

Жаснакунов Ж.К., Камчыбекова Н. С.

х.и.к., И. Арабаев атындагы КУУнун химия жана аны окутуунун технологиясы
кафедрасынын доценти

И. Арабаев атындагы КУУнун химия жана аны окутуунун технологиясы кафедрасынын
магистранты

Жаснакунов Жанарбек Кубаналиевич, Камчыбекова Н. С.

к.х.н., доцент кафедры химии и технологии ее обучения КГУ им. И. Арабаева,
магистрант кафедры химии и технологии ее обучения КГУ им. И. Арабаева

Zhasnakunov Z. K., Kamchybekova N. S.

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and
Technology of its Teaching, KSU named after I. Arabaeva,

Master's student of the Department of Chemistry and Technology of its Teaching,
KSU named after I. Arabaeva

ХИМИЯЛЫК КАЛЫБЫНА КЕЛТИРҮҮ МЕТОДУ МЕНЕН КҮМҮШ ЖАНА ЖЕЗДИН НАНОКОМПОЗИТИН СИНТЕЗДӨӨ

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА И МЕДИ, МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

SYNTHESIS OF NANOCOMPOSITES OF SILVER AND COPPER, BY METHOD OF CHEMICAL RESTORATION

Аннотация: Күмүш менен жездин иондорун желатиндин катышуусунда чогуу химиялык калыбына келтирүүдө, реакциянын чөйрөсүнө карабастан, күмүш менен жездин нанодисперстүү бөлүкчөлөрүнөн турган наноккомпозит калыптанат. Ар түрдүү чөйрөдө синтезделген наноккомпозиттердин фазалык курамы жана дисперстүүлүгү, рентгенофазалык анализ жана электрондук микроскопия методдору менен изилденди. Наноккомпозиттин дисперстүүлүгү эритменин чөйрөсүнө коз каранды болот. Дисперстүүлүгү жогору болгон наноккомпозит щелочтуу чөйрөдө калыптанаары аныкталды.

Аннотация: При совместном химическом восстановлении ионов серебра и меди в присутствии желатина, независимо от состава реакционной среды, происходит образование наноккомпозита, состоящего из нанодисперсных частиц серебра и меди. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии изучен фазовый состав и дисперсность наноккомпозитов, синтезированных в различных средах. Дисперсность наноккомпозитов зависит от среды раствора. Установлено, что наиболее высокодисперсные наноккомпозиты образуются в щелочной среде.

Annotation: In the joint chemical reduction of silver and copper ions in the presence of gelatin, regardless of the composition of the reaction medium, a nanocomposite is formed, consisting of nanodispersed silver and copper particles. X-ray phase analysis and electron microscopy were used to study the phase composition and dispersity of nanocomposites synthesized in various media. Dispersion of nanocomposites depends on the solution medium. It has been established that the most highly dispersed nanocomposites are formed in an alkaline medium.

Негизги сөздөр: Химиялык калыбына келтирүү, желатин, наноккомпозит, фазалык курам, дисперстүүлүк, нанобөлүкчөлөр, күмүш, жез, гидразин, агрегаттар, чөйрө.

Ключевые слова: Химическое восстановление, желатин, наноккомпозит, фазовый состав, дисперсность, наночастицы, серебро, медь, гидразин, агрегаты, среда.

Keywords: Chemical reduction, jelatine, nanocomposite, Phase, dispersed, nanoparticles, silver, copper, gidrazine, aggregation,

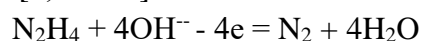
Современная наука характеризуется быстрым технологическим прогрессом, который приводит к уменьшению размеров объектов по экспоненциальному закону и развитию нанотехнологии, имеющей дело с объектами нанометровых размеров, и способами их получения и реализации. Значительные перспективы при этом связаны с разработкой композиционных материалов на основе серебра благодаря их высокой электропроводимости, каталитической и биологической активности [1, с. 13140].

Использование наноккомпозитов бинарных металлических систем вместо монометаллических позволит, расширит области практического использования таких материалов [2, с. 3629]. Это связано с возможностью регулирования химического и количественного состава наноккомпозитов. В связи с этим проведение исследования, направленного на выявление новых приемов синтеза наноккомпозитов серебра и меди, установление их структуры и свойств в зависимости от химической природы, дисперсности и условий синтеза, является актуальным [3, с. 713].

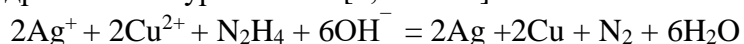
Целью настоящего исследования является получение наноккомпозитов серебра и меди, методом химического восстановления.

Для получения наноккомпозитов серебра и меди нами использован метод совместного химического восстановления ионов серебра и меди из водных растворов солей металлов.

Растворы, содержащие ионов серебра и меди, были приготовлены из нитрата серебра AgNO_3 и кристаллогидрата сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «хч». Для стабилизации наночастиц серебра и наноккомпозитов использован желатин. Выбор желатина в качестве стабилизатора обусловлен высокой эффективностью стабилизации и экологической безопасностью [4, с. 34]. Для синтеза наноккомпозитов серебра и меди в присутствии желатина в раствор соли серебра и меди добавляется раствор желатина в таком количестве, чтобы в полученной смеси содержание желатина составляло 0,2%. В качестве восстановителя использован 64% раствор гидразингидрата $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Редокс-потенциал гидразина зависит от pH раствора и более отрицательное значение имеет в щелочной среде (-1.15 В при pH=14). Синтез наноккомпозитов серебра и меди проводили в нейтральной (pH=7), аммиачной (pH=11) и в щелочной (NaOH, pH=11) средах. При окислении гидразина выделяется газообразный азот, который не загрязняет восстановленный металл [5, с. 343]:



Синтез основан на одновременном химическом восстановлении ионов серебра и меди (II) гидразином по уравнению [6, с. 5218]:



Для синтеза в 100 мл смеси водных растворов серебра и меди ($C_{\text{Ag}^+} = 0,05 \text{ М}$ и $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,05 \text{ М}$) добавляется 0,4 % раствор желатина, а затем 10% ный раствор аммиака или насыщенного раствора гидроскид натрия до достижения pH раствора до 11. Раствор нагревается до 50-60⁰С 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 55-60⁰С.

Фазовый состав продуктов химического восстановления устанавливался методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении. Для определения дисперсности и морфологию синтезированных образцов использован метод электронной микроскопии. Микрофотографии образцов снимали на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOEL JSM-7600F.

Дифрактограммы полученных наноконпозитов серебра и меди представлены на рисунке 1, а результаты расчета в таблице 1.

Анализ дифрактограмм продуктов совместного восстановления ионов серебра и меди в присутствии желатина (Рис.1) показывает, что продукты, состоят из двух фаз, которые представляют собой металлические серебро и медь. Что указывает на то, во всех трех образцах формируются наноконпозиты серебра и меди.

Среднее значение параметра решетки серебра и меди, полученные во всех трех образцах, составляет соответственно 0,41 нм и 0,36 нм (табл.1). Расчеты показывают, что значение параметра кристаллической решетки металлов соответствует для массивных металлов [7, с. 235]. Отсюда можно предположить о том, что при совместном восстановлении серебра и меди в присутствии желатина не происходит образование твердого раствора или интерметаллида между этими металлами.

Мы предполагаем, что это связано с тем, что при повышении количества желатина увеличивается вязкость системы, что вызывает уменьшение диффузии, как ионов, так и частиц металла. Это приводит к тому, что частицы растут с низкой скоростью, и поэтому не успевают принять термодинамически выгодные формы для образования сплавов или интерметаллидов серебра и меди. В то же время покрытие из стабилизатора, образующееся вокруг частиц создает определенные ограничения для образования твердых растворов или интерметаллидов, позволяя получать наночастиц со структурой наноконпозитов.

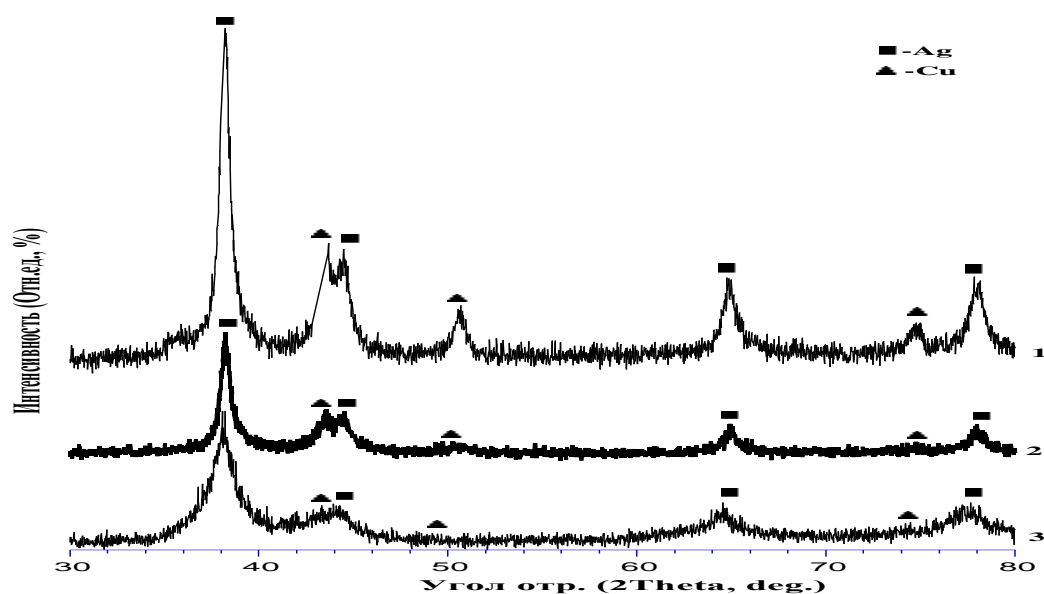


Рис.1. Дифрактограммы продуктов совместного восстановления ионов серебра и меди в присутствии желатина в нейтральной (1), аммиачной (2) и щелочной (3) средах

Таблица 1. Результаты расчета дифрактограмм продуктов совместного восстановления ионов серебра и меди в присутствии желатина в нейтральной (1), аммиачной (2) и щелочной (3) средах

№	Экспериментальные данные			Фазовый состав			
				Ag		Cu	
	2θ	I	d, Å	hkl	a, нм	hkl	a, нм
1							
1	38,04	100	2,365	111	0,41		0,36
2	43,26	59	2,091			111	
3	44,3	40	2,045	200			
4	50,3	25	1,814			200	
5	64,34	32	1,448	220			
6	74,32	20	1,276			220	
7	77,38	30	1,233	311			
2							
1	38,12	100	2,36	111	0,41		0,36
2	43,42	41	2,084			111	
3	44,36	40	2,042	200			
4	49,5	17	1,841			200	
5	64,46	30	1,446	220			
6	74,2	16	1,278			220	
7	77,32	29	1,234	311			
3							
1	38,06	100	2,364	111	0,41		0,36
2	43,32	37	2,089			111	
3	44,26	37	2,046	200			
4	50,82	18	1,797			200	
5	64,54	39	1,444	220			
6	74,22	25	1,278			220	
7	77,6	39	1,230	311			

Из литературы [8, с. 841] 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-изоструктурных 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 совместном формировании наночастиц серебра и меди образуется нанокompозиты.

С помощью сканирующей электронной микроскопии были определены морфология и размеры агрегатов серебра и меди.

Для определения размеров агрегатов наночастиц серебра и меди из анализа их микрофотографий (рис. 1-3) использована компьютерная программа ImageJ и составлены гистограммы соответствующих нанопорошков.

Из микрофотографии видно, что частицы всех трех образцов не зависимо от условий синтеза, имеют сферическую форму.

Частицы нанокompозита серебра и меди (Рис.2), полученные в нейтральной среде имеют размеры от 30 до 200 нм и более широкое распределение частиц по размерам по сравнению с частицами, полученными в аммиачной и щелочной средах, а преобладают частицы с размерами от 40 нм до 80 нм.

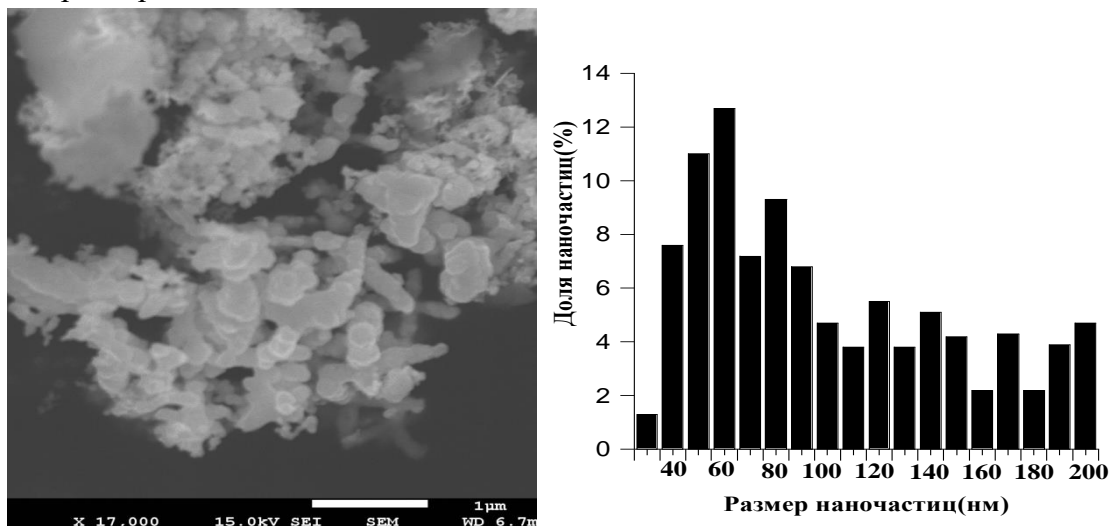


Рис. 2. Микрофотография и гистограмма частиц нанокompозита серебра и меди, синтезированных в нейтральной среде в присутствии желатина

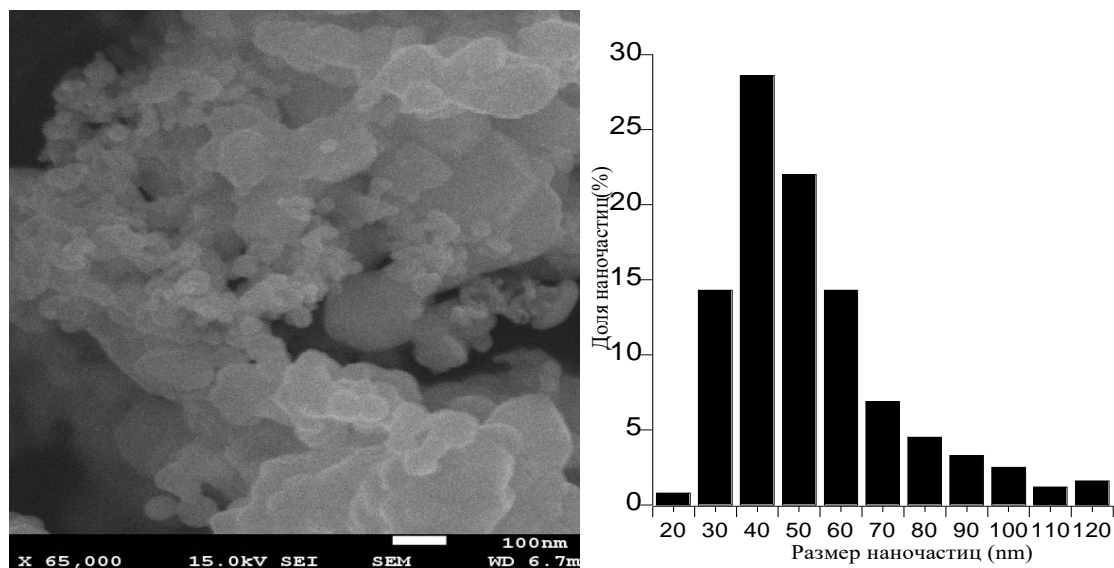


Рис. 3. Микрофотография и гистограмма частиц нанокompозита серебра и меди, синтезированных в аммиачной среде в присутствии желатина

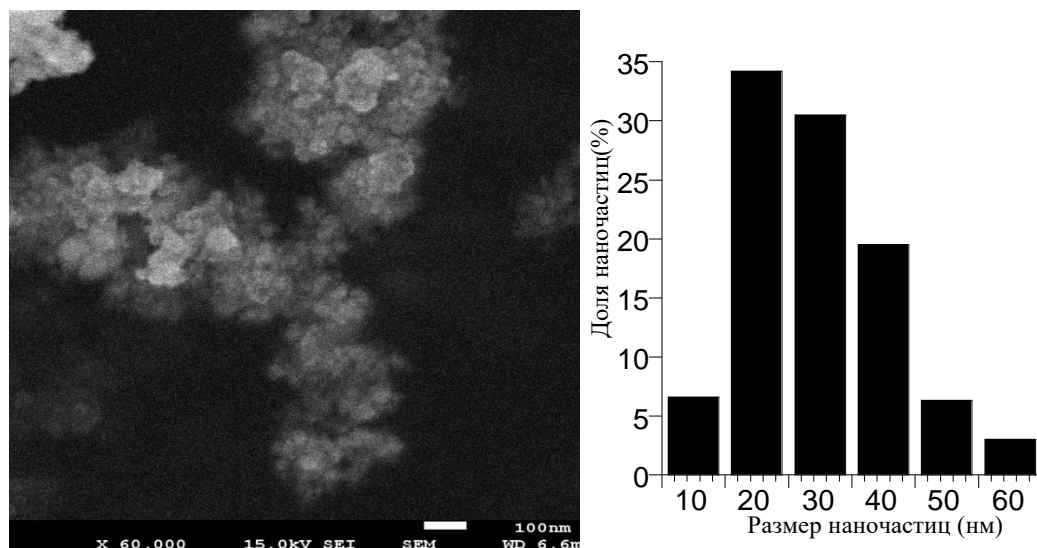


Рис. 4. Микрофотография и гистограмма частиц нанокompозита серебра и меди, синтезированных в щелочной среде в присутствии желатина

Нанокompозит, полученной в аммиачной среде, сформирован из сферических частиц с размерами от 30 до 100 нм, но большинство частиц имеют размеры 40-60 нм (Рис.3).

Частицы нанокompозита синтезированного в щелочной среде (Рис.4), имеют форму близкой к сферической, а их размеры составляют в среднем 40–60 нм.

Следует отметить, что размеры частиц нанокompозитов серебра и меди полученные в нейтральной среде больше на 20-30 нм по сравнению наночастицами, полученные в аммиачной среде, а в свою очередь размеры наночастиц, полученные в аммиачной среде, больше чем размеры наночастиц, полученные в щелочной среде.

Известно, что образование наночастиц серебра и меди растет с увеличением pH среды раствора до 11. Это связано с тем, что синтез наночастиц металлов идет быстрее в присутствии NaOH. Вместе с этим при увеличении концентрации NaOH происходит уменьшение размера синтезируемых наночастиц серебра и меди. Однако дальнейшее увеличение концентрации щелочи приводит к окислению частиц металлов и увеличению размера синтезируемых наночастиц [9, с. 97].

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что при совместном химическом восстановлении ионов серебра и меди происходит образование нанокompозитов, состоящего из нанодисперсных частиц серебра и меди. Дисперсность нанокompозитов зависит от среды раствора. Наиболее мелкие частицы нанокompозитов серебра и меди формируются в щелочной среде.

Список использованной литературы:

1. Taner M., Sayar N., Yulug I. G., and Suzer S. Synthesis, characterization and antibacterial investigation of silver-copper nanoalloys. //Journal of Materials Chemistry 2011. no. 21 P. 13150.
2. 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.
3. 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.

4. 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.
5. Свиридов В. В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В. Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университетское, 1978. – 392 с.
6. Yonezawa, T., Onoue S., Kimizuka N. Preparation of highly positively charged silver nanoballs and their stability // *Langmuir*. – V. 16. – № 12. – 2000. – P. 5218–5220.
7. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ – М.: МИСИС, 1994 – 328 с.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. П. Лякишева. –М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. -992 с.
9. Насакина Е.О., Гуляева Е.В., Королева М.Ю. Влияние щелочной среды на синтез наночастиц серебра // *Успехи в химии и химической технологии*, 2010, Т. XXIV. №7 (112). С. 97-99.

Рецензент: к.х.н., доцент Насиридинова Г.К.