

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ДЛЯ СОВРЕМЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ю.А. Захаров, Р.П. Колмыков

Рассмотрен один из химических способов получения наноразмерных частиц никеля и кобальта – восстановление в щелочной среде из водных растворов, содержащих хлориды соответствующих металлов. Синтез осуществлялся в химическом реакторе сливного типа при механическом перемешивании без каких-либо стабилизаторов, ПАВов или ингибиторов коагуляции. Получены ультрадисперсные порошки с частицами различных средних размеров и форм. Чистота получаемых порошков превосходит 99%. Исследованы основные факторы синтеза, влияющие на размер частиц никеля и кобальта. В целом при рассмотренном способе синтеза процессы агломерирования весьма выражены, но в значительной мере управляемы. Заметное влияние на них оказывают соотношения концентраций исходных реагентов, режим перемешивания, а также вид использованного восстановителя. Рассмотрена морфология получаемых частиц и некоторые их свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективы применения ультрадисперсных порошков (УДП) никеля и кобальта в различных областях постоянно расширяются. Наноразмерные порошки кобальта обладают большой индукцией насыщения и являются перспективным материалом для создания магнитных жидкостей, компактных композиционных материалов. Суспензии наночастиц Ni и Co используют в качестве присадок к моторным маслам для восстановления изношенных деталей автомобильных и других двигателей непосредственно в процессе работы [1].

Известна перспективность применения их в системах записи и хранения информации, для создания постоянных магнитов, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров, в медицине и биологии (для направленного переноса лекарств, для магниторезонансной томографии и т.д.) [2].

С точки зрения потребителя, наиболее важными характеристиками УДП являются следующие: химическая чистота, фазовый состав, дисперсность, распределение частиц по размерам, временная и температурная стабильность (для металлических порошков) [1].

Известно, что большинство методов получения УД материалов, особенно физические, энергоемки, требуют наличия специального сложного оборудования, и в качестве исходных материалов используют уже готовые более крупные порошки нужного состава. При этом трудно контролировать химический состав конечного продукта; кроме того, в процессе получения происходит, как правило, загрязнение УД материалами-охлаждителями [3].

Субмикронные порошки кобальта могут быть получены пиролизом соответствующих летучих карбониллов. Недостатком этого метода является высокая токсичность исходных вещества и относительно низкая степень дисперсности получаемых металлов. Нанопорошки можно получить восстановлением соответствующих солей в водных растворах при помощи боргидридов и гипофосфатов, однако наночастицы металлов в этом случае неустойчивы в водной среде вследствие окисления и агрегации. Кроме того, при использовании названных восстановителей полученные металлы содержат значительное количество бора (фосфора), удалить который из осадка практически невозможно. Кобальт может быть восстановлен из своих солей при помощи водного раствора гидразина. В этом случае полученный металл не содержит трудно устранимых примесей [4].

Вопросам синтеза наноразмерных частиц (НРЧ) кобальта при окислительно-восстановительных реакциях в водных и неводных средах посвящен ряд работ [3]. Однако свойства получаемого продукта, влияние условий получения наночастиц на их размеры, дисперсную структуру, состав и свойства до настоящего времени изучены определено недостаточно. Известно, например, что при получении НРЧ таким путем сильно выражены процессы их агрегирования в реакционной среде, осложняющие синтез наноразмерных частиц и дестабилизирующие свойства как собственно НРЧ, так и скомпактированных из них материалов. Борьба с этими побочными процессами возможна, по меньшей мере, в двух направлениях: стабилизация НРЧ в процессе получения введением в реакционную среду разного рода поверхностных пассиваторов, либо диспергиро-

вание образовавшихся при синтезе конгломератов.

Первый путь является традиционным, но связан с усложнением состава реагентов и загрязнением НРЧ вводимыми стабилизаторами; возможности второго направления при синтезе НРЧ в жидких средах практически не изучены.

В связи с расширением областей применения ультрадисперсных (УД) материалов возникает потребность не просто в переводе вещества в ультрадисперсное состояние, но и в создании наноматериалов с определенным комплексом свойств. Использование ультрадисперсных порошков (УДП) металлов и сплавов во многом ограничено физико-химическими характеристиками данных материалов, а именно: высокой пирофорностью, термовременной нестабильностью, широким разбросом величин частиц по размерам, значительным содержанием оксидов и примесей, необходимостью создания специального защитного покрытия или герметичной упаковки и т. д. В связи с этим актуальной становится разработка такой технологической цепочки, которая позволила бы, во-первых, свести к минимуму вышеперечисленные недостатки, а во-вторых, в ходе изготовления УДП регулировать структуру и свойства получаемых материалов.

Данная работа является одним из первых шагов на пути создания такой технологической цепочки. Преследуется цель создания наноразмерных порошков кобальта высокой дисперсности и чистоты с относительно низкой себестоимостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение НРЧ никеля и кобальта проводили при 85-95°C восстановлением $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, соответственно, в сильно-щелочной среде. В качестве восстановителя использовался гидразингидрат и сульфат гидразина в сверхстехиометричном количестве. Варьировались исходные концентрации всех реагентов.

Полученные НРЧ отделяли центрифугированием, промывали в абсолютном этаноле, сушили и хранили над P_2O_5 .

Фазовый состав и дисперсную структуру образцов исследовали методами малоугловой и широкоугловой рентгенографии. Кривые интенсивности малоуглового рассеяния были получены на установке КРМ-1 (Cu K_α излучение, Со-фильтр), профили дифракционных пиков (111) кобальта получены на дифрактометре ДРОН-3 также в медном излу-

чении. Измерения проводили путем подсчета импульсов в отдельных точках. Полученные экспериментальные данные были нормированы на интенсивность падающего пучка, после чего в них вводилась поправка на коллимационные искажения. По кривым малоуглового рассеяния рассчитывались массовые функции распределения неоднородностей по размерам. Результаты сопоставлялись с функциями распределения по размерам кристаллитов, рассчитанными по профилю дифракционного пика (111). Все расчеты выполнены в приближении сферической формы частиц. Для обработки данных широкоугловой и малоугловой рентгенографии использовалось программное обеспечение, разработанное авторами [5, 6].

Информация о рельефе поверхности, формах и размерах агломератов получена при помощи растровой электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 SEM; химический состав поверхности и характер термобилизуемых на ней реакций изучались дериватомасспектрометрически (установка NETSCH STA 409)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы факторы, определяющие размер частиц Ni и Co, –общая концентрация Ni^{2+} или Co^{2+} , начальная концентрация гидразина, концентрация NaOH. Экспериментальные результаты представленные на рисунках 1-3 соответственно, показывают, что средний размер частиц Ni и Co (\bar{d}) растет с увеличением $[\text{Ni}^{2+}]$ и $[\text{Co}^{2+}]$, а также $[\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, и становится меньше с увеличением $[\text{NaOH}]$. Влияние температуры на средний размер частиц порошка Ni незначительно, но ее увеличение благоприятствует ускорению реакции.

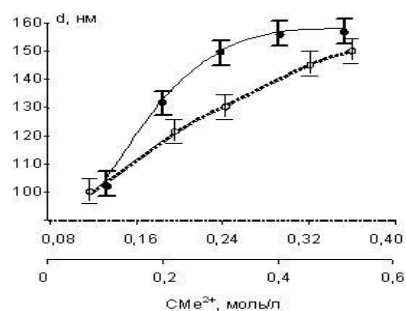


Рисунок 1. Зависимость размера частиц нанопорошков от концентрации соответствующих солей металлов: Co –; Ni –

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ДЛЯ СОВРЕМЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

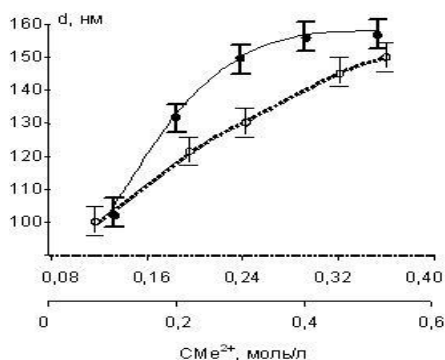


Рисунок 2. Зависимость размера частиц нанопорошков от концентрации восстановителя: Co –; Ni – —

Изучение результатов электронно-микроскопических наблюдений позволило выявить ряд интересных морфологических особенностей получаемых нанопорошков. В зависимости от соотношений концентраций исходных реагентов реализуются различные формы агрегирования – от сферической до фрактальной (рисунки 4-6). Это явление пока не объяснено, и поэтому требует дальнейшего изучения.

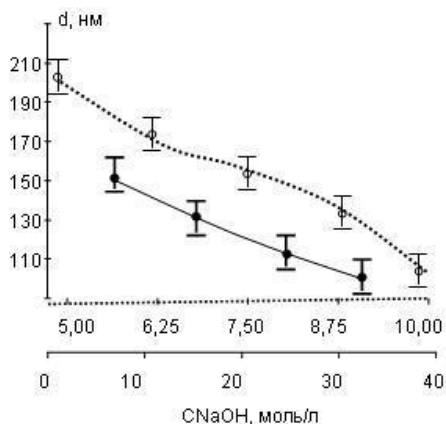


Рисунок 3. Зависимость размера частиц нанопорошков от концентрации NaOH: Co –; Ni – —

В целом морфология частиц описывается в рамках трехуровневой (по размерам частиц) модели. Фракция 5 – 15 нм (рисунок 7) составлена из монокристаллитов, что подтверждается сравнением данных по МУР, уширению дифракционных линий и эффектам по влиянию жесткой механической и радиационной обработки образцов НРЧ. Нанокристаллиты блокируются в агрегаты – сфероподобные, размерами 100 – 200 нм, либо фрактального типа (рисунки 5, 6), достаточно компактные с незначительной пористостью и

внутренней поверхностью, что следует из прямых измерений пористости НРЧ и сравнения (близости) величин удельной поверхности, определенных по БЭТ, и оцененных из данных МУР и электронной микроскопии (в сферическом приближении). Эти агрегаты в свою очередь могут блокироваться в более крупные, рыхлые ассоциаты различной формы (например, на рисунок 4).

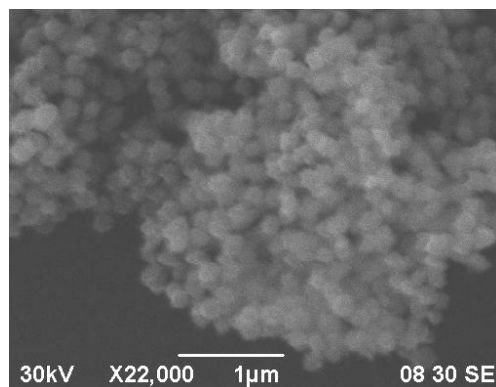


Рисунок 4. Форма нанометрического порошка никеля (скопление сферических агрегатов размером 150-200 нм)

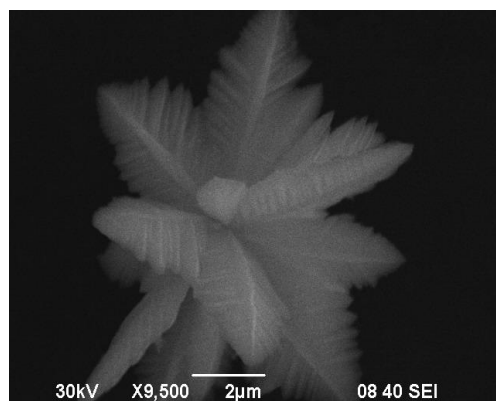


Рисунок 5. Форма реализации конгломератов наночастиц кобальта: 5-10 микронные образования с длинными плоскими иглами (1-5 мкм). Ширина на полувысоте ≈ 100 нм, толщина 50-90 нм

Рентгенофлуоресцентный зондовый анализ (РФА) показал наличие в НРЧ 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 НРЧ и характера термостимулируемых превращений в них был выполнен дериватографический анализ, совмещенный с масспектрометрией выделяющихся продуктов. Установлено качественное подобие состава адсорбированных газов и по-

верхностных наноструктурных соединений для всех рассмотренных НРЧ – сорбированные H_2O , O_2 , CO_2 , гидроокиси, окислы, карбонаты, изучена зависимость их количеств от условий синтеза.

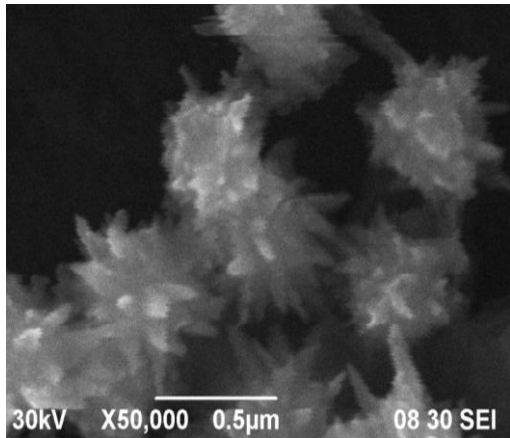


Рисунок 6. Полумикронные структуры частиц никеля в форме «ежей», с иглами длиной 100-200 нм, шириной на полувысоте 50-70 нм, толщиной до 50 нм

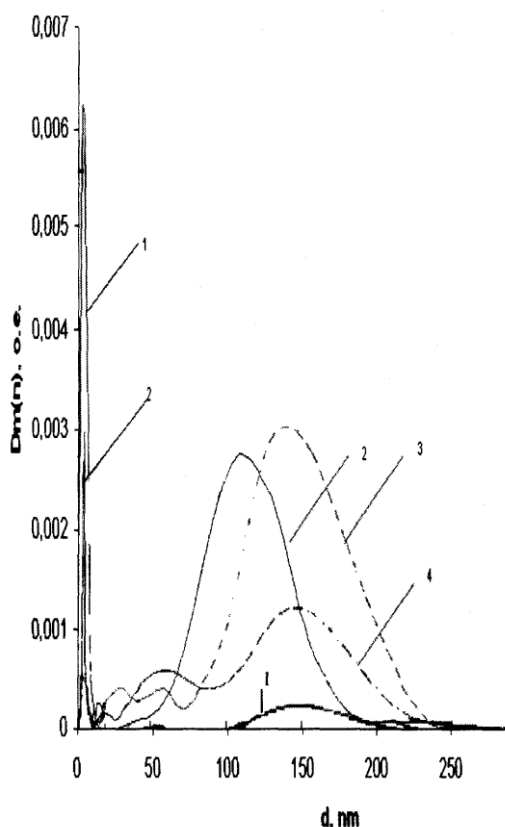


Рисунок 7. Массовые функции распределения НРЧ по размерам (из данных по МУР): 1 – Ni с ПАВ дифенил-4-аминоссульфо кислоты на-

триевой солью; 2 – Co (частицы-сферолиты); 3 – Co (соотношение концентраций гидразин/щелочь > 1); 4 – Co (частицы-фракталлы)

Показан также качественно общий характер реакций, протекающих при нагревании НРЧ, - десорбция, термораспад поверхностных гидроокисей, карбонатов, окислов. Установлены температурные области протекания этих реакций для НРЧ разных составов. Они близки для процессов десорбции (80 – 120°C) и более заметно отличаются для реакций термораспада наноструктур гидроокисей (230 – 280°C), карбонатов (360 – 400°C).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показана возможность проведения недорогого, простого в аппаратном исполнении, а главное, масштабируемого синтеза для производства магнитных частиц кобальта и никеля различной дисперсности и формы организации. Установлено влияние концентраций исходных реагентов на размеры и форму частиц. В результате подобного синтеза можно получить порошки высокой чистоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 1. С. 53 – 83.
2. Губин С.П., Кокшаров Ю.Л. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтсодержащих наночастиц // Неорг. материалы. 2002. Т. 38. № 11. С. 1287 – 1304.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.Т., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
4. Chai Liyuan, Zhong Haiyan. Transactions of Nfsoc, 1996. V.6. No 2. P. 22.
5. Dodonov V.G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data // Z. Kristallogr. Suppl. issue. 1991. No 4. P. 102.
6. Додонов В.Г., Пугачев В.М. Использование ненулевых дифракционных рефлексов для анализа дисперсности продуктов твердофазных реакций // VI Международная конференция «Радиационные гетерогенные процессы». Тез. докл. – Россия. Кемерово, 1995. – Т. 2. – С. 153.