

Андрій КИЦЯ¹, Ігор КОВАЛЬЧУК², Лілія БАЗИЛЯК¹, Василь ВИНАР², Сергій КОРНІЙ²

СИНТЕЗ СТІЙКИХ ДО ОКИСНЕННЯ БІМЕТАЛЕВИХ НАНОПОРОШКІВ Cu_xAg_{1-x}

¹ Відділення фізико-хімії горючих копалин Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України

вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060. E-mail: kytsya@nas.gov.ua

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060

Andriy KYTSYA¹, Ihor KOVAL'CHUCK², Liliya BAZYLYAK¹, Vasyl VYNAR², Sergiy KORNIY²

SYNTHESIS OF OXIDATION-RESISTANT Cu_xAg_{1-x} BIMETALLIC NANOPOWDERS

¹Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels

L.M. Lytvynenko Institute of Physical Organic Chemistry and
Coal Chemistry of the NAS of Ukraine

3a, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: kytsya@nas.gov.ua

²Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine

ABSTRACT

Copper based bimetallic Cu_xAg_{1-x} nanopowders with $x = 0.75, 0.5$ and 0.25 have been synthesized by reduction of freshly prepared water slurries of mix of $Cu(OH)_2$ and Ag_2O by hydrazine in the presence of different types of acrylic monomers as stabilizers. Obtained nanopowders were investigated by scanning electron microscopy and it was observed that the sizes of particles in all samples are within $30 - 100$ nm and not depend on the composition of reaction media that is points on the determining role of mixing rate of slurry. Using energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray powder diffraction it was found that the compositions of the all obtained nanopowders corresponds to initial Cu^{2+}/Ag^+ ratios as well as the most prefer stabilizer is buthyl methacrylate. An impact of composition of obtained nanopowders on corrosion resistance have been studied in the environmental conditions at 120 °C using X-ray powder diffraction and it was found that the fraction of Cu_2O is decreased with increasing of Ag content up to 3% at $x=0.75$.

KEY WORDS: bimetallic nanoparticles, copper, silver, oxidation resistance.

ВСТУП

Одним із перспективних напрямків сучасної нанохімії є синтез і дослідження бі- та поліметалевих наночастинок на основі металів підгрупи міді [1,2], серед яких наночастинок Cu_xAg_{1-x} за різного співвідношення компонентів заслуговують на особливу увагу. Такі частинки можуть використовуватися як каталізatori різноманітних процесів [3–5], антибактеріальні препарати [6], а також як наповнювачі для різноманітних композиційних матеріалів, зокрема електропровідних [7–9]. Водночас, незважаючи на те, що на даний час розроблена велика кількість способів отримання таких наноматеріалів, як хімічних [1,5], так і фізичних (зокрема з використанням електровибуху) [10], проблема забезпечення їх корозивної стійкості залишається актуальною [11].

Тому метою роботи було дослідження впливу природи модифікатора поверхні, а також складу біметалевих наночастинок на основі міді і срібла на їх стійкість до окиснення за підвищених температур.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Нанопорошки Cu_xAg_{1-x} синтезували відновленням суспензії, яка приготована змішуванням водних розчинів сульфату міді ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, Aldrich, 99 %) і нітрату срібла ($AgNO_3$,

Aldrich, 99 %) із заданим співвідношенням $\text{Cu}^{2+}/\text{Ag}^{+}$ з надлишком гідроксиду натрію (NaOH, стандарт-титр, ПрАТ “Харківреахім”, Україна) гідразинном ($\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, “Система Оптимум”, Україна, 98 %) у присутності акрилових мономерів (гліцидилметакрилат, метилметакрилат і бутилметакрилат) за кімнатної температури. Отриманий чорний осад відділяли від реакційної суміші центрифугуванням при 3000 ... 10 000 грт, промивали надлишком дистильованої води і висушували у вакуумі при кімнатній температурі.

Рентгенофазовий аналіз (XRD) отриманих біметалевих нанопорошків виконували на основі результатів досліджень, отриманих із використанням дифрактометра ДРОН-3.0 (Cu- K_{α} випромінювання). Для дослідження розміру, форми і складу частинок в біметалевих нанопорошках $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$ використаний сканівний електронний мікроскоп (SEM) EVO-40XVP (Carl Zeiss) з системою рентгеноспектрального мікроаналізу INCA Energy.

З метою дослідження стійкості до окиснення отримані біметалеві нанопорошки витримували при підвищеній температурі (120 °C) на повітрі впродовж 2 та 6 h, після чого зразки досліджували з використанням XRD.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Синтезовані біметалеві нанопорошки $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$ досліджені з використанням сканівної електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу. Встановлено (рис. 1), що у всіх випадках розмір отриманих наночастинок знаходиться в межах 30...100 nm і не залежить від співвідношення Cu / Ag та природи модифікатора, що вказує на визначальний вплив дисперсності вихідної пульпи на характеристики отримуваних наночастинок.

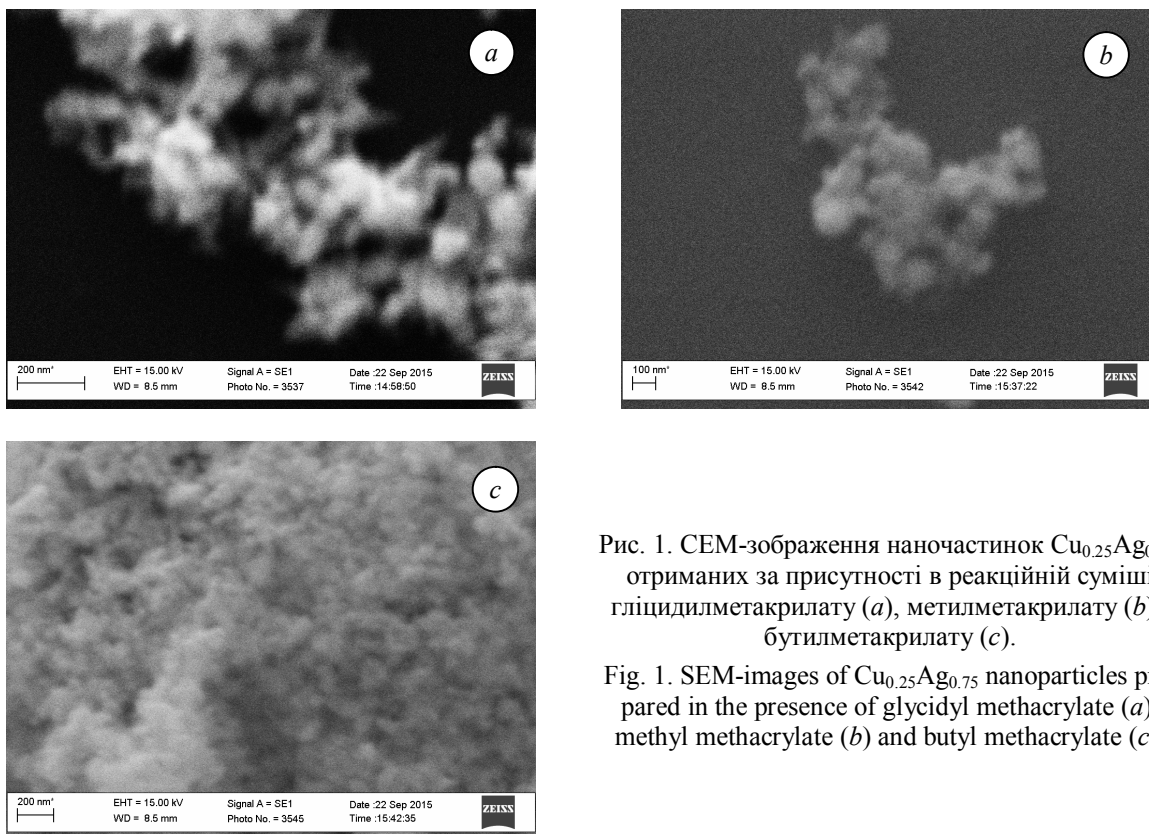


Рис. 1. СЕМ-зображення наночастинок $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}$, отриманих за присутності в реакційній суміші гліцидилметакрилату (a), метилметакрилату (b) і бутилметакрилату (c).

Fig. 1. SEM-images of $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}$ nanoparticles prepared in the presence of glycidyl methacrylate (a), methyl methacrylate (b) and butyl methacrylate (c).

Елементний аналіз (табл. 1) наночастинок $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}$, отриманих за присутності різних метакрилатів, вказує на те, що найефективнішим стабілізатором наночастинок є бутилметакрилат. Імовірно, це спричинено тим, що бутилметакрилат є менш розчинним у воді порівняно з гліцидилметакрилатом і, відповідно, краще адсорбується на поверхні частинок вихідної пульпи, а також є активнішим мономером під час радикальної полімеризації порівняно з метилметакрилатом, що забезпечує більшу кількість полімеру на поверхні утворюваних наночастинок. Тому для дослідження стійкості біметалевих наночастинок $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$ до окиснення вибрані зразки, модифіковані полібутилметакрилатом.

Табл. 1. Елементний склад наночастинок $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}$, отриманих за присутності різних стабілізаторів
 Table 1. The elemental composition of $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}$ nanoparticles prepared in the presence of different stabilizers

Стабілізатор	Cu, mass. %	Ag, mass. %	C, mass. %
гліцидилметакрилат	18.34	73.36	1.66
метилметакрилат	17.74	68.76	2.48
бутилметакрилат	16.24	66.23	4.13

Отримані нанопорошки досліджені з використанням методу порошкової дифракції (рис. 2).

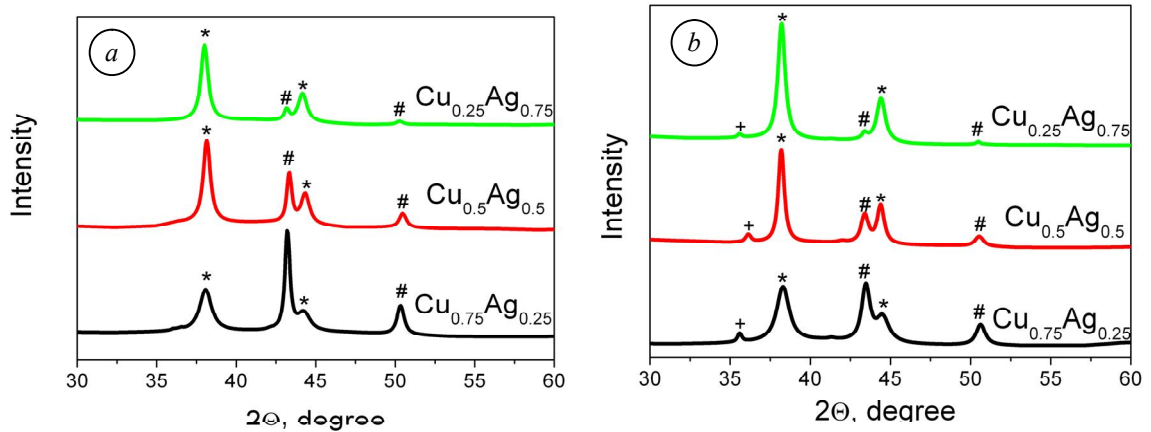


Рис. 2. Дифрактограми свіжоприготовлених (а) та після 2 год термообробки (б) наночастинок $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$. Тут: # – Cu; * – Ag; + – Cu_2O .

Fig. 2. XRD patterns of fresh prepared (a) and after 2 hours of heat treatment (b) of $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$ nanoparticles. Here: # – Cu; * – Ag; + – Cu_2O .

Встановлено, що усі зразки є двофазними, а склад отриманих нанопорошків співпадає із співвідношенням Cu / Ag у вихідній пульпі (рис. 2 а).

Досліджена стійкість нанопорошків $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$ до окиснення атмосферним тиском при підвищеній температурі. Виявлено, що у всіх зразках утворюється Cu_2O , причому окиснення міді відбувається протягом перших двох годин термообробки, після чого склад зразків практично не змінюється. Водночас, із ростом вмісту срібла у зразках співвідношення $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ знижується від 1/3 до 1/10. На основі отриманих дифрактограм розраховані параметри кристалічної ґратки (а) і розмір кристалітів (L) кожної фази (РЕКОМЕНДОВАНЕис. 3).

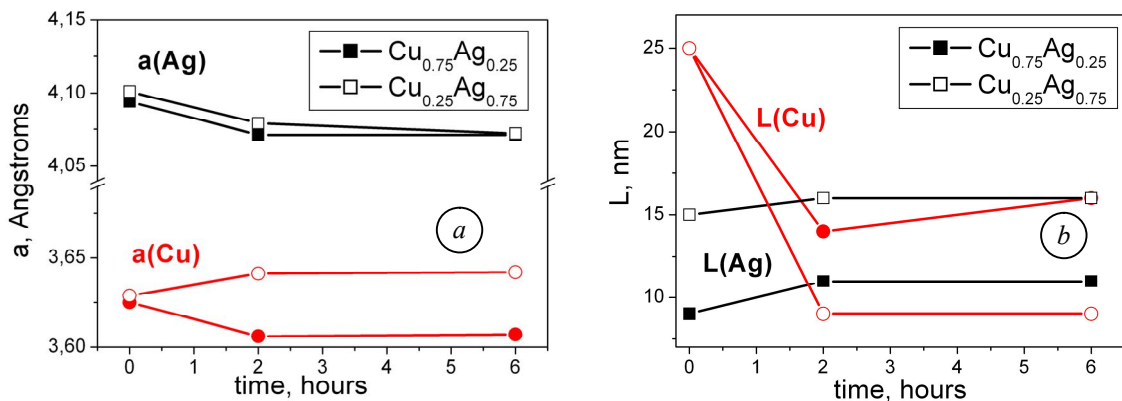


Рис. 3. Зміна параметрів кристалічної ґратки (а) і розмірів кристалітів (б) зразків $\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}$ і $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}$ залежно від часу термообробки.

Fig. 3. Dependencies of lattice parameters (a) and crystalline sizes (b) of $\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}$ and $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}$ samples on time of heat treatment.

Виявлено, що під час термообробки відбувається не лише окиснення міді в зразках, а й змінюються їх характеристики. Зокрема, для зразка $\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}$ спостерігали зменшення періоду ґратки для фази Cu, що може свідчити про включення негативних атомів кисню у кристалічну ґратку міді [12]. І навпаки, для зразка $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}$ спостерігали зростання періоду ґратки для фази Cu, тобто імовірно є заміна атомів міді в кристалічній ґратці міді на атоми Ag. Зважаючи на те, що в досліджених зразках спостерігається також деяке зменшення періоду ґратки для фази Ag і не виявлено оксиду срібла, з високою імовірністю можна стверджувати про взаємну розчинність компонентів у зразках. На це також вказує і зміна розмірів кристалітів обох фаз після термообробки зразків.

ВИСНОВКИ

Методом відновлення суміші свіжоприготовлених гідроксидів міді і срібла гідразинном за присутності різних модифікаторів поверхні синтезовані зразки біметалевих нанопорошків $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$ ($x = 0.75, 0.5$ і 0.25) з розміром частинок 30 ... 100 nm. Встановлено, що наефективнішим стабілізатором поверхні металевих наночастинок є бутілметакрилат.

Досліджена стійкість отриманих біметалевих нанопорошків $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$ до окиснення атмосферним киснем. Встановлено, що зі збільшенням вмісту срібла в зразках знижується інтенсивність окиснення міді, що можна пояснити взаємним розчиненням компонентів суміші.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kim Seah Tan K. S., Cheong K. Y. Advances of Ag, Cu, and Ag-Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route. *J. Nanopart. Res.* 2013. 15. P. 1537–1568.
2. Ferrando R., Julius Jellinek J., Johnston R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles // *Chem. Rev.* 2008. 108(3). P. 845–910.
3. Crites C. O. L., Hallett-Tapley G. L., Frenette M., Gonzalez-Bejar M., Netto-Ferreira J. C., Scaiano J. C. Insights into the mechanism of cumene peroxidation using supported gold and silver nanoparticles. // *ACS Catalysis.* 2013. 3(9). P. 2062–2071.
4. Opeida I. A., Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Pobigun O. I. Silver Nanoparticle Catalysis of the Liquid-Phase Radical Chain Oxidation of Cumene by Molecular Oxygen. *Theoretical and Experimental Chemistry.* 2017. 52(6). P. 369–374.
5. Sugano Y., Shiraishi Y., Tsukamoto D., Ichikawa S., Tanaka S., Hirai, T. Supported Au-Cu bimetallic alloy nanoparticles: An aerobic oxidation catalyst with regenerable activity by visible-light irradiation. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. 52. P. 5295–5299.
6. Sondi I., Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. // *J. Col. Inter. Sci.* 2004. 275(1). P. 177–182.
7. Bazylyak L., Kytsya A., Pobigun O. AgCu nanoalloys as the fillers for poly(meth)acrylic electroconductive composites. Book of abstracts of the VIII Ukrainian-Polish conference «Polymers of Special Applications». Bukovel. 2014. P. 12–15.
8. Jeong S., Song H. C., Lee W. W., Choi Y., Lee S. S., Ryu B. H. Combined role of well-dispersed aqueous Ag ink and the molecular adhesive layer in inkjet printing the narrow and highly conductive Ag features on a glass substrate. // *J. Phys. Chem.* 2010. C. 114. P. 22277–22283.
9. Kamyshny A. Magdassi S. Conductive nanomaterials for printed electronics. *Small.* 10 (2014) 3515–3535.
10. Kotov, Y. A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders. // *J. Nanopart. Res.* 2003. 5. P. 539–550.
11. Kawamura G., Alvarez S., Stewart I. E., Catenacci M., Chen Z., Ha Y. C. Production of Oxidation-Resistant Cu-Based Nanoparticles by Wire Explosion. // *Scientific reports.* 2015. 5. 18333.
12. Zavalij I. Y., Cerny R., Koval'chuck I. V., Saldan I. V. Hydrogenation of oxygen-stabilized Zr_3NiOx compounds // *J. Alloys Comp.* 2003. 360(1-2). P. 173–182.