

Жаснакунов Ж.К., Сатыбалдиева М. У.

х.и.к., И. Арабаев атындагы КУУнун химия жана аны окутуунун технологиясы
кафедрасынын доценти

И. Арабаев атындагы КУУнун химия жана аны окутуунун технологиясы кафедрасынын
магистранты

Жаснакунов Жанарбек Кубаналиевич, Сатыбалдиева Медина Узеновна

к.х.н., доцент кафедры химии и технологии ее обучения КГУ им. И. Арабаева,
магистрант кафедры химии и технологии ее обучения КГУ им. И. Арабаева

Zhasnakunov Z. K., Satybaldiev M. U.

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and
Technology of its Teaching, KSU named after I. Arabaeva,

Master's student of the Department of Chemistry and Technology of its Teaching,
KSU named after I. Arabaeva

Ag-Ni СИСТЕМАСЫНЫН НАНОКОМПОЗИТТЕРИ

НАНОКОМПОЗИТЫ СИСТЕМЫ Ag-Ni

NANOCOMPOSITES OF THE Ag-Ni SYSTEM

Аннотация: Стабилизаторлордун катышуусунда, химиялык калыбына келтирүү менен синтезделген күмүш менен никелдин нанобөлүкчөлөрүнүн фазалык курамы жана бөлүкчөлөрүнүн өлчөмү изилденди. Желатиндин жана ПВП нын катышуусунда күмүш менен никель нанобөлүкчөлөрдү пайда кылып, толугу менен калыбына келээри көрсөтүлдү. Синтездөө шарттарына карабастан бардык үч үлгүнүн наноккомпозиттеринин бөлүкчөлөрү тоголок формада болуп, өлчөмдөрү 2 ден 20 нанометрге чейин болот.

Аннотация: Изучен фазовый состав и проведена оценка размеров наночастиц серебра и никеля, синтезированных при их совместном химическом восстановлении в присутствии стабилизаторов. Показано, что в присутствии желатина и ПВП происходит полное восстановление серебра и никеля с образованием их наночастиц. Частицы наноккомпозитов всех образцов, не зависимо от условий синтеза, образуют наночастиц сферической формы с размерами от 2 до 20 нм.

Annotation: The phase composition is studied and the size of silver and nickel nanoparticles synthesized by their joint chemical reduction in the presence of stabilizers is estimated. It has been shown that in the presence of gelatin and PVP, complete reduction of silver and nickel occurs with the formation of their nanoparticles. Particles of nanocomposites of all samples, regardless of the synthesis conditions, form spherical nanoparticles with sizes from 2 to 20 nm.

Негизги сөздөр: нанобөлүкчөлөр; күмүш; никель; химиялык калыбына келтирүү; стабилизатор.

Ключевые слова: наночастицы; серебро; никель; химическое восстановление; гидразин; стабилизатор.

Keywords: nanoparticles; silver; nickel; chemical reduction; hydrazine; stabilizer.

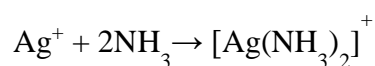
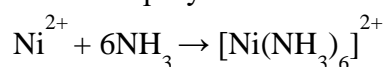
Интерес к изучению стабилизированных наночастиц системы Ag-Ni, полученных методом химического восстановления, обусловлен возможностью контролирования

кинетики роста, распределения по размерам и стабильности наночастиц при проведении реакций, что в конечном итоге определяет их каталитические, магнитные и медико-биологические свойства [1, с. 860]. Синтез наночастиц металлов в присутствии стабилизаторов позволяет не только повышать их устойчивость, но и контролировать их размеры, а также управлять их морфологией, структурой и архитектурой [2, с. 210]. Поэтому целью настоящей работы является изучение возможности синтеза наночастиц системы Ag-Ni при совместном химическом восстановлении ионов серебра и никеля в присутствии стабилизатора.

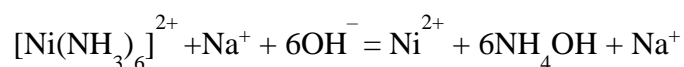
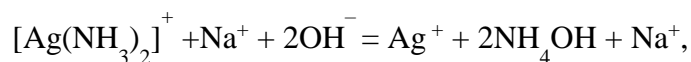
Растворы, содержащие определенные количества ионов Ag^+ и Ni^{2+} были приготовлены из соответствующих нитратов AgNO_3 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. В качестве восстановителя использован 30% раствор гидразингидрата. Для стабилизации частиц в растворе использованы бромид гексадецилпиридиния (БГДП) $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$, желатин и поливинилпирролидон (ПВП) $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$. Содержание стабилизаторов в растворе составляло 0,2%. Соотношение ионов Ag^+ и Ni^{2+} в растворе в г-эквивалентах составляло 1:1.

Восстановление серебра и никеля из водных растворов зависит от pH реакционной среды и продуктом восстановления могут быть разные соединения. В работе [3, с. 15] показано, что в растворах солей никеля и серебра в сильнощелочной среде образуются гидроксиды, которые затрудняют восстановление металлов гидразингидратом. Предварительными экспериментами установлено, что в щелочной среде ионы никеля полностью не восстанавливаются до металла. Поэтому для предотвращения образования гидроксидных фаз серебра и никеля в раствор вначале добавлен гидроксида аммония до достижения 9-10.

Аммиак образует с ионами серебра и никеля комплексные ионы



В сильнощелочной среде в присутствии гидроксида натрия аммиакатные ионы серебра и никеля разрушаются с образованием свободных ионов металлов [4, с. 2]:



Свободные ионы серебра и никеля восстанавливаются гидразином до металлического серебра и никеля по реакции



Продукты восстановления отделяется от жидкой фазы декантацией. Выделенные продукты промываются водой до нейтральной реакции, затем этиловым спиртом и высушиваются в сушильном шкафу при температуре 50-60 °C.

Фазовый состав полученных продуктов изучен методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении.

Дифрактограммы продуктов совместного восстановления ионов серебра и никеля в присутствии различных стабилизаторов приведены на рисунке, а результаты их расчета – в таблице 1..

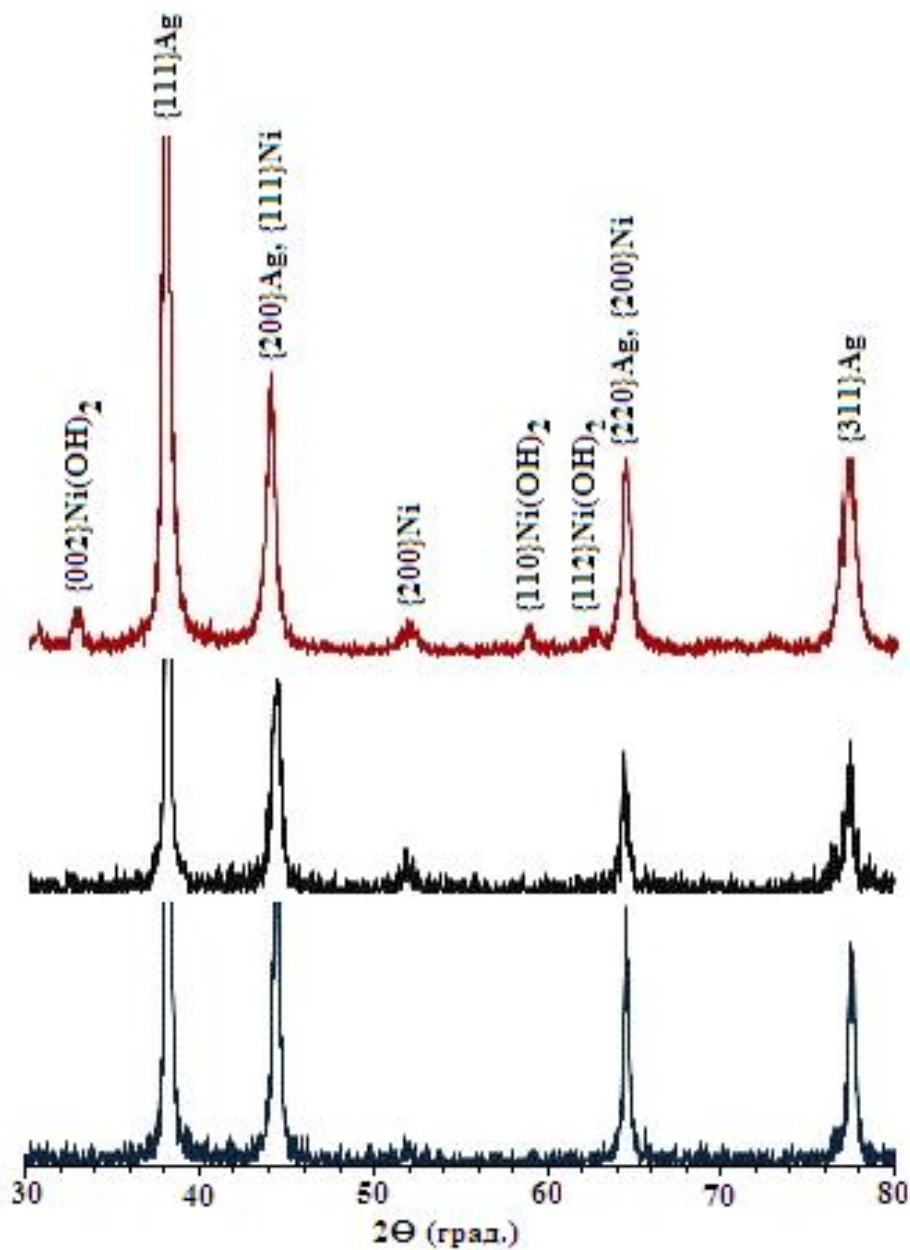


Рис.1. Дифрактограммы продуктов совместного восстановления ионов серебра и никеля в присутствии БГДП (1), желатина (2) и ПВП (3)

Таблица 1. Результаты расчета дифрактограмм продуктов совместного восстановления серебра и никеля в присутствии стабилизаторов

№	Эксперимент. данные		Фазовый состав					
	I _{отн.ед.}	d, А°	Ag		Ni		Ni(OH) ₂	
			hkl	a, А°	hkl	a, А°	hkl	d, А°
БГДП								
1	6	2,7097					002	2,7097
2	100	2,3666	111	4,099				
3	33	2,0464	200	4,093	111	3,544		
4	5	1,7617			200	3,523		
5	4	1,5674					110	1,5674
6	4	1,4856					112	1,4856
7	23	1,4463	220	4,091				
8	23	1,2343	311	4,094	220	3,491		
Желатин								
1	100	2,3595	111	4,087				
2	43	2,0411	200	4,082	111	3,528		
3	8	1,7610			200	3,522		
4	24	1,4471	220	4,093				
5	26	1,2324	311	4,087	220	3,491		
ПВП								
1	100	2,3618	111	4,091				
2	42	2,0420	200	4,082	111	3,537		
3	3	1,7668			200	3,533		
4	28	1,4455	220	4,089				
5	24	1,2332	311	4,090	220	3,492		

Анализ дифрактограмм показывает, что на фазовый состав продуктов совместного восстановления серебра и никеля влияет природа стабилизатора. В присутствии желатина и ПВП продукты состоят из двух металлических фаз, которые представляют собой серебро и никель. Серебро имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку, но никель также характеризуется ГЦК структурой.

В присутствии стабилизатора БГДП в составе продуктов, кроме металлических фаз, имеется также третья фаза - гидроксид никеля.

Влияние природы стабилизатора на фазовый состав продуктов совместного восстановления серебра и никеля можно объяснить различным составом и строением их молекул.

Согласно литературным данным [5, с. 150] начальные стадии реакции восстановления металлов характеризуются кинетической заторможенностью. При восстановлении ионов никеля в присутствии БГДП индукционный период составляет 15 мин. Во время индукционного периода за счет окисления нестойких частиц никеля формируется частицы гидроксида никеля.

Введение желатина предотвращает агрегацию и окислению частиц металлов. Стабилизирующий эффект связано с гидротропным действием желатина и образованием адсорбционных оболочек на поверхности частиц металлов [6, с. 62]. Желатин имеет белковое строение.

Можно предположить, что наличие атомов азота и кислорода в структуре функциональной группы ПВП обуславливает образование комплекса с ионами металлов. В результате макромолекулы ПВП специфически адсорбируются на поверхности наночастиц серебра и никеля, обеспечивая стерическую стабилизацию растущих частиц. Кроме того, ПВП способствует зародышеобразованию, активно участвуя в формировании первичных кластеров металла. Помимо стабилизации ПВП может принимать участие и в восстановлении катионов металлов концевыми гидроксильными группами [7, с. 7028]. Поэтому в присутствии ПВП наличие гидроксидных фаз никеля не выявлено.

Определены морфология и размеры агрегатов нанокompозита серебра и никеля.

Из микрофотографий видно, что частицы металлов всех трех образцов, независимо от условий синтеза, образуют агрегаты сферической формы.

Агрегаты нанокompозита серебра и никеля (Рис.2), полученные в БГДП имеют размеры от 2 до 8 нм, но преобладают агрегаты с размерами от 15 нм до 20 нм.

Нанокompозит, полученный в желатине, сформирован из сферических агрегатов с размерами от 15 до 20 нм (Рис.3).

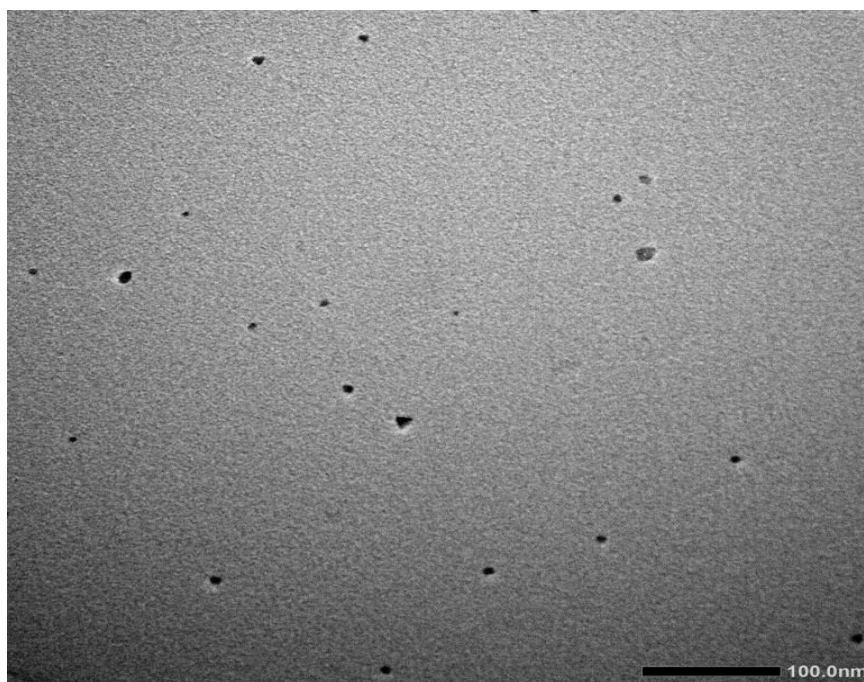


Рис.2. Микрофотография продукта, полученного в присутствии БГДП

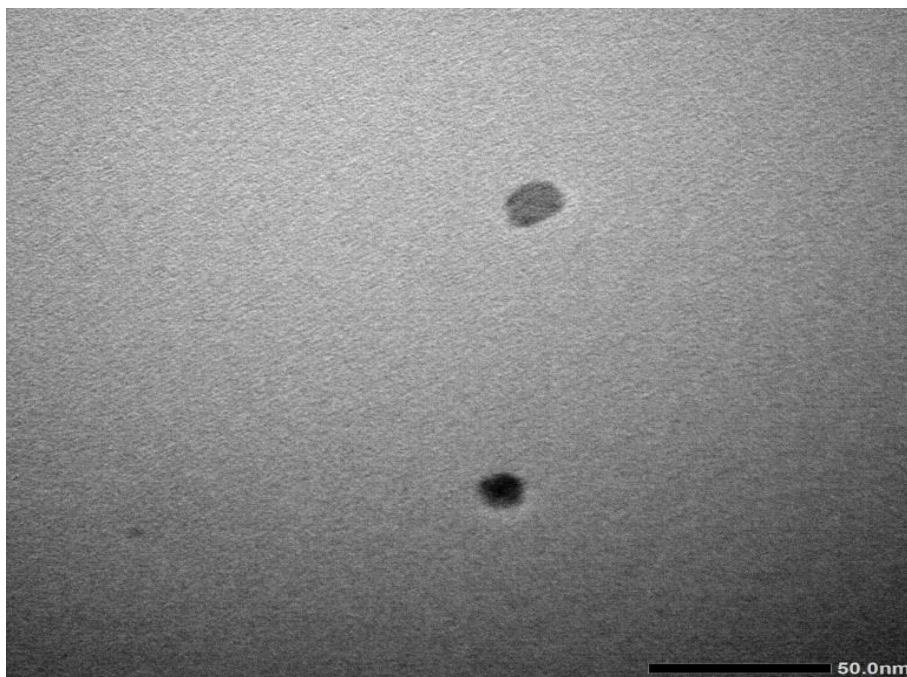


Рис.3. Микрофотография продукта, полученного в присутствии желатина

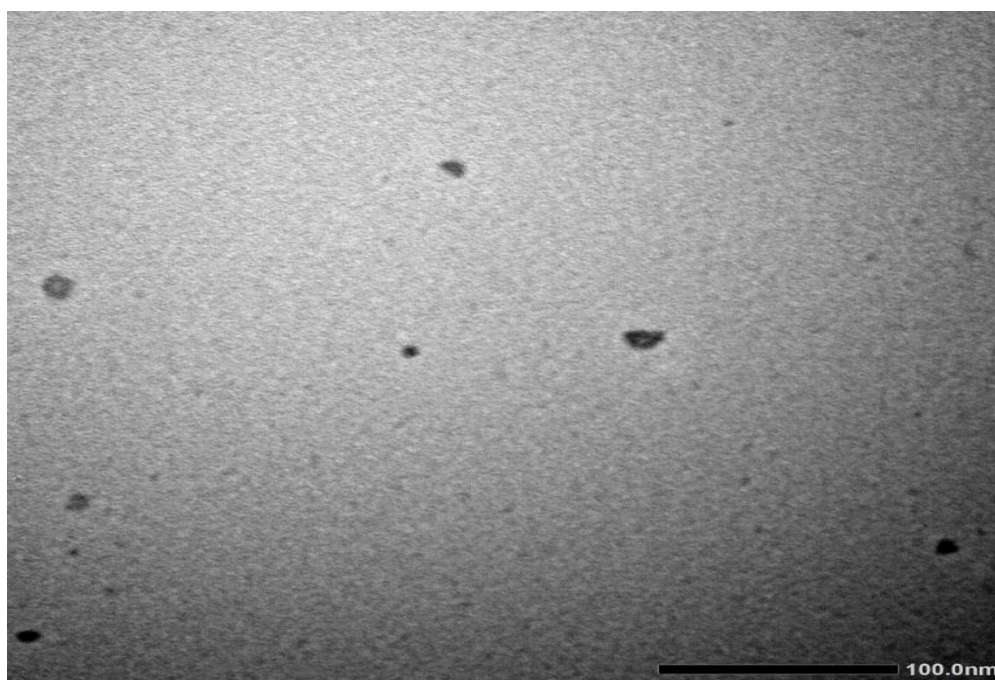


Рис.4. Микрофотография продукта, полученного в присутствии ПВП

Размеры нанокompозита полученного в среде ПВП (Рис.4), составляют 10-20 нм.

Следует отметить, что агрегаты нанокompозитов состоять из наночастиц металлов с размерами менее 5-10 нм. Более крупные агрегаты наночастиц металлов формируются в среде ПВП. В присутствии желатина образуются наночастицы с одинаковым размером.

Таким образом, методом рентгенофазового анализа установлено, что на фазовый состав продуктов совместного восстановления ионов серебра и никеля влияет природа стабилизатора. Показано, что в присутствии желатина и ПВП происходит полное восстановление серебра и никеля с образованием их наночастиц.

Список использованной литературы:

1. Kishore S., Tamio E., Sang-Geun C. et. al. Single step synthesis and optical limiting properties of Ni–Ag and Fe–Ag bimetallic nanoparticles // *Optical Materials* – 2013. Vol. 35. – P. 860–867
2. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е., Жармагамбетова А.К., Искаков Р.М., Ибраева Ж.Е., Шмаков С.Н. Полимер-протектированные наночастицы металлов. Алматы, 2010. – 274 с.
3. Лапсина П. В. Наноструктурированные порошки Ni, Co и системы Ni –Co полученные восстановлением кристаллических карбонатов водным раствором гидразингидрата: Автореф. дисс. канд. хим. наук – Кемерово, 2013. -20 с.
4. Патент РФ № 2007114211/02, 16.04.2007 Способ извлечения цветных металлов из водных растворов их солей / Угрюмов Анатолий Ильич (RU)
5. Свиридов В. В., Воробьев Т. Н., Гаевская Т. А., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов в водных растворах. – Минск: университетское, 1987. – 270 с.
6. Вегера А. В., Зимон А. Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином // *Известия Томского политехнического университета* -2006. Т. 309. – С. 60-64
7. Hoppe C. E., Lazzari M., Pardinias-Blanco I., Lopez- Quintela M. A. One-step synthesis of gold and silver hydrosols using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent // *Langmuir*. - 2006. - Vol. 22. - P.7027-7034.

Рецензент: д.х.н., профессор Сатыбалдиев А.С.

