

Структурные особенности наночастиц серебра в композитах на основе производных целлюлозы: сравнительное исследование методов “сверху-вниз” и “снизу-вверх”

Н.Ш. Ашуров¹, А.А. Атаханов¹, Г.Б. Эшонкулов²

¹Институт химии и физики полимеров АН РУз, 100128, г.Ташкент, ул. А.Кадыри 76, e-mail: polymer@academy.uz

²Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, 100174, г.Ташкент, ул. Университетская 4

Композитные материалы на основе наноцеллюлозы, функционализированной наночастицами серебра (Ag НЧ), перспективны для биомедицины, катализа и оптоэлектроники [1-3]. Структурное совершенство и фазовый состав наночастиц критически зависят от метода синтеза. В данной работе методом рентгеновской дифракции (XRD) и полнопрофильного анализа (WPPF) проведено систематическое сравнение двух подходов: «сверху-вниз» (лазерная абляция Ag в среде суспензии ОНЦ) и «снизу-вверх» (фотоиндуцированное УФ-восстановление Ag⁺ в присутствии ОНЦ).

Для образца Ag ОНЦ (лазерная абляция) характерна экстремальная кинетика – кавитация, плазменный нагрев и сверхбыстрое охлаждение. Для образца Ag⁺УФ ОНЦ (УФ-восстановление) реализуется мягкое фотокаталитическое восстановление с контролируемой нуклеацией. Качество уточнения структурных моделей оценивалось по факторам сходимости R_{wr} и χ^2 . Оба образца демонстрируют высокую точность подгонки, однако несколько большие значения для УФ-образца (R_{wr} = 1,95%) указывают на присутствие микрогетерогенностей и аморфных прослоек.

Для образца Ag ОНЦ (лазерная абляция) наблюдается аномальное сжатие кубической (ГЦК) решетки Ag (a = 3,41 Å) относительно стандартного металлического серебра (a = 4,09 Å) на ~16%. Это прямое доказательство формирования суб-нано кластеров (2–3 нм), где доминируют поверхностные эффекты и высокие внутренние давления, вызванные кавитацией и быстрой закалкой. Деформация решетки составляет 0,133%. Кроме того, для данного метода зафиксирована метастабильная гексагональная аллотропная модификация Ag (a = 1,977 Å, c = 12,87 Å). Такая фаза характерна для ультрамалых кластеров (10–15 атомов) и стабилизируется за счет неравновесных условий синтеза. Её высокая деформация (0,977%) свидетельствует о неоднородном распределении межатомных связей. Присутствие фазы NaAgO (a = 9,397 Å, c = 4,772 Å) подтверждает сильное химическое взаимодействие наночастиц с карбоксильными и гидроксильными группами оксидированной наноцеллюлозы.

Для образца Ag⁺УФ ОНЦ (УФ-восстановление) картина принципиально иная. Кубическая фаза Ag имеет параметры, близкие к стандартным (a = 4,1 Å), с минимальной деформацией (0,02%), что указывает на равновесный рост частиц и их более крупный размер. Гексагональная фаза также

присутствует, но её количество снижено вдвое, а параметры решетки (a = 2,01 Å, c = 12,44 Å) ближе к объемным значениям; деформация (0,427%) в два с лишним раза ниже, что отражает более качественную кристаллизацию. Интересно, что фаза NaAgO в УФ-образце демонстрирует расширение решетки (a = 9,436 Å), которое можно объяснить частичной потерей ионов Na⁺ в процессе фотокатализа или изменением степени гидратации.

Метод лазерной абляции («сверху-вниз») генерирует ультрамалые кластеры Ag с экстремально сжатой ГЦК-решеткой и метастабильной гексагональной фазой. Высокие значения микронапряжений (до 0,98%) – прямой маркер неравновесности процесса.

УФ-восстановление («снизу-вверх») приводит к формированию более равновесных структур с параметрами решетки, близкими к массивному Ag, и существенно меньшими деформациями, что делает этот метод предпочтительным для получения стабильных нанокомпозитов с воспроизводимыми свойствами.

Обнаружение гексагональной фазы Ag в обоих случаях, но с разной степенью деформации, позволяет утверждать, что она является не артефактом, а реальной аллотропной формой, стабилизированной в наноразмерном диапазоне и в присутствии функционализированной целлюлозной матрицы.

Параметр деформации решетки (strain) выступает чувствительным критерием для оценки «кинетической жесткости» синтеза: чем выше скорость охлаждения/восстановления, тем больше накопленные упругие напряжения.

Таким образом, выбор метода синтеза НЧ Ag в матрице ОНЦ диктует конечную структуру – от неравновесной, высокодеформированной (лазерная абляция) до квазиравновесной, низкодефектной (УФ-восстановление). Полученные результаты создают основу для направленного дизайна нанокомпозитов с заданными антибактериальными, каталитическими или проводящими свойствами.

1. N.Z. Ramesha et al. Properties and Characterization of Nanocellulose and Nanocellulose-Based Composites, Woodhead Publishing, 2026, 85-120,
2. B.M. Vuangi et al. International Journal of Biological Macromolecules 349, (2026), 150535
3. Zulfqar Ali Raza et al. Cellulose (2025), 32, 1423–1446