



(19) **KG (11) 2100 (13) C1**
(51) **B22F 9/12 (2018.01)**

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ И
ИННОВАЦИЙ ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя (владельца)

(21) 20180009.1

(22) 07.02.2018

(46) 31.10.2018, Бюл. № 10

(76) Жаснакунов Ж. К.; Сатывалдиев А. С. (KG)

(56) Патент RU № 2412784, кл. B22F 91/12; B82B 3/00, 2011

(54) Способ получения нанокompозита серебра и меди

(57) Изобретение относится к области химической технологии неорганических материалов, в частности, к способам получения порошка нанокompозита серебра и меди.

Задача, решаемая изобретением, заключается в упрощении процесса, исключении дефицитных реагентов и удешевление технологического процесса.

Поставленная задача решается в способе получения нанокompозита серебра и меди в жидкой среде, причем процесс проводят совместным электроискровым диспергированием серебра и меди, где в качестве жидкой среды используют дистиллированную воду или раствор гексана, при частоте единичного импульса 50 Гц, энергии единичного импульса 1 Дж, при напряжении 220 В, емкости конденсатора 4 мкФ и последующей обработкой полученных нанокompозитов серебра и меди.

Предложенный способ позволяет упростить технологический процесс, исключить дефицитные реагенты и удешевить процесс получения нанокompозита серебра и меди.

1 н. п. ф., 1 табл., 2 пр., 4 ил.

Изобретение относится к области химической технологии неорганических материалов, в частности, к способам получения порошка нанокompозита серебра и меди.

Известен способ получения серебромедных нанопорошков путем предварительного приготовления двух водных растворов, первый из которых содержит смесь поливинилпирролидона и гидроксида натрия, а второй - смесь нитрата серебра и мочевины, смешения этих растворов, добавления к полученному раствору для восстановления серебра водного раствора нитрата меди и нагревания смеси до 85 °С с последующей промывкой полученного серебромедного коллоида ацетоном и сушки его в вакуумной печи (Yi-Shien Li, Yu-Chieh Lu, Kap-Sen Chou, Feng-Jiin Liu, Synthesis and characterization of silver-copper colloidal ink and its performance against electrical migration // Materials Research Bulletin, Volume 45, Issue 12, December 2010, p. 1837-1843).

Недостатком способа является его сложность, а также необходимость сложных операций по предотвращению окисления меди при проведении процесса в водной среде.

Ближайшим прототипом к предлагаемому изобретению является способ получения композитных нанопорошков путем предварительного плавления двух одноэлементных веществ релятивистским пучком электронов до парофазного состояния с последующей конденсацией путем охлаждения паров в потоке газа и разделения образовавшейся двухфазной системы (патент RU № 2412784, кл. B22F 91/12; B82B 3/00, 2011).

Недостатком способа является сложность процесса, требующая предварительного плавления металлов ($T_{пл.}$ серебра 960,8 °С, а меди - 1083 °С) с последующим испарением расплава данных металлов и охлаждением паров, что требует сложного аппаратного оформления, больших энергетических затрат и сложных операций по устранению окисления наночастиц как

меди, так и серебра.

Задача, решаемая изобретением, заключается в упрощении процесса, исключении дефицитных реагентов и удешевление технологического процесса.

Поставленная задача решается в способе получения нанокompозита серебра и меди в жидкой среде, причем процесс проводят совместным электроискровым диспергированием серебра и меди, где в качестве жидкой среды используют дистиллированную воду или раствор гексана, при частоте единичного импульса 50 Гц, энергии единичного импульса 1 Дж, при напряжении 220 В, емкости конденсатора 4 мкФ и последующей обработкой полученных нанокompозитов серебра и меди.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в совместном электроискровом диспергировании серебра и меди в дистиллированной воде или в растворе гексана, при частоте единичного импульса 50 Гц, энергии единичного импульса 1 Дж., при напряжении 220 В, емкость конденсатора 4 мкФ с последующей обработкой полученных нанокompозитов серебра и меди.

Совместное электроискровое диспергирование серебра и меди осуществляют по схеме (рис. 1). Необходимыми элементами схемы являются источник постоянного тока 1, нагрузочные сопротивления R_1 и R_2 , батарея конденсаторов С, тиристоры T_1 и T_2 , диод D, лампа L, электрод 2 (медь), подключенный к положительному полюсу и электрод 3 (серебро), присоединенный к отрицательному полюсу источника питания. Оба электрода погружены в жидкость 4, находящуюся в реакторе 5.

При сближении электродов выпрямитель от конденсатора отключается и между электродами протекает электроискровой разряд за счет энергии, запасенной в конденсаторе. Исходным материалом для изготовления электродов служат металлические стержни серебра и меди с чистотой 99,8 %.

Пример 1.

Для синтеза порошка нанокompозита серебра и меди электроискровому диспергированию подвергали электродную пару, изготовленную из серебра и меди. Электроды представляли собой стержни с размерами 5x0,5x0,5 см. В качестве жидкости использовали гексан и дистиллированную воду. Емкость конденсатора составляет 4 мкФ, что соответствует энергии разряда равной 1 Дж, т. е. процесс проводился при «мягком» режиме.

Продукты, полученные при совместном диспергировании серебра и меди, представляют собой твердую фазу, которая отделяется от жидкой фазы декантацией и центрифугированием, промывается этиловым спиртом и высушивается до постоянного веса при 70-80 °С.

Фазовый состав полученных продуктов определен методом рентгенофазового анализа и их дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении. Для определения дисперсности и морфологию синтезированных порошков использован метод электронной микроскопии, а их микрофотографии сняты на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JOEL JSM-7600F.

Дифрактограмма порошка полученного при совместном электроискровом диспергировании серебра и меди в воде приведено на рис. 2, а результаты её расчета в табл. 1.

Результаты расчета дифрактограммы показывают, что данный продукт состоит из трех фаз: металлических серебра, меди и оксида (I) меди (рис. 2). Среднее значение параметра решетки серебра и меди составляет, соответственно, 0,406 нм и 0,364 нм (табл. 1). Расчеты показывают, что значение параметра кристаллической решетки серебра и меди соответствует для массивных металлов. Отсюда можно предположить о том, что при совместном электроискровом диспергировании серебра и меди в воде не происходит образование твердого раствора или интерметаллида между этими металлами. Это указывает на то, что формируются нанокompозиты серебра и меди.

Из литературы известно, что в системе Ag-Cu существует ограниченная растворимость. На равновесной фазовой диаграмме при 780 °С максимальная растворимость Ag в Cu достигается до 15 ат. %, а 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 электроискровом диспергировании серебра и меди в среде воды образуется нанокompозиты.

В результате частичного окисления меди под действием кислорода, выделяющегося при разложении молекулы воды в условиях электроискрового диспергирования, в составе продукта

появляется оксид одновалентной меди Cu_2O .

Для определения размеров нанокompозита серебра и меди из анализа его микрофотографии (рис. 3) использована компьютерная программа ImageJ и составлена гистограмма частиц нанокompозита.

Анализ микрофотографии (рис. 3) показывает, что продукт совместного электроискрового диспергирования серебра и меди в воде представляет собой полидисперсную систему, состоящую из сферических частиц и их агрегатов.

Анализ гистограммы частиц (рис. 3) по размерам показывает, что в составе продукта преобладают частицы с размерами 20-40 нм.

Пример 2.

Совместное электроискровое диспергирование серебра и меди проводилось также в гексане. Данные рентгеновской дифрактометрии продукта (рис. 4) свидетельствуют о формировании наночастиц серебра и меди ГЦК структурой. Среднее значение параметров решетки серебра и меди составляет, соответственно, 0,406 нм и 0,363 нм (табл. 1). В составе продукта отсутствуют оксидные и гидроксидные фазы.

Это связано с тем, что основную роль в стабилизации наночастиц играет взаимодействие свежееобразованных металлических частиц со средой, которое в гексане приводит к формированию стабилизирующей углеродной оболочки на наночастицах композита.

Возникновение подобных капсул обусловлено каталитическими свойствами наночастиц металлов. При взаимодействии с аморфным углеродом, образовавшимся при термическом распаде молекул гексана в условиях искрового разряда, наночастицы металлов формируют вокруг себя углеродную оболочку.

На рисунке 4 приведены микрофотография и гистограмма продукта, полученного в гексане. Анализ микрофотографии (рис. 4а) показывает, что частицы образуют агрегаты, состоящие из более мелких фракций. Анализ гистограммы частиц (рис. 2б) по размерам показывает преобладание частиц с размерами 20, 30 и 40 нм.

Частицы нанокompозита серебра и меди, полученные в гексане, имеют более широкое распределение по размерам по сравнению с частицами, полученными в воде. Это связано с тем, что в гексане наночастицы металлов стабилизируются с углеродной оболочкой, что увеличивает размер наночастиц.

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что при совместном электроискровом диспергировании серебра и меди, независимо от природы жидкой среды, происходит образование нанокompозита, состоящего из нанодисперсных частиц серебра и меди.

Преимуществом предлагаемого способа является удешевление и упрощение процесса за счет исключения дефицитных реагентов и технологических процессов, требующих дорогостоящего оборудования.

Таблица 1

Результаты расчета дифрактограммы продуктов совместного электроискрового диспергирования серебра и меди в воде (1) и гексане (2)

№	Экспериментальные данные			Фазовый состав					
	2θ	I	d, Å°	hkl	Ag a, нм	hkl	Cu a, нм	hkl	Cu ₂ O a, нм
					1				
1	36,12	53	2,4721					111	0,428
2	38,34	44	2,3476	111	0,407				
3	42,94	100	2,1062			111	0,365		
4	44,74	33	2,0255	200	0,405				
5	50,26	34	1,8153			200	0,363		
6	61,46	37	1,5086					220	0,427
7	65,14	31	1,432	220	0,405				
8	73,58	41	1,2872			220	0,364		
					2				
1	38,5	37	2,3382	111	0,405				

2	43,22	100	2,0932			111	0,363
3	44,74	26	2,0255	200	0,405		
4	50,38	50	1,8112			200	0,362
5	65,04	24	1,434	220	0,406		
6	73,82	45	1,2836			220	0,363
7	77,64	31	1,2297	311	0,408		

Формула изобретения

Способ получения нанокompозита серебра и меди в жидкой среде, отличающийся тем, что процесс проводят совместным электроискровым диспергированием серебра и меди, где в качестве жидкой среды используют дистиллированную воду или раствор гексана, при частоте единичного импульса 50 Гц, энергии единичного импульса 1 Дж, при напряжении 220 В, емкости конденсатора 4 мкФ и с последующей обработкой полученных нанокompозитов серебра и меди.

Способ получения нанокompозита серебра и меди

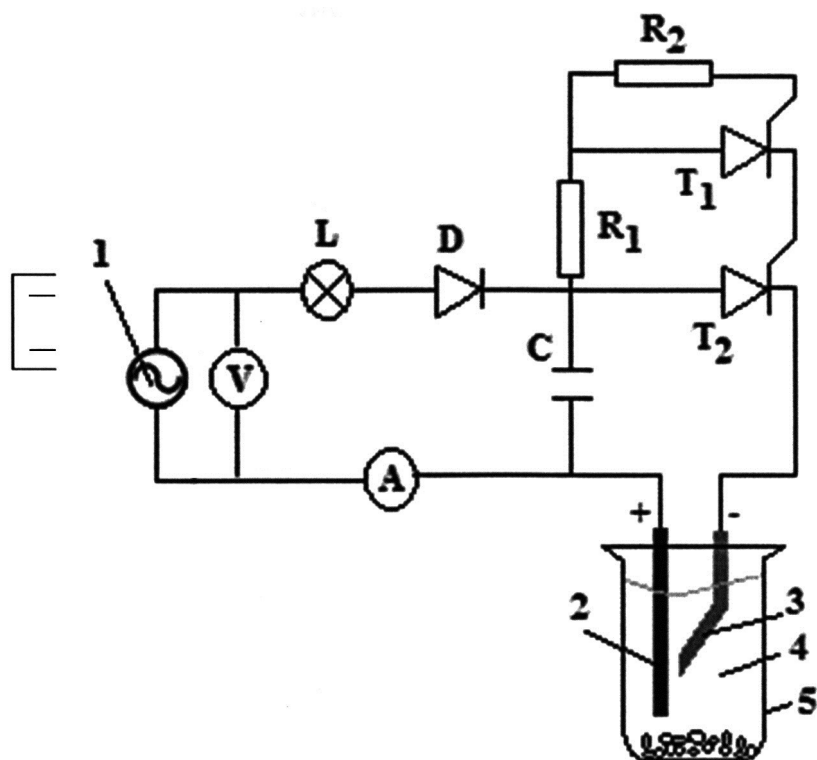


Рис. 1. Схема установки для синтеза нанопорошка композита, серебра и меди

Способ получения нанокompозита серебра и меди

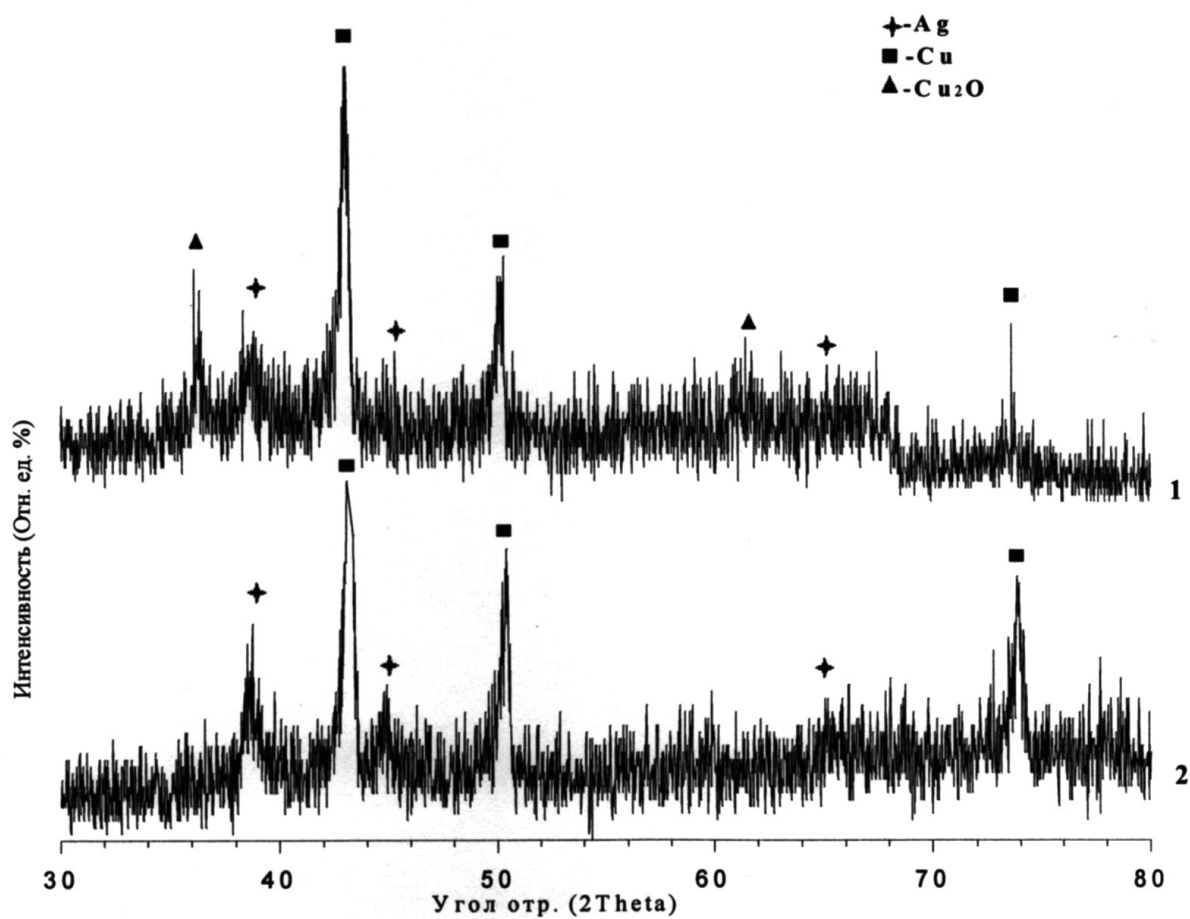


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов совместного электроискрового диспергирования серебра и меди в воде (1) и гексане (2)

Способ получения нанокompозита серебра и меди

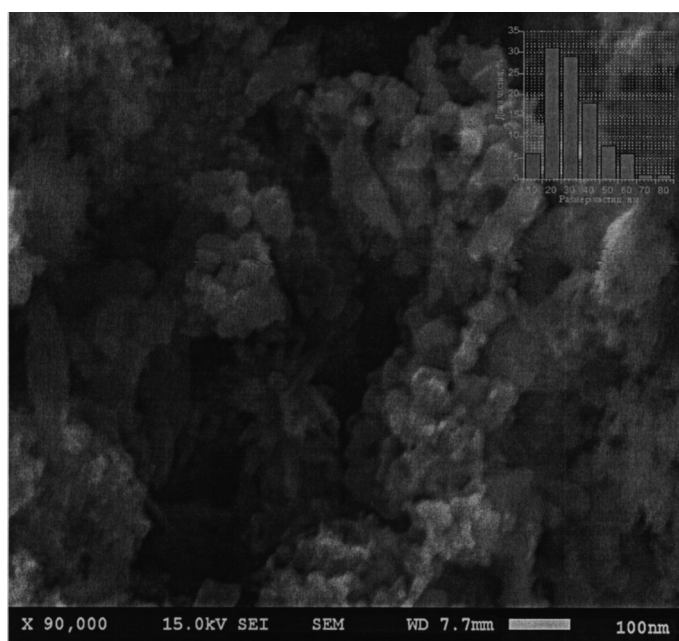


Рис. 3. Микрофотография и гистограмма порошка нанокompозита серебра и меди, полученной в воде

Способ получения нанокompозита серебра и меди

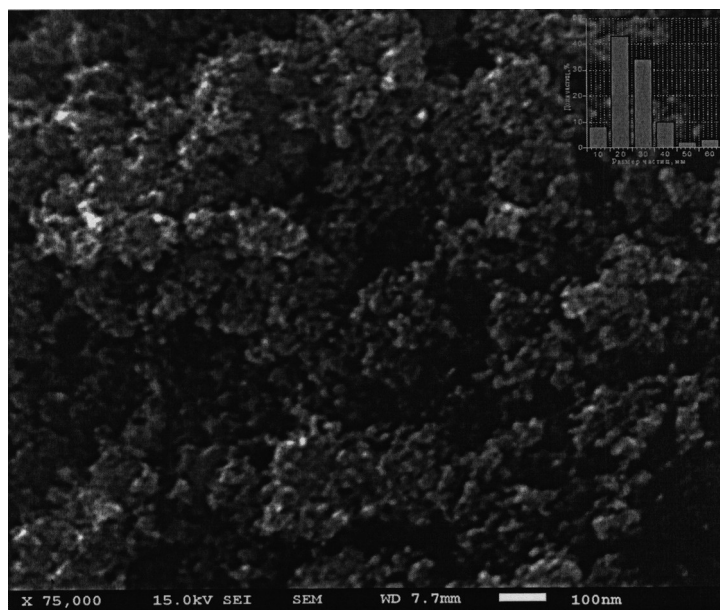


Рис. 4. Микрофотография и гистограмма порошка нанокompозита серебра и меди, полученного в гексане

Выпущено отделом подготовки материалов

Государственная служба интеллектуальной собственности и инноваций при Правительстве Кыргызской Республики,
720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03