

Маданова М.К., Сатывалдиев А.С., Жоробекова Ш.Ж.

ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

M.K. Madanova, A.S. Satyvaldiev, Sh.Zh. Zhorobekova

OBTAINING OF STABLE NANOSIZED METALS BY THE METHOD OF CHEMICAL REDUCTION

УДК: 621.762.214

Методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа изучены возможности получения стабильных наночастиц никеля методом химического восстановления в присутствии гуминовых кислот.

By the method of infrared spectroscopy and roentgen phase analysis there have been studied the possibilities of obtaining the stable nanosized nickel by the method of chemical reduction in the presence of humic acids.

Наноразмерные металлы (НРМ) находят широкое применение в различных областях науки и техники. Они характеризуются особыми структурными характеристиками, из которых истекают необычные электрические, магнитные, каталитические и др. свойства. НРМ обладают развитой поверхностью, что обуславливает их высокую активность, из-за чего НРМ вступают в самопроизвольные, часто нежелательные процессы [1], которых можно избежать при наличии на поверхности наночастиц протекторных покрытий.

НРМ можно получать восстановлением катионов соответствующих металлов в средах, обеспечивающих стабилизацию образующихся наночастиц. В качестве стабилизирующих сред используют различные органические соединения, в основном высокомолекулярные [1, 2]. Нами в качестве стабилизатора использованы гуминовые кислоты (ГК), которые являются природными высокомолекулярными органическими кислотами, содержащими различные функциональные группы (-COOH, -OH и др.) [3]. Эти функциональные группы способствуют адсорбции молекул ГК на поверхности НРМ и в результате происходит стабилизация наночастиц металлов.

Для получения наноразмерного никеля (НРН) применялся метод химического восстановления. В качестве восстановителя использован гидразин, редокспотенциал которого достаточно отрица-

тельный для восстановления ионов Ni^{2+} . Значение потенциала гидразина зависит от pH среды (0,5 В при pH=3, 1,16 В при pH=14 [4]. Обычно восстановление никеля гидразином проводят при pH=10-11. Процесс восстановления никеля в присутствии ГК протекает по схеме:

$Ni^{2+} + 4OH^- + GK + N_2H_4 = [GK]Ni + N_2 + 4H_2O$,
где $[GK]Ni$ – комплекс нульвалентного никеля с ГК.

Для приготовления раствора никеля нами использован сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ марки «х.ч.». В раствор, содержащий рассчитанное количество никеля, добавляется насыщенный раствор щелочи до pH=10-11. Затем в щелочной раствор вносится определенное количество ГК до получения гомогенной системы. Затем при 70-80°C и добавляется восстановитель. После добавления восстановителя температура системы поднимается до 95-95°C и при этой температуре проводится реакция. Реакцию заканчивают, когда перестает выделяться газообразный азот. Полученный продукт (твердая фаза) отделяется центрифугированием, промывается до нейтральной реакции и высушивается до постоянной массы при 105° С.

Ранее [5] нами для выяснения влияния ГК на процесс химического восстановления никеля проведен процесс восстановления в присутствии и в отсутствие ГК. Было установлено, что в присутствии ГК скорость восстановления никеля значительно повышается. Что может быть связано со стабилизирующим действием ГК на наночастиц никеля. Согласно литературным данным [6] получение наноразмерных частиц никеля осложняется их высокой способностью к окислению.

Для выяснения роли ГК в стабилизации НР никеля, нами сняты ИК-спектры ГК, комплекса никеля с ГК, и продукта восстановления никеля гидразином в присутствии ГК (рис. 1, 2, 3).

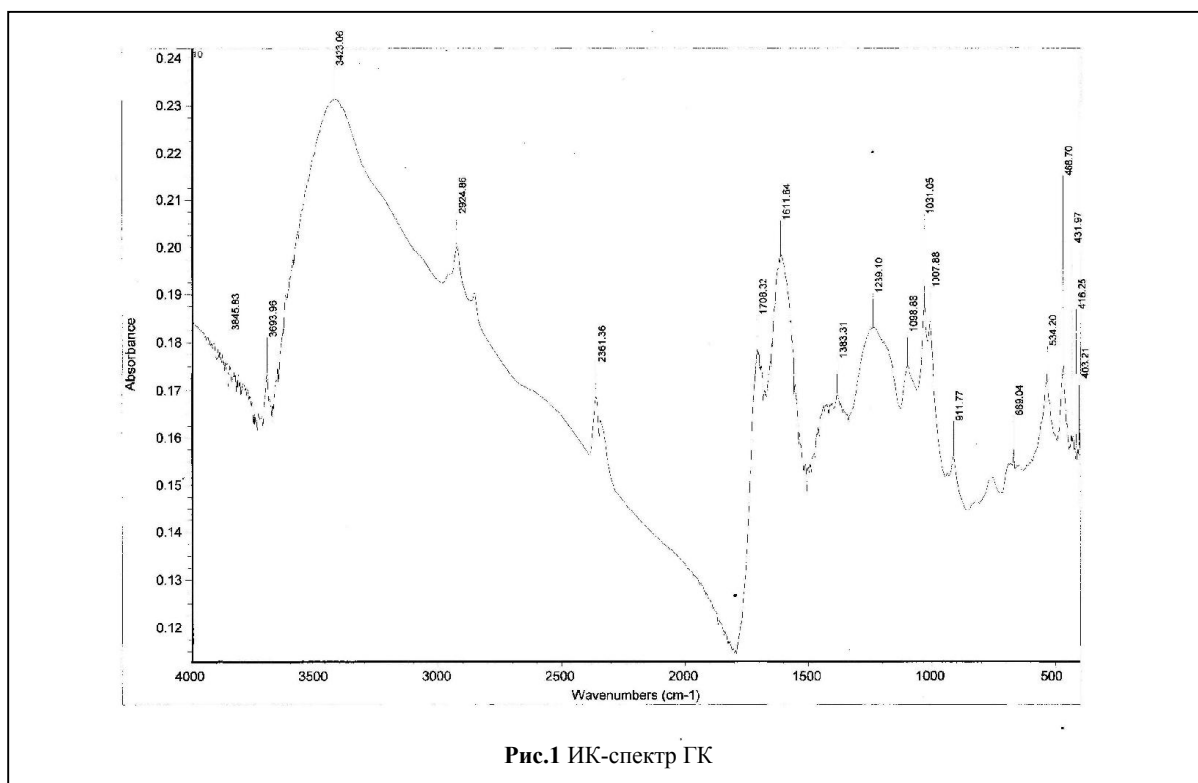


Рис.1 ИК-спектр ГК

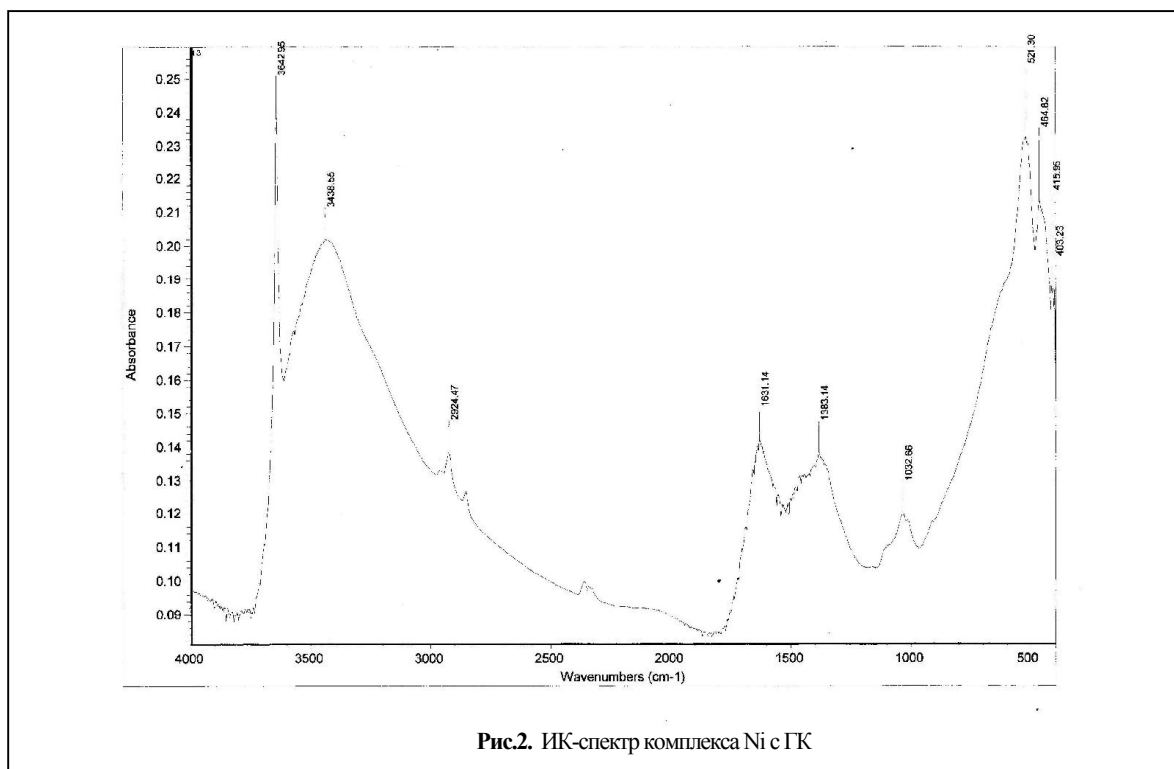


Рис.2. ИК-спектр комплекса Ni с ГК

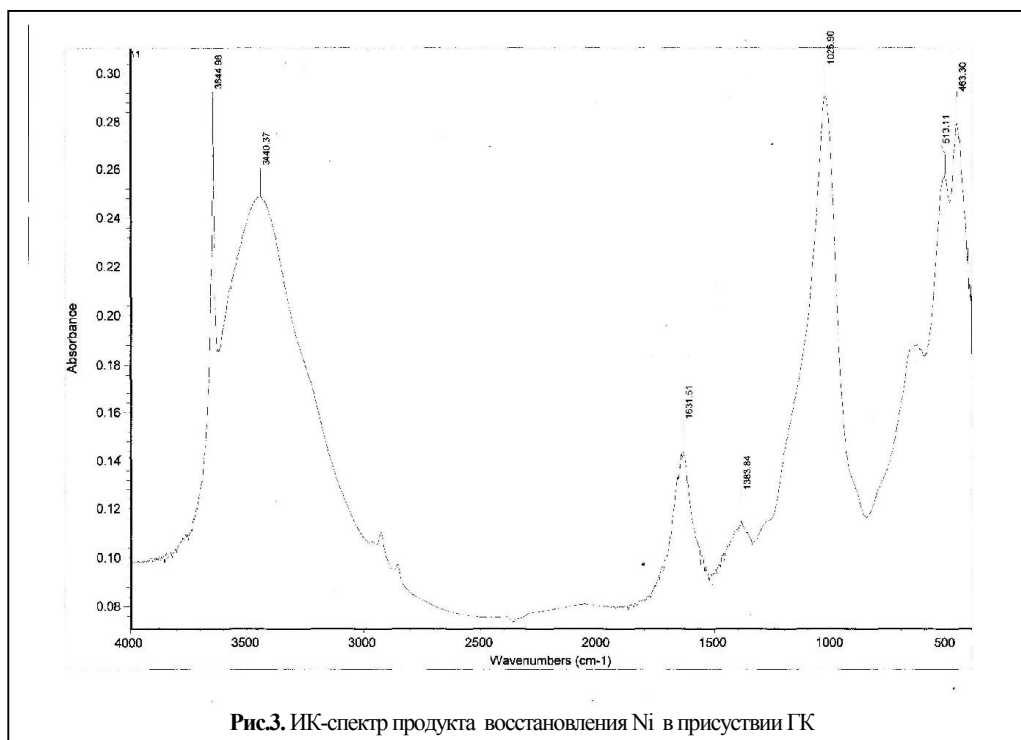


Рис.3. ИК-спектр продукта восстановления Ni в присутствии ГК

А

анализ ИК-спектров показывает, что в ИК-спектре ГК имеются полосы поглощения характерные для ГК [7]. В ИК-спектрах комплекса никеля с ГК и продукта восстановления никеля интенсивная широкая полоса, соответствующая валентному колебанию OH-группы сдвигается в более высокочастотную область и имеют максимумы при 3438 см^{-1} и 3440 см^{-1} (соответствующая полоса для ГК при 3423 см^{-1}), и появляется узкая интенсивная полоса при 3643 см^{-1} и 3645 см^{-1} , которые по сравнению с соответствующей полосой для ГК (3694 см^{-1}) смещены на $\approx 50\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область и резко повышены интенсивности этих полос, что характерно для несвязанных гидроксидов [8]. В ИК-спектре ГК имеется дублет с максимумами при 1708 см^{-1} и 1612 см^{-1} , которые относятся соответственно к колебанию связи C=O карбоксильной группы и группы C=C. В ИК-спектрах промежуточного комплекса и продукта восстановления

НИКЕЛ

я полоса поглощения, соответствующая колебанию связи C=O отсутствует и вместо двух появляется одна полоса средней интенсивности с максимумом при 1631 см^{-1} . Данную полосу можно отнести к деформационному колебанию NH_2 , т.к. аминокислоты составляют периферийную часть молекул ГК. Интенсивные полосы при 521 см^{-1} и 465 см^{-1} в ИК-спектре промежуточного комплекса можно отнести к колебаниям связей Ni-N и Ni-O. В ИК-спектре продукта восстановления катионов никеля соответствующие полосы появляются при частотах 513 см^{-1} и 463 см^{-1} . В ИК-спектре продукта восстановления появляется интенсивная полоса при 1025 см^{-1} , связанное с НР никелем.

Для определения фазового состава продуктов восстановления никеля нами использован рентгенофазовый анализ. Дифрактограмма продукта восстановления никеля гидразином в присутствии ГК представлена на рис. 4.

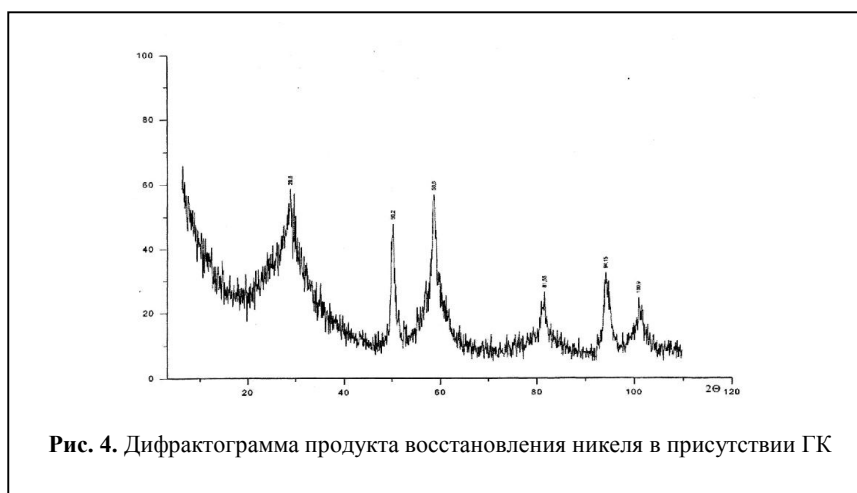


Рис. 4. Дифрактограмма продукта восстановления никеля в присутствии ГК

Дифрактограмма продукта восстановления никеля в присутствии ГК состоит из уширенных пиков, что качественно подтверждает достаточно высокую дисперсность изучаемого объекта.

Результаты расчета дифрактограммы представлены в таблице.

Таблица

Результаты расчета дифрактограммы продукта восстановления никеля в присутствии ГК

№	Экспериментальные данные			Фазовый состав	
	2θ	I	d, Å	hkl	α, Å°
1	28,80	85	4,606	100	4,606
2	50,20	83	2,700	111	4,676
3	58,60	100	2,341	200	4,682
4	81,55	38	1,754	220	4,664
5	94,15	51	1,564	113	4,673
6	100,90	33	1,484	222	4,685

Результаты анализа дифрактограммы показывают, что из растворов солей никеля в присутствии ГК гидразином восстанавливается металлический никель с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой типа NaCl с параметром решетки $a = 4,676 \text{ Å}$. Это значение параметра решетки никеля значительно превышает значения параметра решетки массивного никеля ($a_0 = 3,52 \text{ Å}$). Отсюда можно сделать вывод о том, что ГК влияет на кристаллохимическую характеристику восстановленного никеля. Что согласуется с данными ИК-спектров о том, что НР никель с ГК образуют металлокомплексы и в результате достигается стабильность синтезированных высокодисперсных частиц никеля.

Литература:

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
2. Натансон Э.М., Ульберг З.Р. Коллоидные металлы и

- металлополимеры. – Киев: Наук. думка, 1971.–348 с.
3. Жоробекова Ш.Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислот. – Фрунзе: Илим, 1987. – 194 с.
4. Химическое осаждение металлов из водных растворов. – Минск: Изд-во «Университетское», 1987. – 270 с.
5. Жоробекова Ш.Ж., Маданова М.К., Сатывалдиев А.С., Осмонканова Г.Н. Изучение условий восстановления никеля гидразином из водных растворов его солей//Вестник КГУ им. И. Арабаева, 2008, серия 11.- С. 207-210.
6. Котельникова Н.Е., Лысенко Е.Л., Серимая Р. И и др. Исследование матрицы целлюлозы в качестве нанореактора для получения наночастиц никеля и его оксидов с применением восстановителя дигидрохлорида гидразина // Ж. прикладной химии, 2006, вып. 11. – С. 1924-1928.
7. Орлов Д.С., Осипова Н.Н. Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов. – М.: Изд-во МГУ. 1988.- 89 с.
8. Славинская Г.В. Влияние гумусовых кислот на физико-химические свойства катионита КУ-2Х8//Ж. прикладной химии, 2004, вып. 2. – С. 214-218.

Рецензент: к.хим.н., доцент Байдинов Т.