

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА ZnO/Ag

А.А. САРГСЯН¹, В.В. БАГРАМЯН^{1*}, Н.Б. КНЯЗЯН¹,
Р.К. ОВСЕПЯН², Н.Р. АГАМАЛЯН², Г.Р. БАДАЛЯН²

¹Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Армении, Ереван, Армения

²Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: v_bagramyan@mail.ru

(Поступила в редакцию 24 июня 2020 г.)

Разработан микроволновый (МВ) метод получения нанокompозита ZnO/Ag с использованием методов химического осаждения и разложения термически нестабильных соединений. Химическое совместное осаждение является простым и эффективным методом в сравнении с другими методами получения нанокompозита ZnO/Ag. Определены характеристики синтезированного продукта методами дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгенофазовым анализом (РФА) и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). Проведенные исследования показывают эффективность МВ обработки при получении нанокompозитов ZnO/Ag.

1. Введение

Оксид цинка (ZnO) – перспективный материал для применения во многих областях науки, техники и наиболее широко используется в качестве катализаторов и хемосорбентов [1,2], а также для создания устройств оптоэлектронной и сенсорной техники [3,4]. В последнее время внимание исследователей привлекают нанокompозиты на основе наночастиц оксида цинка, которые обладают важными функциональными свойствами: оптическими, механическими, полупроводниковыми, ферроэлектрическими, пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и др.

Известны различные физические [5,6] и химические [7,8] методы получения ультрадисперсных частиц оксида цинка. Физические методы заключаются в интенсивном тепловом или силовом воздействии на исходный материал и требуют применения специального оборудования для поддержания высоких давлений и температур. К химическим относятся методы осаждения, микроэмульсионный, гидро- и сольвотермальный, золь-гель и термическое разложение.

Наночастицы металлов привлекли внимание ученых из-за их уникальных свойств, которые используются для разработки новых технологий в области

электроники, материаловедения и медицины [9–11]. В частности, наночастицы серебра (Ag) используются в качестве материала для батарей, оптических рецепторов, катализаторов в химических реакциях и антимикробных агентов. Одно из важнейших свойств серебра – его бактерицидная и противовирусная активность, которая существенно возрастает при использовании наночастиц вследствие резкого увеличения площади поверхности. При добавлении серебра антибактериальная активность ZnO может значительно возрасти. Композиты нового типа – неорганические антибактериальные материалы, содержащие Ag и ZnO, могут найти широкое применение.

Задачей современной химии и материаловедения является разработка новых методов получения материалов с целью снижения энергетических расходов и технологических процессов. Весьма перспективным методом является микроволновая (МВ) химия, которая открывает новые возможности в технологии синтеза [12–14]. МВ обработка – эффективный способ получения неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву реакционной смеси по всему объему, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса.

Целью настоящей работы является разработка МВ метода получения композитов ZnO/Ag с высокой дисперсностью для производства фотокатализаторов и компонентов полупроводниковых приборов, датчиков, УФ-фильтров, солнечных батарей и антибактериальных материалов.

2. Экспериментальная часть

Синтез композита ZnO/Ag осуществляли в бытовой микроволновой печи марки «CE1073AR» фирмы «Samsung», переделанной для проведения химических процессов, в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой (рис.1). Условия синтеза: частота микроволн – 2.45 ГГц, мощность микроволновой печи – 100 Вт. На этапе синтеза композита ZnO/Ag химическим осаждением из водных растворов основной целью является получение порошка заданного химического и фазового состава и дисперсности. Для синтеза композита ZnO/Ag использовали AgNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2CO_3 марки «хч». Количества исходных растворов взяты с таким расчетом, чтобы обеспечить следующий состав в конечном продукте: ZnO – 96.73 и Ag – 3.27 масс%.

Осаждение проводили одновременным взаимодействием смеси растворов солей AgNO_3 (0.5 М), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0.5 М) и раствора осадителя Na_2CO_3 (2 М) при интенсивном перемешивании, поддерживая $pH = 10$. Реакции, протекающие в растворе, могут быть представлены уравнениями:

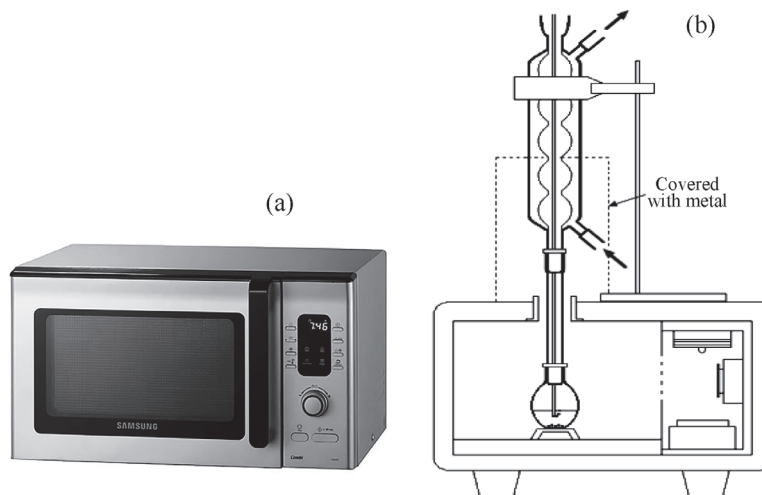
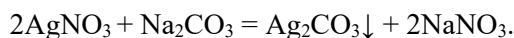
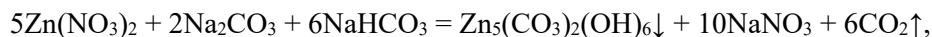
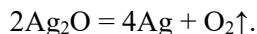
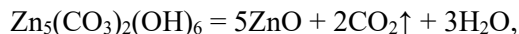


Рис.1. Бытовая микроволновая печь марки CE1073AR фирмы «Samsung», переделанная для проведения химических процессов.



Для получения гомогенной массы реакцию смесь выдерживали 10–15 мин. при непрерывном перемешивании в МВ печи при температуре 40–45°C, после чего осадок отфильтровывали с использованием воронки Бюхнера. Для полного протекания вышеуказанных реакций при МВ нагреве достаточно 10–15 минут, что 4–6 раза быстрее в сравнении с известными методами [15]. Образующийся рыхлый осадок светло-желтого цвета, обусловленного преобладающим количеством карбоната серебра, темнеет под действием света. Осадок тщательно отмывали от ионов Na^+ и NO_3^- горячей водой путем репульсации и высушивали при 80°C до установления стабильной массы. После сушки смесь солей-прекурсоров отжигали на воздухе при температуре 400°C в течение 3 час., в результате чего происходит разложение термически нестабильных солей Ag_2CO_3 и $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ до оксида цинка и металлического серебра:



В результате получили смесь, состоящую из серебра и оксида цинка, которая представляет собой высокодисперсный светло-коричневый порошок без видимых включений.

Состав продуктов определяли физико-химическими методами анализа (весовым, спектроскопическим, фотокалориметрическим, пламенно-фотокалориметрическим). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили

порошковым методом на дифрактометре URD-63 с излучением $\text{CuK}\alpha$, а дифференциально-термический анализ (ДТА) до температуры 1500°C – на дериватографе Q-1500 фирмы MOM. Структура поверхности образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega TS-5130MM.

3. Результаты и их обсуждение

Получен наноккомпозит ZnO/Ag МВ методом. Соосажденная смесь $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ и Ag_2CO_3 после термолиза представляет собой гомогенный порошок, состоящий из оксида цинка и серебра. Результаты термического анализа смеси карбонатов цинка и серебра представлены на рис.2. Так как в исследуемых образцах карбонат цинка является основной фазой, то следует ожидать, что он проявляет доминирующее влияние на характер кривых ДТА–ТГ термолиза.

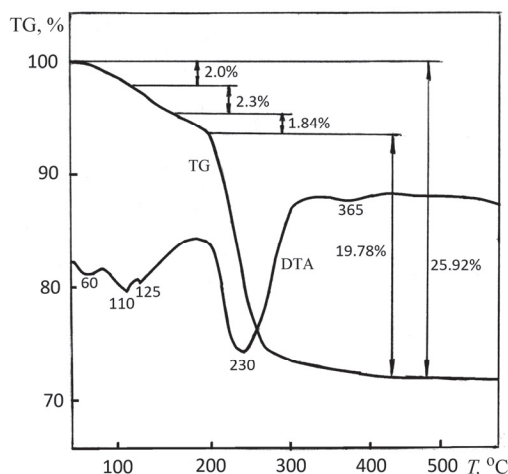


Рис.2. Кривые ДТА–ТГ соосажденных карбонатных солей $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ и Ag_2CO_3 .

Кривые ДТА–ТГ полученных порошков, приведенные на рис.2, показывают пять эндотермических пиков вплоть до 450°C с общей потерей массы 25.92%. Эта потеря массы близка к теоретической (25.97%), рассчитанной для $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ и Ag_2CO_3 . Слабые эндотермические пики при 60, 110 и 125°C с общей потерей массы 6.13% обусловлены дегидратацией воды и началом разложения $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ и Ag_2CO_3 . Слабый эндопик при 365°C обусловлен термолизом Ag_2O на Ag [15]. Основной пик при 230°C с потерей массы 19.78% представляет собой совокупность тепловых эффектов термолиза солей серебра и цинка с образованием ZnO и Ag с выделением CO_2 и H_2O . Расчетные потери массы при термолизе составляют 6.14% и 19.78%, соответственно, что согласуется с потерями, выявленными на кривой ТГ.

Для подтверждения фазового состава смеси соосажденных солей и

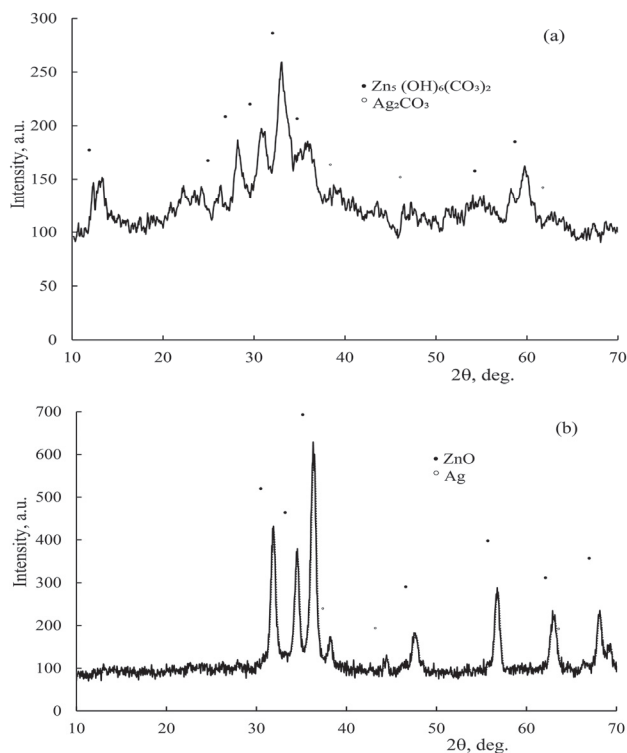


Рис.3. Рентгенограмма смеси соосажденных карбонатных солей $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ и Ag_2CO_3 (а) до и (б) после термической обработки при $T = 400^\circ\text{C}$.

образующихся в результате термолиза металл–оксидных порошков был проведен рентгенофазовый анализ и исследования поверхности образцов. На рис.3 представлены рентгенограммы смеси соосажденных солей до и после термической обработки при $T = 400^\circ\text{C}$. Как показали результаты исследования, синтезированный нанокомпозит имеет состав $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ и Ag_2CO_3 (рис.3а). По данным РФА, продуктом термического разложения $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ и Ag_2CO_3 являются ультрадисперсные ZnO и Ag (рис.3б).

На рис.4 представлены СЭМ-микроструктура смеси после термической обработки соосажденных солей при $T = 400^\circ\text{C}$ (рис.4а) и СЭМ-микроструктура пленки, полученной вакуумным напылением из мишени, изготовленной из этого порошка (рис.4б).

СЭМ изображения показывают, что синтезированный нанокомпозит ZnO/Ag имеет агломерированную структуру, а частицы – сферическую форму с размерами менее 100 нм (рис.4а), в то время как в пленке частицы Ag (размеры 0.1–0.5 мкм) практически равномерно распределены в матрице ZnO (рис.4б). Присутствие более крупных частиц Ag (1.5–2 мкм) объясняется агрегацией частиц серебра в процессе термической обработки.

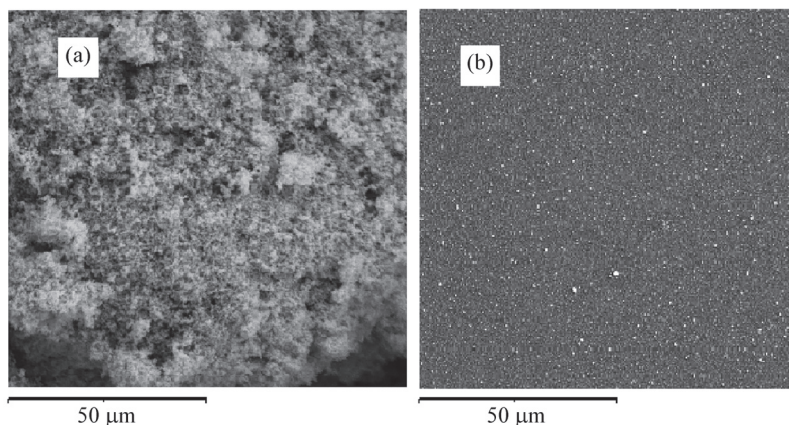


Рис.4. СЭМ микроструктура (а) смеси соосажденных солей после термической обработки при $T = 400^{\circ}\text{C}$ и (б) пленки, полученной вакуумным напылением из мишени, изготовленной из этого порошка.

4. Заключение

Проведенные исследования показали, что химическое совместное осаждение МВ методом является простым и эффективным в сравнении с другими методами получения нанокompозита ZnO/Ag. Согласно результатам, полученным с помощью СЭМ, восстановленный Ag прочно адсорбируется на поверхности наночастиц ZnO. Полученные экспериментальные данные процесса термического разложения карбонатов $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ и Ag_2CO_3 на основании термогравиметрического анализа в интервале температур $50\text{--}600^{\circ}\text{C}$ показали, что реакции дегидратации и декарбонизации протекают в перекрывающемся температурном интервале $20\text{--}400^{\circ}\text{C}$.

Проведенные исследования показывают эффективность МВ обработки при получении нанокompозита ZnO/Ag.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Liu, W. Hou, P. Pavaskar, M. Aykol, S.B. Cronin. Nano Letters, **11**, 1111 (2011).
2. A.J. Esswein, D.G. Nocera. Chem. Rev., **107**, 4022 (2007).
3. М.В. Евстафьева, А.Н. Редькин, Е.Е. Якимов. Нано- и Микросистемная техника, **18**, 729 (2016).
4. М.В. Рыжова, А.Н. Редькин, Е.Е. Якимов. Межд. научно-техн. конф. «Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике», Сб. материалов конференции, с.231 (2016).
5. Е.И. Бурылин, А.Г. Веселов, А.С. Джумалиев, О.А. Кирясова, Т.А. Пушкарёва, С.Л.Рябушкин. ЖТФ, **77(5)**, 130 (2007)..
6. Н.А. Шабанова. Химия и технология нанодисперсных оксидов, Москва, Академкнига, 2007.

7. V. Briois, C. Giorgetti. J. Sol–Gel Sci. Techn., **39**, 25 (2006).
8. A. Aimable, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, P. Bowen. J. European Ceramic Society, **30**, 591 (2010).
9. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak. Angew. Chem. Int. Ed., **23**, 60 (2009).
10. Ր.Կ. Օվսեպյան, Ն.Ր. Ագամալյան, Է.Ա. Կաֆադարյան, Դ.Դ. Մնացականյան, Ա.Ա. Արաքելյան, Շ.Ի. Սեդրոսյան, Դ.Ր. Բադալյան. Изв. НАН Армении, Физика, **53**, 477 (2018).
11. C. Meng, L. Ying, J.-T. Han, J.-Y. Zhang, Z.-Y. Li, D.-L. Qian. J. Fudan University, **45**, 34 (2006).
12. E.T. Thostenson, T.W. Chou. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **30**, 1055 (1999).
13. H. Brittany. Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light. CEM Publishing, USA, 2002.
14. Դ.Լ. Քահանյան, Ի.Ս. Բիկբուլատով, Ն.Ս. Սլոբոդյան, Շ.Ս. Շախմատով. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов, Химия, Москва, 2003.
15. H.C. Николаева, В.В. Иванов, А.А. Шубин. J. Siberian Federal University. Chemistry, **2**, 153 (2010).

ZnO/Ag ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏԻ ՄԻԿՐՈՍԱԼԻՔՍԻՆ ՄԻՆԹԵԶ

Ա.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ.Վ. ԲԱԴՐԱՄՅԱՆ, Ն.Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ,
Ր.Կ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ն.Ր. ԱԴԱՄԱԼՅԱՆ, Գ.Ր. ԲԱԴԱԼՅԱՆ

ZnO/Ag նանոկոմպոզիտների ստացման համար մշակվել է միկրոսալիքային (ՄԱ) մեթոդ՝ օգտագործելով քիմիական նստեցման և ջերմանկայուն միացությունների քայքայման եղանակը: Քիմիական համատեղ նստեցումը պարզ և արդյունավետ մեթոդ է՝ համեմատած ZnO/Ag նանոկոմպոզիտների ստացման այլ մեթոդների հետ: Մինթեզված արտադրանքի բնութագրերը որոշվել են դիֆերենցիալ ջերմային վերլուծության (DTA), ռենտգենյան ֆազային վերլուծության (XRD) և սկան էլեկտրոնային մանրադիտակի (SEM) միջոցով: Ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս ՄԱ մշակման արդյունավետությունը ZnO/Ag նանոկոմպոզիտների ստացման համար:

MICROWAVE SYNTHESIS OF ZnO/Ag NANOCOMPOSITE

A.A. SARGSYAN, V.V. BAGHRAMYAN, N.B. KNYAZYAN,
R.K. HOVSEPYAN, N.R. AGHAMALYAN, G.R. BADALYAN

A microwave (MW) method has been developed for the production of ZnO/Ag nanocomposites using chemical precipitation and decomposition of thermally unstable compounds. Chemical co-precipitation is a simple and effective method compared to other methods for producing ZnO/Ag nanocomposites. The characteristics of the synthesized product were determined by differential thermal analysis (DTA), X-ray phase analysis (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The studies show the effectiveness of MW processing for the preparation of ZnO/Ag nanocomposites.