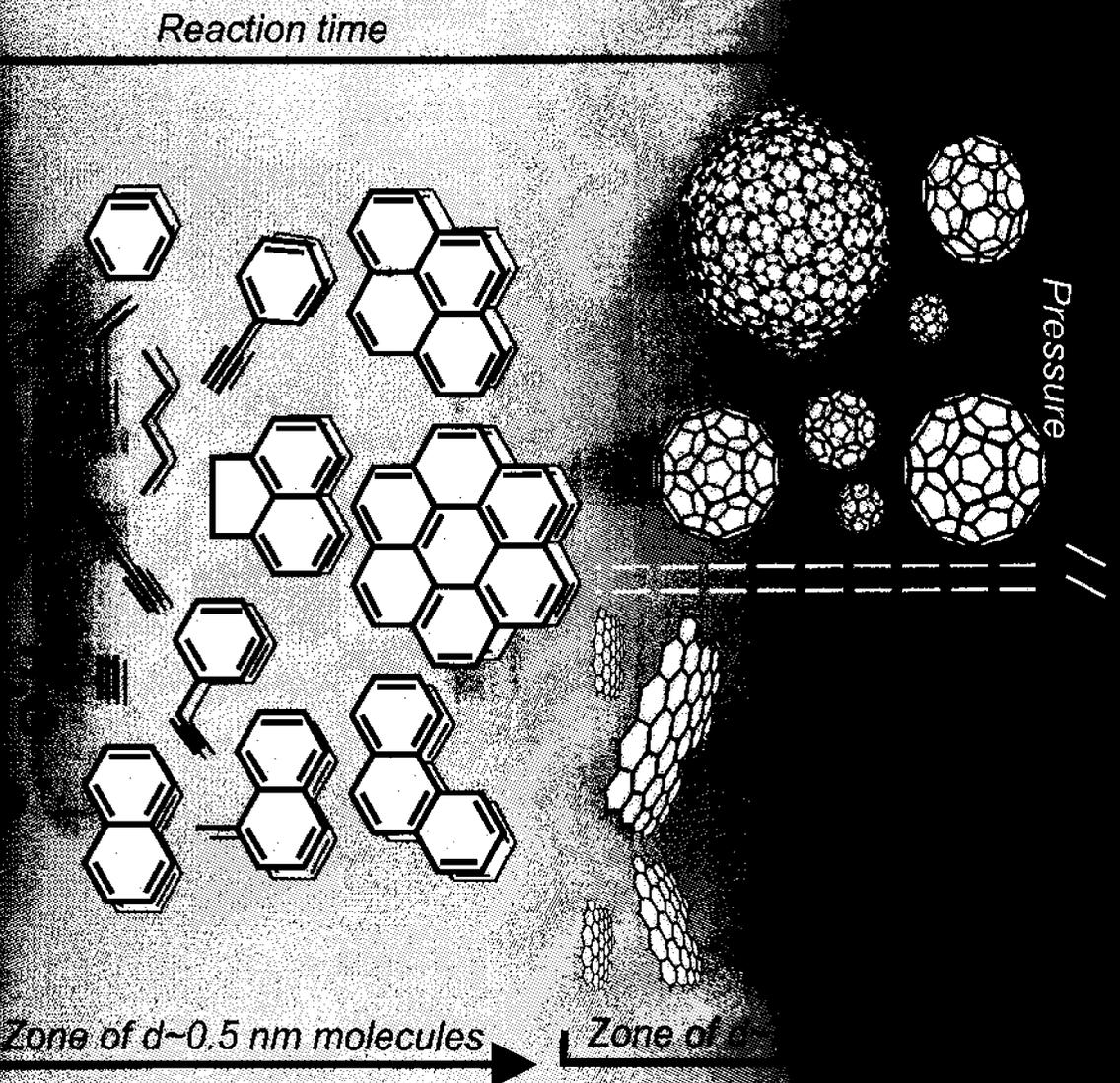
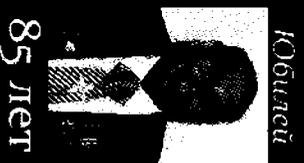


# Proceedings of VII International Symposium



VIII Халықаралық Симпозиум

Қазақстан Республикасының Ғылым және Жоғарғы Мектеп мәселелері жөніндегі Комитетінің

VIII Международного Симпозиума

Организовано Республикой Казахстан, Комитетом по науке и высшему образованию



УДК 546.13:546.571:546.05+53.091

### СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ХЛОРИДА СЕРЕБРА МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ СИСТЕМЫ $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3$ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Б.Б. Татыкаев<sup>1</sup>, М.М. Буркитбаев<sup>1</sup>, Б.М. Уралбеков<sup>1</sup>, Ф.Х. Уракаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Казахский национальный университет им. аль-Фараби,  
проспект аль-Фараби, 71, Алматы 050040 (Казахстан)

<sup>2</sup> Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН,  
проспект Академика Колтуяга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

*В работе представлены результаты механохимического синтеза наночастиц хлорида серебра методом разбавления конечным продуктом в системе  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 + z \text{NH}_4\text{NO}_3 = (z+1) \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgCl}$  при  $z = z_1 = 7.22$  и  $z = z_2 = 3.64$ . Рассмотрены возможности выделения полученных наночастиц  $\text{AgCl}$  в свободном виде за счет высокой термической стабильностью хлорида серебра по сравнению с другими компонентами системы.*

#### Введение

Известно, что нанокристаллы отличаются по свойствам от монокристаллов. Поэтому наночастицы галогенидов серебра, в отличие от объемных кристаллов, могут применяться в таких областях как фотоматериалы и катализаторы. Работ по получению наночастиц галогенидов серебра с использованием механической активации (МА) немного [1,2] и к теме представленного доклада имеют косвенное отношение. Нами для механохимического синтеза наночастиц галогенидов серебра впервые предлагается использовать метод МакКормика [3,4], имеющий коммерческое применение [5] и основанный на разбавлении растворимых в воде исходных реагентов также водно-растворимым нецелевым продуктом реакции [6-11].

#### Экспериментальная часть

Для получения наночастиц хлорида серебра реакцией  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 + z \text{NH}_4\text{NO}_3 = (z+1) \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgCl}$  был использован метод МА в планетарной мельнице [9-12]. Значения параметра разбавления  $z$  рассчитывались по известным формулам [13,14]:

$$z_1 = \rho_3 [\rho_2 M_1 - 0.0937 \rho_1 M_2] / 0.0937 \rho_1 \rho_2 M_3 = 7.22 \quad (1)$$

$$z_2 = 2.28 \rho_3 (\rho_2 M_1 + \rho_1 M_2) / \rho_1 \rho_2 M_3 = 3.64 \quad (2)$$

где  $M_i$  и  $\rho_i$  - молекулярные веса и плотности (в г/см<sup>3</sup>):  $i=1$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $M_1 = 53.49$ ,  $\rho_1 = 1.53$ ;  $i=2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $M_2 = 169.87$ ,  $\rho_2 = 4.35$ ;  $i=3$ , разбавитель,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $M_3 = 80.04$ ,  $\rho_3 = 1.72$ .

МА проводилась в стальной 4-х барабанной шаровой планетарной мельнице РМ 400 (производство «Retsch», Германия). Режим МА был следующим: 5 мин при 210 об/мин (вскрытие и осмотр барабанов, перешихтовка); 10 мин при 350 об/мин и для охлаждения барабанов 20 мин при 70 об/мин (вскрытие и осмотр барабанов, перешихтовка); 20 мин при 400 об/мин (завершение опыта и отбор проб).

Физико-химический анализ продуктов механохимической реакции проводился с использованием: РФА, ТГ-ДСК, СЭМ, ТЭМ и ДРС.

#### Результаты и обсуждение

Отличие свойств водно-нерастворимого целевого продукта ( $\text{AgCl}$ ) от остальных компонентов системы дает возможность получать его в свободном виде, как методом промывки МА продуктов водой [6-11], так и термическим отжигом.

#### Рентгенофазовый анализ

При обработке данных РФА продуктов МА, получены следующие результаты полуколичественного расчета:

# VIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ

«Физика и химия углеродных материалов/Наноинженерия»

При  $z = z_1$ . Фазовый состав,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  - 76.9 %;  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  - 11.9 %;  $\text{AgCl}$  - 10.8 %;  $\text{Ag}$  - 0.4 %. Размер блоков когерентного рассеяния  $L$  и микроискажение структуры  $\epsilon$  для наночастиц  $\text{AgCl}$ ,  $L = 114$  нм и  $\epsilon = 0.235$  %.

При  $z = z_2$ . Фазовый состав,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  - 72.6 %;  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  - 7.7 %;  $\text{AgCl}$  - 18.9 %;  $\text{Ag}$  - 0.8 %. Размер кристаллитов и микродеформация кристаллической решетки,  $L = 134$  нм и  $\epsilon = 0.202$  %.

Из этих данных следует, что реакция прошла до конца (нет рефлексов исходных реагентов). Кроме того незначительная часть образовавшегося хлорида серебра успела подвергнуться механодеформации до серебра. По данным РФА исходный нитрат аммония относился к его разновидности IV (орторомбический, пространственная группа  $Pnmm$  / по. 59), однако после МА смесей как при  $z = z_1$ , так и  $z = z_2$ , обнаруживается и его модификация III (также орторомбическая, пр. гр.  $Pnma$  / по. 62).

## Термический анализ

На рис. 1 приведены результаты термического анализа как при  $z = z_1$ , так и  $z = z_2$ . Хлорид серебра светочувствителен, плавится при  $\sim 455^\circ\text{C}$  с незначительной сублимацией в виде молекул  $\text{Ag}_n\text{Cl}_n$  и термически устойчив вплоть до точки кипения при  $\sim 1550^\circ\text{C}$ . Нецелевые продукты, кроме свободного серебра, разлагаются и испаряются до  $300^\circ\text{C}$ . Из термограммы видно, что плавление наночастиц хлорида серебра наблюдается при температуре  $\sim 420^\circ\text{C}$ . Таким образом, нагревание продуктов механохимической обработки в интервале  $300\text{-}400^\circ\text{C}$  приведет к образованию наночастиц хлорида серебра в свободном виде.

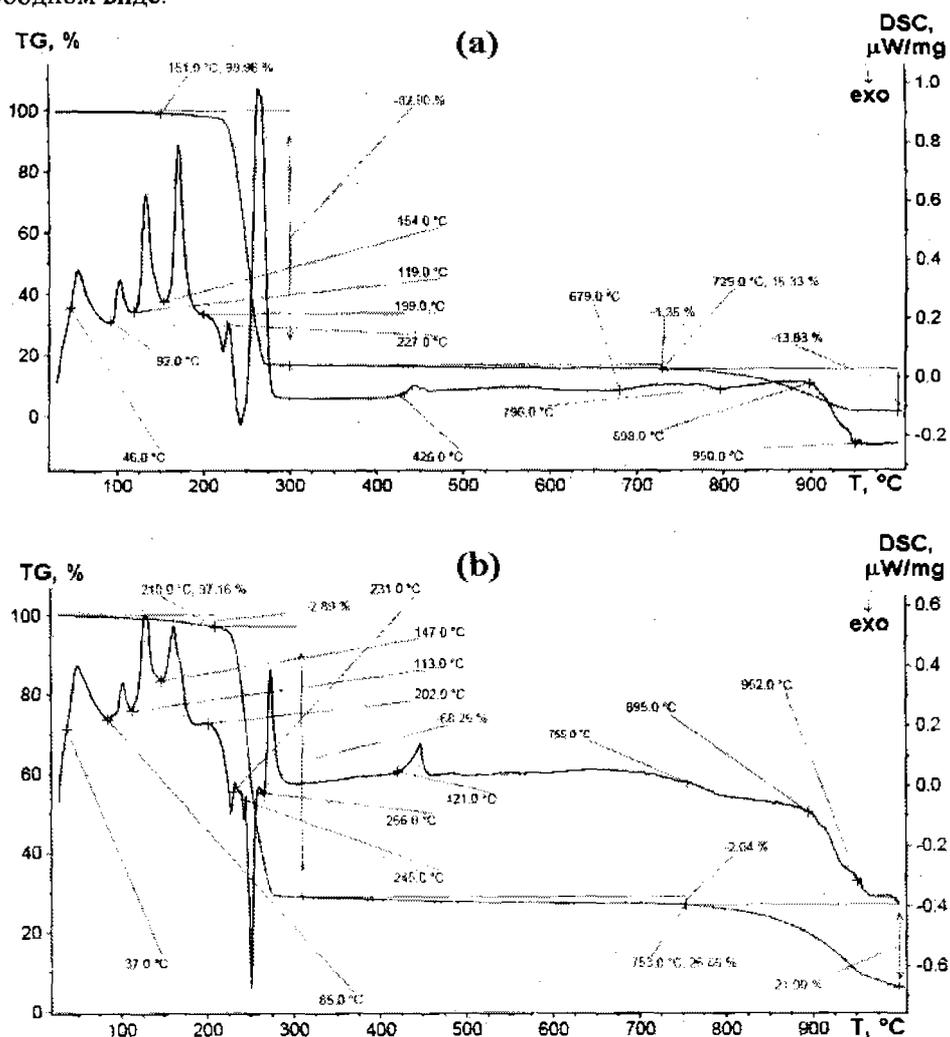


Рис. 1. Результаты термического анализа образцов: (а) -  $z = z_1$ ; (б) -  $z = z_2$ .

# VIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ

«Физика и химия углеродных материалов/Наноинженерия»

## Прямые методы измерения размера наночастиц

Анализ изображений СЭМ (рис. 2) численно подтверждает измеренные размеры наночастиц AgCl таковым, рассчитанным методом РФА. Снимки СЭМ имеют одинаковый формат, поэтому отличия в морфологии продуктов МА должны определяться только параметром разбавления  $z$ . Видно, что плотность распределения наночастиц в продукте МА при  $z_1$  (рис. 2a) меньше, чем при  $z_2$  (рис. 2b). На снимках также видно, смотрите выбранные нами численные вставки, что имеется достаточно широкий интервал распределения частиц по размерам: от десятков до сотен нм. Наличие довольно крупных частиц на рис. 2a,b объяснимо, поскольку они могут представлять собой агрегаты кристаллитов AgCl.

Результаты ПЭМ (рис. 3) указывают на значительно большее различие в морфологии образцов с отличающимися значениями  $z$ . Например, в образце с  $z = z_2$ , наряду с редкими крупными частицами до ~ 200 нм, размер основной массы наночастиц находится в интервале 5–30 нм (рис. 3b).

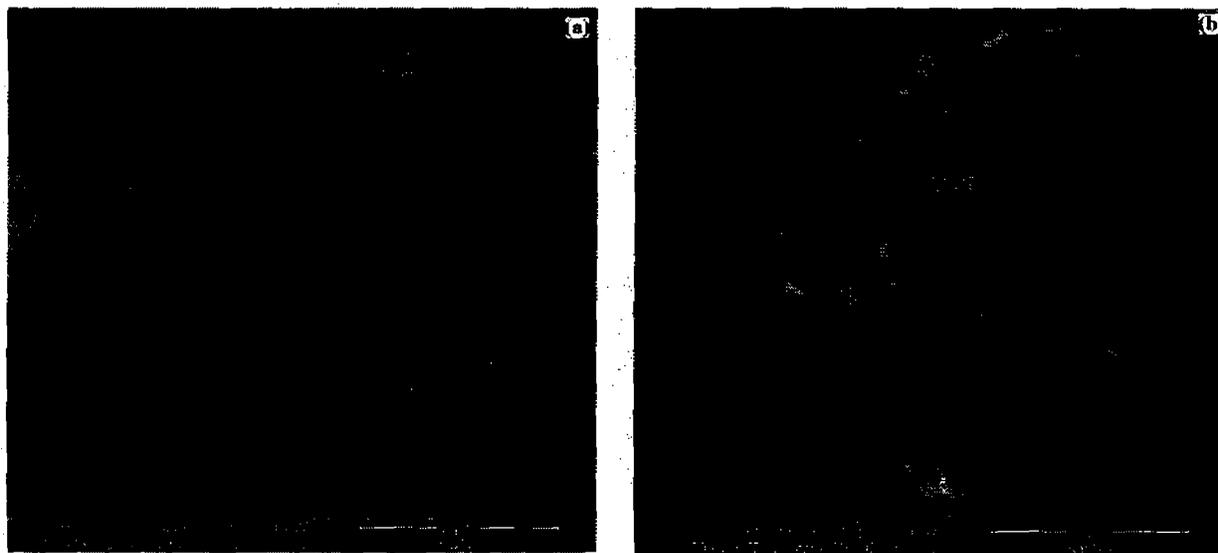


Рис. 2. Фотографии (снимки СЭМ) МА образцов: (a) -  $z = z_1$ ; (b) -  $z = z_2$ .

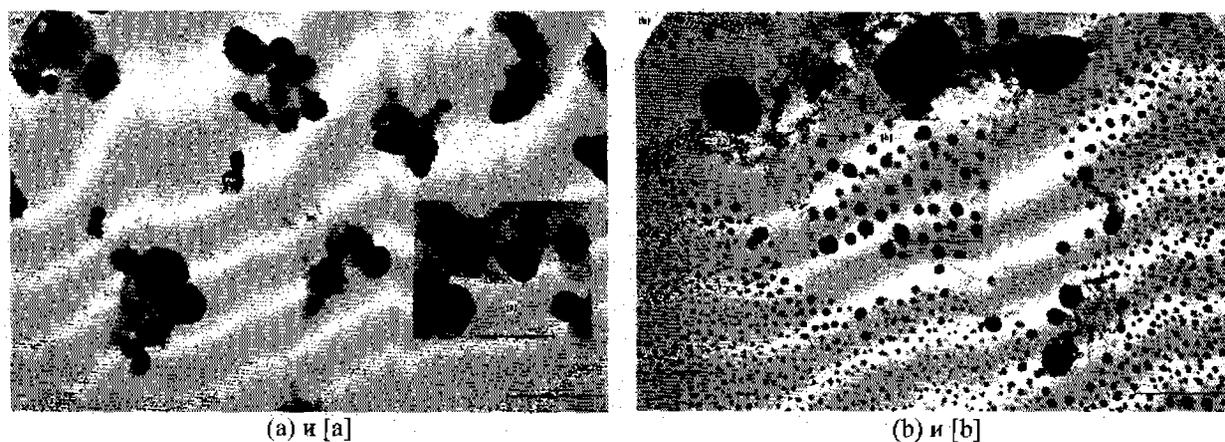


Рис. 3. Фотографии (снимки ПЭМ) МА образцов ( $\times 150000$ ): -  $z = z_1$ , масштабная метка (ММ) в нижнем правом углу равна 198.63 нм; (b) -  $z = z_2$ , ММ = 201.18 нм.

Во вставках показаны фрагменты снимков ПЭМ при следующих увеличениях:  
 $\times 250000$  [a], ММ = 99.90 нм;  $\times 300000$  [b], ММ = 98.46 нм.

## Заключение

Механической активацией смесей солей в стальной шаровой планетарной мельнице осуществлен синтез наночастиц хлорида серебра по реакции  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 + z \text{NH}_4\text{NO}_3 =$

$(z+1) \text{NH}_4 \text{NO}_3 + \text{AgCl}$  с использованием двух теоретически рассчитанных значений параметра разбавления  $z = z_1 = 7.22$  и  $z = z_2 = 3.64$ . Методом рентгенофазового анализа образцов, полученных при заданных условиях механической активации, показано полное протекание реакций, определен фазовый состав (установлено также наличие серебра в результате частичного разложения  $\text{AgCl}$ ) и рассчитаны размеры блоков когерентного рассеяния  $L$  и микродеформации решетки  $\epsilon$  для наночастиц  $\text{AgCl}$ :  $L(z_1) = 114$  нм,  $\epsilon = 0.235$  %;  $L(z_2) = 134$  нм  $\epsilon = 0.202$  %). По результатам термического анализа продуктов механической активации изученной системы определен также температурный интервал ( $300\div 400^\circ\text{C}$ ) для получения наночастиц  $\text{AgCl}$  в свободном виде.

#### Список литературы

1. Hawari N.L., Johan M.R. // *J. of Alloys and Compounds*. 2011. V. 509. № 5. P. 2001.
2. Johan M.R., Leng T.S. Hawari N.L., Suan S. // *International Journal of Electrochemical Science*. 2011. V. 6. № 12. P. 6235.
3. McCormick P.G., Tsuzuki T., Robinson J.S., Ding J. // *Advanced Materials*. 2001. V. 13. № 12-13. P. 1008.
4. McCormick P.G., Tsuzuki T. // *Materials Science Forum*. 2002. V. 386-388. P. 377.
5. Tsuzuki T. // *International Journal of Nanotechnology*. 2009. V. 6. № 5-6. P. 567.
6. Dodd A.C., McCormick P.G. // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. 2003. V. 15-16. P. 545.
7. Tsuzuki T., McCormick P.G. // *J. of Materials Science*. 2004. V. 39. № 16-17. P. 5143.
8. Tsuzuki T., Schäffel F., Muroi M., McCormick P.G. // *Powder Technology*. 2011. V. 210. № 3. P. 198.
9. Urakaev F.Kh. // *International Journal of Computational Materials Science and Surface Engineering*. 2011. V. 4. № 4. P. 347.
10. Achimovičová M., Godočiková E., Baláž P., Kováčč J., Šatka A. // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2008. V. 18. № 3. P. 216.
11. Sompech S., Nuntiya A. // *Oriental Journal of Chemistry*. 2012. V. 28. № 1. P. 319.
12. F.Kh. Urakaev // *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical processing of nanopowders* / Ed. by Sopicka-Lizer M. Oxford-Cambridge-New Delhi: Woodhead Publishing Limited, 2010. P. 9.
13. Urakaev F.Kh. // *International Journal of Computational Materials Science and Surface Engineering*. 2011. V. 4. № 4. P. 347.
14. Urakaev F.Kh. // *Mendeleev Communications*. 2011. V. 21. № 5. P. 266.