

УДК 544.228

**ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО КОБАЛЬТА
ВОССТАНОВЛЕНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБОНАТА КОБАЛЬТА**

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

RECEIVING ULTRADISPERSE COBALT BY REDUCTION OF CRYSTAL COBALT CARBONATE

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

Исследование выполнено в Кемеровском государственном университете.

Рассмотрен один из химических способов получения ультрадисперсного порошка кобальта путем восстановления кристаллической соли карбоната кобальта водным раствором гидразина. Получены частицы различных размеров и форм. Исследованы температурные и концентрационные факторы, влияющие на форморазмерные характеристики металлического кобальта.

One of the chemical methods of receiving an ultradisperse powder of cobalt by reduction of crystal salt of cobalt carbonate with hydrazine water solution is considered in the paper. Particles of the various sizes and forms have been received. The temperature and concentration factors influencing dimensional characteristics of metal cobalt are studied.

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

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

Введение

Получение и исследование свойств наноразмерных порошков различных металлов является перспективным направлением в современной науке и материаловедении. Это связано с тем, что ультрадисперсные порошки металлов зачастую характеризуются новыми свойствами (каталитическими, магнитными, механическими, электрическими и др.), нехарактерными для массивных металлов [2].

Благодаря своим уникальным свойствам, нанопорошки металлов нашли широкое применение во многих отраслях: в катализе, электронике, медицине, машиностроении, химической и нефтяной промышленности, космической и авиационной технике. В настоящее время сферы применения ультрадисперсных материалов, в частности, и металлических нанопорошков, продолжают расширяться. Основные области использования конкретных материалов обуславливаются особенностями их свойств, в свою очередь, определяемых высокой дисперсностью, составом и структурой [3].

К настоящему времени разработаны многочисленные методы получения наноразмерных металлов. Однако перспективными являются химические методы получения. Несмотря на многостадийность, данный класс методов характеризуется технологической простотой и экономичностью, а также способностью регулирования процесса на каждой стадии путем изменения условий синтеза (в частности, температуры, pH, концентраций реагентов и т. п.) с целью получения конечного продукта заданного фазового состава, дисперсности и морфологии.

Наноразмерные порошки кобальта могут быть получены путем осаждения гидроксида кобальта из вод-

ного раствора соли кобальта щелочью с последующим восстановлением водородом при нагревании. Недостатком этого метода является многостадийность процесса, и как результат этого – неоднородность частиц по размерам. А также такой метод требует соблюдения техники безопасности при работе с взрывоопасными веществами (водородом).

Нанопорошки кобальта можно получить при восстановлении водных растворов солей кобальта водным раствором боргидрида калия (KBH_4). Однако и этот способ не позволяет производительно вести процесс и в широких пределах варьировать размеры частиц, например получать частицы размером более 50 нм. К тому же сопутствующие соли примеси, не удаляемые в процессе получения, могут загрязнять конечный продукт или переходить в промывные воды, создавая сложности в экологическом плане.

Также известен еще один химический способ получения нанопорошка кобальта, заключающийся в том, что из растворов хлоридов металлов получают промежуточные соли галоидов и далее производят разложение этих солей в закрытом реакторе в среде аргона при абсолютном давлении 2 атм. и температуре $\sim 600^\circ\text{C}$. Промежуточными солями могут быть, например, фторид кобальта двойного аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CoF}_4$. После разложения соли и термохимического восстановления реактор опорожняют и заполняют новой порцией аргона с целью предупреждения протекания обратных реакций в процессе охлаждения. Порошок получается слабоагломерированным. Частицы полученных порошков имеют неправильную форму размером 2 мкм и более. Однако указанный способ не позволяет получать ультрадисперсные порошки ввиду того, что при термохимическом восстановлении при высоких температурах

(~ 600°C) одновременно с образованием частиц протекает процесс спекания последних, требует специального оборудования. Кроме того, использование в процессе фторидов требует специальных мер безопасности и создает определенные проблемы в экологическом плане.

Данная работа посвящена разработке химического метода получения металлического кобальта путем восстановления кристаллического карбоната кобальта. Данный способ безопасен и прост в использовании, т. к. не требует использования специального дорогостоящего оборудования и реактивов.

Экспериментальная часть

Наноразмерный металлический кобальт получали восстановлением кристаллического карбоната кобальта с добавлением водного раствора хлорида кобальта. Мольное соотношение количеств добавляемой соли хлорида кобальта к исходной кристаллической соли карбоната составило 10^{-4} . В качестве восстановителя использовали водный раствор гидразин-гидрата, взятого в сверхстехиометричном соотношении по сравнению к исходной соли. В процессе синтеза варьировалась концентрация восстановителя, температура. Концентрация гидразина в водном растворе изменялась в интервале от 7 % до 64 %, при мольном отношении гидразина к карбонату кобальта от 7.8 до 71.4. Температурный диапазон изменялся в интервале 60 – 95°C.

Полученный металлический порошок кобальта промывали дистиллированной водой путем декантации, сушили и хранили в полиэтиленовых пакетиках.

Металлический кобальт, полученный таким способом, представляет собой нанодисперсный порошок от серого до черно-серого цвета, имеющий характерный металлический блеск, с содержанием кобальта ≥ 90 масс. %, остальная доля приходится на кислород, по-видимому, адсорбированный на поверхности частиц в процессе подготовки образцов. Выход продукта составляет более 80 %.

Информация о рельефе поверхности, размерах и форме агломератов получена при помощи растровой

электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM6390 SEM с приставкой для микроанализа JED 2300 в центре коллективного пользования Кемеровского научного центра СОРАН.

Фазовый состав и нанокристаллическую структуру образцов исследовали на кафедре ХТТ КемГУ методами малоугловой и широкоугловой рентгенографии. Кривые интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей выполнены на установке КРМ–1 в железном характеристическом излучении. 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. Профили дифракционных пиков кобальта получены на дифрактометре ДРОН–3.0 в железном излучении. Для обработки данных (учет инструментальных искажений, расчет функций распределения, интегральных параметров и удельных поверхностей дисперсной фазы) использовалось программное обеспечение, разработанное авторами [1, с. 153; 4, с. 102].

Результаты и обсуждение

Установлено, что скорость процесса восстановления кристаллического карбоната кобальта гидразин-гидратом в естественной щелочной среде зависит как от температуры, так и от концентрации восстановителя.

При комнатной температуре процесс восстановления до металлического кобальта протекает чрезвычайно медленно (в течение нескольких суток) и неполно. Повышение температуры до 95°C сказывается на эффективности процесса и временном интервале восстановления, который в зависимости от концентрации восстановителя в среднем сокращается до 1 часа.

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии, все исследуемые образцы кобальта, полученные в интервале температур 60° – 95°C, представляют собой сложные агломераты диаметром, в среднем, от 15 до 30 мкм, состоящие из более мелких фрагментов (рис. 1).

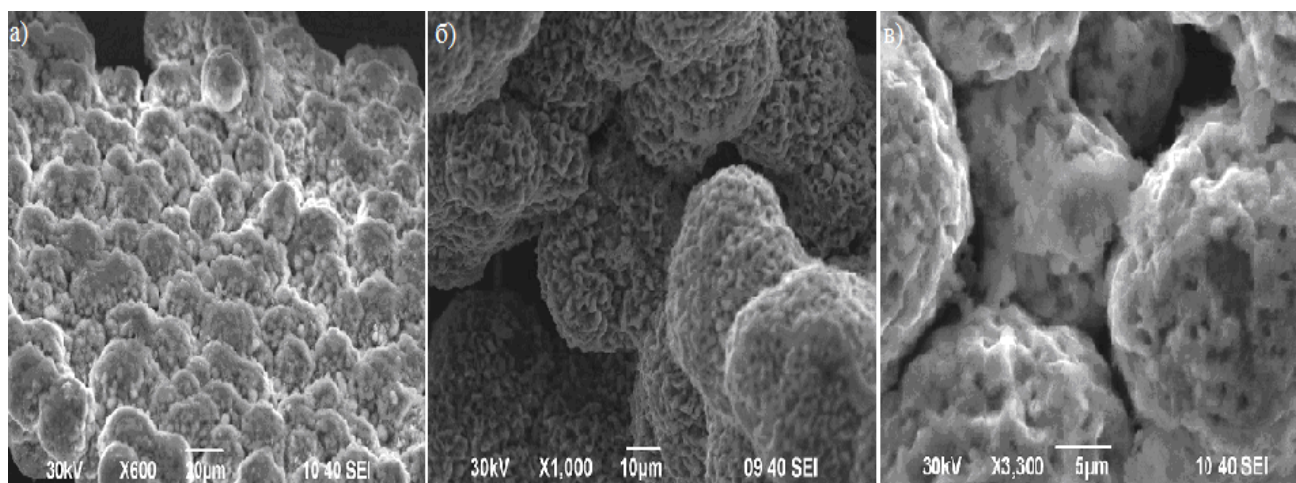


Рис. 1. Растровые электронные микрофотографии металлических частиц кобальта, полученных при различных температурах: а) 60°C; б) 80°C; в) 95°C

Порошки кобальта характеризуются бимодальными функциями распределения, полученными по кривым интенсивности МУР (рис. 2). Средневзвешенный размер

частиц $\langle d \rangle$, рассчитанный по всей функции $D_m(d)$, с ростом температуры уменьшается незначительно – с 674 нм до 658 нм, в то время как средний размер частиц

$\langle d_0 \rangle$, рассчитанный только по первому максимуму функции $D_m(d)$, который предположительно соответствует отдельным нанокристаллитам, в том же ряду явно не изменяется и находится в интервале от 13.6 до 14.8 нм.

Оптимальная концентрация гидразина определена равной 24 %. При этом происходит полное восстановление соли до металлического кобальта. Уменьшение концентрации восстановителя ($< 24\%$) приводит к значительному замедлению процесса образования кобальта и неполному восстановлению исходной соли. Увеличение же концентрации до 64 % не приводит к

значительному увеличению эффективности процесса (как по полноте протекания, так и по скорости). Образцы металлического кобальта, полученного при обработке карбоната кобальта восстановителем различной концентрации, также характеризуются бимодальными функциями распределения неоднородностей по размерам (рис. 3). Максимум в области 0.4 – 0.6 мкм – очевидно агломерационный. Первый асимметричный максимум (4 – 6 нм), вероятно, относится к неоднородностям внутренней структуры агломератов или соответствует отдельным нанокристаллитам.

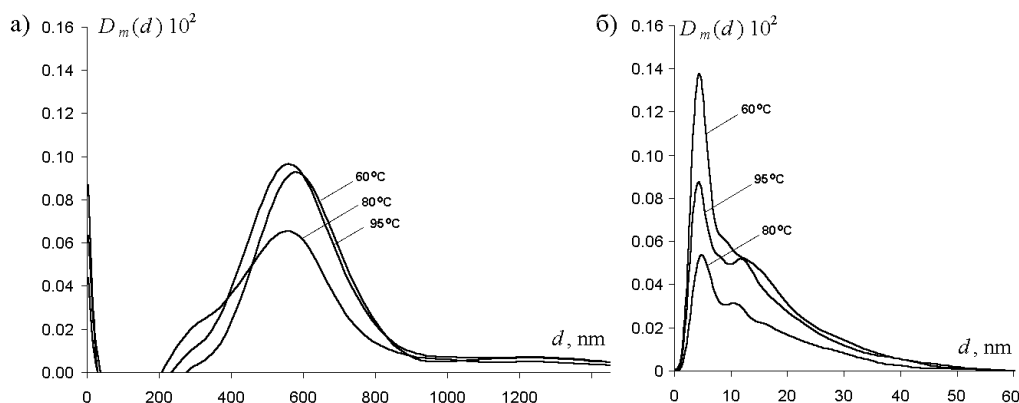


Рис. 2. Массовые функции распределения неоднородностей по размерам для образцов ультрадисперсного кобальта при различных температурах: а) общий вид функции распределения для образцов, полученных при различных температурах; б) частный вид функции распределения этих же образцов в области малых размеров, характеризующий отдельные кристаллиты

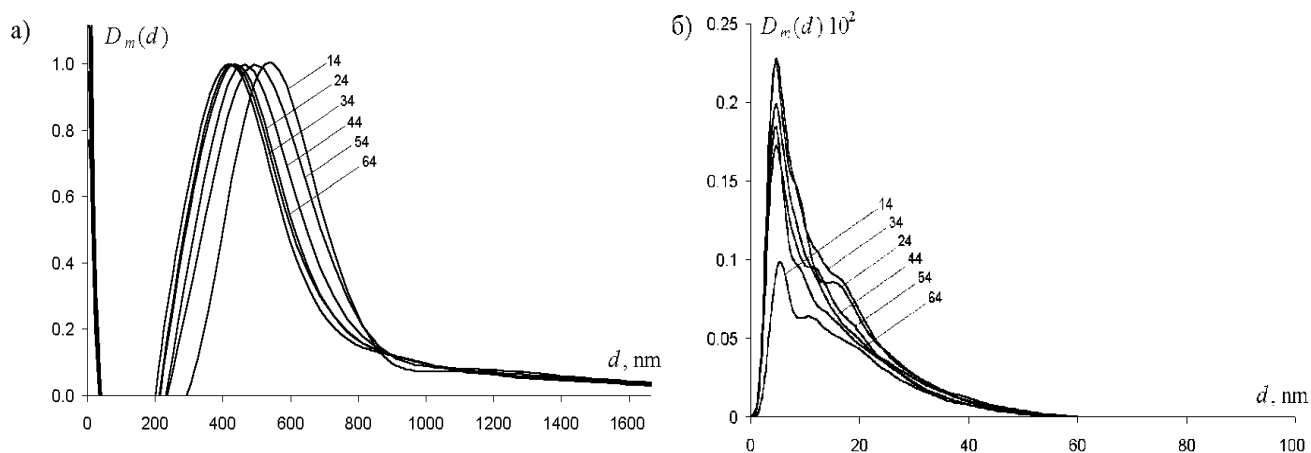


Рис. 3. Массовые функции распределения неоднородностей по размерам для образцов ультрадисперсного в зависимости от концентрации гидразина (%): а) область максимальных размеров неоднородностей; б) область наименьших размеров неоднородностей

Характерные отрицательные участки функций $D_m(d)$ в области до 200 нм являются результатом отклонения хода кривых МУР от асимптотики Порода [5, с. 70 – 73] и позволяют предполагать, что в исследуемых агломератах есть тенденция к снижению плотности по направлению к поверхности (или, что то же самое, уплотнение к центру). Возможно, в данном случае первый максимум функции распределения как раз и обусловлен преимущественно более рыхлой структурой приповерхностной зоны агломератов. Эта приповерхностная область не имеет четкой границы, протяженность ее может быть порядка 100 нм или больше.

Возрастающая зависимость отношения Q/σ от количества N_2H_4 (рис. 4) указывает на некоторое увеличение

доли дисперсной компоненты, «видимой» в МУР. Однако в любом случае все исследуемые образцы могут содержать значительное количество частиц, размеры которых лежат за пределами метода (т. е. гораздо больше, чем 0.5 мкм).

Оценки удельной поверхности раздела фаз, сделанные двумя способами – по интенсивности МУР и по функциям распределения (S_0 и S_0^* соответственно) для всех образцов дисперсного кобальта систематически, причем довольно сильно, различаются (на 40 – 60 %). Причина этого не вполне понятна (рис. 4).

Согласно результатам РФА, исследуемые образцы содержат металлический кобальт в гексагональной модификации (ГП-упаковка). Следует отметить зависи-

мость (хотя и слабо выраженную) профиля дифракционной линии (101) от количества гидразина при практически неизменной (001), что может быть результатом нарушения правильного чередования слоев в двухслойной плотнейшей упаковке (AB) вследствие возможного случайного внедрения слоев типа «С».

Заключение

Реализована методика получения ультрадисперсного порошка кобальта из кристаллического карбоната

кобальта. Определена оптимальная концентрация восстановителя, которая составила 24 %. Согласно результатам РФЛА, содержание кобальта, полученного данным способом, оценивается ≥ 90 масс. %. Установлено, что эффективность процесса восстановления, а также размерные характеристики кобальта зависят как от температуры процесса, так и от концентрации восстановителя.

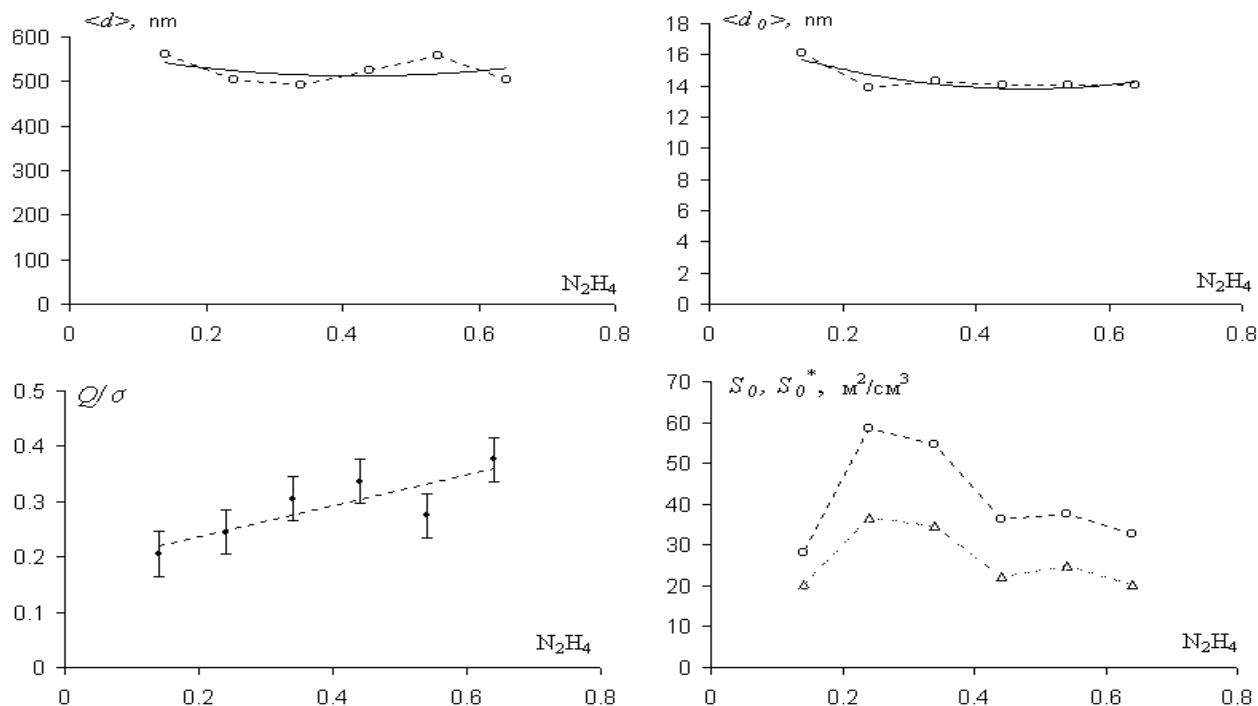


Рис. 4. Некоторые параметры дисперсной структуры, рассчитанные по кривым малоуглового рассеяния и функциям распределения для образцов ультрадисперсного кобальта: d – средневзвешенный размер, рассчитанный по всей кривой $D_m(d)$; d_0 – средневзвешенный размер частиц, рассчитанный по первому максимуму функции $D_m(d)$; Q – интегральная интенсивность малоуглового рассеяния, σ – поверхностная плотность образцов; удельная поверхность (S_0 – (о) по отношению интегральных моментов $I(s)$, S_0^* – (Δ) по отношению моментов функции распределения по размерам)

Литература

1. 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.
2. Рыжонков, Д. И. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение: учебное пособие / Д. И. Рыжонков, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигури. – М.: МИСиС, 2003.
3. Чиганова, Г. А. Физико-химические свойства ультрадисперсных материалов: конспект лекций / Г. А. Чиганова. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008.
4. Dodonov, V. G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data / V. G. Dodonov // Z. Kristallogr. Suppl. issue. – 1991. – № 4.
5. Ruland, W. Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from Porod's law / W. Ruland // J. Appl. Cryst. – 1971. – V. 4.

Информация об авторах:

Лапсина 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.

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.