

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ Ni-Co

Кагакин Е.И., Лапсина П.В., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Созинов С.А.

В работе рассмотрена возможность получения наноразмерной двойной системы Ni-Co путем восстановления смеси труднорастворимых карбонатов никеля и кобальта. Предложена многоуровневая модель строения частиц двойных систем.

Ключевые слова: никель, кобальт, наночастицы, двойные системы, труднорастворимая соль, восстановление, гидразин

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные двойные системы переходных металлов на основе никеля и кобальта являются перспективными материалами, имеющими широкий спектр практического применения, в частности, в электронике и катализе. Однако способы получения, а также свойства получаемых систем в настоящее время практически не изучены систематически. Поэтому представляется важным определение возможности получения таких систем из труднорастворимых солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноразмерные двойные системы Ni-Co получали восстановлением смесей соответствующих труднорастворимых карбонатов водным раствором гидразингидрата при температуре 80°C.

В Центре коллективного пользования Кемеровского научного центра СО РАН методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM6390 SEM с приставкой для микроанализа JED 2300 получена информация о поверхности и форморазмерных характеристиках получаемых двойных металлических систем, а также установлен элементный состав.

Фазовый состав и нанокристаллическую структуру образцов исследовали на кафедре ХТТ КемГУ методами дифракции рентгеновских лучей. Измерения интенсивности малоуглового рассеяния выполнены на установке КРМ-1 «на просвет» в железном характеристическом излучении подсчетом импульсов в точках в интервале углов от 0.05° до 3° по 2 θ (0.002–0.35 Å⁻¹). Измерения выполнены при одинаковой (в пределах 5%) интенсивности первичного пучка рентгеновского излучения. По кривым малоуглового рассеяния рассчитаны функции распределения частиц по размерам $D_m(d)$ в приближении однородных

сфер. Компьютерная обработка данных проведена согласно [1-3]. Дифрактограммы для рентгенофазового анализа (РФА) и определения параметров решетки получены на дифрактометре ДРОН-3.0 также в железном характеристическом фильтрованном излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные методом РЭМ, показали, что двойные системы Ni-Co независимо от состава представлены частицами преимущественно сферической формы размером до нескольких микрон, состоящими из наноразмерных структур (Рисунок 1). Однородность (по форме) частиц может указывать на монофазность системы, что можно интерпретировать как косвенный признак образования твердого раствора никель-кобальт в выбранных областях составов.

Результаты исследования полученных систем методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) показали, что функции распределения частиц по размерам многомодальны (Рисунок 2). Однако можно выделить две основные моды: первый максимум, находящийся в области размеров до 50 нм (Рисунок 2б), вероятно, относится к нанокристаллитам, из которых слагаются агломераты. Максимум в области 0,1–0,6 мкм, скорее всего, имеет агрегационную природу и характеризует размер агломератов исходных нанокристаллитов (Рисунок 2а). С ростом доли никеля в системе интенсивность функций распределения заметно увеличивается, а агломерационный максимум при этом также существенно смещается в область меньших размеров. Это может быть связано с тем, что, обладая большим значением растворимости ($ПР_{NiCO_3} \sim 10^{-7}$, $ПР_{CoCO_3} \sim 10^{-13}$), карбонат никеля обеспечивает получение большого количества центров кристаллизации, вследствие чего формируется большее количество нанокристаллитов.

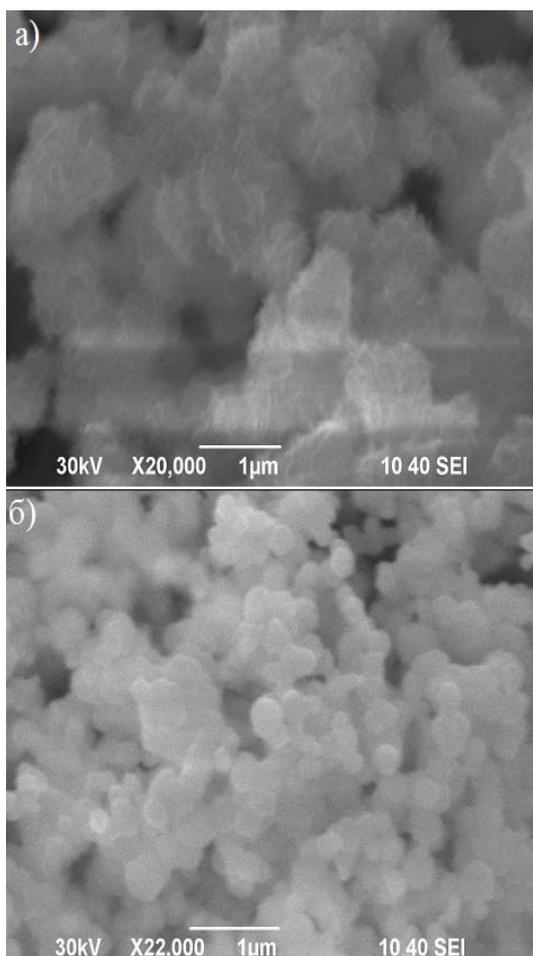


Рисунок 1 – Растровые электронные микрофотографии двойных систем Ni-Co: а) Ni/Co 0,25/0,75; б) Ni/Co 0,5/0,5.

Методом РФА установлено (Рисунок 3), что при совместном восстановлении смесей карбонатов двух этих металлов гидразингидратом, в зависимости от состава, образуются либо индивидуальные, либо две металлические совместно присутствующие фазы: гексагональная плотноупакованная (ГПУ) и гранецентрированная кубическая (ГЦК). При восстановлении смесей, содержащих 0–20% никеля, образуется только ГПУ фаза. Объем элементарной ячейки и средний атомный объем (CAO) слабо убывают с увеличением содержания никеля примерно по линейной зависимости. ГЦК фаза получается при составах, начиная с 25% Ni, вместе с ГПУ фазой, содержание которой уменьшается почти до полного исчезновения к 50% Ni.

Относительно небольшое содержание ГПУ фазы при составах 30–40% Ni позволяет измерить параметр решетки и CAO ГЦК фазы с хорошей точностью. Напротив, наличие большого количества ГЦК фазы мешает измерению параметров ГПУ фазы, тем не ме-

нее, anomalно высокие значения CAO для нее (как и объема элементарной ячейки) приходится признать достоверными. Судя по всему, в этой области наблюдается пересыщение твердого металлического раствора с ГПУ структурой никелем, и anomalно увеличение CAO есть следствие специфического влияния на эту структуру избыточного количества никеля.

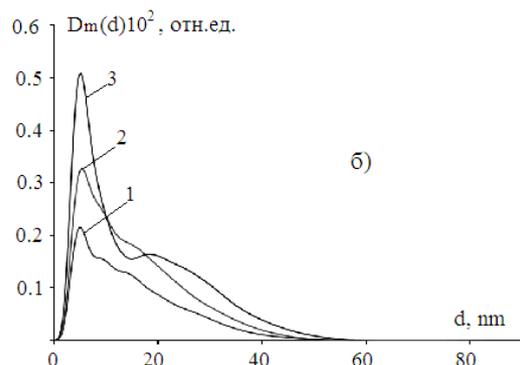
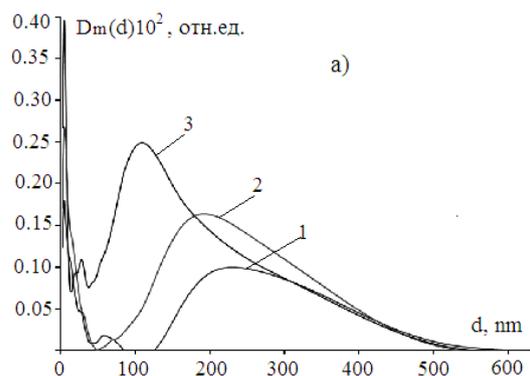


Рисунок 2 – Массовые функции распределения частиц двойных систем Ni-Co по размерам в зависимости от состава (1 – Ni/Co 0,25/0,75; 2 – Ni/Co 0,5/0,5; 3 – Ni/Co 0,75/0,25): а) общий вид функций распределения; б) область наименьших размеров.

Монофазность в области 0–20% Ni хорошо соответствует одному из вариантов фазовой диаграммы [4] двухфазность в широкой области 25–50% – другому [5], однако в двухфазной области не должен был бы меняться параметр решетки ГЦК фазы. Так что сложный характер фазового портрета получаемой системы напрямую не регулируется фазовыми диаграммами.

Существенную роль в формировании фазового состава может играть наноразмерность материала, образующегося на ненаблюдаемой стадии синтеза. О влиянии этого фактора на энергетическое состояние вещества говорится в работах [6, 7]. Суть предположений авторов сводится к тому, что соот-

ветствующее энергетическое состояние (для реализации высокотемпературных фаз) может быть достигнуто не только нагреванием, но и иными способами, в частности, за счет сверхвысокой дисперсности. Для характеристики этого состояния вводится понятие эффективной температуры. Так и в нашем случае, если сравнивать полученные результаты с фазовой диаграммой [4], образование ГЦК структуры для состава 25% никеля можно объяснить некоторой условной «нагретостью» частиц примерно до 600 К.

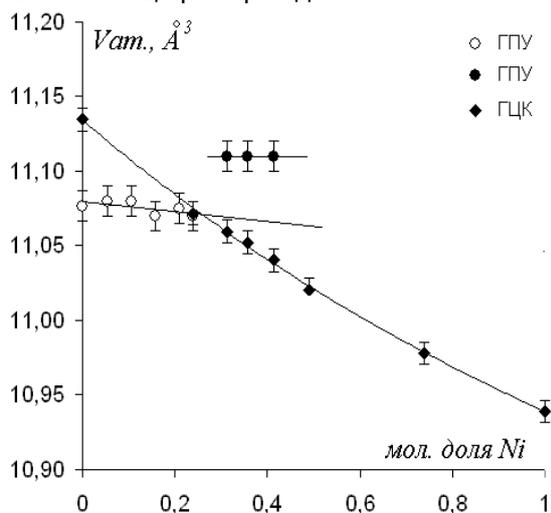


Рисунок 3 – Зависимость среднего атомного объема от состава системы в фазах твердых растворов никель-кобальт.

Согласно данным МУР зависимость содержания наноконпоненты от состава имеет явно немонотонный характер, что наглядно видно из результатов, представленных на рисунке 4 (аномальное, скачкообразное изменение характера зависимости интенсивности первого максимума $D_m(d_0)$ от состава двойной системы в области 20–25% Ni). С другой стороны, согласно данным РФА, начиная с 25% Ni, отмечается появление другой фазы (ГЦК) наряду с ГПУ. Таким образом, наблюдаемые в МУР аномалии связаны, скорее всего, с изменением фазового состава исследуемой системы.

Для сопоставления с результатами исследований размерных характеристик частиц методом МУР, проведена оценка размеров кристаллитов металлов по уширению дифракционных линий с использованием метода Селякова-Шеррера. Размеры кристаллитов для полученных двойных систем составляют величину 15–20 нм, что согласуется с результатами исследований методом МУР.

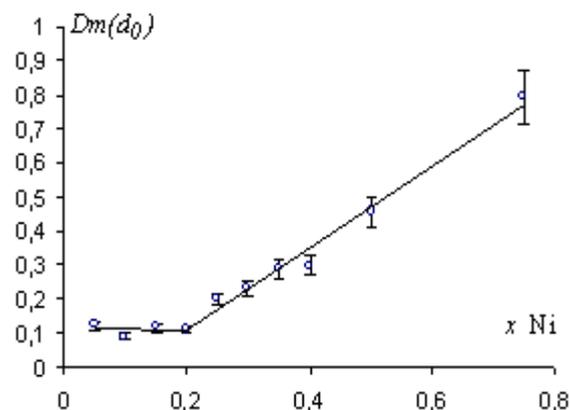


Рисунок 4 – Зависимость интенсивности первого максимума функции распределения от состава двойной системы Ni-Co.

Анализ результатов элементного состава показал, что содержание никеля в получаемых системах несколько занижено по сравнению с заложенным соотношением компонентов. Это может быть связано с различной растворимостью компонентов. Другой возможной причиной может быть то, что состав получаемых исходных карбонатов точно не известен. Карбонаты никеля и кобальта осаждали из растворов хлоридов металлов углекислым натрием, при этом, вероятно образование и гидрокарбонатов. Это не учитывалось при получении систем заданного состава.

Содержание кислорода в получаемых системах, определенное методом РФЛА, варьируется в диапазоне 8–25 масс. %. В это количество вносит вклад сорбированный на поверхности порошков кислород, т. к. все эксперименты проводились на воздухе, а также кислород, адсорбированный углеродной подложкой предметного столика.

Исходя из результатов, полученных разными методами, для двойных систем Ni-Co морфология может быть также объяснена в рамках модели, предложенной для описания морфологии индивидуальных наноструктурированных металлов никеля и кобальта [8, 9]. Фракция до 50 нм представлена нанокристаллитами, которые слагаются в агрегаты I уровня, имеющие размеры 100–600 нм. Эти агрегаты, в свою очередь, могут ассоциироваться в более крупные частицы II уровня преимущественно сферической формы. А для систем с низким содержанием никеля (менее 50 масс. %) характерно взаимодействие частиц II уровня с образованием агломератов III уровня.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения наноразмерных двойных систем Ni-Co при восстановлении водным раствором гидразингидрата смесей их труднорастворимых солей. Предложена многоуровневая модель строения частиц двойных систем.

Данный способ получения имеет ряд преимуществ: доступность препаратного и аппаратного выполнения синтеза, низкая энергоёмкость, получение необходимого количества продукта, не загрязнённого посторонними примесями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986., с.210
2. Dodonov V.G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data // Z. Kristallogr. Suppl. – 1991. – №4. – P.102.
3. Додонов В.Г. Применение малоуглового рассеяния для анализа структуры неоднородных материалов. Пакет прикладных программ // IX Международн. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-9. Тез. докл. – 1996. – С. 139-140.
4. Наноструктурированные порошки Ni, Co и системы Ni-Co, полученные восстановлением кристаллических карбонатов водным раствором гидразингидрата: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04/Лапсина Полина Валентиновна/ Кемеровский государственный университет. Кемерово, 2013. – С.17.
5. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. – М.: Машиностроение, 1997.
6. Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Кривенцов В.В., Попова А.Н., Толочко Б.П., Богомяков А.С., Додонов В.Г., Карпушина Ю.В. Структура наноразмерных биметаллов Fe-Co и Fe-Ni // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77, №2. – С. 164-167.
7. Zaharov, Yu.A., Pugachev V.M., Dodonov V.G., Popova A.N, Kolmykov R.P., Rostovtsev G.A., Vasiljeva O.V., Zyuzuukina E.N., Ivanov A.V., Prosvirin I.P. Nanosize Powders of Transition Metals Binary Systems // Journal of Physics: IV Nanotechnology International Forum (Rusnanotech2011); Conference Series. – 2012. – Vol. 345 – P. 012024-012031.
8. Лапсина П.В., Кагакин Е.И., Додонов В.Г., Пугачев В.М. Химическое восстановление малорастворимых солей никеля и кобальта с получением наноструктурированных металлов // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 32, №13. – С. 55-59.
9. Лапсина П.В., Додонов В.Г., Пугачев В.М., Кагакин Е.И. Получение ультрадисперсного кобальта восстановлением кристаллического карбоната кобальта // Вестник КемГУ. – 2012. –Т. 1, №4(52). – С. 272-276.