МИСИС, 1994. - 328 с.
- Соболева О.А., Хаменов Г.А., Долматов В.Ю., Сергеев В.Г. Влияние хлоридов алкилпиридиния на агрегативную устойчивость водных дисперсий наноалмазов детаноционного синтеза // Коллоидный журнал. 2017. Т.79. - №1. - С.83-89.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. - 992 с.
- Насакина Е.О., Гуляева Е.В., Королева М.Ю. Влияние щелочной среды на синтез наночастиц серебра // Успехи в химии и химической технологии, 2010, Т.ХХІV. №7 (112). - С. 97-99.