

УДК 537.311.1:541.182.023.4

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ КОБАЛЬТ-НИКЕЛЬ
*Ю. А. Захаров, Р. П. Колмыков, В. М. Пугачев, С. Ю. Лыричиков***PHASE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF COBALT-NICKEL SYSTEM NANOPOWDERS**
Yu. A. Zakharov, R. P. Kolmykov, V. M. Pugachev, S. V. Lyrshchikov

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, в рамках госзаказа № 2014/64. В работе использовано оборудование Кемеровского государственного университета и Центра коллективного пользования Кемеровского научного центра в рамках соглашения о НОЦ «Химическое материаловедение».

Способом восстановления из водных растворов хлоридов кобальта и никеля получены нанопорошки системы кобальт-никель. Показано образование твердых растворов системы кобальт-никель, построен ее фазовый портрет. На основании полученных результатов осуждаются особенности фазового состава и морфологии исследуемой системы.

The nanopowders of cobalt-nickel system are synthesized by reduction of cobalt and nickel chlorides water solutions. Formation of solid solutions of cobalt-nickel system is shown, its phase portrait is built. On the basis of the received results, features of phase structure and morphology of the investigated system are discussed.

Ключевые слова: система кобальт-никель, нанопорошок, фазовый состав, морфология.

Keywords: cobalt-nickel system, nanopowder, phase structure, morphology.

Введение

Нанопорошки (НП) двойной системы Co-Ni имеют значительные перспективы (а также уже реализованные варианты) использования в практике. Благодаря большой индукции магнитного насыщения они являются перспективными материалами для создания магнитных жидкостей и компактных композиционных материалов, используются в системах записи и хранения информации, для создания постоянных магнитов, в качестве магнитных сенсоров, а также в медицине и биологии (для направленного переноса лекарств, в магниторезонансной томографии и т. п.).

Расширяющееся применение НП переходных металлов требует изучения процессов, протекающих при различных вариантах их получения, а также широкого спектра физико-химических свойств, в том числе формо-размерных характеристик, параметров агрегации частиц, фазового и химического составов. Опубликованные работы по комплексному изучению НП Co-Ni отсутствуют, что не позволяет рассмотреть фундаментальный вопрос об особенностях свойств и поведении этой системы, связанных с наноразмерностью. В настоящей работе представлены результаты изучения морфологии получаемых восстановлением гидразингидратом частиц, и взаимосвязи ее с установленным фазовым составом системы.

Методика эксперимента

Объекты получали методом восстановления гидразингидратом водных растворов хлоридов кобальта и никеля [1].

Поставленная в работе задача решалась сочетанием методов растровой электронной микроскопии (РЭМ), методом атомно-силовой микроскопии, методов рентгенографии и определения удельной поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру (БЭТ).

Фазовый состав и дисперсную структуру образцов исследовали методами малоугловой и широкоугловой

рентгенографии. Кривые интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновского излучения были получены на дифрактометре КРМ-1 (Cu K α излучение, Ni-фильтр), рентгенофазовые и рентгеноструктурные анализы проведены на дифрактометрах Дифрей 401 и ДРОН-3 в медном и железном излучении. По кривым малоуглового рассеяния рассчитывались массовые функции распределения неоднородностей по размерам (МФРНР). Результаты сопоставлялись с функциями распределения по размерам кристаллитов, рассчитанными по уширению профиля дифракционного пика (111).

Информация о рельефе поверхности, формах и размерах агломератов получена при помощи растровой электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 SEM и атомно-силовой микроскопии на многофункциональном сканирующем зондовом микроскопе «Фемтоскан».

Площадь удельной поверхности исследуемых порошков определяли на «Сорбтометре-М» по методу БЭТ.

Результаты эксперимента

Форморазмерные характеристики получаемых восстановлением гидразингидратом частиц системы кобальт-никель в области составов, где содержание никеля больше, чем кобальта, одинаковы. На рис. 1а приведена типичная микрофотография, полученная для системы с массовым отношением Co:Ni – 40 % : 60 %. На этой микрофотографии представлены частицы сферической формы размерами 100 – 300 нм. Признаков игольчатых структур для этого и подобных ему образцов, синтезированных при использовании стабилизирующих добавок, не наблюдалось.

В области же составов, богатых кобальтом, или при равных долях двух компонентов, на электронно-микроскопических фотографиях можно наблюдать агрегационные структуры различных форм даже для

образцов одинаковых составов. Если не использовать стабилизаторы в процессе синтеза, то на микрофотографиях (рис. 1б) отчетливо проявятся как структуры типа «снежинки», характерные для порошков индивидуального кобальта, так и мелкие сферические наночастицы, характерные для порошков индивидуального никеля. При рентгенофлуоресцентном анализе таких объектов массовое содержание кислорода может достигать 10–20 %, при этом заложенное при синтезе соотношение основных компонентов системы соответствует отношению, полученному при определении элементного состава.

При введении стабилизатора (тартрат-лиганда) в реакционную среду у получаемого продукта наблюдаются структуры как минимум двух типов (рис. 1в): агрегаты размером около микрона и размером в несколько микрон. При РФЛА этих агломерационных структур среднее соотношение кобальт-никель – 50 % : 50 %, кислорода не обнаружено. При синтезе систем

Co-Ni с большим содержанием кобальта (≥ 70 вес. %), образуются структуры фракталоподобного типа (рис. 1г).

На рис. 2 приведены результаты рентгенофлуоресцентного анализа системы с заданным массовым соотношением Co:Ni 60 % : 40 %, содержащий два вида частиц. Локальный микроанализ был выполнен для скоплений частиц каждого типа, и его результаты показали резкие отклонения от заданного соотношения компонентов. Причем, в зоне, где реализуется фракталоподобная («кобальтовая») форма частиц, наблюдается увеличенное (относительно расчетного) содержание кобальта (1 на рис. 2), в зоне, где реализуется сфероподобная агломерация, содержание никеля выше расчетного. При анализе зон совместного залегания различных частиц в соизмеримых количествах элементный состав практически соответствует или близок к расчетному.

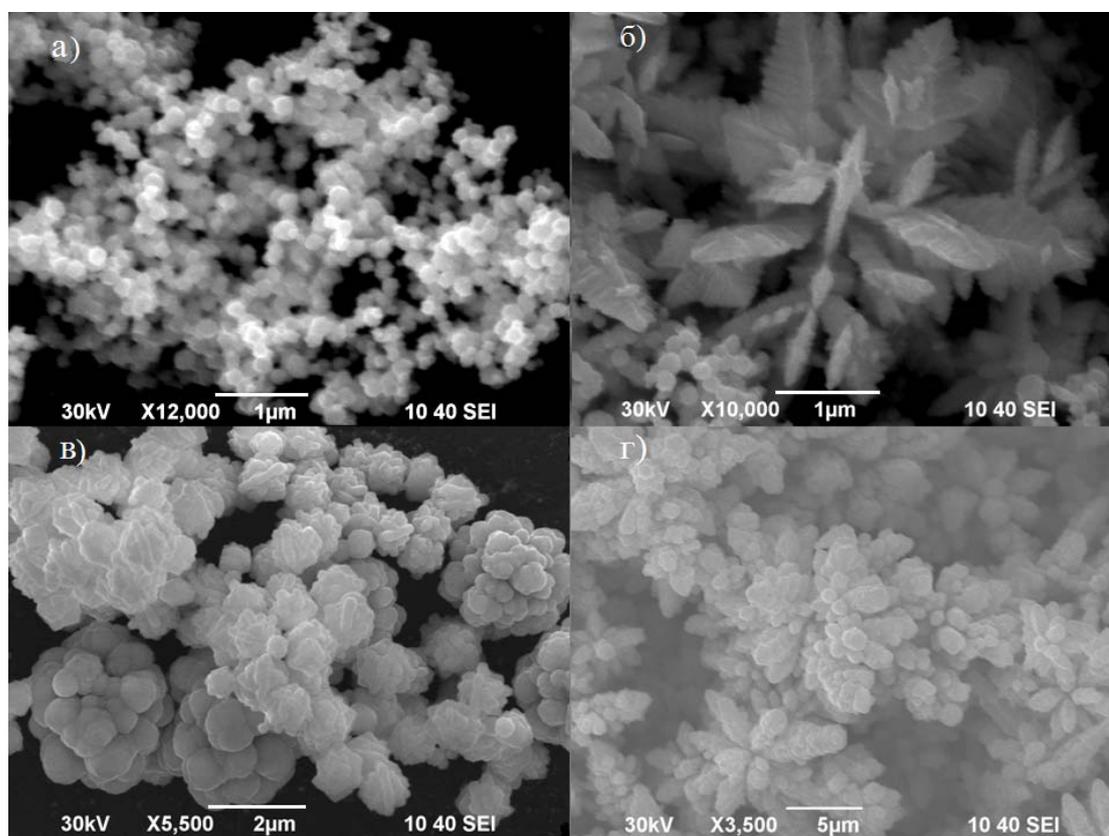


Рис. 1. Типичные микрофотографии образцов системы Co-Ni: а) 40 % : 60 %, наличие тартрат-лигандов при синтезе; б) 60 % : 40 %, без стабилизаторов; выделены сфероподобные частицы; в) 50 % : 50 %, наличие тартрат-лигандов при синтезе; г) 90 % : 10 %, тартрат-лиганды в синтезе

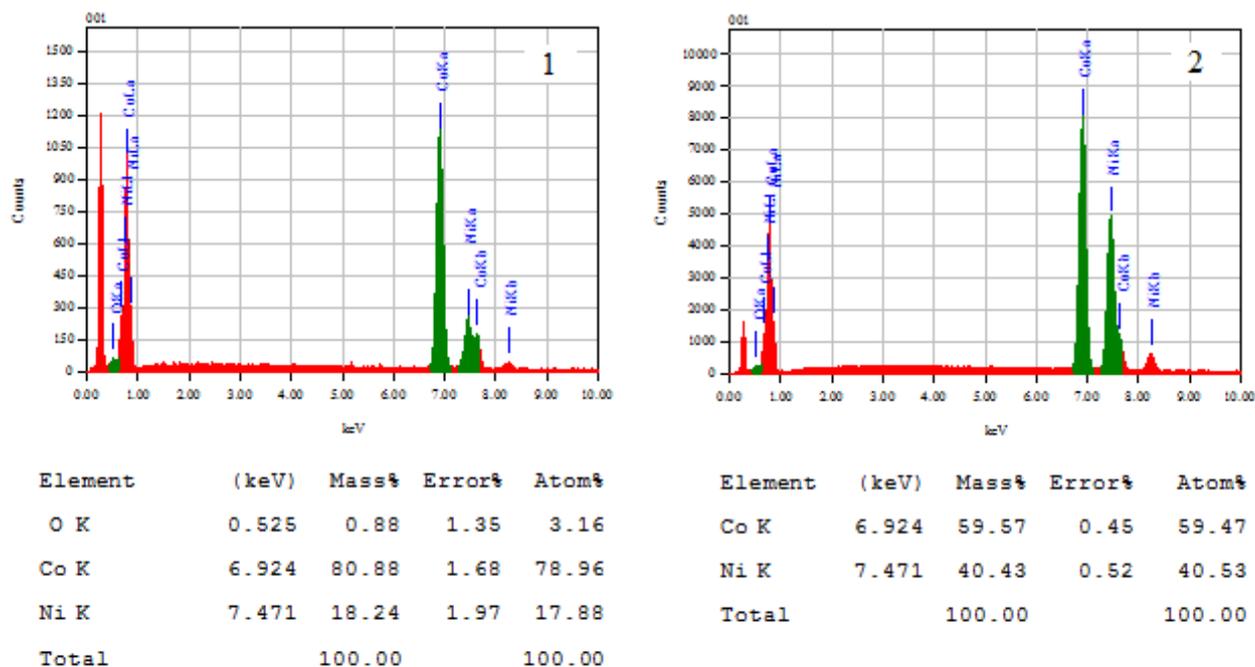


Рис. 2. Результаты локального микроанализа в двух контрольных областях для системы кобальт-никель с содержанием кобальта 60 вес. %, полученной при синтезе со стабилизацией тартраг-лигандами

При исследовании образцов, содержащих только частицы сферической формы, методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) определены их размеры (рис. 3). При обработке результатов была установлена

«многоэтажность» получаемых частиц – показано, что агрегаты размерами 200 – 500 нм состоят из более мелких структурных элементов размерами 15 – 40 нм (рис. 3б).

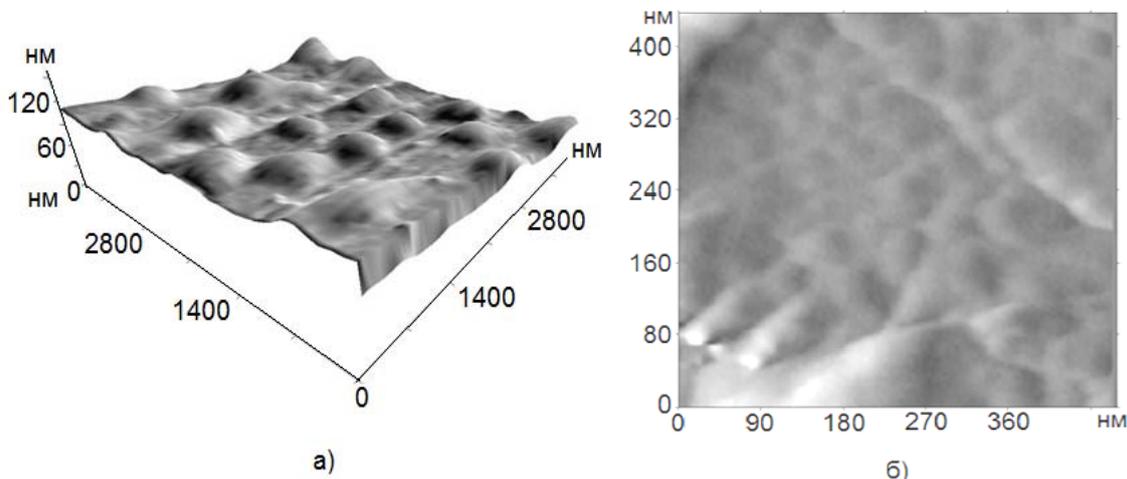


Рис. 3. АСМ-изображения твердорастворной системы $Co_{40}Ni_{60}$: а) рельеф поверхности; б) тонкая структура сферических субмикронных частиц

Методом МУР была получена МФРНР (рис. 4), ее мода находится в области 16 нм. По характеру функции можно определить, что в исследуемом образце содержатся частицы с размерами 10÷30 нм. Полученная оценка согласуется с определенными размерами наноблоков, определенных из АСМ-изображений (рис. 3б). В дополнение к этому, размер нанокристаллитов, рассчитанный из уширения рентгеновского дифракционного профиля (рис. 5) методом Селякова-

Шеррера, составляет около 20 нм. Таким образом, для нанопорошков системы Co-Ni характерна структура частиц типа «наноблок-агломерат», так же как и для других монокомпонентных систем [1 – 3].

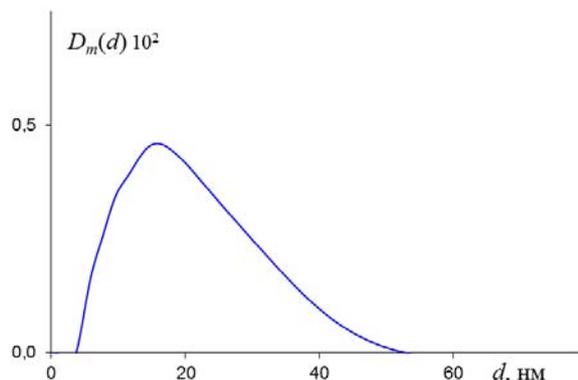


Рис. 4. Массовая функция распределения наночастиц твердорастворной системы $Co_{40}Ni_{60}$ по размерам

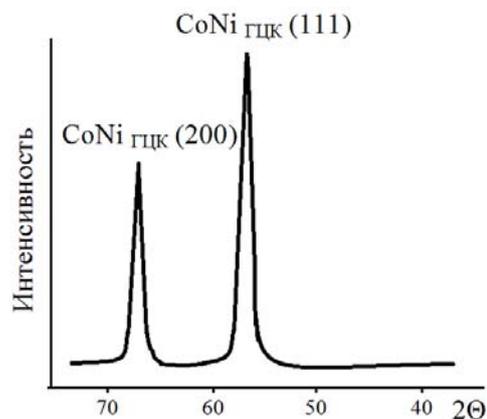


Рис. 5. Рентгенограмма нанопорошка системы $Co_{40}Ni_{60}$

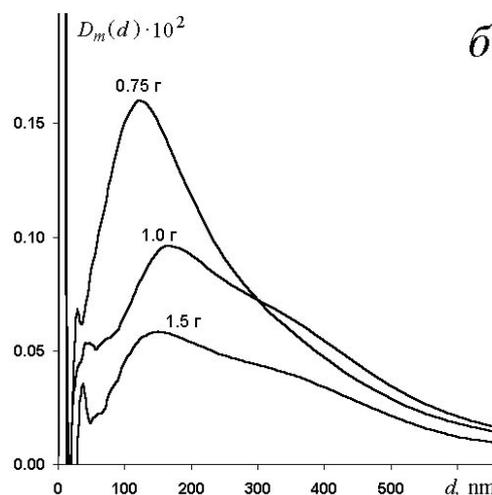
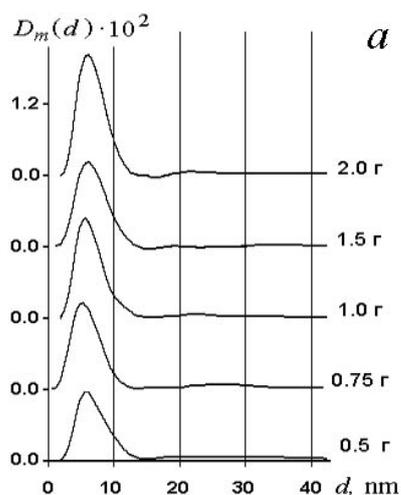


Рис. 6. Изменение нанокристаллитного (а) и агрегационного максимумов (б) на МФРП системы $Co_{40}Ni_{60}$ в зависимости от количества тартрата калия-натрия

Согласно результатам малоуглового рентгеновского рассеяния, добавление тартрат-лигандов в различном количестве заметно влияет и на дисперсную структуру продукта (рис. 6). Рост первого (предположительно, нанокристаллитного) пика МФРП с увеличением количества стабилизатора в реакционной среде указывает на изменение типа дисперсной структуры в синтезируемых образцах. Возможно, по причине уменьшения вероятности слипания формирующихся наночастиц идет образование всё более рыхлых агрегатов с меньшей объемной концентрацией наночастиц. При этом наблюдается закономерное снижение интенсивности агрегационного пика функции распределения и его смещение и размывание в сторону больших размеров.

По-видимому, добавление стабилизатора содержит рост частиц осаждаемого гидроксида, вследствие чего восстановление последнего протекает полнее. Следует также заметить, что вещества со структурой типа брусита имеют пластинчатое строение, и, возможно, наличие в реакционной среде выражено анизометричных частиц гидроксида с относительно большими плоскими гранями способствует образованию при восстановлении также более выражено слоистой структуры металла типа ГПУ. Естественно, уменьшение размера частиц восстанавливаемого гид-

роксида при добавлении стабилизатора ослабляет влияние данного фактора.

Двойные системы Co-Ni, не содержащие гидроксидные фазы, возможно получить методом восстановления гидразингидратом при добавлении в ходе синтеза стабилизаторов. Причем, по электронно-микроскопическим фотографиям, видно, что размеры сферических частиц в этом случае больше, чем для индивидуального никеля. Вероятно, это связано с тем, что наличие органических лигандов в процессе получения металлических порошков приводит к «разрыхлению» агрегационных структур, вследствие чего и происходит их увеличение в размерах, и соответственно, уменьшение плотности. Для метода определения удельной поверхности адсорбцией азота при 77° К (БЭТ) доступна только поверхность этих сферических структур. Поэтому логично ожидать сильных расхождений экспериментально и расчетно определенных размеров удельных поверхностей. В качестве такого примера, в таблице 1. для 3-х различных нанопорошков твердорастворной системы кобальт-никель приведены экспериментальные и расчетные значения площади удельной поверхности, полученные при одинаковых условиях, но с различным содержанием компонентов.

Экспериментальные и расчетные значения удельной поверхности нанопорошков системы Co-Ni, полученных восстановлением гидразингидратом

№ образца	$S_{уд} БЭТ, м^2/г$	$S_{уд} МУР, м^2/г$	$S_{уд} РЭМ, м^2/г$
CoNi35 (20 % : 80 %)	$3,4 \pm 0,4$	$15,2 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,6$
CoNi36 (10 % : 90 %)	$2,6 \pm 0,3$	$8,7 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,4$
CoNi37 (30 % : 70 %)	$3,3 \pm 0,4$	$13,6 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,5$

Наблюдаемые методом БЭТ значения удельных поверхностей нанопорошков системы кобальт-никель варьируется в интервале 2,5 – 6,0 м²/г. Такое колебание величин вполне объяснимо при анализе данных, полученных с помощью электронной микроскопии, по результатам которых можно говорить о больших разбросах частиц по размерам, что характерно для большинства исследуемых образцов системы. Из экспериментальных данных по измерению удельной поверхности можно определить средние размеры частиц исследуемых твердорастворных образцов, содержащих только сферические частицы, они составляют порядка 300 – 600 нм. Такая оценка, при сравнении с микрофотографиями систем кобальт-никель, является несколько завышенной. Возможно, объяснение этого явления заключается в блокировании стабилизирующими лигандами площадок сорбции азота, а следовательно, искажает (завышает) оценки размеров частиц.

Для области температур ниже 200 – 300°С фазовую диаграмму состояния двухкомпонентной системы (макросистемы) кобальт-никель нельзя считать твердо установленной имеется несколько существенно различных вариантов [4 – 5], что затрудняет изучение этого объекта. На рис. 7 представлен один из вариантов фазовой диаграммы для макросистемы кобальт-никель.

В указанных выше условиях в отсутствие тартрата калия-натрия образование рентгенографически чистых твердых растворов Co-Ni происходит лишь при относительно высоком содержании никеля в системе (70 % и более). При меньшем его содержании в продуктах остается смешанный гидроксид никеля-кобальта (структурный тип брусита), а также появляется металлическая фаза твердого раствора с гексагональной плотно упакованной структурой (ГПУ).

Нарушения идеального порядка чередования слоев при формировании плотнейших атомных металлических упаковок достаточно известны [6], поэтому появление фрагментов двухслойности (ГПУ) при образовании трехслойной упаковки (ГЦК) в условиях довольно высокой скорости образования металла и неравновесности процесса получения само по себе не удивительно. Необычно то, что двухслойность в данном случае не проявляется как дефектность или сверхструктура, а реализуется в довольно большом, хотя и нанометровом масштабе.

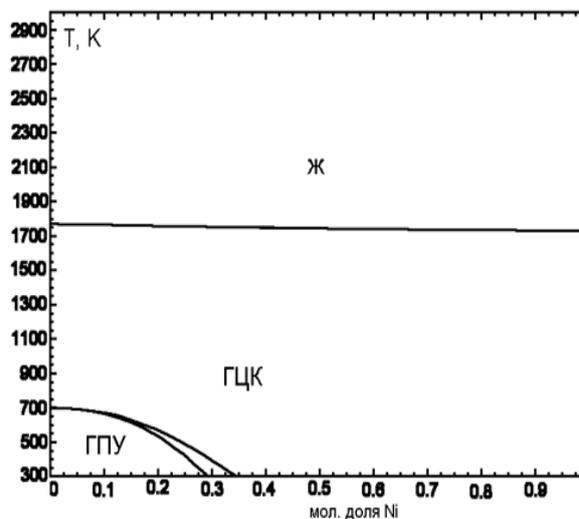


Рис. 7. Диаграмма фазового равновесия для системы кобальт-никель [4]

Добавление в реакционную среду стабилизирующего агента (тартрат-лигандов) приводит к резкому снижению количества (или даже исчезновению) обоих побочных продуктов – смешанного гидроксида и ГПУ фазы металла для составов в области 40 – 60 % Ni. Установлено также, что на полученном продукте отражается не только сам факт присутствия стабилизатора в реакционном растворе, но и концентрация тартрат-лигандов (рис. 8).

В случае образования двух металлических фаз, ГЦК твердые растворы содержат меньше кобальта, а ГПУ, соответственно, – меньше никеля. Это отчетливо видно на рис. 9 для точки 1 при 40 % Ni, когда в системе остается небольшое количество ГПУ фазы металла. Аналогичная тенденция прослеживается и для состава с 60 % Ni, где ГПУ фаза также была заметна. Точки для 50 %-ной системы (рис. 9) получены на неполностью восстановленных образцах, в которых осталось довольно большое количество гидроксида. «Правильное» положение этих точек на графике показывает, что состав гидроксидов (как и восстановленного металлического твердого раствора) совпадает с общим составом системы (по металлу).

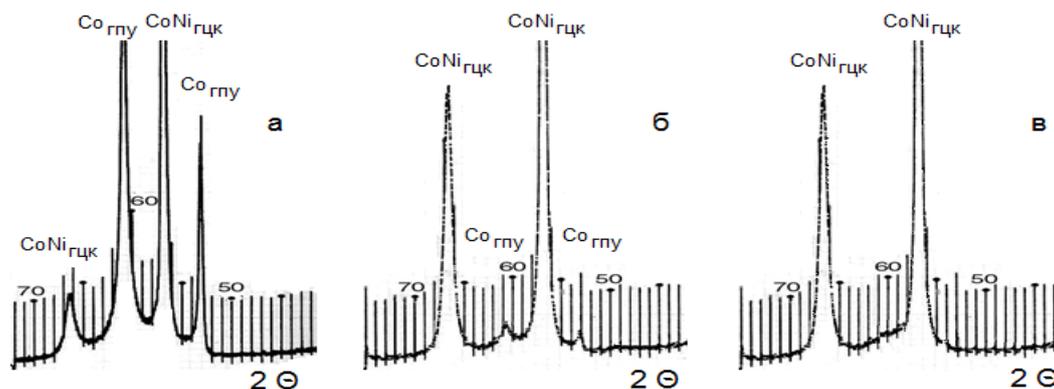


Рис. 8. Изменение фазового состава в восстановленной системе Co-Ni (60% Ni) в зависимости от количества тартрата калия-натрия: а – 0,5 г, б – 0,75 г, в – 1,5 г (излучение железное)

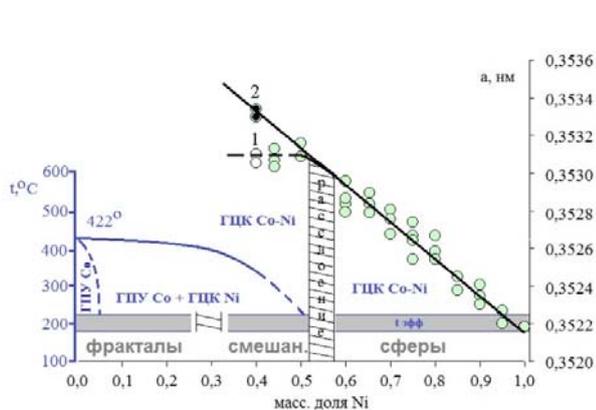


Рис. 9. Зависимость параметра решетки от состава и фазовый портрет наноразмерной системы кобальт-никель, полученной при жидкофазном восстановлении гидразингидратом

Прогрев продукта с 40 % Ni при 400° С в вакууме приводит к существенному уменьшению количества ГПУ фазы и, одновременно, к увеличению параметра решетки (точки 2 на рис. 4), что может указывать на частичное растворение фазы ГПУ в ГЦК при высокой температуре. С этим согласуется наблюдаемое по данным МУР (рис. 10) увеличение характерного минимального размера наночастиц при уменьшении общей асимметрии функции распределения (что естественно при переходе от пластинчатой формы к глобулярной). Оценка среднего размера кристаллитов по уширению дифракционных линий удовлетворительно совпадает с данными МУР. Для однофазных образцов при аналогичной термообработке также наблюдается некоторое сужение дифракционных линий, указывающее на увеличение размеров нанокристаллитов.

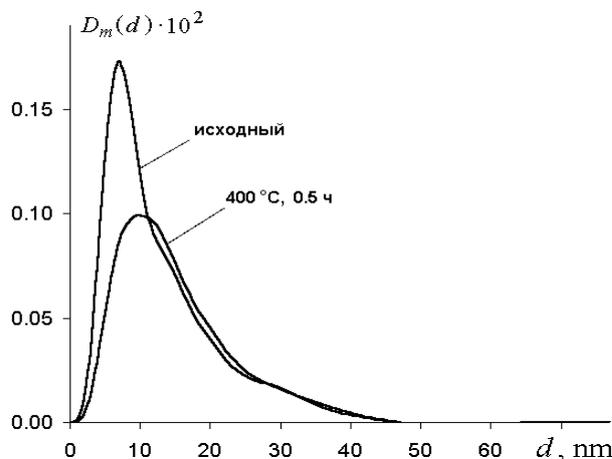


Рис. 10. Изменение функции распределения нанокристаллитов по размерам в системе Co-Ni (40 % Ni) при прогреве

Обсуждение результатов

Установлена качественно подобная для всех образцов системы Co-Ni структура частиц: нанокристаллиты (5÷30 нм) – сложенные из них компактные, не имеющие открытых пор, не разрушаемые ультразвуком агрегаты (диаметром 80 – 500 нм для сферической формы) – состоящие из агрегатов более крупные агломерационные структуры.

На основании полученных результатов можно сделать предположение о том, что исследуемые порошки по-разному структурированы. Образцы, проявляющие двойственность форм частиц (содержание никеля 30 – 50 вес. %) гетерофазны, т. е., в соответствии с известной диаграммой состояния массивной системы Co-Ni (рис. 7), в получаемых образцах отдельно друг от друга могут содержаться как частицы твердорастворной системы кобальт-никель (сферические), так и индивидуальный кобальт (либо богатые им составы), при этом их общее содержание в объекте соответствует заложенному при синтезе соотношению Co:Ni. Правило Вегарда для таких систем не выполняется.

Образцы же с одинаковыми формами частиц (сферическими), вероятно, монофазны, что можно считать косвенным признаком твердорастворности системы в этой области составов. При этом для системы выполняется правило Вегарда (рис. 9).

Получаемые в области составов с содержанием кобальта ≥ 70 вес. % фракталоподобные структуры, вероятно, тоже представляют собой твердорастворные системы, но уже с другой структурой.

Введение стабилизатора в процессе синтеза влияет на форму частиц, в определенной степени на их однородность, а также значительно уменьшает содержание сорбированного на поверхности нанопорошков кислорода в различных его формах [1].

Изложенное – на основе определения областей формирования твердого раствора и двухфазности составов – позволяет построить фазовый портрет системы Co-Ni.

Энергонасыщенность НРЧ выражается введением области эффективных повышенных температур, определяющей состояние системы на фазовой диаграмме.

При сравнении значений $S_{уд}$, определенных различными методами, наименьшим является $S_{уд}$ по БЭТ, а наибольшим – $S_{уд}$ по МУР. Интересно отметить, что для исследуемых систем оценки удельной поверхности по микрофотографиям дают заниженные значения, особенно в сравнении с оценками из МУР. Объяснить такое расхождение полученных значений $S_{уд}$ по РЭМ и МУР можно рыхлой структурой агрегатов

системы – при помощи малоугловой рентгенографии можно «увидеть» внешнюю, и внутреннюю поверхности. Внутренняя поверхность не является суммарной поверхностью всех кристаллитов, слагающих агломераты, но в ее величину, вероятно, вносят вклад и отдельно залегающие кристаллиты. Напротив, на микрофотографиях можно увидеть только внешнюю поверхность. Оценка $S_{уд}$ по РЭМ оказалась завышенной по сравнению со значениями $S_{уд}$ по БЭТ, что, вероятно, связано с блокированием поверхности стабилизирующими агентами.

Заключение

В результате выполнения работы определены возможные условия получения рентгенографически чистых нанопорошков двойной системы кобальт-никель, построен фазовый портрет и определена эффективная температура получения системы, исследована ее морфология, выявлена взаимосвязь между формой получаемых частиц и фазовым портретом системы.

Авторы благодарят В. Г. Додонова, А. А. Владимирову и О. С. Гладкову за помощь в проведении исследований.

Литература

1. Колмыков Р. П. Получение и изучение свойств нанопорошков никеля, кобальта и их взаимной системы: дис. ... канд. хим. наук; защищена: 26.03.2012. Кемерово, 2011. 160 с.
2. Захаров Ю. А., Колмыков Р. П. Получение наноразмерных порошков никеля и кобальта для современной промышленности // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 157 – 161.
3. Додонов В. Г., Колмыков Р. П., Пугачев В. М. Особенности определения размеров кристаллических наночастиц переходных металлов по рентгенографическим данным // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 134 – 137.
4. FSstel – FactSage Steel Alloy Phase Diagrams. URL: <http://www.crct.polvmtl.ca/fact/documentation/FSstel/FSstel Figs.htm> (дата обращения: 21.02.2011).
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. Т. 2 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
6. Физическое металловедение / под ред. Р. Канна; пер. с англ. под ред. Н. Т. Чеботарева. М.: Мир, 1967. 336 с.

Информация об авторах:

Захаров Юрий Александрович – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела КемГУ, zaharov@kemsu.ru.

Yury A. Zakharov – Corresponding Member of the RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Колмыков Роман Павлович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией кафедры химии твердого тела КемГУ, научный сотрудник Центра коллективного пользования Кемеровского научного центра СО РАН, kolmykoff.roman@yandex.ru.

Roman P. Kolmykov – Candidate of Chemistry, Head of the Laboratory at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University; Research Associate at the Centre of Collective Use, Kemerovo Research Centre of the Siberian Branch of the RAS.

Пугачёв Валерий Михайлович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, vml707@mail.ru.

Valery M. Pugachev – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Лыршиков Сергей Юрьевич – научный сотрудник Центра коллективного пользования Кемеровского научного центра СО РАН, serstud@mail.ru.

Sergey Yu. Lyrshikov – Research Associate at the Centre of Collective Use, Kemerovo Research Centre of the Siberian Branch of the RAS.

Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.