



(19) KG (11) 2121 (13) C1
(51) B82B 3/00 (2018.01)

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ И ИНОВАЦИЙ ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

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

(21) 20180034.1

(22) 13.04.2018

(46) 31.01.2019, Бюл. № 1

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

(56) Yi-Shien Li, Yu-Chieh Lu, Kan-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, pages 1837-1843

(54) Способ получения металлических нанокомпозитов на основе серебра

(57) Изобретение относится к области нанотехнологии, а именно к способам получения нанокомпозитов бинарных металлических систем на основе серебра, которая используется в качестве селективных катализаторов, адсорбентов, сенсоров, нелинейно-оптических сред и биологически активных агентов.

Задачей изобретения является разработка способа получения нанокомпозитов на основе серебра, упрощающего и удешевляющего технологический процесс.

Поставленная задача решается в способе получения металлических нанокомпозитов на основе серебра, включающем восстановление ионов серебра и меди в щелочной среде, где восстановление ионов серебра и меди проводят в аммиачной среде (pH=10), в присутствии желатина, с последующим отделением полученных нанокомпозитов.

Преимуществом предлагаемого способа является исключение дефицитных реагентов и возможность проведения технологических процессов их заменителями (доступными на рынке и в разы дешевле по стоимости), за счет этого удешевление данного процесса, а также упрощение технологии получения нанокомпозитов серебра и меди за счет отсутствия образования оксидных и гидроксидных фаз и технологических процессов, требующих дорогостоящего оборудования.

1 н. п. ф., 2 пр., 1 табл., 3 фиг.

Изобретение относится к области нанотехнологии, а именно к способам получения нанокомпозитов бинарных металлических систем на основе серебра, которая используется в качестве селективных катализаторов, адсорбентов, сенсоров, нелинейно-оптических сред и биологически активных агентов.

Известен способ получения серебромедных нанопорошков путем добавления к водному раствору смеси растворов нитрата серебра и ацетата меди, смеси растворов цистеина и гидроксида натрия и добавления полученной смеси металлов к другой смеси, содержащей комплексообразователь и восстановитель, с последующим интенсивным перемешиванием реакционной смеси в течение 30 минут (Taner M.; Sayar N.; Yulug I.; Suzer S., Synthesis, characterization and antibacterial investigation of silver-copper nanoalloys // J. Mater. Chem., 2011, 21, 13150-13154).

Недостатками данного способа являются сложность технологического процесса и использование дефицитных реагентов.

Наиболее близким является 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 °C с последующей промывкой полученного

серебромедного коллоида ацетоном и сушки его в вакуумной печи (Yi-Shien Li, Yu-Chieh Lu, Kan-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, pages 1837-1843).

Недостатком способа является его сложность, а также необходимость проведения сложных операций по предотвращению окисления меди.

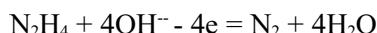
Задачей изобретения является разработка способа получения нанокомпозитов на основе серебра, упрощающего и удешевляющего технологический процесс.

Поставленная задача решается в способе получения металлических нанокомпозитов на основе серебра, включающем восстановление ионов серебра и меди в щелочной среде, где восстановление ионов серебра и меди проводят в аммиачной среде (рН=10), в присутствии желатина, с последующим отделением полученных нанокомпозитов.

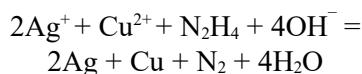
Сущность предлагаемого изобретения заключается в совместном химическом восстановлении ионов серебра и меди в щелочной или аммиачной среде в присутствии стабилизатора. Растворы, содержащие ионы серебра и меди, были приготовлены из нитрата серебра AgNO_3 и кристаллогидрата сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, которые доступны на рынке. Для стабилизации наночастиц серебра и меди использовали желатин. Выбор желатина в качестве стабилизатора обусловлен высокой эффективностью стабилизации, а также его дешевизной и экологической безопасностью.

Способ поясняется фигурами 1-3, где на фиг. 1 представлены дифрактограммы продуктов совместного химического восстановления ионов серебра и меди в присутствии желатина в аммиачной (1) и щелочной (2) средах; на фиг. 2 и фиг. 3 представлены фотография (а) и гистограмма (б) частиц нанокомпозита серебра и меди, синтезированных в аммиачной и щелочной среде, соответственно, в присутствии желатина.

Пример 1. Для синтеза нанокомпозита серебра и меди в аммиачной среде в раствор соли серебра и меди добавляется раствор желатина в таком количестве, чтобы в полученной смеси содержание желатина составляло 0,2 %. В качестве восстановителя использовали 64 % раствор гидразиногидрата $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Редокс-потенциал гидразина зависит от рН раствора и более отрицательное значение имеет в щелочной среде (-1.15 В при рН=14). Синтез нанокомпозита серебра и меди проводили в аммиачной (рН=11) среде. При окислении гидразина выделяется газообразный азот, который не загрязняет восстановленный металл:



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



Для синтеза в 100 мл смеси водных растворов серебра и меди ($\text{C}_{\text{Ag}}^+ = 0,05 \text{ M}$ и $\text{C}_{\text{Cu}}^{2+} = 0,05 \text{ M}$) добавляют 0,4 % раствор желатина, а затем 10 %ный раствор аммиака до достижения рН раствора до 11. Раствор нагревают до 50-60 °C и приливают раствор гидразина, в количестве превышающий (в молях) 10 кратный избыток ионов серебра и меди. Раствор при непрерывном перемешивании выдерживают при данной температуре в течение 30 минут и получают осадок на дне реактора. Затем продукт промывают водой и этиловым спиртом до нейтральной реакции на центрифуге. Полученный продукт высушивают на воздухе в сушильном шкафу при 55-60 °C.

Фазовый состав продуктов химического восстановления устанавливается методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV (университет Кумамото, Япония) 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 (университет Кумамото, Япония). Для определения размеров частиц нанокомпозита серебра и меди из анализа их микрофотографий (фиг. 2 и 3) использована компьютерная программа ImageJ и составлены гистограммы (2б и 3б) соответствующих нанокомпозитов.

Дифрактограммы полученных нанокомпозитов серебра и меди представлены на фигуре 1, а результаты расчета в таблице 1.

Анализ дифрактограммы продукта совместного восстановления ионов серебра и меди в аммиачной среде (1) в присутствии желатина (фиг. 1) показывает, что продукт, состоит из двух фаз, которые представляют собой металлические серебро и медь. Расчеты показывают, что значение параметра кристаллической решетки серебра и меди составляет 0,41 нм и 0,36 нм (таблица 1) и соответствует для массивных металлов. Отсюда можно предположить о том, что при совместном химическом восстановлении ионов серебра и меди в присутствии желатина не происходит образование твердого раствора или интерметаллида между этими металлами. Это указывает на то, что формируются нанокомпозиты серебра и меди.

Присутствие желатина увеличивает 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 желатина, образующееся вокруг частиц, создает определенные ограничения для образования твердых растворов или интерметаллидов, позволяя получать наночастицы со структурой нанокомпозитов.

Из микрофотографии (а) (фиг. 2) видно, что частицы нанокомпозита серебра и меди, синтезированные в аммиачной среде в присутствии желатина образуют агрегаты сферической формы и имеют размеры от 30 до 200 нм, но анализ гистограммы (б) частиц по размерам показывает преобладание частиц с размерами от 40 нм до 80 нм.

Пример 2. Совместное химическое восстановление ионов серебра и меди проводилось также в щелочной среде в присутствии желатина. Условия проведения восстановления аналогичны аммиачной среде.

Данные рентгеновской дифрактометрии продукта (2) (фиг. 1) свидетельствуют о формировании нанокомпозита серебра и меди гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой. Среднее значение параметров решетки серебра и меди составляет, соответственно, 0,41 нм и 0,36 нм (таблица 1).

На фиг. 3 представлены микрофотография (а) и гистограмма (б) нанокомпозита серебра и меди, синтезированной в щелочной среде в присутствии желатина. Анализ микрофотографии показывает, что продукт представляет собой полидисперсные системы. Хорошо видны сферические высокодисперсные частицы металлов, а также их конгломераты. Анализ гистограммы частиц по размерам показывает преобладание частиц с размерами 20, 30, и 40 нм. Кроме этого, в образце присутствуют частицы с размерами 10, 50, и 60 нм.

В отличие от аналогов, в составе нанокомпозитов серебра и меди, синтезированных в щелочной или аммиачной средах, отсутствуют оксидные и гидроксидные фазы. Это связано с тем, что основную роль в стабилизации частиц нанокомпозита играет желатин, который приводит к формированию стабильных наночастиц металлов. Стабилизирующий эффект связано с гидротропным действием желатина и образованием адсорбционных оболочек на поверхности частиц металлов.

Сравнительный анализ гистограмм показал, что средние размеры частиц нанокомпозита, синтезированных в среде аммиака, больше, чем размеры частиц нанокомпозита, полученных в щелочной среде. Это объясняется 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.

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что при совместном химическом восстановлении ионов серебра и меди в присутствии желатина происходит образование нанокомпозитов, состоящих из нанодисперсных частиц серебра и меди. При этом, дисперсность нанокомпозитов зависит от среды раствора. Более низкоразмерные агрегаты нанокомпозитов серебра и меди формируются в щелочной среде.

Преимуществом предлагаемого способа является исключение дефицитных реагентов и возможность проведения технологических процессов их заменителями (доступными на рынке и в разы дешевле по стоимости), за счет этого удешевление данного процесса, а также упрощение технологии получения нанокомпозитов серебра и меди за счет отсутствия образования оксидных и гидроксидных фаз и технологических процессов, требующих дорогостоящего оборудования.

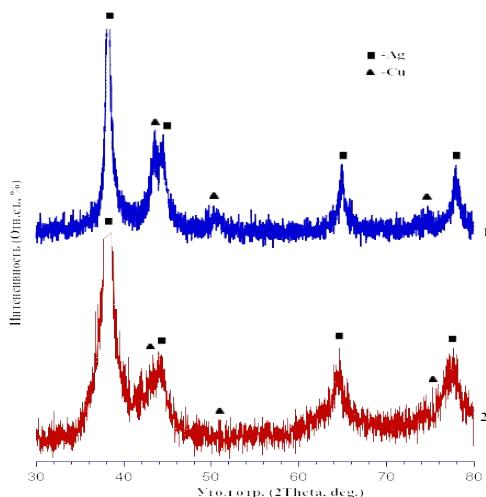
Результаты расчета дифрактограмм продуктов совместного химического восстановления ионов серебра и меди в присутствии желатина в аммиачной (1) и щелочной (2) средах

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

Формула изобретения

Способ получения металлических нанокомпозитов на основе серебра, включающий восстановление ионов серебра и меди в щелочной среде, отличающийся тем, что восстановление ионов серебра и меди проводят в аммиачной среде (рН=10), в присутствии желатина, с последующим отделением полученных нанокомпозитов.

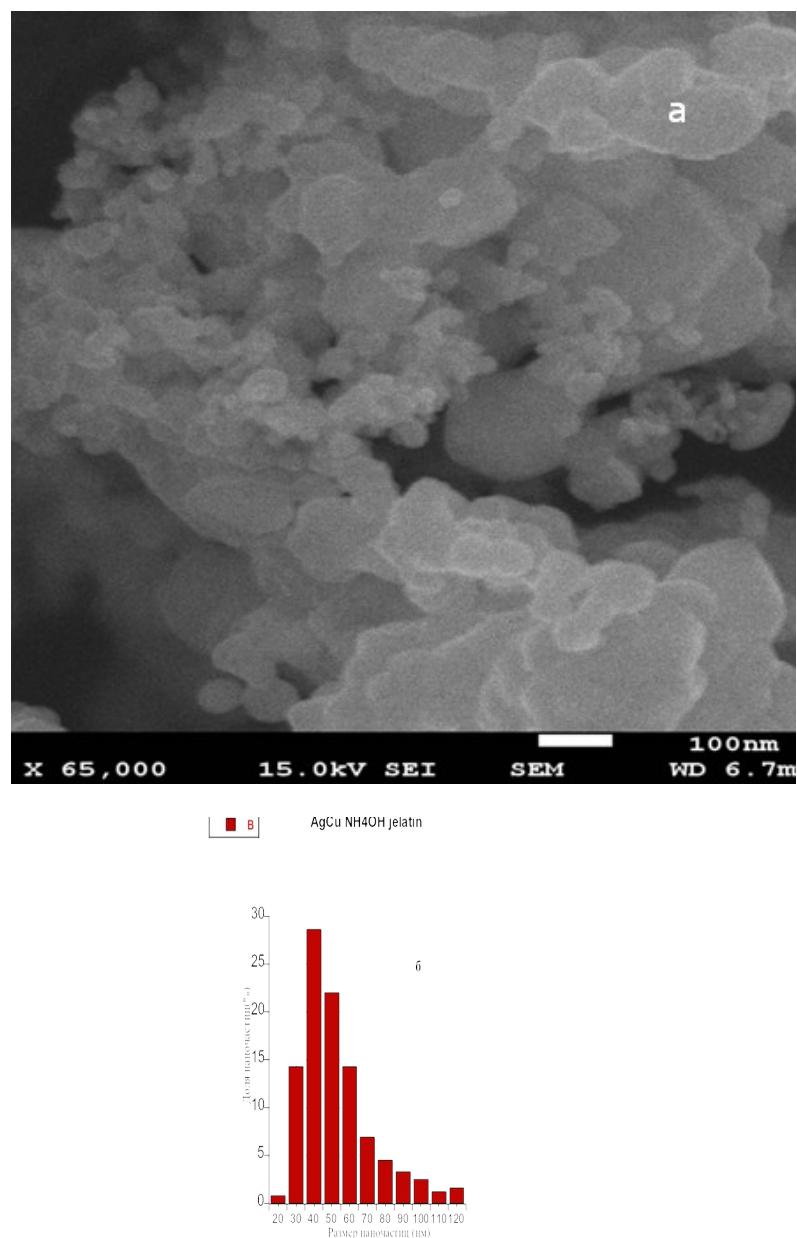
Способ получения металлических нанокомпозитов на основе серебра



Фиг. 1

Дифрактограммы продуктов совместного химического восстановления ионов серебра и меди в присутствии желатина в аммиачной (1) и щелочной (2) средах

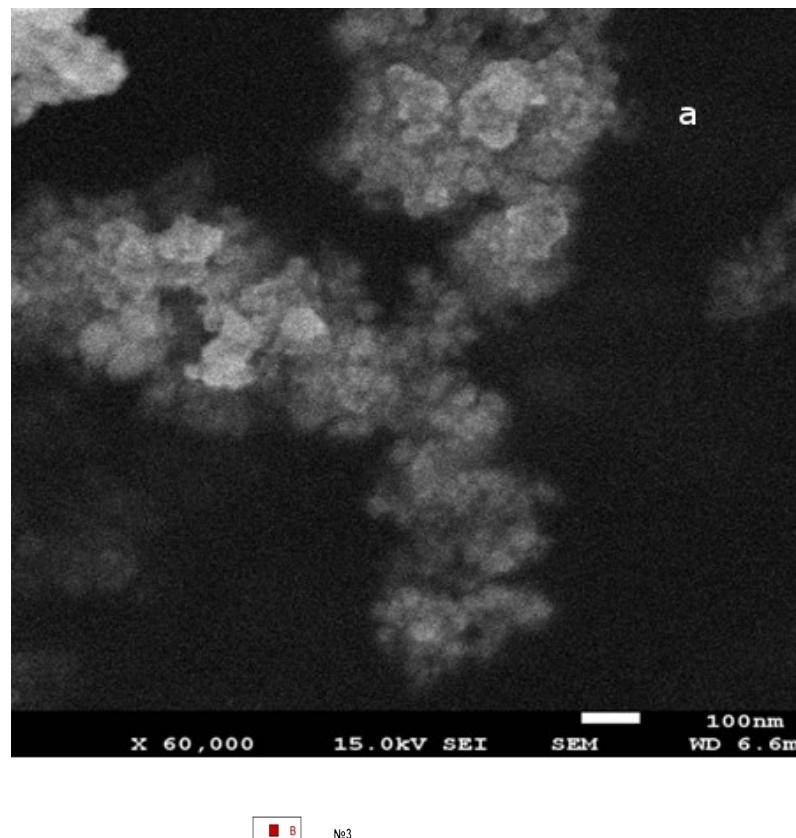
Способ получения металлических нанокомпозитов на основе серебра



Фиг. 2

Микрофотография (а) и гистограмма (б) частиц нанокомпозита серебра и меди, синтезированных в аммиачной среде в присутствии желатина

Способ получения металлических нанокомпозитов на основе серебра



Фиг. 3.

Микрофотография (а) и гистограмма (б) частиц нанокомпозита серебра и меди, синтезированных в щелочной среде в присутствии желатина

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