

Жаснакунов Ж.К., Таалайбек кызы Ж., Сатывалдиев А.С., Келгенбаева Ж.К.

**Ag-Ni СИСТЕМАСЫНЫН НАНОӨЛЧӨМДӨГҮ КҮКҮМДӨРҮН АЛУУ
ЖАНА ФАЗАЛЫК КУРАМЫН ИЗИЛДӨӨ**

Жаснакунов Ж.К., Таалайбек кызы Ж., Сатывалдиев А.С., Келгенбаева Ж.К.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОРАЗМЕРНЫХ
ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Ag-Ni**

Z.K. Zhasnakunov, Taalaibek kzy Zh., A.S. Satyvaldiev, Zh.K. Kelgenbaeva

**PREPARATION OF Ag-Ni NANOPOWDER SYSTEM AND STUDYING
THEIR PHASE COMPOSITION**

УДК:546.56+546.57

Химиялык калыбына келтирүү ыкмасы менен Ag-Ni системасынын наноөлчөмдөгү күкүмдөрү алынды. Алынган продуктулардын фазалык курамы рентгенографиялык дифрактометриянын жардамы менен изилденди. Стабилизаторлордун катышуусу астында кумуш жана никел иондорун калыбына келтирүүдө Ag-Ni системасынын ядро-кабык структурасына ээ болгон биметаллдык нано-бөлүкчөлөрү калыптанаары аныкталды.

Негизги сөздөр: биметаллдар, Ag-Ni системасы, нанокристаллдык порошоктор, кристаллиттердин өлчөмү, кристаллдык түзүлүшү.

Методом химического восстановления получены наноразмерные порошки системы Ag-Ni. С помощью рентгеновской дифрактометрии исследован фазовый состав полученных продуктов. Установлено, что при совместном восстановлении ионов серебра и никеля с участием стабилизаторов, формируются биметаллические наночастицы системы Ag-Ni со структурой ядро - оболочка.

Ключевые слова: биметаллы, система Ag-Ni, нанокристаллические порошки, размеры кристаллитов, кристаллическая структура.

Ag-Ni nanopowders were synthesized by chemical reduction method. The phase compositions of the obtained products were analyzed by powder X-Ray Diffraction. It was determined that during the combined (joint) reduction of Ag and Ni ions together with stabilizers (surfactants), bimetallic nanoparticle systems of Ag-Ni with core-shell structure can be formed.

Key words: bimetals, Ag-Ni systems, nanocrystalline powder, lattice parameters, crystalline structure.

Одним из перспективных направлений химии металлов является получение и изучение свойств наноразмерных бинарных металлических систем. Особый интерес при этом представляют система Ag-Ni, так как последнее время возрос интерес к материалам на основе компонентов с сильно ограниченной взаимной растворимостью. К настоящему времени в системах несмешиваемых компонентов, которые характеризуются большой положительной энергией смешения, разными методами уже получено много однофазных сплавов: аморфных фаз и сильнопересыщенных твердых растворов [1-3].

Большое число подобных биметаллических систем определяют актуальность исследования этих материалов.

По литературным данным диаграмма состояния Ag-Ni является простой монотектической системой. Максимальная растворимость Ni в Ag соответствует 0,102 % (ат.), а растворимость Ag в Ni составляет ~1% (ат.) и уменьшается с понижением температуры. Поэтому никель и серебро не образуют интерметаллидов и практически не образуют растворов между собой [4].

Целью данной работы является изучение фазового состава, системы Ag-Ni, синтезированных методом химического восстановления.

Среди большого количества методов химические методы получения наноразмерных порошков выделяются технологической простотой и возможностью регулирования процесса на каждой стадии, путем изменения температуры, pH среды, концентраций реагентов с целью получения конечного продукта с заданными характеристиками [5]. Поэтому для получения наноразмерных порошков сплавов системы Ag-Ni нами использован метод совместного химического восстановления ионов серебра и никеля из водных растворов.

Одним из важных факторов, влияющих на ход процесса, является различие величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) как Ag^{1+} так и Ni^{2+} (+0,799В и -0,25В соответственно). Это приводит к тому, что в условиях высокой щелочности, когда ОВП гидразин-гидрата достаточно для восстановления как серебра так и никеля [6], процесс



протекает достаточно большой скоростью. Поэтому восстановление проводился избытком гидразин-гидрата в щелочной среде (pH=10-12) при 90°C и интенсивном перемешивании смесей 0.5 N растворов нитратов серебра $AgNO_3$ и никеля $Ni(NO_3)_2$. Соотношение металлов в растворах Ni:Ag = 50% (ат.) : 50% (ат.)

Высокодисперсные частицы металлов с развитыми межфазными поверхностями обладают избыточной поверхностной энергией и поэтому обладают высокой химической активностью. Без стабилизаторов частицы менее 10 нм постепенно агрегируются в более крупные образования [7]. Поэтому нами в качестве стабилизатора высокодисперсных частиц металлов использованы поливинилпирролидон (ПВП), бромид гексадецилпиридиния (БГДП) и желатин. Содержание стабилизирующих веществ в растворе составляло 0,2%.

Определение фазового состава полученных продуктов проводили методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц рассчитывали по уширению рефлексов на дифрактограммах по формуле Шеррера-Селякова [8].

На рисунке представлены дифрактограммы продуктов совместного химического восстановления ионов серебра и никеля в присутствии стабилизаторов, а результаты расчета представлены в таблице

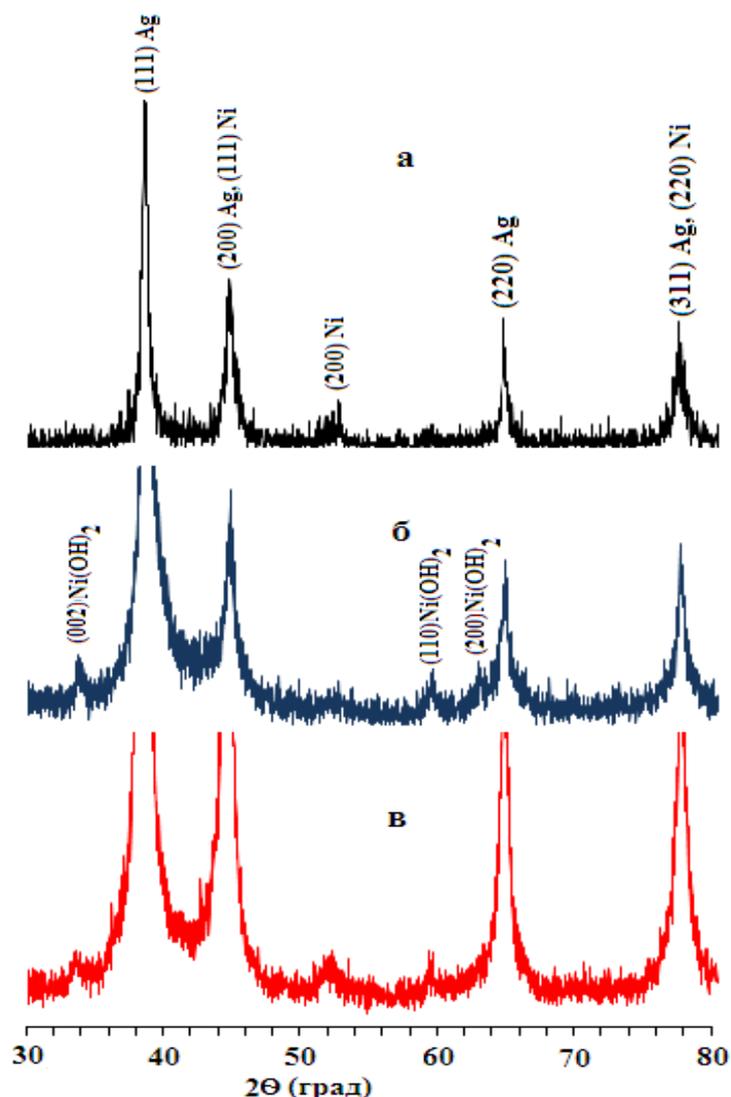


Рис. Дифрактограммы продуктов совместного восстановления серебра и никеля в щелочной среде в присутствии ПВП (а), БГДП (б) и желатина (в).

Анализ дифрактограммы продуктов совместного химического восстановления ионов серебра и никеля в присутствии поливинилпирролидона (рис. а) показывает, что проявляются рефлексы {111}, {200}, {220}, {311} и {222} свойственные серебру с гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой с параметром кристаллической решетки $a=4,09\text{Å}$. Кроме того индцированы рефлексы {111}, {200} и {220} свойственные никелю ГЦК структурой с параметром кристаллической решетки $a=3,52\text{Å}$.

Результаты расчета дифрактограмм продуктов совместного восстановления серебра и никеля в присутствии ПВП, БГДП и желатина

№	2θ	I _{отн.ед.}	d _{экс.} (А°) (А°)	d _{станд.} [14]	hkl	ОКР (нм)	Фаза	Парам. крист. (А°) решеток
ПВП								
1	38,04	100	2,36	2,36	111	16,4	Ag	a=4,09
2	44,24	41	2,047	2,04	200	18,5	Ag	
3	44,42	42	2,039	2,039	111	17	Ni	a=3,52
4	52,06	12	1,757	1,766	200	15,4	Ni	
5	64,48	32	1,445	1,445	220	19	Ag	
6	76,38	11	1,247	1,25	220	19	Ni	
7	77,34	31	1,234	1,232	311	15,4	Ag	
8	81,6	13	1,179	1,179	222	20	Ag	
БГДП								
1	32,88	11	2,7	2,7	002		Ni(OH) ₂	a=4,09
2	38,04	100	2,365	2,36	111	15,4	Ag	
3	44,32	35	2,043	2,04	200	17	Ag	
4	44,54	25	2,03	2,038	111	17	Ni	a=3,51
5	52,22	9	1,75	1,766	200	17	Ni	
6	58,44	8	1,58	1,57	110		Ni(OH) ₂	a=3,09 c=4,59
7	62,44	11	1,48	1,48	200		Ni(OH) ₂	
8	64,4	25	1,447	1,445	220	18	Ag	
9	76,8	12	1,24	1,25	220	19	Ni	
10	77,24	27	1,235	1,231	311	15	Ag	
Желатин								
1	38,08	100	2,363	2,36	111	17	Ag	a=4,09
2	32,98	4	2,7	2,7	002		Ni(OH) ₂	a=3,09 c=4,59
3	44,24	34	2,047	2,04	200	17	Ag	a=3,53
4	44,34	34	2,042	2,038	111	17	Ni	
5	51,92	5	1,76	1,766	200	17,7	Ni	
6	58,44	3	1,57	1,57	110		Ni(OH) ₂	
7	64,44	22	1,446	1,445	220	19	Ag	
8	75,84	6	1,25	1,25	220	19,5	Ni	
9	77,26	21	1,235	1,232	311	13	Ag	

В дифрактограмме продукта совместного восстановления серебра и никеля в присутствии ПВП имеются отражения только от кристаллографических плоскостей ГЦК решетки металлов. Это свидетельствует о полноте реакции восстановления ионов серебра и никеля.

Продукт восстановления серебра и никеля из раствора содержащего бромид гексадецилпиридиния состоит из трех фаз. Четыре четкие рефлексы {111}, {200}, {220} и {311} в дифрактограмме образца соответствуют металлическому серебру с гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой с параметром кристаллической решетки a=4,09А°. Найдены рефлексы {111}, {200} и {220} свойственные металлическому никелю с ГЦК-структурой и параметром кристаллической решетки a = 3,51А°. В составе продукта содержится гидроксида никеля, о чем

можно судит по линии {002}, {110} и {200}, характерных для Ni(OH)₂. Параметр кристаллической решетки гидроксида никеля составляет a=3,09А° и c=4,59А°.

В дифрактограмме третьего образца, где стабилизатором является желатина также проявляются линии {111}, {200}, {220} и {311}, характерные для металлических серебра и никеля {111}, {200} и {220} с ГЦК- решеткой с параметрами соответственно 4,09А° и 3,53А°. В дифрактограмме также присутствуют малоинтенсивные пики в положениях {002}, {110} и {200}, относящиеся к гидроксида никеля, который содержится в образце в незначительных количествах.

Следует отметить, что во всех трех образцах рефлексы характерные для никеля {111} перекрывается с рефлексом {200} свойственной для серебра.

Такое перекрытие происходит и в рефлексах {220} и {311} свойственные никелю и серебра соответственно. Такое проявление линий характерных для обоих металлов свидетельствуют о том что образуются биметаллические частицы со структурой ядро - оболочка Ag – оболочка Ni [9].

По данным рентгеновской дифрактометрии концентрационно неравновесные растворы распадаются на бинарные ГЦК растворы на основе серебра и никеля, что выражается в расщеплении на парных пиков на дифрактограммах [10].

По уширениям дифракционных профилей рассчитаны размеры нанокристаллитов: для образца (а) размер кристаллитов серебра составляет 16-20 нм, а для кристаллитов никеля 15-19 нм. Для образца (б) размеры частиц серебра и никеля составляет 15-19 нм и 17-19 нм соответственно. А в третьем образце (в) размеры частиц никеля и серебра отличается незначительно и составляет для серебра 13-17 нм и 17-19 нм для никеля.

Как видно из расчета средний размер кристаллитов в случае использования в качестве стабилизатора ПВП составляет более крупные кристаллиты, а средние формируются в случае применение БГДП. Введение желатины в значительной степени предотвращает агрегацию и снижает средний размер нанокристаллитов никеля, а также серебра.

Полученные результаты не противоречат и результатам работы [11], где приводится фазовый портрет наноразмерной системы Ni-Ag, полученной восстановлением водных растворов соответствующих солей гидразингидратом.

Наличие гидроксидных фаз в дифрактограммах (б) и (в) указывает на неполное восстановление исходных ионов никеля. В растворе восстановление ионов металлов происходит в щелочной среде, поэтому протекания процесса восстановления солей до металлов происходит через промежуточные стадии образования гидроксидов.

Авторами работ [12] показано, что при восстановлении растворов солей никеля и серебра раствором гидразингидрата в сильнощелочной среде образуются в основном гидроксиды, которая в дальнейшем восстанавливаются до металлов.

В присутствии ПВП наличие гидроксидных фаз не выявлено. Можно предположить, что при взаимодействии ПВП и AgNO₃ ионы серебра взаимодействуют с третичным атомом азота пирролидинового кольца с образованием донорно-акцепторной связи. Об этом свидетельствует сдвиг полосы поглощения C-N связи от 1018 до 1034 см⁻¹ в ИК-спектре [13]. Тогда как полоса поглощения C=O связи при 1667 см⁻¹ не изменяется. Поэтому роль ПВП помимо стабилизирующего действия состоит и в иницировании восстановления ионов серебра и никеля.

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что при совместном восстановлении ионов серебра и никеля с участием стабилизаторов, формируются биметаллические частицы системы Ag-Ni со структурой ядро - оболочка. Установлено, что природа стабилизатора влияет на размер образующихся кристаллитов. Рассчитано средние размеры кристаллитов, полученных в присутствии стабилизаторов ПВП, БГДП и желатин.

Литература:

1. Lee C. C., Chen D. H. Ag nanoshell-induced dual-frequency electromagnetic wave absorption of Ni nanoparticles // Appl. phys.lett., 2007, v. 90, № 193102. – P. 1-3
2. Hyeonjin E., Byungjun J., Donguk K., Bongyoung Y. Electrodeposition of silver-nickel thin films with a galvanostatic method // Materials transactions, 2010, v.51, №10. - P. 1842-1846.
3. Рябинцев С.И. Особенности фазообразования и свойства неравновесно закристаллизованных сплавов с высокой положительной энергией смещения //Физика и техника высоких давлений, 2009, т. 19, № 2. – С. 66-75.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем Справочник: в 3 т.: Т. 1 / Под. общ. ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.: ил.
5. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университетское, 1978. – 392 с.
6. Шевченко Г.П., Свиридов В.В. Нанодисперсные металлы формируемые в реакциях химического восстановления в водной среде // В сб. «Химические проблемы создания новых материалов и технологий». - Минск. - 2003. - С. 56-73.
7. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. - 672с.
8. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М., 1977. 352 с.
9. Xia L., Hu X., Kang X. et. al. A one-step facile synthesis of Ag-Ni core-shell nanoparticles in water-in-oil microemulsions // Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2010, v. 367. – P. 96-101.
10. Рябцев С.И. Особенности фазообразования и свойства неравновесно закристаллизованных сплавов с высокой положительной энергией смещения // Физика и техника высоких давлений 2009, том 19, №2 - С. 66-74.
11. Thu N. N.A., Park J.G., Kim S.H. Synthesis of Ni-Ag Core-shell Nanoparticles by Polyol process and Microemulsion Process // Bull. Korean Chem. Soc. 2013, Vol. 34, №10 –С. 2865-2870.
12. Лапсина П. В. Наноструктурированные порошки Ni, Co и системы Ni-Co полученные восстановлением кристаллических карбонатов водным раствором гидразингидрата. Автореф. дисс. канд. хим. наук - 2013. Кемерово.
13. Debnath D., Kim C., Kim S.H., Geckeler K.E. Solid-state synthesis of silver nanoparticles at room temperature: Poly(vinylpyrrolidone) as a tool. Macromol. Rapid. Commun. 2010, V.31, P.549-553.
14. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-опт. анализ М., 1994. 328 с.

Рецензент: д.хим.н., профессор Балбаев М.К.