

УДК 544.228

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРБОНАТА НИКЕЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО НИКЕЛЯ

Е. И. Казакин, П. В. Лапсина, В. Г. Додонов, В. М. Пугачев

THE INFLUENCE OF THE TEMPERATURE OF NICKEL CARBONATE REDUCTION PROCESS ON THE CHARACTERISTICS OF ULTRADISPERSE NICKEL

E. I. Kagakin, P. V. Lapsina, V. G. Dodonov, V. M. Pugachev

Исследование выполнено в Кемеровском государственном университете.

Рассмотрен один из химических способов получения ультрадисперсного порошка никеля путем восстановления кристаллической соли карбоната никеля водным раствором гидразина. Изучено влияние температуры на скорость процесса восстановления и формо-размерные характеристики металлического никеля.

One of the chemical methods of receiving an ultradisperse powder of nickel by reduction of crystal salt of nickel carbonate with hydrazine water solution is considered in the paper. The influence of temperature on the speed of the reduction process and the dimensional characteristics of metal nickel is studied.

Ключевые слова: никель, наночастица, гидразин, восстановление, кристаллическая соль.

Keywords: nickel, nanoparticle, hydrazine, reduction, crystal salt.

Введение

Наночастицы и кластеры металлов – важное состояние конденсированной фазы. Металлические наночастицы занимают промежуточное положение между отдельными атомами и «массивным» металлом. Переход от макрообъектов к наноразмерным частицам приводит к качественным изменениям в их физико-химических свойствах, в частности, их реакционной способности. Наночастицы металлов являются системами, обладающими избыточной энергией и высокой химической активностью. И благодаря ряду особенностей, связанных с их размерами и внутренним строением, они обладают уникальным сочетанием электрических, магнитных, оптических, каталитических и других свойств, не характерных для «массивных» металлов.

Разработанные к настоящему времени методы получения ультрадисперсных материалов весьма разнообразны. Однако химические методы получения наноматериалов, сочетающие в себе подходы неорганического, металлоорганического и органического синтеза с процессами гетерогенного фазообразования в коллоидных системах, располагают большим числом возможностей для контроля над формо-размерными характеристиками, структурой, составом, процессами самоорганизации, а также физическими свойствами получаемых наночастиц.

Основополагающим принципом химического синтеза наночастиц является инициация химической реакции с последующим контролем над процессами нуклеации и роста получаемого продукта.

Наиболее широко химическое восстановление распространено в жидкой фазе, в водных и неводных средах. В качестве соединений металлов обычно используют их соли, в качестве восстановителей – гидразин,

алюмогидриды, борогидриды, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот.

Широкое распространение метода связано с его простотой и доступностью. Химическое восстановление является многофакторным процессом. Оно зависит от подбора пары окислитель-восстановитель и их концентрации. Также существенное влияние на процесс оказывают температура, pH среды, диффузионные и сорбционные характеристики.

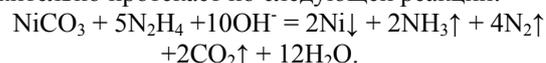
До настоящего времени химические способы получения наночастиц металлов ограничивались восстановлением водорастворимых солей. Установление возможности получения наночастиц металлов, минуя стадию растворения, открывает новые возможности в химии и технологии металлических наноструктур (учитывая тот факт, что номенклатура водонерастворимых соединений металлов, особенно природного происхождения, значительно шире, чем водорастворимых).

Большой интерес представляет получение наночастиц переходных металлов, в частности, никеля из малорастворимых или практически нерастворимых фаз. Перед ним открываются широкие перспективы использования в катализе, электронике, информатике и т. д.

Экспериментальная часть

Ультродисперсный металлический порошок никеля получали восстановлением кристаллического карбоната никеля 3 %-ным раствором гидразингидрата, взятого в избытке.

Восстановление кристаллического карбоната предположительно протекает по следующей реакции:



Синтез проводили при нагревании в диапазоне температур от 30°C до 95°C. Полученные металлические

порошки промывали декантацией дистиллированной водой, сушили при комнатной температуре и хранили в герметичных полиэтиленовых пакетиках.

Фазовый состав и структуру полученных образцов исследовали методами малоугловой и широкоугловой рентгенографии. На установке КРМ-1 «на просвет» в железном характеристическом излучении ($\lambda_{Fe} = 1.973 \text{ \AA}$) были получены кривые интенсивности малоуглового рассеяния. Профили дифракционных пиков никеля получены на дифрактометре ДРОН-2.0 в медном излучении ($Cu K_{\alpha}$, Ni-фильтр, $\lambda_{Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$). Измерение проводили путем подсчета импульсов в отдельных точках. Полученные экспериментальные данные были нормированы на интенсивность падающего пучка с поправкой на коллимационные искажения. По кривым малоуглового рассеяния были рассчитаны массовые функции распределения неоднородностей по размерам в приближении однородных сфер. Для обработки данных широкоугловой и малоугловой рентгенографии использовалось программное обеспечение, разработанное авторами [1, с.102; 2, с.153].

В центре коллективного пользования кемеровского научного центра СОРАН методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем микроскопе JEOL JSM6390 SEM получена информация о строении поверхности частиц никеля, формах и размерах агломератов.

Удельную поверхность дисперсных порошков определяли на анализаторе «Сорбтометр-М» методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ). Сущность метода заключается в определении объема газа сначала предварительно адсорбированного на поверхности анализируемых образцов из потока газовой смеси (азотно-гелиевой) при температуре жидкого азота, затем десорбированного с поверхности при повышении температуры [3].

Результаты и обсуждение

Установлено, что скорость процесса восстановления кристаллического карбоната никеля до металлического никеля в значительной степени зависит от температуры. При температуре $30^{\circ}C$ восстановление кристаллической соли протекает чрезвычайно медленно (в течение нескольких суток). Повышение температуры до 95° приводит к резкому повышению скорости процесса, и в этом случае время полного восстановления составляет около 40 мин.

Также было установлено, что температура оказывает влияние и на форморазмерные характеристики ультрадисперсного никеля, полученного из кристаллической соли. Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА), все образцы, полученные при различных температурах, представляют собой рентгенографически чистый никель. По данным растровой электронной микроскопии, частицы никеля представляют собой сложные агломераты, преимущественно сферической формы с диаметром от 0,5 мкм до 10 мкм и более, состоящие из «выпуклых» структур нанометрового размера. Повышение температуры от $30^{\circ}C$ до $95^{\circ}C$ приводит к уменьшению размера частиц металлического никеля примерно в 20 раз (рис. 1). Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) показал высокую чистоту ультрадисперсных порошков, однако было обнаружено наличие примеси кислорода (0,7 – 2,5 масс. %), очевидно, адсорбированного на поверхности частиц, т. к. все эксперименты проводились на воздухе. При повышении температуры с $60^{\circ}C$ до $95^{\circ}C$ наблюдается увеличение площади удельной поверхности, определенной методом БЭТ, примерно в 3 раза (с 0,422 до $1,391 \text{ м}^2/\text{г}$), что согласуется с данными по РЭМ.

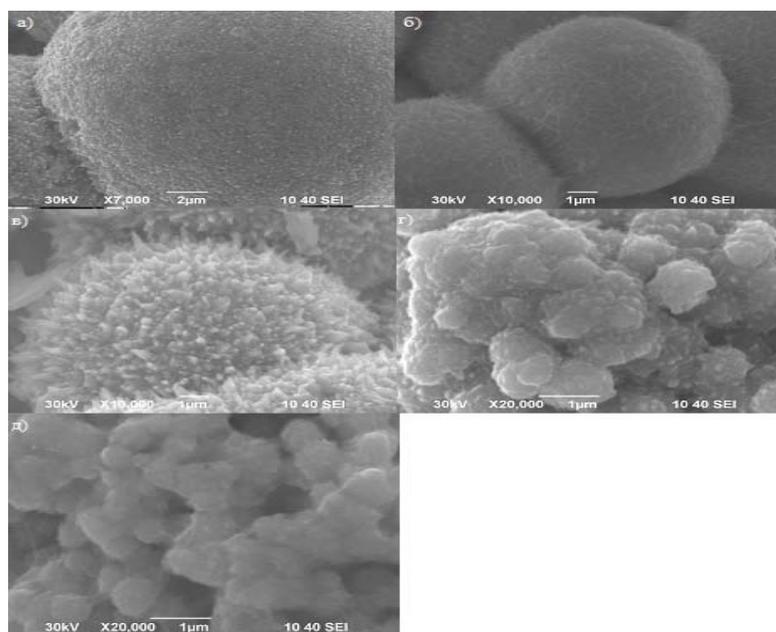


Рис. 1. Растровые электронные микрофотографии металлических частиц никеля, полученных при различных температурах: а) $30^{\circ}C$; б) $40^{\circ}C$; в) $60^{\circ}C$; г) $80^{\circ}C$; д) $95^{\circ}C$

Полученные по кривым интенсивности МУР массовые функции распределения для порошков никеля, синтезированных при различных температурах, имеют би-

модальное распределение (рис. 2). Первый максимум (рис. 2б), предположительно соответствующий отдельным нанокристаллитам, с повышением температуры

становится уже и явно смещается в сторону меньших размеров, при этом средний размер нанокристаллитов уменьшается ориентировочно в 2.5 раза. Второй максимум более широкий и пологий, находящийся в области 150 – 700 нм, вероятнее всего, имеет агрегационную

природу и характеризует размеры агломератов. При повышении температуры также наблюдается смещение второго максимума в сторону меньших размеров, хотя и незначительное (рис. 2а).

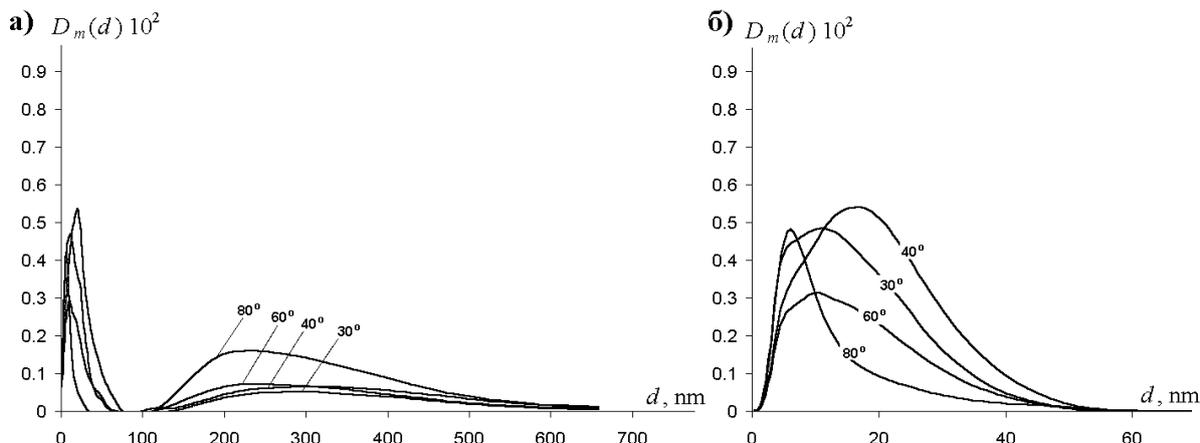


Рис. 2. Массовые функции распределения металлических частиц никеля по размерам, полученных при разных температурах: а) общий вид функции распределения для образцов; б) частный вид функции распределения этих же образцов в области малых размеров, характеризующий отдельные кристаллиты

Морфология частиц никеля, полученных при восстановлении водных растворов солей никеля (в частности хлоридов) гидразингидратом описывается в рамках трехуровневой (по размерам частиц) модели [4, с.137 – 140]. Сопоставляя результаты МУР и РЭМ, можно предположить, что данная модель может быть применима и к частицам никеля, полученным из кристаллической соли при различных температурах. Фракция 7-18 нм (рис. 2) составлена из нанокристаллитов, которые слагаются в агрегаты 150 – 700 нм (I уровня). Эти агрегаты, в свою очередь, могут блокироваться в более крупные ассоциаты (II уровня) преимущественно сферической формы. А образцы, полученные при более низких температурах, вероятнее всего, могут быть описаны в рамках четырехуровневой модели с образованием рыхлых агломератов III уровня, имеющих микронные размеры. Однако для окончательных и

достоверных выводов необходимо провести дополнительные исследования по изучению поверхности образцов, определению пористости и сопоставить данные, полученные разными методами.

Заключение

Показано влияние температуры процесса восстановления кристаллической соли на характеристики ультрадисперсного никеля. Установлено, что скорость процесса восстановления, а также формо-размерные характеристики зависят от температуры. При увеличении температуры от 30°C до 95°C скорость восстановления сокращается от нескольких суток до 40 мин, при этом наблюдается заметное уменьшение размера частиц никеля (как нанокристаллитов, так и агломератов). Также наблюдается увеличение площади удельной поверхности с повышением температуры.

Литература

1. Dodonov, V. G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data / V. G. Dodonov // Z. Kristallogr. Supplied issue. – 1991. – № 4.
2. Додонов, В. Г. Использование ненулевых дифракционных рефлексов для анализа дисперсности продуктов твердофазных реакций / В. Г. Додонов, В. М. Пугачев // VI Международная конференция «Радиационные гетерогенные процессы»: тез. докл. – Кемерово, 1995. – Т. 2.
3. ГОСТ 23401-90. Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности.
4. Захаров, Ю. А. Получение наноразмерных порошков никеля и кобальта для современной промышленности / Ю. А. Захаров, Р. П. Колмыков // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3.

Информация об авторах:

Кагакин Евгений Иванович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, КемГУ, kei.htf@kuzstu.ru.

Kagakin Evgeniy Ivanovich – Doctor of Chemistry, Professor at the Department of Physical Chemistry of KemSU.

Лансина Полина Валентиновна – аспирант кафедры физической химии, КемГУ, 8-923-608-02-71, LPV110185@rambler.ru.

Lapsina Polina Valentinovna – post-graduate student at the Department of Physical Chemistry of KemSU.

Додонов Вадим Георгиевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры химии твердого тела, КемГУ, 233191@mail.ru.

Dodonov Vadim Georgievich – Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor at the Department of Chemistry of Solids of KemSU.

Пугачев Валерий Михайлович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела, КемГУ.

Pugachev Valeriy Mikhailovich – Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Department of Chemistry of Solids of KemSU.