

ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
CHEMICAL SCIENCE

Жаснакунов Ж.К., Жоробекова М.Б., Сатывалдиев А.С.

**КҮМҮШ МЕНЕН НИКЕЛДИ БИРГЕ ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ МЕНЕН
 АЛЫНГАН ПРОДУКТУНУН ФАЗАЛЫК КУРАМЫ ЖАНА ДИСПЕРСТҮҮЛҮГҮ**

Жаснакунов Ж.К., Жоробекова М.Б., Сатывалдиев А.С.

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ДИСПЕРСНОСТЬ ПРОДУКТОВ СОВМЕСТНОГО
 ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СЕРЕБРА И НИКЕЛЯ**

Z.K. Zhasnakunov, M.B. Zhorobekova, A.S. Satyvaldiev

**PHASE COMPOSITION AND SIZE DISTRIBUTION OF JOINT DISPERSION PRODUCT
 OF SILVER AND NICKEL BY ELECTRICAL DISCHARGE**

УДК:546.56+546.57

При совместном электроискровом диспергировании серебра и никеля синтезированы наночастицы системы Ag-Ni. Изучен фазовый состав и проведена оценка размеров наночастиц. По уширениям дифракционных линий и методом электронной микроскопии показано, что образец состоит из агрегатов наночастиц с размерами 37-60 нм.

Ключевые слова: электроискровое диспергирование, наночастицы, система Ag-Ni, размеры частиц, кристаллическая структура.

Электр учкундук дисперстөө менен Ag-Ni система-сынын нанобөлүкчөлөрү синтезделди. Нанобөлүкчөлөрдүн фазалык курамы жана өлчөмү аныкталды. Дифракциялык сызыктардын кеңейүүсү боюнча жана электрондук микроскопия методу менен продуктанын өлчөмү 37-60 нм болгон нанобөлүкчөлөрдүн агрегаттарынан тургандыгы көрсөтүлдү.

Негизги сөздөр: электр учкундук дисперстөө, нанобөлүкчөлөр, Ag-Ni системасы, бөлүкчөлөрдүн өлчөмү, кристаллдык түзүлүшү.

Nanoparticles of Ag-Ni system were synthesized by jointly electrical discharge dispersion of silver and nickel. Phase composition and particle size distribution were studied. It was shown by broadening of the diffraction lines and the electron microscopy that the sample consists of nanoparticle aggregates of 37-60 nm in size.

Key words: electro-dispersion, nanoparticles, Ag-Ni systems, sizes particles, lattice parameters, crystalline structure.

Материалы на основе бинарных металлических наносистем, таких как Ag-Ni используются при создании магнитных жидкостей и сенсоров, записывающих устройств, катализаторов и биохимических изделий [1].

Существует ряд способов получения бинарных металлических систем. В частности, наносистемы Ag-Ni получают как физическими, так и химическими методами [2,3]. Некоторые из них требуют

использования высоких температур, другие предполагают введение специальных защитных реагентов для стабилизации частиц [4].

Никельсодержащим наносистемам уделяется мало внимания, хотя известно, что магнитные и химические свойства монометаллических материалов значительно изменяются при формировании сплавов с другими наноразмерными металлами, что приводит к усилению некоторых свойств [5].

Для получения бинарных металлических систем определенный интерес представляет электроискровое диспергирование, т.к. формируется неравновесные условия, в которых происходит образование наночастиц и способствуют протеканию физико-химических процессов с высокой скоростью при больших градиентах температуры и давления которые оказывают влияние на структуру частиц и свойства материалов [6].

Для получения продуктов системы Ag-Ni использовали электроэрозионную установку с одинокими электродами [7]. Электроды изготовлены из серебряных и никелевых стержней диаметром 5-6 мм, длиной 30-40 мм, а в качестве жидкой среды использовали гексан.

Дисперсные частицы отделялись от жидкой фазы центрифугированием. Твердая фаза, отделенная от жидкой фазы, промывалась чистым растворителем и высушивалась на воздухе и в сушильном шкафу при 70°C. Подготовленный таким образом продукт изучался методами рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра RINT-2500 на медном излучении и сканирующим электронным микроскопом JOEL JSM-7600F.

На рис.1. представлен дифрактограмма продукта электроискрового диспергирования серебра и никеля в среде гексана, а результаты расчета представлены в таблице 1.

Анализ дифрактограммы показывает, что фазовый состав продуктов совместного электроискрового диспергирования серебра и никеля представляет собой двухфазную систему, состоящую из металлического серебра и никеля. Результаты расчета параметров кристаллической решетки этих фаз показывают, что они имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку с параметрами характерные для серебра $a=4,09 \text{ \AA}$ и для никеля $a=3,54 \text{ \AA}$ (таб. 1).

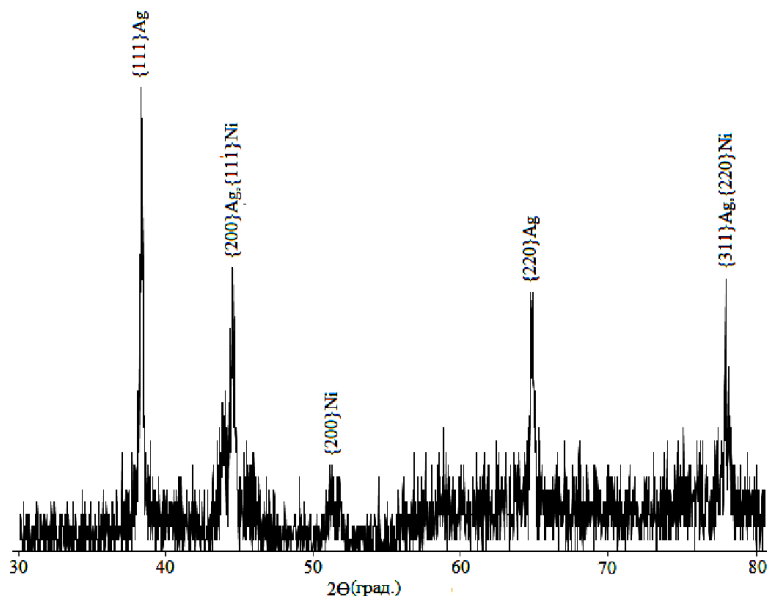


Рис.1. Дифрактограмма продукта совместного электроискрового диспергирования серебра и никеля в гексане.

Таблица

Результаты расчета дифрактограммы продукта совместного электроискрового диспергирования серебра и никеля в гексане.

№	Эксперимент. данные			Фазовый состав				
	I _{отн.ед.}	d, А°	ОКР	Ag		Ni		
				hkl	a, А°	hkl	a, А°	
1	100	2,36	51	111	4,09	3,54		
2	45	2,039	43				111	
3	55	2,045	44	200				
4	17	1,798	44				200	
5	50	1,449	43	220				
6	24	1,24	47				220	
7	52	1,234	56	311				

Расчеты показали, что постоянные ГЦК-решетки Ag и Ni совпадают (отличие составляет 0,01 и 0,02 соответственно) с параметрами решетки чистых металлов, что свидетельствует о формировании кристаллических фаз серебра и никеля. Рефлексы характерные для сплава Ni–Ag из за малого содержания представлены лишь очень слабыми и широкими линиями, характерными для рентгеноаморфных фаз.

Следует отметить, что аналогичные дифракционные картины наблюдались и в работе [8] которые авторам удалось получить метастабильные сплавы Ni–Ag.

Из литературы [9] известно, что диаграмма состояния Ag–Ni характеризуется обширной областью не смешиваемости компонентов в жидком состоянии и является монотектической системой. Максимальная растворимость Ni в Ag соответствует 0,1% (ат.), а растворимость Ag в Ni составляет ~1% (ат.) и уменьшается с понижением температуры.

В продукте наличие оксидных и гидроксидных фаз не выявлено. Мы предполагаем, что это связано с тем, что локализованность и быстротечность единичного электроискрового разряда создает условия для формирования металлических частиц без образования дополнительных химических соединений со средой.

По уширениям дифракционных линий рассчитали размеры нанокристаллитов. Расчеты по уравнению Шеррера-Селякова [11] показывают, что размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц Ag составляют 43, 44, 51 и 56 нм, а для частиц Ni 43, 44 и 47 нм.

Мы предполагаем, что различие размеров наночастиц Ag и Ni связано с тем, что двухкомпонентная система Ni–Ag, характеризуются с большим несоответствием размеров атомов (~15%). А доминирующая роль в упорядочении кристаллитов останется за размерным фактором – отношением атомных радиусов Ag и Ni. Относительная величина несоответствия радиусов Ag/Ni составляет 0,33. Поэтому при формировании наночастиц сплава Ag–Ni основой структурной перестройки является образование кластера в центрах, которых преимущественно располагаются атомы Ni. Образование таких кластеров является результатом распределения атомов разного сорта при обязательном наличии атома меньшего размера в их центрах [12].

Электронно-микроскопические исследования (рис.2а) показали, что система Ag–Ni сформирована из сферических частиц, которые образуют объемные скопления. Анализ гистограммы частиц (рис. 2б) по размерам показывает преобладание частиц с размерами 42, 47, 55 и 60нм. Кроме этого в образце в малом количестве присутствует частицы с размерами 65, 72, 77, 89 и 125нм.

Кроме того, на микрофотографии видны сферические частицы диаметром около 30-37 нм, состоящие из более мелких частиц. Размеры частиц, соответствующих более мелким фракциям, в силу ограниченных возможностей электронной микроскопии на фотографиях зафиксировать не удается.

Обобщая полученные данные, можно прийти к заключению о том, что размеры частиц, рассчитанных с помощью электронной микроскопии и по уширению пиков рентгенограмм, совпадают друг с другом.

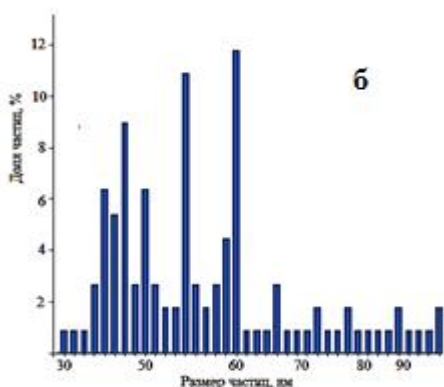
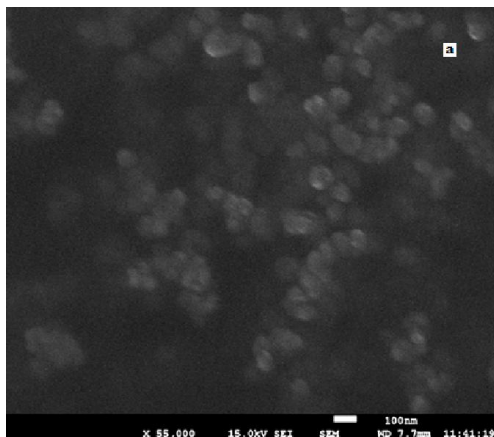


Рис.2. Микрофотография (а) и гистограмма (б) распределение частиц по размерам продукта совместного электроискрового диспергирования серебра и никеля в гексане

Дисперсные частицы размером в несколько нанометров дают слабые и уширенные дифракционные линии. Поэтому при одновременном наличии в образце частиц разных размеров, наибольшую интенсивность на дифракционной картине будут давать частицы с наибольшим размером кристаллов. С другой стороны, в некоторых случаях на электронных микрофотографиях сложно различить отдельные частицы и их сростки, что гораздо проще сделать с помощью РФА. Поэтому в нашем случае рентгенофазовый анализ позволяет зафиксировать частицы с размером порядка 43-66 нм, в то время как более крупные из частиц, обнаруженные нами с помощью электронной микроскопии, представляют собой сростки наночастиц. Кроме того проведение

синтеза наночастиц в отсутствие стабилизаторов приводит к формированию более крупных агрегатов.

Таким образом, методом рентгенофазового анализа и электронно-микроскопического анализа установлено, что при совместном электроискровом диспергировании серебра и никеля в среде гексана формируются наночастицы системы Ni-Ag. По уширениям дифракционных линий и методом электронной микроскопии показано, что образец состоит в основном из агрегатов наночастиц системы Ag-Ni с размерами частиц 43, 44, 47, 51 и 66 нм.

Литература:

1. Lee C., Chen D. Large-scale synthesis of Ni-Ag core-shell nanoparticles with magnetic, optical and anti-oxidation properties // *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, №13. - P. 3094-3099
2. Van Ingen R. P., Fastenau R. H. J. and Mittemeijer E. J. Formation of crystalline Ag_xNi_{1-x} solid solutions of unusually high supersaturation by laser ablation deposition // *Physical review letters*, 1994, v.72, №19. - P. 3116-3119.
3. Thu A. N. N., Park J. G. and Kim S. H. Synthesis of Ni-Ag core-shell nanoparticles by polyol process and microemulsion process // *Bull. Korean chem. Soc.*, 2013, vol. 34, №10. - P. 2865-2870
4. Xu J., Herr U., Klassen T. and Averbach R. S. Formation of supersaturated solid solutions in the immiscible Ni-Ag system by mechanical alloying // *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, №8. - P. 3935-3945.
5. Sun L., He j. H., Sheng H. W., Searson P. C., Chien C. L. and Ma E. Magnetic properties of amorphous $Ni_{60}Ag_{40}$ films // *J. Non-crystalline solids*, 2003, vol. 317, - P. 164-168.
6. Сатывалдиев А. С., Асанов У. А. Электроэрозионный синтез соединений переходных металлов. – Бишкек: КГНУ, 1995. – 187 с.
7. Жаснакунов Ж. К., Сулайманкулова С. К., Асанов У. А. Способ получения фуллеренсодержащих саж / Патент № 828, Кл.С01В31/02, 2005.
8. Poondi D., Singh J. Synthesis of metastable silver-nickel alloys by a novel laser-liquid-solid interaction technique // *J. Mater. Sci.*, 2000. Vol. 35. – P. 2467-2476.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем Справочник: в 3 т.: Т. 1 / Под. общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.: ил.
10. Жаснакунов Ж.К., Таалайбек кызы Ж., Сатывалдиев А.С., Келгенбаева Ж. К. Получение и изучение фазового состава наноразмерных порошков системы Ag-Ni // *Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана*, 2016, №2. – С. 56-59
11. Авчинникова Е. А., Воробьева С. А. Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем // *Вестник БГУ. Сер. 2*. 2013. №3. –С. 12-16.
12. Фурсов Е.В., Косилов А.Т., Прядильщиков А.Ю. Влияние поверхности на особенности аморфизации системы Ag-Ni // *Компьютерные исследования и моделирование*. 2014, Т. 6, №2. – С. 263-269.

Рецензент: к.х.н. профессор Сагындыков Ж.