

УДК 544.77.022.82:[546.74+546.56]

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ-МЕДЬ

В. М. Пугачев, В. Г. Додонов, О. В. Васильева, Ю. В. Карпушкина, Ю. А. Захаров

## SYNTHESIS OF THE NANOCRYSTALLINE POWDER NICKEL-COPPER

V. M. Pugachev, V. G. Dodonov, O. V. Vasiljeva, Yu. V. Kharpushkina, Yu. A. Zaharov

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Исследования проводились в рамках проектов программ Президиума РАН и Минобрнауки РФ № 14.В37.21.0081.*

*Методами рентгеновской дифрактометрии и рентгеновского малоуглового рассеяния (МУР) исследованы процессы формирования нанокристаллических частиц в системе никель-медь. Рассмотрены состав и структура промежуточных продуктов и их влияние на состав наноразмерных частиц Ni-Cu. Измерены параметры решетки фаз от состава системы.*

*The processes of the formation of the nano-crystalline particles in the nickel-copper systems are investigated by the methods of X-ray diffractometry and small angle X-ray scattering. The composition and structure of intermediate products and the their influence on the composition of Ni-Cu nano-size particles are considered. The lattice parameters of phases depending on system composition are determined.*

**Ключевые слова:** нанокристаллические порошки, твердый раствор, параметры решетки, кристаллическая структура, система никель-медь.

**Keywords:** nanocrystalline powder, solid solution, lattice parameters, crystalline structure, nickel-copper systems.

## Введение

Настоящая работа является частью цикла по синтезу и исследованию свойств взаимных наноразмерных (НР) систем металлов железной группы, а также двухкомпонентных систем металлов этой группы с некоторыми другими переходными металлами (например [1 – 3]).

Изучение фазового состава промежуточных и конечных (целевых) продуктов синтеза таких систем необходимо для понимания механизмов формирования наноразмерного и наноструктурированного состояний многокомпонентных металлов и разработки методов получения материалов с заданными свойствами.

Ввиду широкого практического использования, в литературе подробно рассмотрены свойства массивных (макроразмерных) образцов Ni-Cu, хотя и здесь по ряду вопросов в литературе нет единого мнения. Последнее касается, например, фазовой диаграммы системы в области относительно низких температур (рис. 1), механизма окисления в разных условиях.

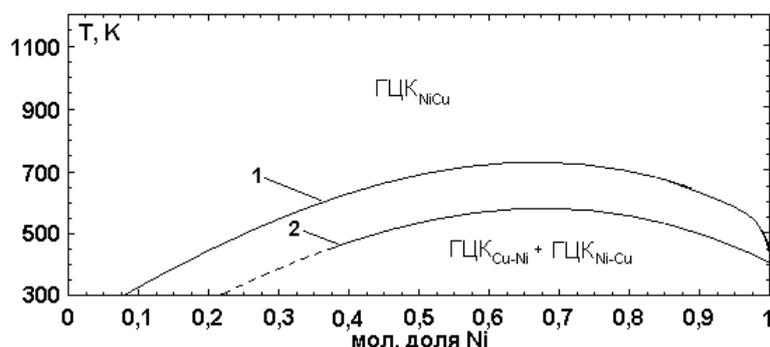


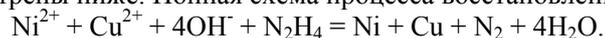
Рис. 1. Низкотемпературная часть фазовых диаграмм системы никель-медь, (1 – согласно [4], 2 – согласно [5])

Что касается наноразмерных порошков (НРИ) Ni-Cu, следует отметить, что ни их свойства, ни закономерности и условия получения пока не изучены. Настоящая работа, по сути, является первой, посвященной этим вопросам.

### Получение объектов исследования

НПП Ni-Cu получали в реакторе открытого типа объемом 100 – 200 см<sup>3</sup> восстановлением смеси водных растворов хлоридов никеля и меди 20 – 25 кратным избытком гидразина (в форме гидразингидрата) в сильно щелочной среде (pH = 12 – 14) при 80 °С двумя способами: при одновременном добавлении к раствору солей щелочи и гидразина (способ А) и при последовательном добавлении сначала щелочи, а затем гидразина (способ Б). Указанные условия являются оптимальными [6] и позволяют получать рентгенографически чистые НПП Ni-Cu.

Одним из важнейших факторов, влияющих на очередность процесса восстановления Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, является существенное различие величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) для никеля и меди как в нейтральной (-0.257 В и +0.342 В соответственно), так и в щелочной (-0.72 В и -0.22 В) средах. Это приводит к тому, что процесс восстановления меди протекает быстрее. Последствия этого будут рассмотрены ниже. Ионная схема процесса восстановления:



Величина стандартного ОВП гидразина – 1.16 В, с переходом к щелочной среде, как следует из уравнения, ОВП становится еще отрицательнее, поэтому восстановление выгодно вести при высоких значениях pH. С другой стороны, при чрезмерно высокой щелочности катионы металлов в большей степени связываются в слабо растворимые гидроксидные фазы, что является фактором замедления реакции. Как показывает опыт, при этом уменьшается взаимная растворимость металлов, увеличиваются размеры частиц [6].

Реакцию восстановления проводили в течение 5 – 10 минут. Для охлаждения и понижения щелочности перед фильтрованием реакционную смесь заливали большим количеством холодной воды (не менее 1 дм<sup>3</sup>), затем осадок промывали ацетоном, снова фильтровали и высушивали в вакуумном шкафу. Получаемые образцы представляют собой черные или серовато-черные высокодисперсные порошки. Таким же образом – разбавлением холодной водой с теми же последующими процедурами – останавливали реакцию для изучения промежуточных продуктов.

В случае синтеза способом Б металлы, естественно, образуются за счет восстановления гидроксидов. Но и в режиме А – при одновременном добавлении щелочи и гидразина к раствору солей – в реакционной среде неизбежно образуются гидроксиды (что было показано экспериментально), и значительная часть металла образуется также через стадию восстановления гидроксидов. Таким образом, в приведенной выше реакции катионы металлов в основном поступают в реакционную среду за счет диссоциации промежуточных гидроксидных продуктов. При этом следует учитывать, особенно при высокой температуре синтеза, возможные превращения гидроксидов в оксиды. В свете сказанного представляется необходимым специальное изучение промежуточных гидроксидных и оксидных продуктов.

### Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА), измерения параметров решетки нанокристаллических фаз и размеров кристаллитов методом [7] выполнены на дифрактометре ДРОН-3.0 в медном фильтрованном излучении.

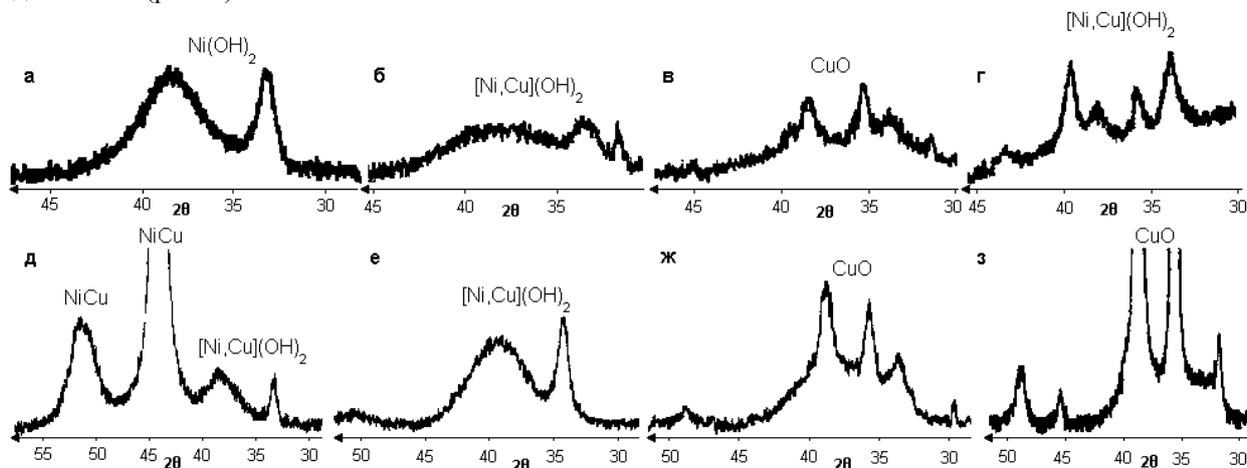
Для разделения наложившихся рефлексов при анализе двухфазных систем применяли разрабатываемую методику моделирования дифракционных рефлексов, в основе которой лежит оригинальный способ получения инструментального профиля в любом заданном месте дифрактограммы, что позволяет эффективно использовать немонахроматизированное дублетное излучение. Вторая особенность методики заключается в использовании т.н. модифицированной функции Коши в качестве универсальной функции уширения, для которой варьируется не только параметр ширины, но и параметр формы. Разделение рефлексов необходимо для адекватной оценки их положения и ширины, особенно в случае, когда один из рефлексов малоинтенсивен.

Исследование дисперсной структуры проводили методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) на малоугловом дифрактометре КРМ-1 в железном фильтрованном излучении.

Обработку всех дифракционных данных производили при помощи программ, разработанных в лаборатории РСА КемГУ.

### Промежуточные продукты в ходе синтеза металлов

В работе исследовали как специально сосаждаемые гидроксиды никеля и меди, так и образующиеся в ходе синтеза (рис. 2).



**Рис. 2.** Типичные рентгенограммы промежуточных продуктов восстановления при  $\text{pH} \geq 12$  гидразин-гидратом смесей водных растворов хлоридов меди и никеля; а-г) сосажденные при  $t = 25^\circ\text{C}$  смешанные гидроксиды, содержащие соответственно  $\text{Cu}$  0 вес.%, 10 вес.%, 50 вес.% и 80 вес.%; д) продукты после восстановления в течение 2-х минут ( $\text{Cu}$  20 вес.%); е-з) сосажденные при  $t = 80^\circ\text{C}$  смешанные гидроксиды, содержащие соответственно  $\text{Cu}$  20 вес.%, 40 вес.% и 80 вес.%

Гидроксиды никеля и меди относятся к различным структурным типам [8].  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  имеет гексагональную структуру бруситового типа, как и многие другие гидроксиды двухвалентных металлов;  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  кристаллизуется в менее симметричной ромбической решетке. Параметры решеток соответственно:  $a = 3.126 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.605 \text{ \AA}$  и  $a = 2.94 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.59 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.256 \text{ \AA}$ . Общим, однако, является то, что обе решетки представляют собой компактную упаковку из атомов кислорода, в октаэдрических пустотах которой расположены атомы металла. Поэтому можно ожидать ограниченной растворимости изучаемых гидроксидов друг в друге.

Опыты показали, что при содержании меди до  $\approx 35\%$  (здесь и далее состав указан в массовых процентах и исключительно по металлу) образуется одна фаза с бруситовой структурой, но дифракционная картина по мере увеличения содержания меди постепенно становится все более и более рентгеноаморфной (рис. 2 а, б). Это можно объяснить тем, что растворимость твердых растворов (ТР) гидроксидов еще меньше, чем у гидроксида никеля, и уменьшается с увеличением содержания меди. При этом, естественно, образуются кристаллиты существенно меньших размеров (вплоть до 1 – 2 нм), что приводит к очень сильному уширению дифракционных линий. При непродолжительном (15 – 20 мин) нагревании в нейтральной или слабо щелочной средах (до  $\text{pH}$  около 9) происходит некоторое увеличение размеров кристаллитов за счет перекристаллизации (старения) и дифракционные максимумы становятся более выраженными.

Образцы с более высоким содержанием меди (35 – 50 %) также дают рентгеноаморфную дифракционную картину, однако являются неустойчивыми, и уже при обычной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) во влажном состоянии довольно быстро темнеют за счет образования в них оксида меди (II) (рис. 2 в). При еще большем содержании меди (50 – 65 %) начинает дифракционно проявляться решетка, свойственная гидроксиду меди. Образцы также темнеют при хранении во влажном состоянии из-за образования оксида меди. Вероятно, в этом интервале составов при быстром сосаждении образуются пересыщенные метастабильные гидроксиды, которые при влажном хранении перекристаллизуются в более устойчивые состояния, в том числе и в оксид меди (II).

В области составов более богатых медью (70 – 99 %) снова образуется вполне устойчивый, по видимому, монофазный продукт – твердый раствор гидроксидов с ромбической структурой по типу гидроксида меди (рис. 2 г). Т. е. содержания никеля в 1 % уже достаточно, чтобы существенно снизить растворимость смешанного гидроксида и тем самым воспрепятствовать образованию  $\text{CuO}$ .

Для смешанных гидроксидов, полученных при 80°C, фазовая картина несколько иная. Рентгенографически монофазные продукты бруситового типа образуются при содержании меди лишь до ≈ 20 % (рис. 2 е-з). По-видимому, эта величина характеризует предельную растворимость одного гидроксида в другом в условиях «горячего» синтеза и при высокой щелочности (pH = 12 – 14), так как для составов, содержащих более 20% меди, рентгенографически отчетливо выявляется фаза CuO, образующаяся из избытка гидроксида меди, не вошедшего в бруситовую фазу.

Результаты рассмотрения надатомной структуры промежуточных продуктов методом МУР находятся в согласии с изложенными данными РФА и позволяют выделить по кривым рассеяния две фазы с существенно разной дисперсностью и морфологией (рис. 3). В образцах, содержащих до 20 вес.% меди, наблюдается лишь одна из них, более дисперсная, с выраженной двумерной морфологией (пластинки толщиной 2 – 3 нм) – соответствующая по этим параметрам фазе ТР. В составах с Cu ≥ 20 вес. %, полученных при 80 °С, наблюдаются две фазы, одна из которых сохраняет параметры ТР, а вторая, соотносимая с фазой CuO, представлена нитевидными образованиями или слабо разветвленными дендритами диаметром сечения ≈ 20 нм и длиной не менее 100 нм (вставка на рис. 3). Полученные из данных МУР области характерных размеров частиц ТР и CuO согласуются с оцененными согласно [7] по уширению дифракционных линий.

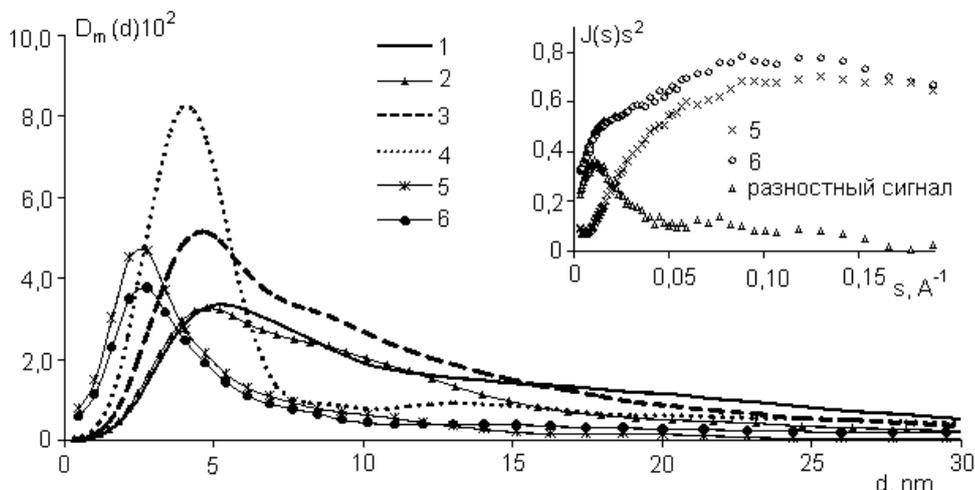


Рис. 3. Типичные кривые массового распределения частиц по размерам (результаты МУР) для  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  - 1; соосажденных при 25 °С смешанных гидроксидов Cu и Ni, содержащих Cu 80 вес.%, 70 вес.% и 30 вес.% - соответственно 2, 3 и 4; соосажденных при 80 °С смешанных гидроксидов, содержащих 20 вес.% и 40 вес.% Cu - соответственно 5 и 6. Вставка - разностная кривая МУР для составов смешанных гидроксидов, содержащих 20 вес.% (5) и 40 вес.% (6) Cu

**Фазовый состав системы никель-медь**

Судя по результатам рентгенографических исследований, НРП Ni-Cu в интервале составов от 5 до 95 % меди представлены двумя твердыми растворами. Для всего спектра составов при помощи моделирования рентгеновских дифракционных рефлексов были выявлены рефлексы обоих твердых растворов (рис. 4) и по ним определены параметры решеток (рис. 5).

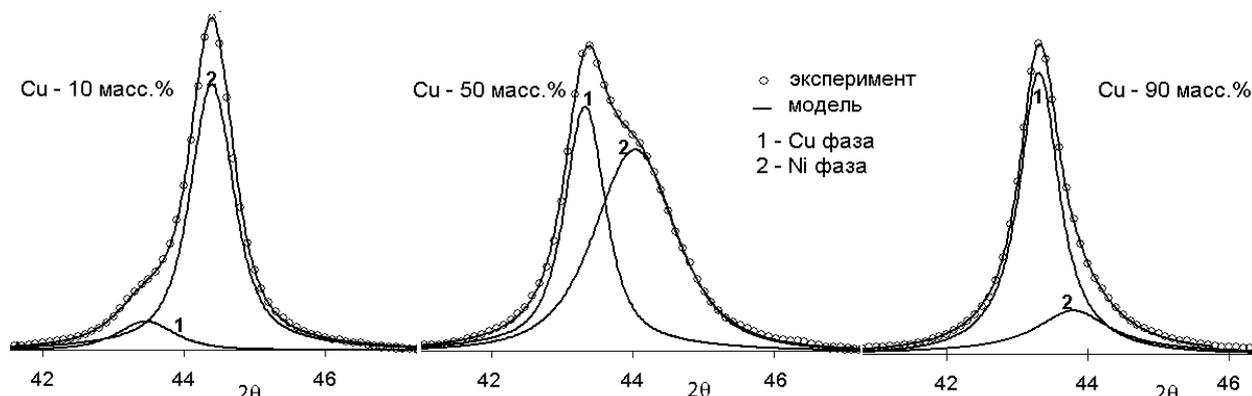


Рис. 4. Разложение дифракционного максимума 111 на фазовые составляющие методом моделирования

Основные особенности фазового портрета заключаются в том, что образующиеся твердые растры, являясь ограниченными, не ведут себя классически – не обнаруживают предельной растворимости компонентов друг в друге. В этом отношении ситуация напоминает наблюдаемую при сокристаллизации солей, когда концентрация входящего в твердую фазу компонента пропорциональна его концентрации в растворе. Другая наблюдаемая особенность – это более высокая растворимость меди в никеле (рис. 5) в противоположность тому, что следует из фазовых диаграмм (рис. 1). Обе эти особенности объясняются высокой скоростью и неравновесностью процесса, а также существенной разницей ОВП никеля и меди. В свете сказанного представляется логичным, что при синтезе в режиме «Б», в более равновесных условиях, проникновение меди в никель происходит в существенно меньшей степени, по крайней мере, для невысоких концентраций. Напротив, в режиме «А», когда скорость восстановления особенно высока, степень вхождения меди может практически соответствовать закону Вегарда (рис. 5 а).

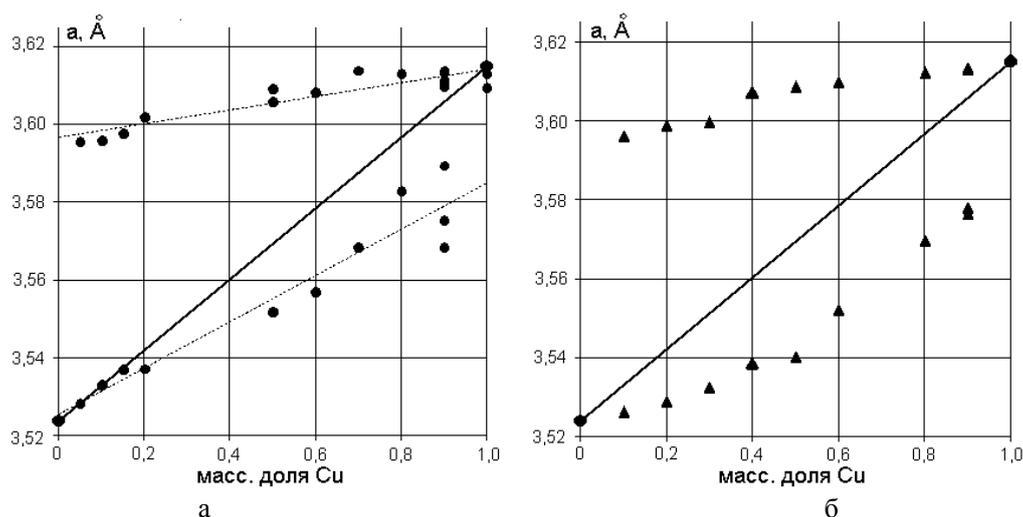


Рис. 5. Зависимость параметра решетки выделенных фаз от состава системы Ni-Cu; а – синтез в режиме «А», б – в режиме «Б»

### Литература

1. Захаров, Ю. А. Синтез и свойства наноразмерных порошков металлов группы железа и их взаимных систем / Ю. А. Захаров, В. М. Пугачёв, А. Н. Попова [и др.] // Перспективные материалы. – 2008. – № 6 (1). – С. 249 – 254.
2. Захаров, Ю. А. Наноразмерные порошки системы железо-кобальт / Ю. А. Захаров, А. Н. Попова, В. М. Пугачёв, В. Г. Додонов // Свиридовские чтения: сборник статей. – Минск: БГУ, 2010. – Вып. 6. – С. 24 – 32.
3. Пугачёв, В. М. Фазовый состав и некоторые свойства наноразмерных порошков Ni-Co и Ni-Cu / В. М. Пугачёв, В. Г. Додонов, Ю. А. Захаров [и др.] // Перспективные материалы. – 2011. – № 11. – С. 156 – 163.
4. [http://www.crcr.polymtl.ca/fact/documentation/fsstel/fsstel\\_figs.htm](http://www.crcr.polymtl.ca/fact/documentation/fsstel/fsstel_figs.htm)
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2. – 1024 с.
6. Захаров, Ю. А. Влияние условий синтеза на фазовый состав и дисперсную структуру нанокристаллических порошков медь-никель / Ю. А. Захаров, В. М. Пугачёв, В. Г. Додонов, О. В. Васильева // Развитие нанотехнологий: задачи международных научно-производственных центров: первая Междунар. конференция: сборник тезисов. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. – С. 81 – 83.
7. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – М.: МГУ, 1976. – С. 148 – 155.
8. Чалый, В. П. Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. – Киев: Наукова думка, 1972. – 158 с.

### Информация об авторах:

**Пугачев Валерий Михайлович** - кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела, КемГУ, [vm@kemsu.ru](mailto:vm@kemsu.ru).

**Pugachev Valerii Mikhailovich** - Candidate of Chemistry, Associate Professor of the Department of Chemistry of Solids of KemsU.

*Додонов Вадим Георгиевич* – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела, КемГУ.

*Dodonov Vadim Georgievich* – Candidate of Physics and Mathematics, Senior Research of the Department of Chemistry of Solids of Kemsu.

*Васильева Олеся Владимировна* – аспирант кафедры химии твердого тела, КемГУ,  
[olema2315@yandex.ru](mailto:olema2315@yandex.ru)

*Vasiljeva Olesya Vladimirovna* – Post-graduate student of the Department of Chemistry of Solids of Kemsu.

*Карпушкина Юлия Васильевна* – аспирант кафедры химии твердого тела, КемГУ.

*Karpushkina Juliya Vasilyevna* – Post-graduate student of the Department of Chemistry of Solids of Kemsu.

*Захаров Юрий Александрович* – доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАН, зав. кафедрой твердого тела КемГУ, [zaharov@kemsu.ru](mailto:zaharov@kemsu.ru)

*Zakharov Yury Aleksandrovich* – Doctor of Chemistry, Professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Head of the Department of Chemistry of Solids of Kemsu.