УДК 546.57/.74

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРЕБРО И НИКЕЛЬ, МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Жаснакунов Ж.К., Сатывалдиев А.С.

Кыргызский государственный университет им. И. Арабаева, Бишкек, e-mail: janarbek@mail.ru

При электроискровом диспергировании серебра и никеля, независимо от природы жидкой среды, происходит образование композита, состоящего из нанодисперсных частиц. Изучен фазовый состав, дисперсность и проведена оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) нанокомпозитов, синтезированных в различных средах. Анализ ОКР и гистограммы частиц показывает, что размеры наночастиц серебра и никеля, полученные в средах этанола и гексана, больше на 10–20 нм, чем наночастицы, полученные в среде воды. Это связано с тем, что основную роль в стабилизации наночастиц играют взаимодействия свежеобразованных металлических частиц со средой, которое приводит к формированию стабильных наночастиц с углеродной оболочкой, что увеличивает размеры наночастиц. Расчеты показывают, что значение параметра кристаллической решетки серебра и никеля соответствует массивным металлам. Отсюда можно предположить, что при совместном электроискровом диспергировании серебра и никеля не происходит образование твердого раствора или интерметаллида между этими металлами.

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

SYNTHESIS OF SILVER AND NICKEL NANOCOMPOSITES BY ELECTRICAL SPARK DISPERSION

Zhasnakunov Zh.K., Satyvaldiev A.S.

Kyrgyz State University after I. Arabaev, Bishkek, e-mail: janarbek@mail.ru

Nanocomposites, consisting of nanodispersion particles, are formed in electrical spark dispersion of silver and nickel regardless of liquid media type. Phase composition, particle size and the regions of coherent scattering of nanocomposites synthesized in different media were studied and evaluated. Analysis of regions of coherent scattering and particles histogram have shown that particle size of silver and nickel nanoparticles obtained in ethanol and hexane are bigger by 10–20 nm than nanoparticles obtained in water. This is because of the main role in stabilization of nanoparticles is played by interaction between freshly-formed metallic and surrounding medium, which lead to formation of stable nanoparticles with carbon shells, which in turn makes particle size bigger. Calculations show that lattice parameters of silver and nickel correspond with that of the bulk metals. From this, we can conclude that during the joint electrical spark dispersion of silver and nickel, there is no solid solution or intermetallic formed between these metals.

Keywords: electrical spark dispersion, nanoparticles, Ag-Ni systems, sizes particles, crystalline structure

Получение наноразмерных бинарных металлических систем и исследование их физико-химических свойств является актуальной задачей современного материаловедения, т.к. благодаря совокупности уникальных каталитических, магнитных и биохимических характеристик бинарные металлические наносистемы превосходят индивидуальные порошки металлов [1–3]. Актуальной проблемой в данной области является поиск технологически более простого, дешевого и экологически чистого способа получения бинарных металлических наносистем [4, 5]. В этом плане определенный практический интерес представляет метод электрической эрозии токопроводящих материалов в жидкой среде, который отличается простотой аппаратурного оформления и высокой дисперсностью получаемых продуктов [6]. Среди преимуществ этого метода следует отметить возможность создания композитных структур при участии атомов, образующихся в результате разложения молекул жидкости, в которой производится разряд.

Электрический искровой разряд при низком межэлектродном напряжении является разновидностью электрической дуги атмосферного давления, особенностью которой является нестационарность и короткое время существования. Проводимость межэлектродного промежутка обусловлена наличием высокотемпературного ионизированного газа и потоком электронов, испускаемых в результате термоэлектронной и термоавтоэлектронной эмиссии [7].

Для синтеза металлокомпозитов, содержащих серебро и никель, электроискровому диспергированию подвергали электродную пару, изготовленную из серебра и никеля. Электроды представляли собой стержни с размерами 5x0,5x0,5 см. В качестве среды использовали гексан, этиловый спирт и дистиллированную воду. Емкость конденсатора составляет 2 мкф, что соответствует энергии разряда примерно равной 0,05 Дж, т.е. процесс проводился при мягком режиме.

Продукты, полученные при совместном диспергировании серебра и никеля, представляют собой твердую фазу, которая отделяется от жидкой фазы декантацией, промывается этиловым спиртом и высушивается до постоянного веса при 70–80 °С.

Фазовый состав полученных продуктов определен методом рентгенофазового анализа, и их дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении. Для определения дисперсности и морфологию синтезированных порошков использован метод электронной микроскопии, а их микрофотографии сняты на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JOEL JSM-7600F.

Дифрактограммы порошков полученных при совместном электроискровом диспергировании серебра и никеля в воде, этаноле и гексане приведены на рис. 1, а результаты расчета дифрактограмм приведены в табл. 1.

Результаты расчета дифрактограммы продукта полученного в воде показывают, что данный продукт состоит из трех фаз: металлических серебра, никеля и гидроксида никеля (рис. 1, табл. 1).

При совместном электроискровом диспергировании серебра и никеля в спирте и гексане образуются продукты, состоящие из двух фаз, которые представляют собой металлические серебро и никель (рис. 2–3 и табл. 1).

Необходимо отметить, что серебро и никель имеют гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl. Расчеты параметра решетки металлов показывают, что значение параметра кристаллической решетки металлов соответствует (табл. 2). Отсюда можно предположить, что при совместном электроискровом диспергировании серебра и никеля не происходит образование твердого раствора или интерметаллида между этими металлами.

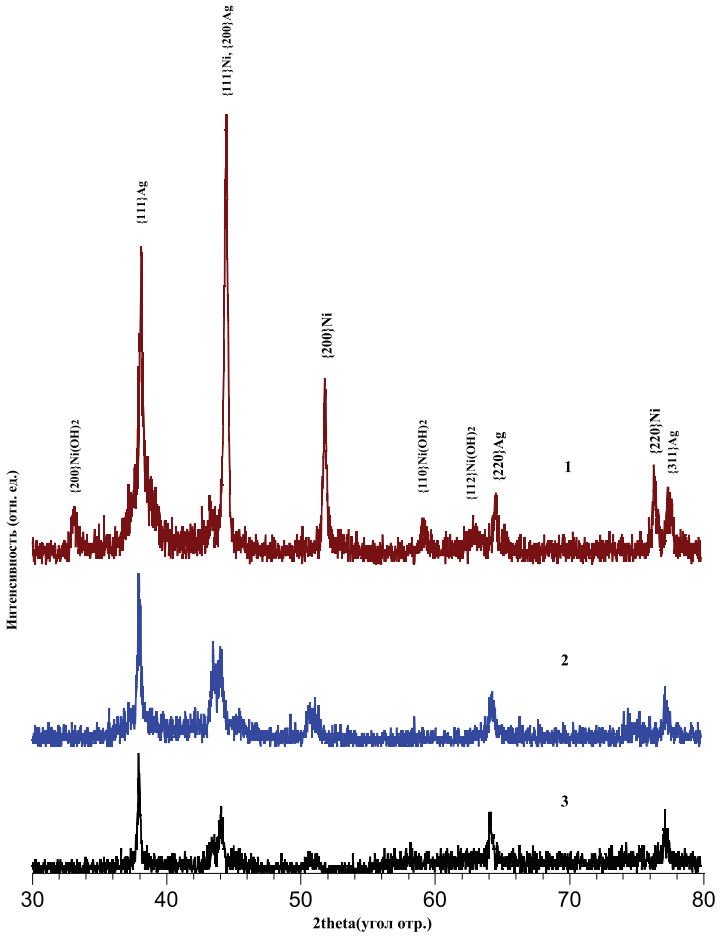


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов совместного электроискрового диспергирования серебра и никеля в воде (1), спирте (2) и гексане (3)

Таблица 1

Результаты расчета дифрактограммы продуктов совместного электроискрового диспергирования серебра и никеля

№	Эксперимент. данные		Фазовый состав					
			Ag		Ni		$Ni(OH)_2$	
	I	d, A°	hkl	a, нм	hkl	a, нм	hkl	d, нм
Вода								
1	12	2,70					200	2,7
2	71	2,363	111	0,409				
3	12	2,076			111	0,359		
4	100	2,038	200	0,407				
5	7	1,781			200	0,356		
6	10	1,564					110	1,564
7	5	1,498					112	1,498
8	11	1,449	220	0,410				
9	22	1,248			220	0,353		
10	17	1,234	311	0,409				
Спирт								
1	100	2,361	111	0,409				
2	61	2,075			111	0,359		
3	57	2,050	200	0,410				
4	28	1,784			200	0,357		
5	31	1,446	220	0,409				
6	20	1,261			220	0,357		
7	34	1,234	311	0,409				
Гексан								
1	100	2,359	111	0,409				
2	45	2,038			111	0,353		
3	55	2,045	200	0,410				
4	17	1,798			200	0,360		
5	50	1,449	220	0,409				
6	24	1,240			220	0,351		
7	52	1,234	311	0,409				

Из литературы [8] известно, что диаграмма состояния Ag-Ni характеризуется обширной областью несмешиваемости 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.

Для оценки размеров кристаллитов продуктов совместного электроискрового диспергирования серебра и никеля были определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц по уширению рефлексов на дифрактограммах по формуле Шеррера – Селякова [9].

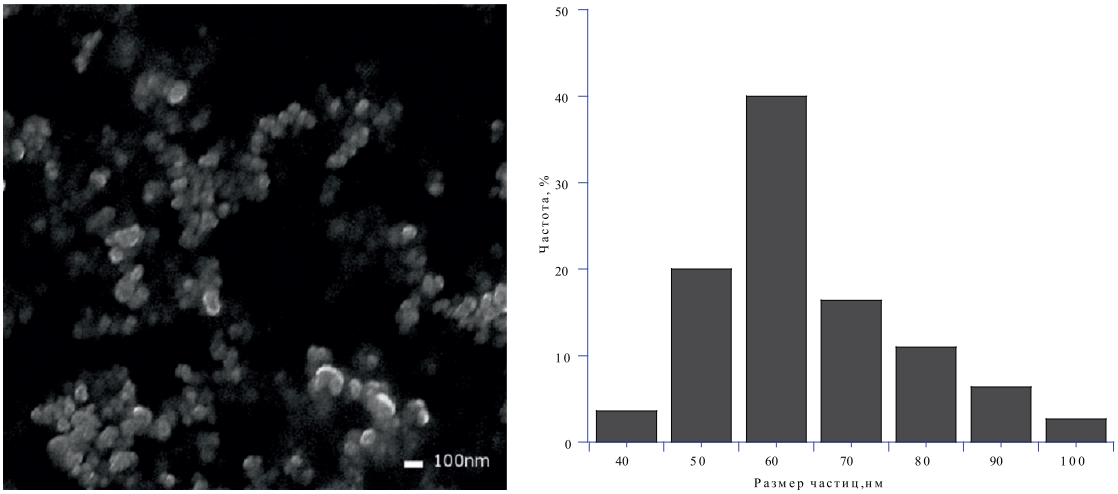
Результаты расчета размеров ОКР частиц порошков системы Ag-Ni показывают, что частицы металлов, независимо от природы жидкой среды, являются нанодисперсными (табл. 2) Значение средних размеров частиц серебра и никеля зависит от природы жидкой среды. Наиболее низкие значения средних размеров ОКР имеют частицы металлов, полученные в воде и относительно более высокие значения размеров имеют частицы металлов, полученные в гексане.

Для определения размеров частиц нанопорошков системы Ag-Ni из анализа их микрофотографий (рис. 2–4) использована компьютерная программа ImageJ и составлены гистограммы соответствующих нанопорошков. Частицы нанопорошка, полученные в воде, имеют размеры в среднем 60 нм и более узкое распределение частиц по размерам по сравнению с частицами, полученными в среде этанола. Это согласуется с результатами расчета размера ОКР.

Таблица 2

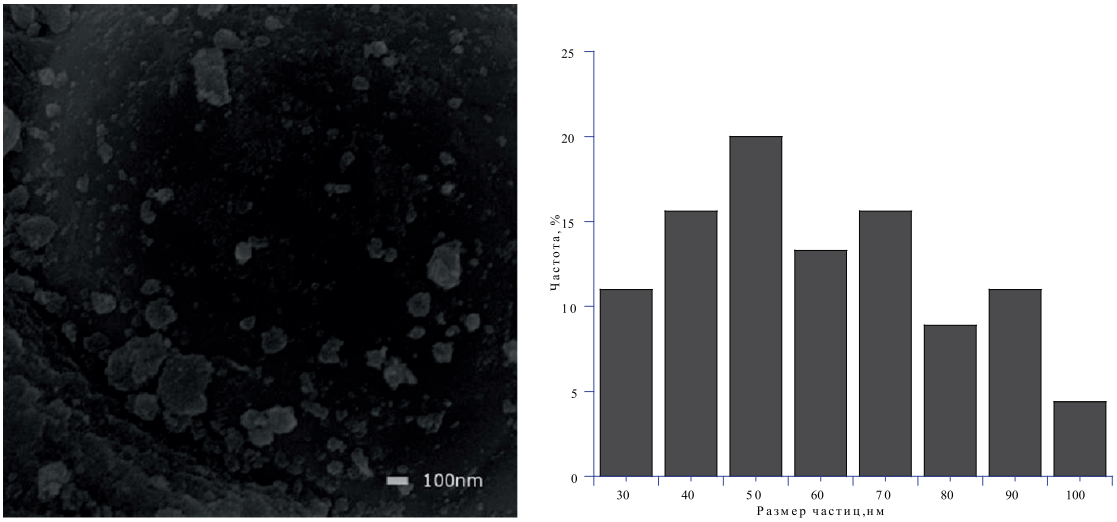
Параметр решетки и средние размеры ОКР (d) серебра и никеля, находящихся в составе продуктов электроискрового диспергирования

№	Среда	Металлы	Параметры решетки, нм	ОКР, нм
1	Вода	Ag	0,409	30–40
		Ni	0,356	30–35
2	Этанол	Ag	0,409	30–50
		Ni	0,358	30–70
3	Гексан	Ag	0,409	40–60
		Ni	0,357	40–50



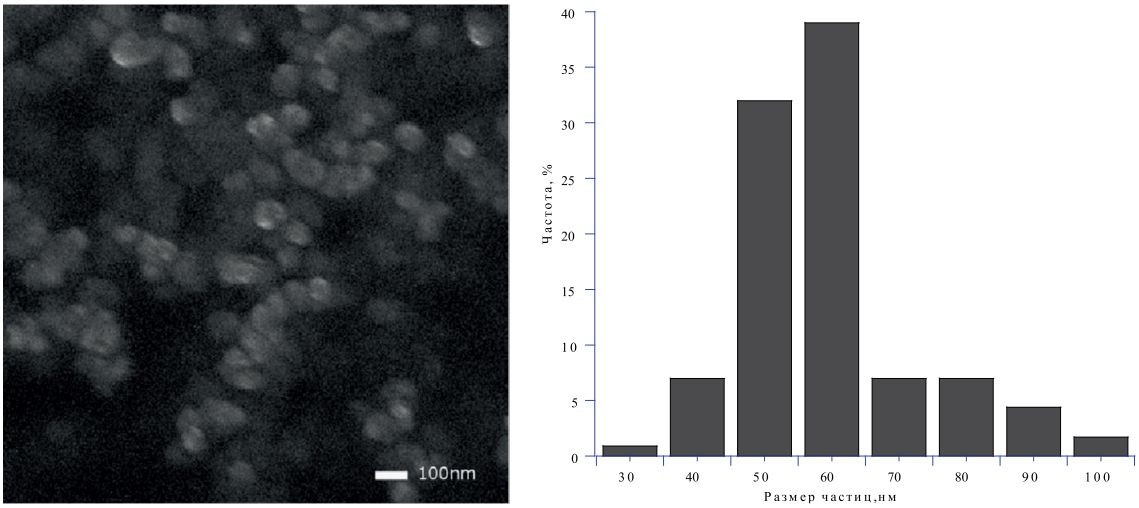
а *б*

Рис. 2. Микрофотография (а) и гистограмма (б) частиц нанопорошков системы Ag-Ni, полученных в воде



а *б*

Рис. 3. Микрофотография (а) и гистограмма (б) частиц нанопорошков системы Ag-Ni, полученных в этаноле



а *б*

Рис. 4. Микрофотография (а) и гистограмма (б) частиц нанопорошков системы Ag-Ni, полученных в гексане

Продукт системы Ag-Ni, полученный в среде этанола, сформирован из сферических частиц. Анализ гистограммы частиц (рис. 3, б) по размерам показывает преобладание частиц с размерами 40, 50, и 60 нм. Кроме этого в образце присутствуют частицы с размерами 30, 80, 90, и 100 нм.

Частицы нанопорошка, синтезированного в среде гексана, имеют форму близкую к сферической, а их размеры составляют в среднем 50–60 нм.

Можно заметить, что размеры наночастиц серебра и никеля полученные в средах этанола и гексана больше на 10–20 нм, чем наночастицы, полученные в среде воды (табл. 2).

Мы предполагаем, что это связано с тем, что, основную роль в стабилизации наночастиц играют взаимодействия свежеобразованных металлических частиц со средой, которое приводит в гексане и спирте к формированию стабильных наночастиц с углеродной оболочкой, что увеличивает размеры наночастиц.

Возникновение подобных капсул обусловлено каталитическими свойствами наночастиц никеля: взаимодействуя с аморфным углеродом при высоких температурах, наночастицы никеля формируют вокруг себя оболочки [10].

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что при совместном электроискровом диспергировании серебра и никеля, независимо от природы жидкой среды, происходит образование композита, состоящего из нанодисперсных частиц серебра и никеля.

Список литературы

1. Шаповал Л.В. Фотохимический синтез, исследование структуры и свойств биметаллических наночастиц на основе серебра и золота: дис. ... канд. хим. наук. – СПб., 2011. – 210 с.

2. Zhao L., Zhao J. Study of the solidification of Ni-Ag monotectic alloy // Acta metallurgica sinica. – 2012. – V.48. № 11. – P. 1381–1386.

3. Sun L., He J. H., Sheng H. W., Searson P. C., Chien C. L. and Ma E. Magnetic properties of amorphous Ni60Ag40 films // J. of Non-crystalline solids. – 2003. – V. 317. – P. 164–168.

4. Van Ingen R. P., Fastenau R. H. J. and Mittemeijer E. J. Formation of crystalline AgxNi1-x solid solutions of unusually high supersaturation by laser ablation deposition // Physical review letters. – 1994. – V. 72. № 19. – P. 3116–3119.

5. Nguyen Ngoc Anh Thu, Joseph, G. Park, and Sang-Hern Kim Synthesis of Ni-Ag core-shell nanoparticles by polyol process and microemulsion process // Bull. Korean Chem. Soc. – 2013. – V. 34. № 10. – P. 2865–2870.

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 КР № 828, Кл.C01B31/02, 2005.

8. Диаграммы состояния двойных металлических систем Справочник: в 3 т.: Т. 1 / Под. общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.

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

10. Манукян А.С., Мирзаханян А.А., Бадалян Г.Р., Ширинян Г.О., Шароян Э.Г. Получение и исследование наночастиц никеля в различных углеродных матрицах // Известия НАН Армении, Физика. – 2010. – Т. 45, № 3. – С. 202–209.