

# Synthesis of stabilized Ag-Ni nanoparticle system by chemical reduction method

Zhasnakunov Zh.<sup>1</sup>, Satyvaldiev A.<sup>2</sup>, Abdulazizov T.<sup>3</sup> (Republic of Kyrgyzstan)

## Синтез стабилизированных наночастиц системы Ag-Ni

### методом химического восстановления

Жаснакунов Ж. К.<sup>1</sup>, Сатывалдиев А. С.<sup>2</sup>, Абдулазизов Т. А.<sup>3</sup> (Кыргызская Республика)

<sup>1</sup>Жаснакунов Жанарбек Кубаналиевич / Zhasnakunov Zhanarbek - кандидат химических наук, доцент;

<sup>2</sup>Сатывалдиев Абдураим Сатывалдиевич / Satyvaldiev Abduraïm - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой,

кафедра химии и технологии ее обучения,

Кыргызский государственный университет им. И. Арабаева, г. Бишкек;

<sup>3</sup>Абдулазизов Тилебалды Адилевич / Abdulazizov Tilebaldu - кандидат химических наук, доцент,

кафедра общей химии и химической, экологической, криминалистической экспертизы,

Ошский государственный университет, г. Ош, Кыргызская Республика

**Аннотация:** изучен фазовый состав и проведена оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) наночастиц серебра и никеля, синтезированных при их совместном химическом восстановлении в присутствии стабилизаторов.

**Abstract:** Ag-Ni nanoparticle system was synthesized by their combined chemical reduction in the presence of stabilizers. The samples were analyzed by X-Ray diffraction and size evaluation of coherent scattering regions of silver and nickel nanoparticles were evaluated.

**Ключевые слова:** наночастицы, серебро, никель, химическое восстановление, гидразин, стабилизатор.

**Keywords:** nanoparticles, silver, nickel, chemical reduction, hydrazine, stabilizer.

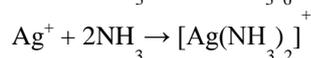
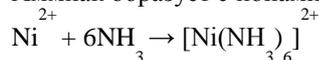
УДК:546.56+546.57

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]. 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]. Поэтому целью настоящей работы является изучение возможности синтеза наночастиц системы Ag-Ni при совместном химическом восстановлении ионов серебра и никеля в присутствии стабилизатора.

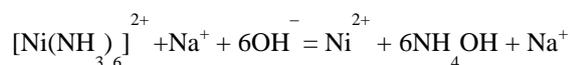
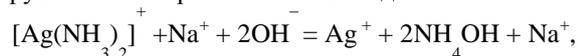
Растворы, содержащие определенные количества ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , были приготовлены из соответствующих нитратов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . В качестве восстановителя использован 30 % раствор гидразингидрата. Для стабилизации наночастиц металлов в растворе применялся бромид гексадецилпиридиния (БГДП)  $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Br}$ , желатин и поливинилпирролидон (ПВП)  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ . Содержание стабилизаторов в растворе составляло 0,2 %. Соотношение ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ni}^{2+}$  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] показано, что в растворах солей никеля и серебра в сильнощелочной среде образуются гидроксиды, которые затрудняют восстановления 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 добавлялся гидроксид аммония до достижения pH-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]:



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



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

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.

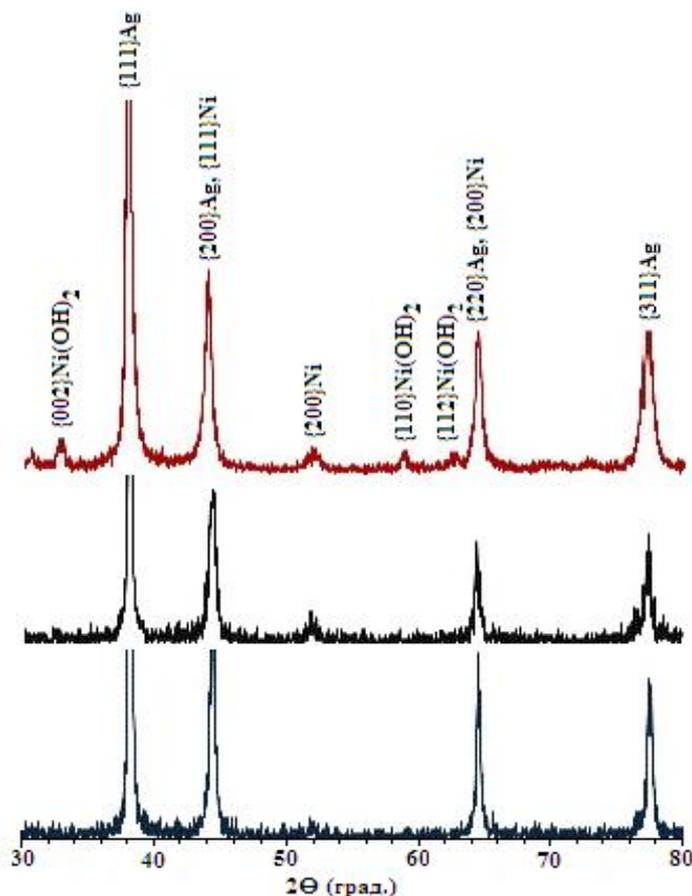


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов совместного восстановления ионов серебра и никеля в присутствии БГДП (1), желатина (2) и ПВП (3)

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

№	Эксперимент. Данные		Фазовый состав					
			Ag		Ni		Ni(OH) <sub>2</sub>	
	I <sub>отн.ед.</sub>	d, А°	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, и никель также характеризуется ГЦК структурой.

В присутствии стабилизатора БГДП в составе продуктов, кроме металлических фаз, появляется 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], 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 связан с гидротропным действием желатина и образованием адсорбционных оболочек на поверхности частиц металлов [6]. 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]. Поэтому в присутствии ПВП наличие гидроксидных фаз никеля не выявлено.

Проведена оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц серебра и никеля, синтезированных при их совместном химическом восстановлении в присутствии стабилизаторов, по уширению рефлексов на дифрактограммах по формуле Шеррера-Селякова [8]:

$$d = \frac{\lambda_{Cu}}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где  $d$  - размер ОКР, нм;  $\lambda_{Cu}$  - длина волны излучения медного анода (0,1540 нм.);  $\theta$  - угол рассеяния;  $\beta$  - физическое уширение линии на дифрактограмме;

$$\beta = \frac{\omega \pi}{180}, \quad \omega - \text{ширина дифракционного максимума на половине его высоты.}$$

Результаты расчета размеров ОКР частиц серебра и никеля представлены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость размеров ОКР ( $d$ ) наночастиц серебра и никеля, синтезированных при совместном химическом восстановлении, от природы стабилизатора

№	Стабилизатор	d, нм	
		Ag	Ni
1	БГДП	18,3	15,8
2	Желатина	20,5	20,7
3	ПВП	30,1	27,1

Результаты расчета размеров ОКР подтверждают образование наночастиц серебра и никеля при совместном химическом восстановлении гидразином (табл. 2). Размеры частиц серебра составляют от 18 до 30 нм, а никеля от 15 до 27 нм в зависимости от природы стабилизатора. Наименьшее значение  $d$  (18,3 и 15,8 нм) имеют частицы серебра и никеля, синтезированные в присутствии БГДП, а самое высокое  $d$  (30 и 27 нм) характерно для частиц серебра и никеля, полученных в присутствии ПВП.

Необходимо отметить, что в присутствии желатина образуются частицы серебра и никеля 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 желатины и ПВП происходит полное восстановление серебра и никеля с образованием их наночастиц.

### *Литература*

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. *Лансина 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., Pardinas-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.
8. *Авчинникова Е. А., Воробьева С. А.* Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем // *Вестник БГУ. Сер. 2.* 2013. № 3. – С. 12-16.