

УДК 546.56:546.57

## СИНТЕЗ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА И МЕДИ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Жаснакунов Ж.К., Сатывалдиев А.С.

*Кыргызский государственный университет им. И. Арабаева, Бишкек, e-mail: janarbek@mail.ru*

В этом исследовании синтезированы наноконпозиты серебра и меди при совместном химическом восстановлении ионов серебра и меди в присутствии стабилизаторов различной природы. Для стабилизации наночастиц в растворе использованы додецилсульфат натрия (ДСН), поливинилпирролидон (ПВП) и бромид гексадецилпиридиния (БГП). Полученные наноконпозиты Ag/Cu характеризовались использованием порошковой рентгеновской дифракции и эмиссионного сканирующего электронного микроскопа с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора. Методом рентгенофазового анализа установлено, что продукты, синтезированные в присутствии ДСН и ПВП, состоят из трех фаз, которые представляют собой наноконпозит серебра, меди. В составе продуктов присутствует также оксид (II) меди. В продукте, полученном в присутствии БГП, не наблюдается окисление наночастиц меди, поэтому в образце обнаружены линии характерные только для серебра и меди. Расчеты дифрактограмм показывают, что значение параметра кристаллической решетки частиц соответствует массивным металлам. Это указывает на то, что при восстановлении ионов в присутствии стабилизаторов формируются наноконпозиты 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. Результаты рентгеновского микроанализа показывают, что состав наноконпозитов серебра и меди, синтезированных в присутствии стабилизаторов, хорошо коррелируется с составом и соотношением исходной смеси компонентов, образующих наноконпозита. Проведенное исследование показывает, что присутствие БГП способствует получению стабильных наночастиц с меньшим размером и более узким распределением по размерам, чем использование стабилизаторов ДСН и ПВП.

**Ключевые слова:** наноконпозиты, рентгенофазовый анализ, стабилизация, додецилсульфат натрия, бромид гексадецилпиридиния, поливинилпирролидон, энергодисперсионный анализ, размер частиц

## SYNTHESIS OF STABILIZED AG AND CU NANOCOMPOSITES BY CHEMICAL REDUCTION METHOD

Zhasnakunov Zh.K., Satyvaldiev A.S.

*Kyrgyz State University after I. Arabaev, Bishkek, e-mail: janarbek@mail.ru*

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. Sodium dodecyl sulfate (SDS), polyvinylpyrrolidone (PVP) and hexadecylpyridinium bromide (HPB) were used to stabilize the nanoparticles in solution. Prepared Ag / Cu nanocomposites were characterized using powder X-ray diffraction and an emission scanning electron microscope with an energy dispersive X-ray microanalyzer system. 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. Diffractogram calculations show that the value of the lattice parameter of the particles corresponds to bulk metals. This indicates that during the reduction of ions in the presence of stabilizers, silver and copper nanocomposites are formed. 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. The results of X-ray microanalysis show that the composition of silver and copper nanocomposites synthesized in the presence of stabilizers correlates well with the composition and ratio of the initial mixture of components forming the nanocomposite. The study shows that in the presence of HPB, they contribute to the production of stable nanoparticles with a smaller size and a narrower size distribution than with the use of stabilizers SDS and PVP.

**Keywords:** nanocomposites, X-ray, stabilization, sodium dodecylsulfate, bromide hexadecylpyridinium, polyvinylpyrrolidone, energy dispersive X-ray spectrum, particle size

Наноконпозиты являются важными материалами для научных исследований и разнообразных технических применений из-за свойств, зависящих от размера и больших площадей поверхности их наночастиц. Особый интерес вызывают наноконпозиты, обладающие новыми свойствами, которых нет ни у одного из компонентов в отдельности, поэтому они имеют широкое применение в различных отраслях науки и техники [1, 2]. Когда чистые наночастицы используются одни, они имеют некоторые

проблемы, например агломерацию между наночастицами. Для преодоления этих проблем применение различных полимерных соединений, в которых наночастицы поддерживаются внутри пространств полимера или на ее внешних поверхностях, является одним из наиболее эффективных решений данной проблемы [3].

Существует множество способов получения наноконпозитов различных металлов, таких как химическое восстановление в мягких матрицах или в твердых матри-

цах [4, 5], химическое осаждение из паровой фазы [6], электроискровое диспергирование токопроводящих материалов [7].

В настоящее время среди перспективных материалов следует выделить наноструктурированные композиты, стабилизированные полимерными веществами в составе водных растворов, которые препятствуют процессу агрегации наночастиц.

Поэтому целью исследования является получение нанокompозита серебра и меди химическим восстановлением в присутствии стабилизаторов различной природы.

Данный метод является простым и позволяет контролировать дисперсность и морфологию частиц, а следовательно, и свойства конечных продуктов.

### Материалы и методы исследования

Растворы 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 стабилизатора использованы: додецилсульфат натрия (ДСН)  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ , поливинилпирролидон (ПВП)  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$  и бромид гексадецилпиридиния (БГП)  $(\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{Br})$ . Выбор этих соединений в качестве стабилизаторов обусловлен высокой эффективностью стабилизации и экологической безопасностью [8]. Для синтеза нанокompозитов в присутствии стабилизато-

ра в водный раствор соли серебра и меди добавляется раствор полимера в таком количестве, чтобы в полученной смеси содержание стабилизатора составляло 0,2%. В качестве восстановителя использован 64% раствор гидразингидрата  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Восстановительный потенциал гидразина более отрицательное значение имеет в щелочной среде. Поэтому синтез проводили в присутствии аммиака [9, 10].

Для синтеза в 100 мл смеси водных растворов серебра и меди ( $\text{C}_{\text{Ag}^+} = 0,05 \text{ Н}$  и  $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} = 0,05 \text{ Н}$ ) добавляется раствор стабилизатора и аммиака до достижения  $\text{pH} = 11$ . Раствор нагревается и приливается гидразин в количестве превышающем избыток ионов серебра и меди.

Продукт восстановления отделяется от жидкой фазы, промывается до нейтральной реакции на центрифуге. Полученный продукт высушивается в сушильном шкафу при  $55\text{--}60^\circ\text{C}$ .

Полученные продукты характеризовались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении и эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOEL JSM-7600F с системной энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (университет Кумамото, Япония).

### Результаты исследования и их обсуждение

Дифрактограммы полученных образцов представлены на рис. 1, а результаты расчета в таблице.

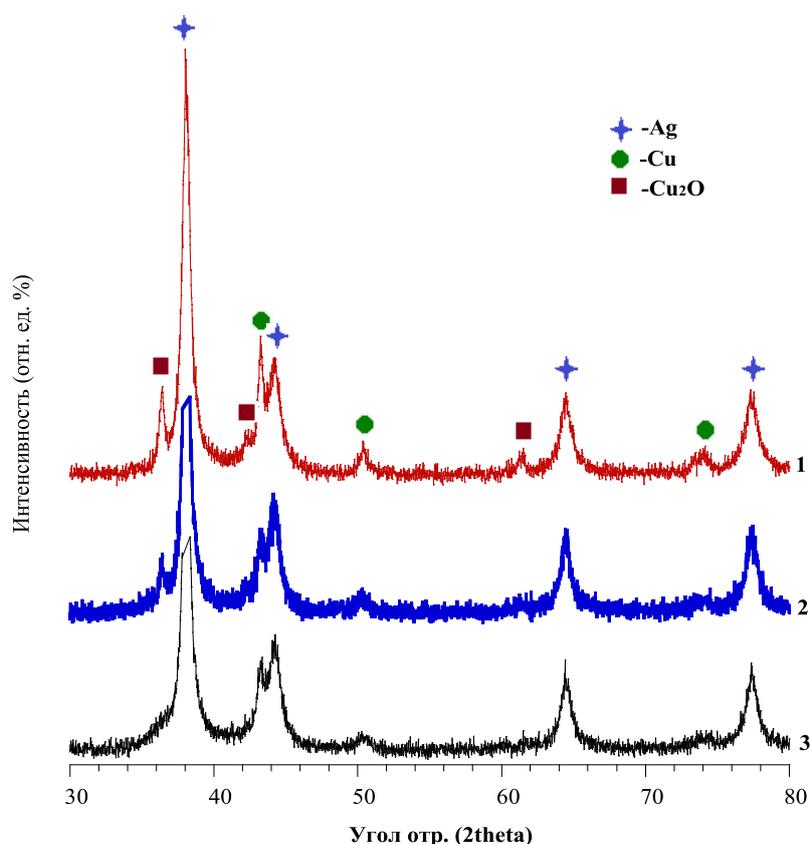


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных в присутствии ДСН (1), ПВП (2) и БГП (3)

Результаты обработки дифрактограммы продуктов совместного восстановления ионов серебра и меди в присутствии ДСН (1), ПВП (2) и БГП (3)

№	Экспериментальные данные			Фазовый состав					
	2θ	d, Å	I <sub>отн.ед</sub>	Ag		Cu		Cu <sub>2</sub> O	
				hkl	a, нм	hkl	a, нм	hkl	a, 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				

Анализ дифрактограмм (рис. 1) продуктов совместного восстановления ионов серебра и меди в присутствии ДСН и ПВП показывает, что продукты состоят из трех фаз, которые представляют собой металлические серебро и медь, а также оксид (II) меди. Среднее значение параметра решетки серебра и меди, полученное в присутствии ДСН и ПВП, составляет для серебра 0,4095 нм и для меди 0,362 нм (таблица).

Как показывает дифрактограмма третьего образца, в присутствии БГП не происходит окисление металлической меди [11]. Результаты расчета показывают, что кристаллические решетки обнаруженных фаз имеют гранцентрированную кубическую

(ГЦК) кристаллическую решетку характерным для серебра (a = 0,409 нм) и меди (a = 0,363 нм) (таблица).

Значение параметра кристаллической решетки серебра и меди соответствует таковому для массивных металлов [12]. Это указывает на то, что при восстановлении ионов в присутствии стабилизаторов формируются нанокompозиты серебра и меди.

Рефлексы, соответствующие фазе – оксида меди (I), на дифрактограмме продукта совместного восстановления ионов серебра и меди в присутствии БГП не проявляются, что говорит о стабильном состоянии образца [13]. Таким образом, фазовый состав нанокompозита полу-

ченный в присутствии БГП отличается от состава порошков, полученных в присутствии ДСН и ПВП. Мы предполагаем, что гидрофобные взаимодействия ПАВ играют основную роль при адсорбции молекул стабилизатора на поверхности наночастиц.

Поэтому при адсорбции БГП потенциал наночастиц уменьшается, что вызывает устойчивость к коагуляции и окислению наночастиц серебра и меди [14].

С помощью сканирующей электронной микроскопии были определены морфология и размеры наноконпозитов серебра и меди. Для определения размеров наночастиц серебра и меди из анализа их микрофотографий составлены гистограммы соответствующих нанопорошков [15].

Из микрофотографии (рис. 2–4) видно, что частицы всех трех образцов, независимо от различия стабилизатора, имеют сферическую форму.

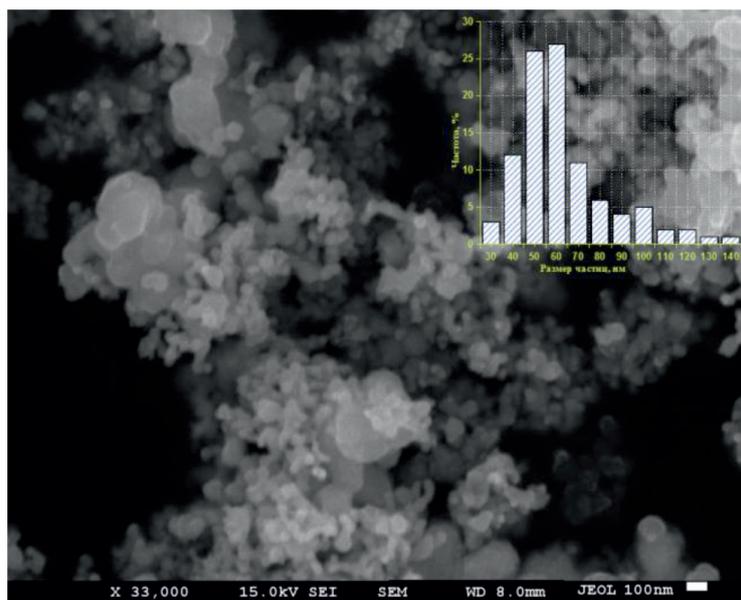


Рис. 2. Микрофотография и гистограмма частиц наноконпозита серебра и меди, синтезированных в присутствии ДСН

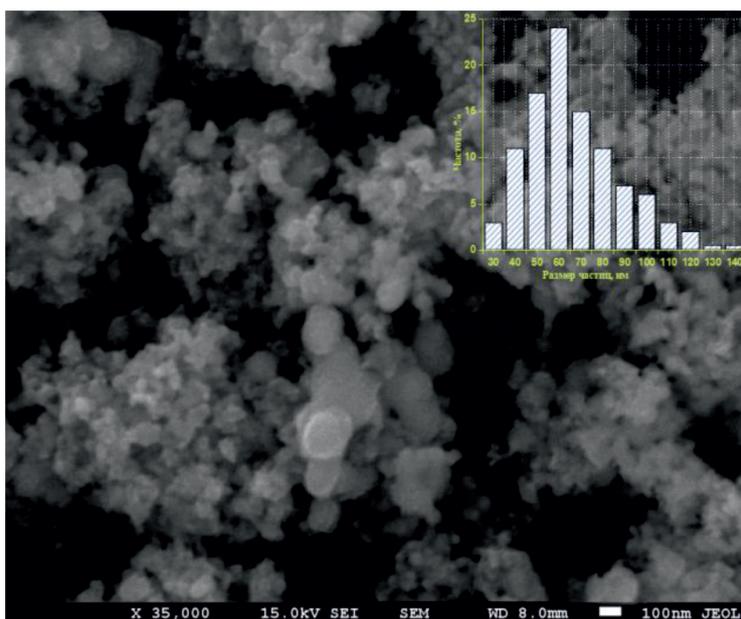


Рис. 3. Микрофотография и гистограмма частиц наноконпозита серебра и меди, синтезированных в присутствии ПВП

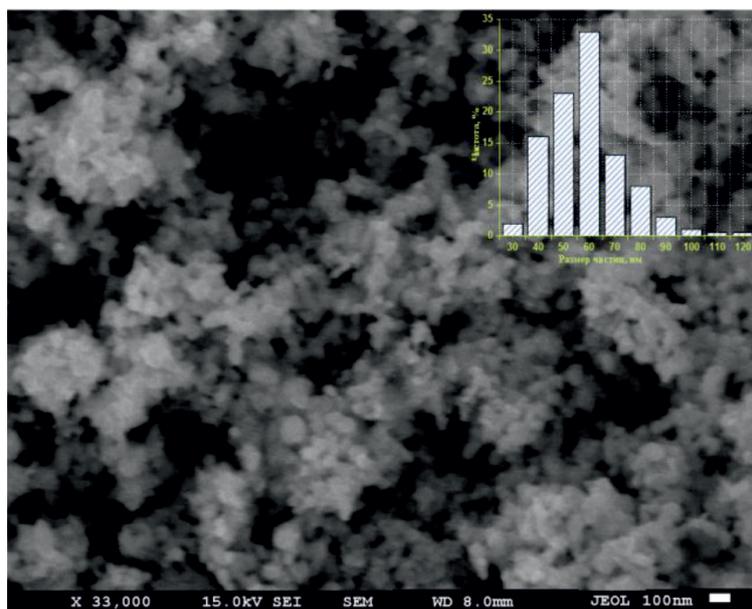


Рис. 4. Микрофотография и гистограмма частиц нанокompозита серебра и меди, синтезированных в присутствии БГП

Наночастицы, полученные в присутствии ДДСН (рис. 2), имеют размеры от 30 до 140 нм, а преобладают частицы с размерами 40–70 нм.

В присутствии ПВП наночастицы серебра и меди сформированы из частиц с размерами от 30 до 140 нм, но большинство из них имеют размеры 40–80 нм (рис. 3).

Наличие атомов азота и кислорода в структуре функциональной группы ПВП обуславливает образование комплекса с ионами металлов. Макромолекулы ПВП адсорбируются на поверхности наночастиц, обеспечивая стерическую стабилизацию растущих частиц. Кроме того, ПВП способствует зародышеобразованию, активно участвуя в формировании первичных кластеров металла.

Макромолекулы ПВП могут принимать участие и в восстановлении катионов металлов [16, 17]. Поэтому в присутствии ПВП ионы меди частично окисляются, с образованием  $Cu_2O$ .

Частицы нанокompозита, синтезированного в присутствии БГП (рис. 4), имеют форму близкую к сферической, а их размеры составляют в среднем 40–70 нм.

Определение состава получаемых наночастиц проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), который позволяет анализировать химический состав образцов за счет измерения энергии характеристического рентгеновского излучения, возникающего в образце за счет перехода электрона с внешнего

энергетического уровня на более низкий, вызванный возбуждением внутренних оболочек падающими электронами.

На рис. 5–7 представлены энергодисперсионные рентгеновские спектры образцов, синтезированных при совместном химическом восстановлении ионов серебра и меди в присутствии ДСН, ПВП и БГП. Таблицы на рисунках указывают на качественный и количественный состав образца.

В каждом спектре помимо пиков от подложки (углерод 0,24 кэВ и кислород 0,51 кэВ) присутствует группа пиков серебра  $La1(2,98 \text{ кэВ})$ ,  $Lb1(3,15 \text{ кэВ})$ ,  $Lb2(3,35 \text{ кэВ})$  и меди  $La1(0,93 \text{ кэВ})$ ,  $Ka1(8,05 \text{ кэВ})$ ,  $Kb1(8,9 \text{ кэВ})$  [18].

Анализ данных ЭДС показал (рис. 5), что содержание серебра и меди в частицах нанокompозита, полученных в присутствии ДСН, составляет для серебра 13,51% (ат.), и для меди 18,30% (ат.), а в частицах нанокompозитов, полученных в присутствии ПВП (рис. 6), содержание серебра – 21,59% (ат.), а меди – 25,59% (ат.). Анализ ЭДС третьего образца (рис. 7), полученного в присутствии БГП, показывает, что продукт состоит из 18,59% (ат.) серебра и 22,53% (ат.) меди.

Помимо пиков материала подложки, в спектрах ЭДС образцов могут присутствовать пики элементов, входящих в состав стабилизатора. Поэтому во всех трех спектрах образцов наблюдается относительное различие и увеличение интенсивности пика углерода и кислорода.

### Заклучение

Проведенное исследование показывает, что использование БГП при синтезе нанокompозита серебра и меди позво-

ляет получить стабильные наночастицы с меньшими размерами и более узким распределением по размерам, чем при использовании ДСН и ПВП.

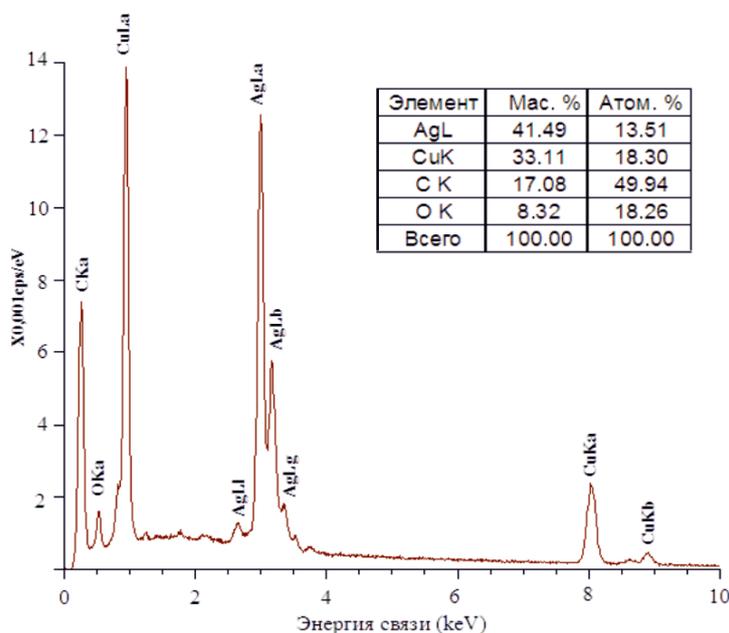


Рис. 5. Энергодисперсионный спектр нанокompозита серебра и меди, синтезированных в присутствии ДСН

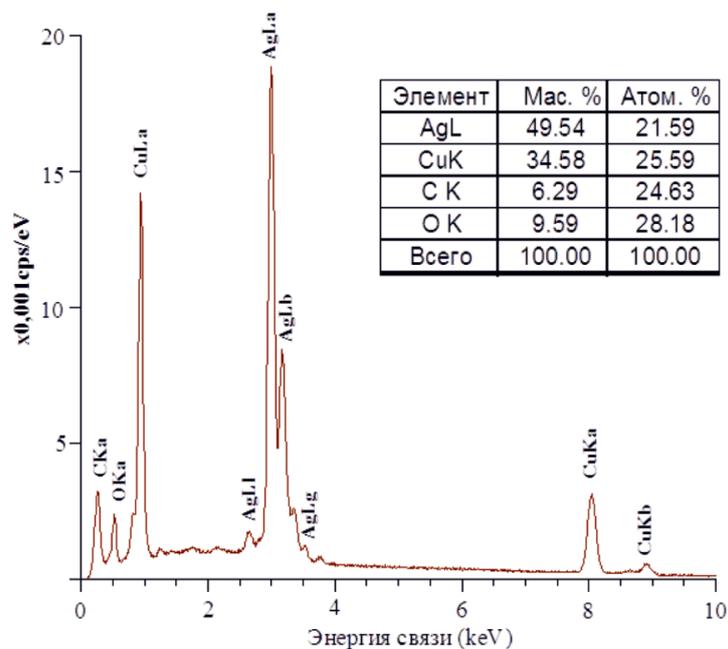


Рис. 6. Энергодисперсионный спектр нанокompозита серебра и меди, синтезированных в присутствии ПВП

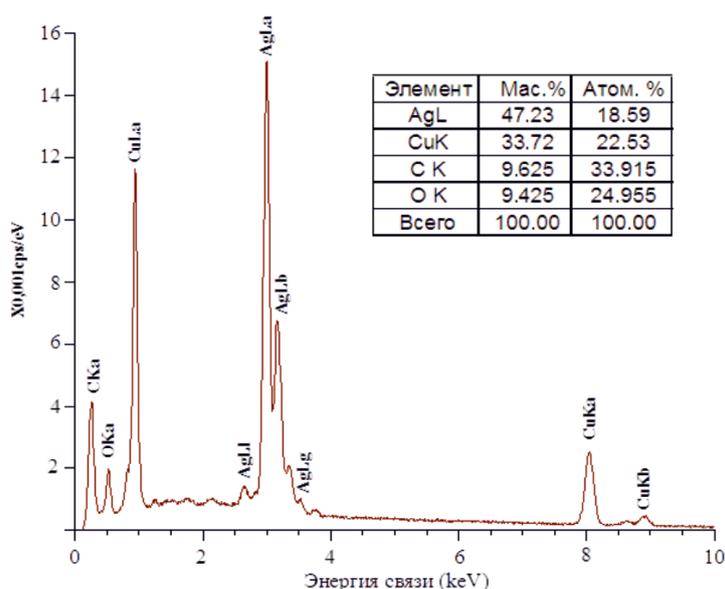


Рис. 7. Энергодисперсионный спектр нанокompозита серебра и меди, синтезированных в присутствии БГП

На основе ЭДС анализа установлено, что состав нанокompозитов серебра и меди, синтезированных в присутствии стабилизаторов, хорошо коррелируется с составом и соотношением исходной смеси компонентов, образующих нанокompозита.

#### Список литературы

- Kozhitov L.V., Kozlov V.V., Kostikova A.V., Popkova A.V. Novel Metal Carbon Nanocomposites and Carbon Nanocrystalline Material with Promising Properties for the Development of Electronics. *Russian Microelectronics*. 2013. Vol. 42. no. 8. P. 498–507.
- Михайлов В.И. Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Сыктывкар, 2016. 21 с.
- Ибраева Ж., Кудайбергенов С., Бектуров Е. Стабилизация наночастиц металлов гидрофильными полимерами. LAMBERT Academic Publishing 2013. 367 с.
- Calagua A., Alarcon H., Paraguay F., Rodriguez J. Synthesis and characterization of bimetallic gold-silver core-shell nanoparticles: a green approach. *Advances in nanoparticles*. 2015. vol. 4. P. 116–121. DOI: 10.4236/anp.2015.44013.
- Каргин Ф., Горелик В.С. Нанокompозиты на основе опаловых матриц, заполненных металлическими наночастицами // *Неорганические материалы*. 2015. № 8. С. 914–922.
- Воробьев Д.М. Получение и диагностика наноматериалов на основе металлооксидов, химически осажденных из паровой фазы // *Молодой ученый*. 2013. № 3. С. 40–44.
- Жаснакунов Ж.К., Сатывалдиев А.С. Способ получения нанокompозита серебра и меди // Патент КР № 2100 Патентообладатели Ж.К. Жаснакунов и А.С. Сатывалдиев. 2018. Бюл. № 10.
- Srikar S.K., Giri D.D., Pal D.B., Mishra P.K., Upadhyay S.N. Green Synthesis of Silver Nanoparticles: A Re-

view. *Green and Sustainable Chemistry*. 2016. Vol. 6. No. 1. P. 34–56.

9. Баатыркулова К.А., Орозматова Г.Т., Сатывалдиев А.С., Жаснакунов Ж.К. Получение устойчивой суспензии наноразмерной меди // *Известия вузов*. 2013. № 3. С. 95–97.

10. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В. Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск, 1978. 392 с.

11. Орозматова Г.Т. Влияние природы поверхностно-активного вещества (ПАВ) на фазовый состав продуктов восстановления ионов меди // *Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана*. 2015. № 4. С. 116–118.

12. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Рассторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 1994. 328 с.

13. Жаснакунов Ж.К., Рысалиева А.Т., Эмил Омурзак у. Дисперсность и морфология продуктов совместного восстановления ионов серебра и меди // *Известия вузов*. 2014. № 5. С. 96–98.

14. Соболева О.А., Хаменов Г.А., Долматов В.Ю., Сергеев В.Г. Влияние хлоридов алкилпиридиния на агрегативную устойчивость водных дисперсий нанокompозитов де-танационного синтеза // *Коллоидный журнал*. 2017. Т. 79. № 1. С. 83–89.

15. Казакевич П.В. Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкости: автореф. дис. ... физ.-мат. наук. Москва, 2008. 21 с.

16. Debnath D., Kim C., Kim S.H., Geckeler K.E. Solid-state synthesis of silver nanoparticles at room temperature: Poly(vinylpyrrolidone) as a tool. *Macromol. Rapid. Commun.* 2010. V. 31. no. 6. P. 549–553.

17. Жаснакунов Ж.К., Сатывалдиев А.С., Абдулазизов Т.А. Синтез стабилизированных наночастиц системы Ag-Ni методом химического восстановления // *Проблемы современной науки и образования*. 2016. Т. 50. № 8. С. 31–34.

18. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. М.: Техносфера, 2006. 256 с.