

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА(III) И САМАРИЯ(III) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-УН1 на CoK_α -излучении. При сопоставлении рентгенограмм исходных и полученных веществ подтверждается индивидуальность синтезированных комплексов. Соединения имеют достаточно сформированную кристаллическую структуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики и получены из растворов комплексные соединения $[\text{LaNO}_3(\text{DMCO})_4][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$, $[\text{SmNO}_3(\text{DMCO})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_2$, $\text{Bi}[\text{La}(\text{NCS})_6]$, $\text{Bi}(\text{DMCO})_8[\text{La}(\text{NCS})_6]$

2. Показано, что связь ионов металлов с органическими лигандами осуществляется через атомы кислорода.
3. Установлен состав полученных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cambridge Structural Database. Release 2007 (V5.28), Cambridge.
2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991. – 483 с.
3. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. -М.: Высш.шк., 1985. – 455 с.
4. Голуб А.М., Келер Х., Скопенко В.В. Химия псевдогалогенидов. – Киев: Вища. шк., 1981. – 360 с.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМ ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ И ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ

Ю.А. Захаров, А.Н. Попова, В.М. Пугачёв, В.Г. Додонов

С целью определения зависимости свойств (фазовый состав, состояние поверхности, морфология) нанопорошков систем железо-кобальт и железо-никель от условий их получения выполнен цикл работ с многофакторным планированием условий синтеза. Фазовый состав и дисперсная структура образцов рассмотрены методами малоугловой и широкоугловой рентгенографии, морфология и форма частиц – электронной микроскопией, состав примесей – дериватографически с одновременной масс-спектрометрией выделяющихся продуктов. Результаты по фазовому анализу образцов и коэффициентам распределения компонент показали образование твёрдых растворов с верхними и нижними пределами смешиваемости. Деривато-масспектрометрически определены состав поверхностных примесей, характер и температуры термоинициируемых процессов. Типичными являются десорбция H_2O , O_2 (до 120 °С) и аномально низкотемпературный термораспад поверхностных гидроксидов и карбонатов. Термогравиметрический анализ показал слабую окисляемость наносистем FeCo и FeNi , богатых железом. Изображения, полученные на растровом электронном микроскопе, позволили определить размеры, форму и морфологические особенности частиц металлов, получаемых при синтезе в разных условиях.

Одним из перспективных, но слабо изученных направлений физической химии и материаловедения наноразмерных металлов является изучение синтеза, свойств и перспектив практического использования многокомпонентных гомогенных (твёрдые растворы) или гетерогенных (наноккомпозиты) систем. Особый интерес при этом представляют переходные металлы группы железа.

Объектами исследования в настоящей работе являются наноразмерные металлоческие порошки (НРП) бинарных взаимных систем железо – кобальт (FeCo) и железо – никель (FeNi).

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

Применение НРП систем FeCo и FeNi может быть весьма разнообразным (магнитные материалы; катализаторы; магнетохимическое выделение радионуклидов; носители лекарственных веществ при направленной магнитно-управляемой доставке их в органмишень и т.д.). С точки зрения эффективного использования НРП они должны обладать требуемыми сочетаниями определённых физико-химических свойств, таких как минимальное разбавление диамагнитными примесями, требуемая дисперсность и моноразмерность (близкие или равные размерам единичных магнитных доменов), заданная

79

форма частиц, коррозионная устойчивость, высокая удельная поверхность. На практике реализуется комплекс тех или иных свойств [1], определяющий физические (технические) параметры материала.

Среди известных способов получения металлов нанометрового размера рядом особенностей и технологической перспективностью выделяется метод, основанный на восстановлении их соединений в растворах (водных и неводных), при контролируемых условиях реакции. Его достоинства – препаративная доступность, относительная простота аппаратного оформления, низкая энергоёмкость, возможность масштабирования синтеза. Метод является практически единственным, позволяющим получать по сравнительно простой и недорогой технологии достаточно крупные партии продуктов (до 100 кг в месяц). Несмотря на известность принципа синтеза и его перспективность, системные исследования в этой области отсутствуют; выполненные работы фрагментарны и в основном патентоориентированны [1-6], а все вопросы синтеза и свойств смешанных двухкомпонентных систем металлов не изучены, и рассматриваются нами впервые.

В целом данная работа является одной из первых в начатом нами систематическом изучении физико-химических процессов, протекающих при синтезе взаимных систем наноразмерных переходных металлов (НРМ) восстановлением различных прекурсоров в растворах (кинетика, автокаталитичность и др.), влияния условий проведения реакций (состав, концентрации и скорости подачи реагентов, температура, pH среды, условия перемешивания, действие магнитного поля и др.) на свойства целевого продукта (распределение нано- и субмикрочастиц по размерам, форма и морфология, фазовый состав, состояние поверхности, электрические и магнитные свойства), с общей задачей оптимизации условий синтеза для получения нанометаллов с требуемыми свойствами и разработки основ технологии.

Термодинамические условия синтеза НРМ методом осадительного восстановления из водных растворов солей проще всего получить из диаграмм $E_{\text{Red/Ox}}$ (окислительно-восстановительный потенциал) – pH среды.

Методом РФЭС было установлено, что использование термодинамически более активных восстановителей NaH_2PO_2 и NaBH_4 приводит к значительному загрязнению НРМ вследствие захвата при синтезе фосфора и бора, поэтому в качестве «чистого» восстановителя использовали $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При этом

рентгенофазовым анализом (аппарат ДРОН-3, медное излучение с Ni-фильтром) в сочетании с деривато-масспектроскопией (установка NETZSCH STA 409 PC/PG) – по термораспаду поверхностных гидроокисей и окислов металлов – были уточнены области pH, температур и концентраций реагентов, при которых возможен синтез систем FeCo и FeNi, практически без образования при их получении соответствующих гидроокисей и окислов.

Рентгеновский анализ (структурный и фазовый) показал образование в наносистемах FeCo и FeNi твёрдых растворов в широких областях варьирования относительных концентраций компонент.

Для системы FeCo (рисунок 1).

1. Из рентгенограмм следует, что в области составов от 50 до 70 вес. % кобальта существует только объемно-центрированная кубическая (ОЦК) фаза твердого раствора. За границами указанного диапазона наряду с этой фазой появляются другие, но зависимость параметра решетки ОЦК-фазы от весовой доли кобальта хорошо аппроксимируется линейной функцией в области составов от 35 до 90 %. При снижении доли кобальта ниже 30 % количество ОЦК-фазы быстро уменьшается. Параметр решетки в этой области практически равен параметру решетки обычного (массивного) железа (2,865 и 2,8664 Å соответственно).

2. При концентрациях кобальта менее 50% к этой фазе примешивается сложная по составу гидроксидная железо-кобальтовая фаза, в которой железо имеет степень окисления +3. Вероятно, эта фаза образуется уже после синтеза, когда от образовавшегося металлического осадка отмываются продукты реакции и избыток исходных реагентов, в том числе и восстановителя – гидразина.

3. В области более богатой кобальтом наблюдается нижняя (по железу) граница твёрдого раствора FeCo, появляются гидроксидная фаза и «кобальтовые» фазы. Размер решетки гидроксидной фазы на примере межплоскостного расстояния 101 линейно изменяется в области составов 75-100 вес. % по кобальту, достигая нормального значения 2,38 Å, соответствующего обычному гидроксиду кобальта. Что касается второй фазы, то это твердый раствор железа в высокотемпературной гранецентрированной (ГЦК) кобальтовой фазе. В очень малом количестве эта фаза появляется уже при 75-80 мол. % кобальта, но здесь невозможно достаточно точно определить ее параметр. После 90 % (где исчезает ОЦК-фаза) параметр ГЦК-фазы

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМ ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ И ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ

линейно убывает до величины параметра чисто «кобальтовой» фазы. Предел растворимости лежит в области около 91 % Co по исходному составу. Смешанной ГЦК-фазе сопутствует в небольшом количестве нормальная (термодинамически устойчивая для массивного Co при комнатной температуре) гексагональная фаза кобальта, о параметрах решетки и о составе которой судить пока сложно.

В системе FeNi в области 55–100 вес. % Ni реализуются твердые растворы на основе

никелевой фазы без нижней по железу границы смешиваемости, которая наблюдается в случае раствора железо-кобальт, построенного на основе кристаллической решетки железа. В образцах, содержащих 35-55 мол. % никеля, основной фазой является ОЦК-фаза, но все более заметной становится ОЦК-фаза, характерная для нормального железа (т.е. наблюдается нижняя по никелю граница смешиваемости) (рисунок 1).

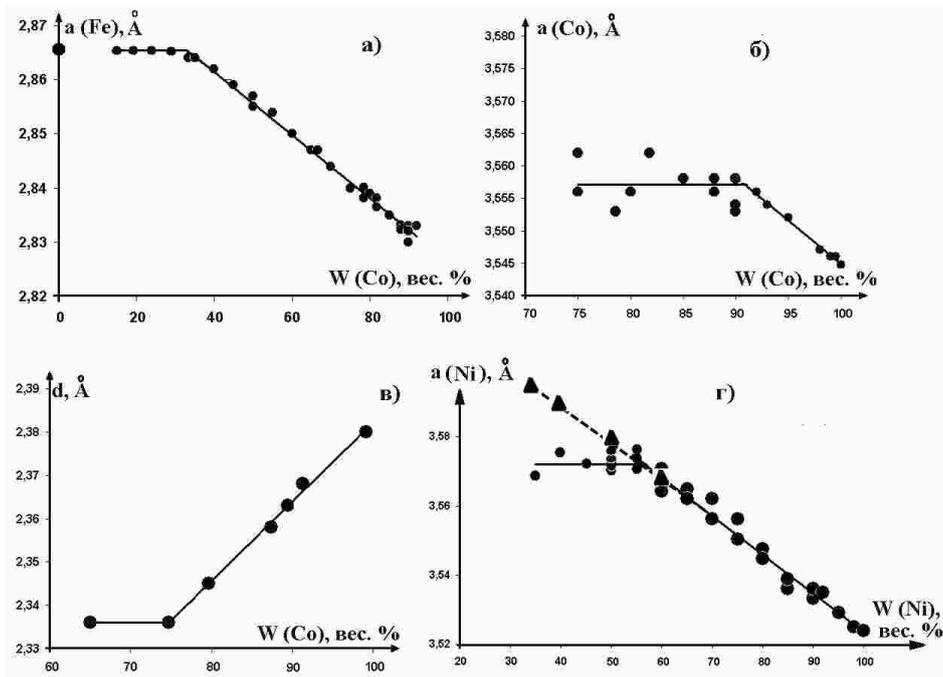


Рисунок 1. а) параметр решетки ОЦК фазы FeCo; б) параметр решетки ГЦК фазы FeCo; в) межплоскостное расстояние 001 гидроксида кобальта; г) параметр решетки ГЦК фазы FeNi (● – без предварительной обработки, ▲ – после прогрева до 700 °С)

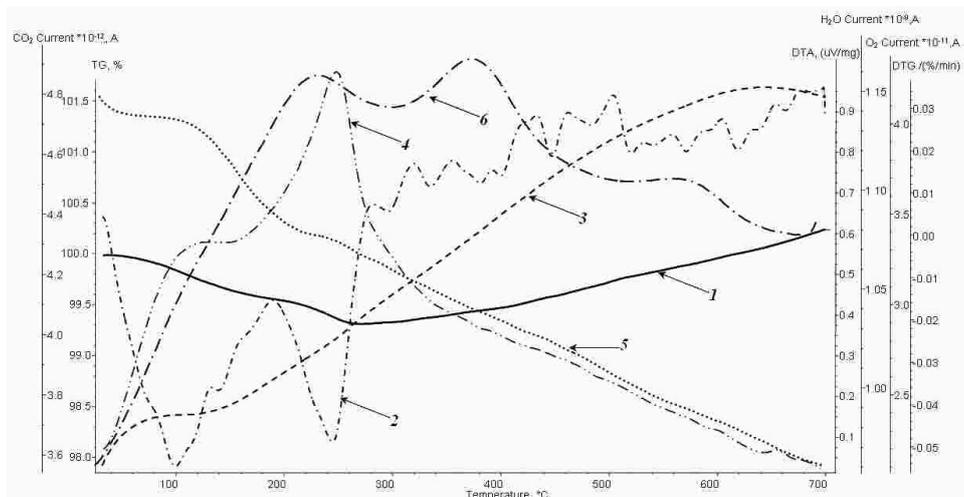


Рисунок 2. Термоаналитические данные для НРП FeNi: 1 – кривая ТГ; 2 – кривая ДТА, 3 – кривая DTG, 4, 5, 6 – ионные токи соответственно для H₂O, O₂ и CO₂

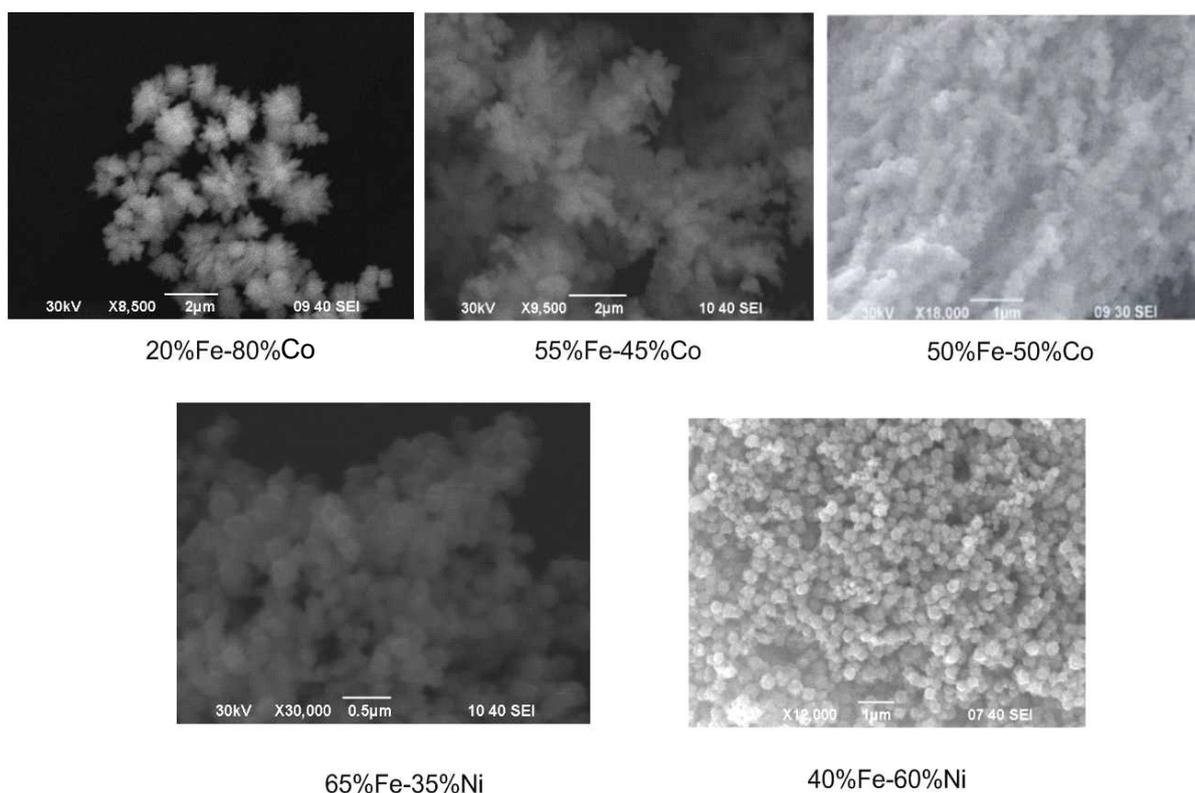


Рисунок 3. Типовые формы и размеры агломератов взаимных наноразмерных систем металлов

При еще меньшем содержании никеля ОЦК-фаза становится преобладающей, а в образцах, содержащих менее 20 % никеля (по реагентам при синтезе), появляются окисные фазы. Аналогичная картина получается из дифрактометрических (литературных) данных ASTM по твердым растворам FeNi (твердые растворы получены из расплавов). Растворимость железа в ГЦК-фазе никеля ограничена 45 %. Далее, \approx до 60% по содержанию железа образуются пересыщенные растворы. Однако прогрев составов FeNi в инертной атмосфере до 700 °С приводит к расширению пределов растворимости (рисунок 1. г). Таким образом, впервые методом восстановления солей из водных растворов в условиях, разрешённых диаграммой $E_{Red/Ox} - pH$ среды (высокая щёлочность, избыток восстановителя, 80 °С), получены нанокристаллические твёрдые растворы металлов группы железа, не содержащие в установленных пределах составов, примесей окислов и гидроокисей (за исключением поверхностных nanoостровков – продуктов окисления при хранении).

Рентгенофлуоресцентный зондовый анализ (РФА) показал, что соотношения компонент (Fe и Ni, Fe и Co) в области образова-

ния твёрдых растворов соответствуют расчетным (подтверждение образования растворов), а также наличие в НРМ примеси O_2 (1–6 вес.% в зависимости от режима синтеза) и высокую степень чистоты по другим анализируемым элементам (менее 0,05 вес.%). В связи с этим и общей задачей изучения поверхности НРМ и характера термостимулируемых превращений в них был выполнен дериватографический анализ, совмещенный с массспектрометрией выделяющихся продуктов. Установлено качественное подобие состава адсорбированных газов и поверхностных nanoостровковых соединений для всех рассмотренных НРМ – сорбция H_2O , O_2 , CO_2 , гидроокиси, окислы, карбонаты, изучена зависимость их количеств от условий синтеза (рисунок 2).

Показан также качественно общий характер реакций, протекающих при нагревании НРМ, – десорбция, термораспад поверхностных гидроокисей, карбонатов, окислов, вторичное окисление НРМ следовым количеством кислорода. Установлены температурные области протекания этих реакций для НРМ разных составов. Они близки для процессов десорбции (80–120 °С) и более заметно отличаются для реакций термораспада nanoостровков гидроокисей (230–280 °С), карбонатов (300–320 °С) и окислов (360–400 °С).

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМ ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ И ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ

Обращает на себя внимание следующее:

1. термостабильность наноразмерных поверхностных соединений существенно (по температурным областям разложения – на сотни градусов) ниже, чем известные для массивных образцов, что открывает возможность глубокой очистки НРМ от загрязнений – при мягком подогреве НРМ в инертной атмосфере;

2. общее содержание O_2 в НРМ, оценённое для образцов разного способа синтеза из кривых TG и данных масс-спектрометрии, сопоставимо или несколько меньше количества O_2 по результатам РФА, что соответствует полученным данным о малой пористости и неразвитости внутренней (закрытой) поверхности в агломератах;

3. результаты по дериватографии (рисунок 2) и рентгеновскому анализу позволяют сделать вывод о слабой окисляемости твёрдых растворов FeCo и FeNi в областях относительно богатых железом, и что особенно интересно – двухфазных систем раствор FeNi – наноразмерное железо. Причины этих особенностей, важных для перспектив практического использования рассматриваемых систем, требуют изучения.

В качестве примера влияния на размеры и форму НРМ режимов получения могут служить реализованные сферические, дендритообразные и цепочечные структуры системы FeCo (рисунок 3), что иными способами получения нанопорошков реализовывать не удавалось (известно, что одной из насущных проблем является создание наномагнитопроводов, что требует разработки способов получения протяжённых – нитеподобных, цепочечных – наноструктур ферромагнитных материалов).

В целом морфология частиц описывается в рамках трёхуровневой (по размерам частиц) модели. Фракция 5–15 нм составлена из монокристаллитов, что подтверждается сравнением данных по МУР, уширению дифракционных линий и эффектам по влиянию жёсткой механической и радиационной обработки образцов НРМ. Нанокристаллиты блокируются в агрегаты – сфероподобные, раз-

мерами 100–200 нм, либо фрактального типа (рисунок 3), достаточно компактные, с незначительной пористостью и внутренней поверхностью, что следует из прямых измерений пористости НРМ и сравнения (близости) величин удельной поверхности, определённых по БЭТ, и оценённых из данных МУР и электронной микроскопии (в сферическом приближении). Эти агрегаты в свою очередь могут блокироваться в более крупные, рыхлые ассоциаты различной формы (пример на рисунок 3).

Выполненные измерения показали также наличие интересных особенностей ряда свойств скомпактированных прессованием и порошкообразных НРМ (электропроводность, фотолюминесценция, спекаемость).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дзидзигури Э.Л., Кузнецов Д.В., Левина В.В., Сидорова Е.Н. Свойства ультрадисперсных порошков металлов, полученных химическим диспергированием. // «Перспективные материалы». 2000. №6. С. 87-92.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
3. U Nou, Sony Gao. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 1510.
4. Chai Liyuan, Zhong Haiyan. // Transactions of Nfsoc. 1996. V.6. No 2. P. 22.
5. Fine Particles – Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth / ed. by T. Sugimoto // Marcel Dekker, New York. 1996.
6. Puentes V.F., Krishnan K.M., Alivisatos A.P. // Science, 2001. V. 291. P.2115.
7. Захаров Ю.А., Комыков Р.П., Стёпина И.М. и др. Получение и физико-химические свойства наноразмерных никеля и кобальта. // «Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10)». Сборник докладов Десятой международной конференции, 10-12 октября 2007 года: в 2 т. / ГОУ ВПО «КемГУ». – Т.2 – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2007. С.285-289.