

УДК 537.311.1:541.182.023.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ Fe-Co

В. М. Пугачев, А. Н. Попова, Е. Н. Зюзюкина, Ю. А. Захаров

STUDY OF PRODUCTS OF NANOSCALE SYSTEMS Fe-Co SYNTHESIS

V. M. Pugachev, A. N. Popova, E. N. Zyuzukina, 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.B37.21.0081.

Методами рентгеновской дифрактометрии исследованы фазовый состав и структурные особенности наноразмерных частиц систем Fe-Co, полученных жидкофазным восстановлением гидразингидратом водных растворов солей в щелочной среде. Исследованы процессы формирования наноразмерных твердых растворов металлов в системах железо-кобальт, их промежуточных – смешанных гидроксидов металлов и побочных продуктов – оксидно-гидроксидных фаз в наноразмерных системах железо-кобальт: определены фазовый состав и структурные параметры их.

The features of synthesis and the properties of Fe-Co system nanosize powders obtained by reduction of Fe and Co water solutions of salt at 80-90 °C (i.e. at the conditions close to normal) are investigated by the methods of wide-angle X-ray diffraction, element analysis, electronic microscopy. The macrostages of the synthesis in alkaline medium are established, the structural characteristics of the intermediate product are considered, the formula of the intermediate product compound is suggested. The features of the intermediate product are in authors opinion a condition of the formation of one of the final product of reducing – the solid solution of iron in nickel. The chemical compound of products is determined.

Ключевые слова: наноразмерные порошки, наноразмерные системы железо-кобальт, фазовый состав, смешанные гидроксиды металлов.

Keywords: nanopowders, system iron-cobalt, phase structure, mixed metal hydroxides (MMH).

Введение

На современном этапе развития техники требуется разработка и создание новых материалов на основе наноразмерных систем (НРС) ввиду ряда особенностей и уникальных свойств их по сравнению с «объемными» аналогами [1]. Так? на их основе получены разнообразные износостойкие покрытия, существенно продлевающие срок службы изделий, созданы сверхпрочные износостойкие ткани, наноэлектромагнитные сенсоры, способные регистрировать единичные молекулы отравляющих веществ, молекулярные фильтры, осуществляющие эффективную очистку и опреснение воды, эффективные катализаторы для нефтеперерабатывающей промышленности, негорючие нанокомпозиты на полимерной основе, нанодетекторы раковых клеток, лекарственные препараты и т. д; в частности, частицы НРС Fe-Co обладают высокими магнитными характеристиками, что обуславливает их использование в системах записи и хранения информации, для диагностики сварных соединений, для магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров, в медицине, биологии и создании на их основе магнитных материалов [2, с. 249 – 254; 3, с. 79 – 83; 4, с. 24 – 32; 5, с. 699 – 704].

Целью выполняемой работы является углубленное изучение конечных, промежуточных и побочных продуктов синтеза наноразмерных систем Fe-Co.

Экспериментальная часть

1. Материалы и методика эксперимента

Для получения наноразмерных частиц (НРЧ) порошков Fe-Co был выбран метод химического восстановления водных растворов солей соответствующих металлов, т. к. он относится к прямым методам получения, а также ввиду возможности масштабирования его для получения больших количеств конечного продукта [3, с. 79 – 83]. НРС Fe-Co синтезировали в реакторе открытого типа по методике, описанной в работе авторов [4, с. 24 – 32]: в нагретый до необходимой температуры объем смеси водных растворов сульфата железа и хлорида кобальта последовательно при интенсивном перемешивании вводились гидроксид натрия (для получения промежуточных продуктов) и восстановитель (гидразингидрат). С целью получения оптимальных по свойствам НРЧ в ходе синтеза контролировались все параметры процесса (температура реакционной смеси, время синтеза, соотношение реагентов, pH среды). Химический состав НРС Fe-Co задавался определенным соотношением солей металлов – прекурсоров. Спустя 10 минут (достаточное время для формирования конечного продукта), реакция принудительно останавливалась – к реакционной смеси добавлялось большое количество дистиллированной воды. Методом декантации продукт отделялся от рабочего раствора. Влажный осадок несколько раз тщательно промывался водой, а также изопропиловым спиртом, затем сушился в вакуумном шкафу. Полученные образцы представляли собой мелкодисперсный порошок черного цвета.

Во время операций отмывки и фильтрования осадков в открытой атмосфере (на воздухе) может происходить частичное окисление металла с образованием побочных продуктов – оксидно-гидроксидных фаз (ОГФ) переменного состава $[\text{Fe}, \text{Co}](\text{OH})_2 \cdot \text{FeOON}$ и шпинельных фаз (ШФ) [2, с. 249 – 254].

Для исследования промежуточных продуктов – неокисленных смешанных гидроксидов металлов (СГМ) состава $[\text{Fe}, \text{Co}](\text{OH})_2$ синтез проводили в инертной атмосфере в боксе при постоянной температуре, варьировали соотношения концентраций реагентов (от 0 до 100 масс.% по содержанию железа) и время протекания реакции. Для предотвращения трансформации СГМ в ОГФ при работе с гидроксидами на открытом воздухе образцы промежуточных продуктов в боксе защищались тонким слоем глицерина.

Для исследования структурных параметров побочных продуктов образцы ОГФ системы Fe-Co получали из СГМ, синтезированных и высушенных на открытом воздухе.

2. Методы исследования НРС

Все полученные образцы порошков НРС Fe-Co, а также СГМ и ОГФ исследовались методами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа: проводились измерения параметров решетки нанокристаллических фаз и размеров кристаллитов по методике [6, с. 148 – 155]. Рентгенограммы регистрировали на порошковом дифрактометре ДРОН -3.0 в железном излучении.

Формо-размерные характеристики образцов оценивались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6390, на рентгенофлуоресцентной приставке к которому исследовался химический состав локальным элементным анализом (РФЛА).

Результаты и обсуждение

Основные продукты синтеза НРС Fe-Co

1. Фазовый состав НРС Fe-Co

Методами РСА и РФА установлено, что в широкой области составов образуются твердые растворы металлов (ТРМ) с решетками (структурами) металлических компонент: объемцентрированная кубическая (ОЦК), характерная для железа, а также гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ), характерные для кобальта. Однако формирование наноразмерных ТРМ при восстановительном синтезе не вполне подчиняется известным диаграммам фазовых равновесий. Главная особенность заключается в том, что в наноразмерном состоянии в условиях относительно невысоких температур синтеза реализуются преимущественно «высокотемпературные» фазы и соответствующим образом смещаются границы взаимной растворимости компонентов (см. рис. 1: выделенная полоса).

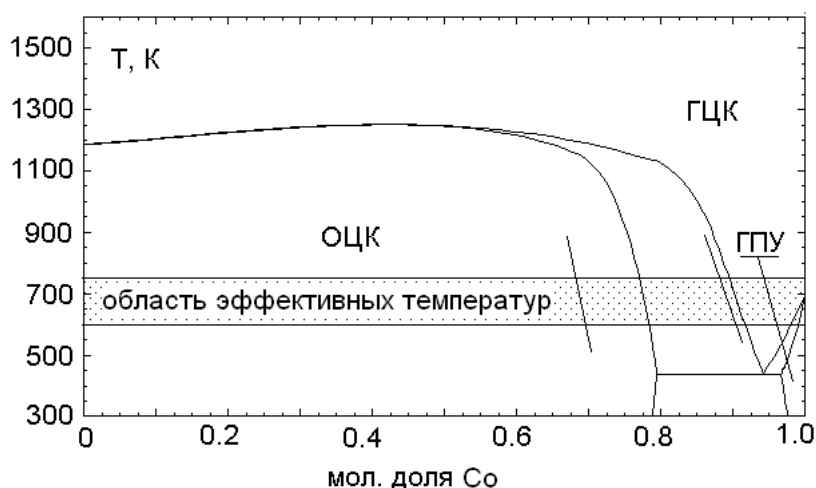


Рис. 1. Фазовые портреты НРС Fe-Co

Так, в наноразмерной системе железо-кобальт практически не реализуется двухфазная область сосуществования ТРМ с ГПУ и ОЦК решетками. А «чистый» (индивидуальный) кобальт получается в двухфазном состоянии (смесь ГПУ и ГЦК), причем изменяя условия синтеза, можно варьировать соотношение фаз. В частности, при увеличении концентрации солей, а в еще большей степени – при увеличении концентрации восстановителя, удастся довести долю «высокотемпературной» ГЦК фазы до 90%.

Изменение параметров решетки ГЦК фазы, согласно закону Вегарда, в системе Fe-Co наблюдается практически от нулевой концентрации в ней железа. При этом количество сосуществующей с ней ГПУ фазы быстро уменьшается, и в системах с 2 % железа она практически исчезает.

В составах, начиная от 10 % железа, появляется заметное количество ОЦК фазы, и с увеличением содержания железа ее количество растет, а доля ГЦК фазы быстро падает. Однако в интервале 10 – 20 % железа поведение системы не классическое. Вместо смеси насыщенных ТРМ образуются растворы с переменными параметрами и содержанием второго компонента, превышающем предельное, определяемое диаграммой состояния. Подобное превышение пределов растворимости является следствием образования пересыщенных растворов. Причина образования таких растворов, очевидно, объясняется высокой скоростью и неравновесностью процесса восстановления, возможно также определенную роль играет и влияние наноразмерного состояния.

2. Морфология и формо-размерные характеристики НРС Fe-Co

Согласно электронной микроскопии порошки Fe-Co, составлены из сфероподобных частиц субмикронных размеров, агломерированных в рыхлые образования. Вероятно, склонность наночастиц к агломерированию обусловлена тем, что НРЧ обладают большой развитой поверхностью по отношению к объему частицы, это приводит к стремлению их сократить суммарную поверхностную энергию в целом. Ввиду высокой склонности к агломерации определить распределение по размерам частиц затруднительно.

Морфология частиц НРС характеризуется многоуровневой иерархией: наноразмерные кристаллиты формируют сферические агломераты устойчивые к ультразвуковой дезагрегации. Было отмечено, что в НРС Fe-Co при увеличении содержания кобальта в системе средний размер частиц увеличивается, а форма агломератов становится дендритоподобной, при этом они также составлены из нанокристаллитов.

Промежуточные продукты синтеза НРС Fe-Co

Авторами ранее было установлено [2, с. 249 – 254], что процесс получения НРС Fe-Co в выбранных оптимальных условиях протекает через стадию формирования промежуточных продуктов – с высокой скоростью образуются смешанные гидроксиды металлов (СГМ) системы Fe-Co. В последующей стадии получения конечного продукта: катионы металлов, находящиеся в растворе в результате диссоциации СГМ, восстанавливаются с образованием твердых растворов Fe-Co.

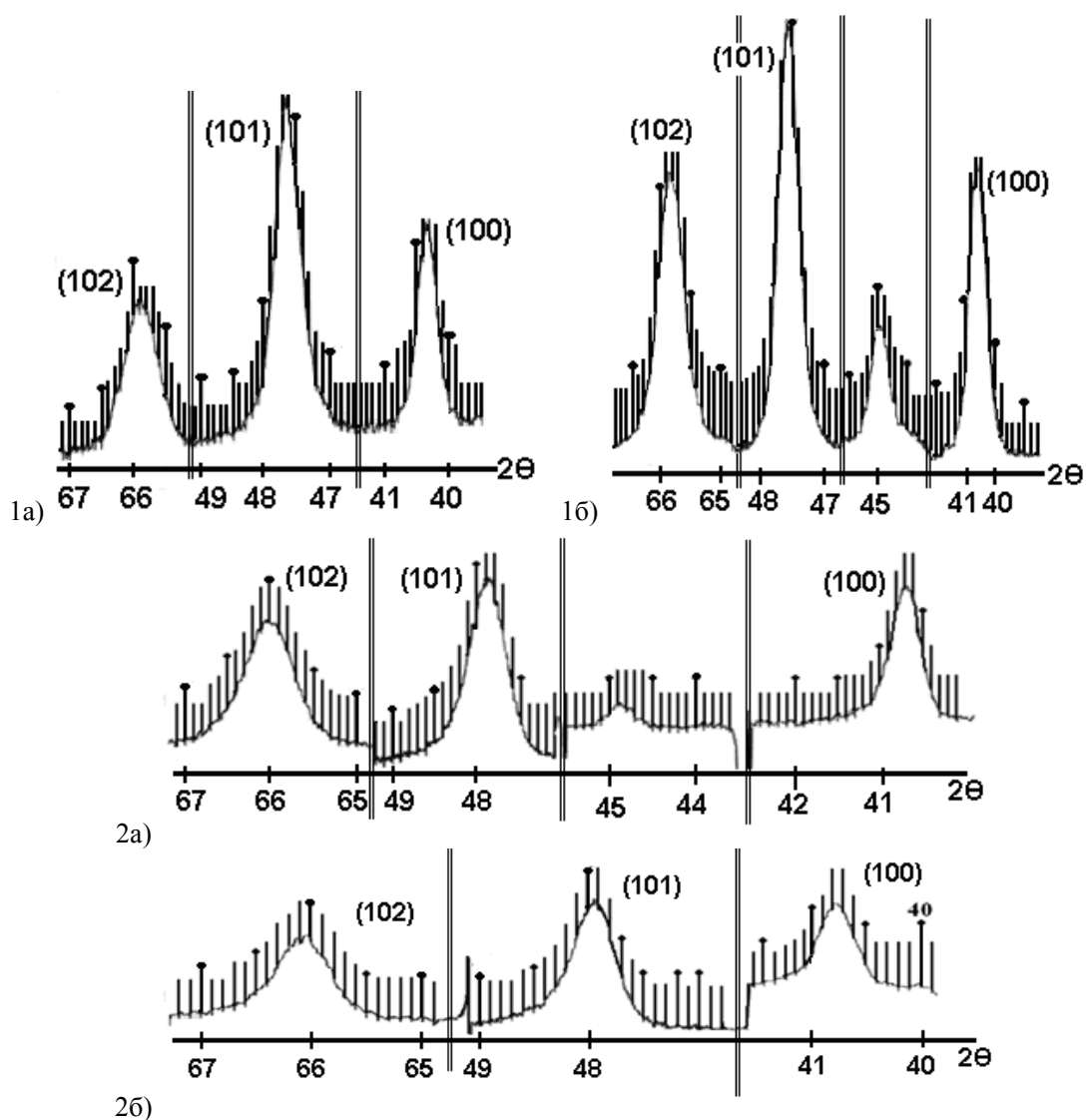


Рис.2 Рентгенограммы СГМ с 10-секундным (а) и 10 минутным (б) временем протекания реакции для систем Fe-Co (20% Co -1 и 50% Co-2)

С целью получения неокисленных промежуточных продуктов синтез их проводили в атмосфере инертного газа. Для предотвращения последующего окисления при выделении, СГМ защищали слоем глицерина. Методом рентгеновской дифракции образцов смешанных гидроксидов металлов было показано, что присущие им рефлексы во всем концентрационном диапазоне проявляются на соответствующих углах 40,6; 47,8 и 66,1 град (рис. 2).

Факт симметричности рефлексов косвенно свидетельствует о монофазности СГМ во всем рассматриваемом диапазоне: это наблюдается как при 10 секундном, так и при 10 минутном времени протекания реакции.

Были рассчитаны параметры решетки СГМ, на рис. 3 приведена зависимость объема элементарной ячейки СГМ от их состава.

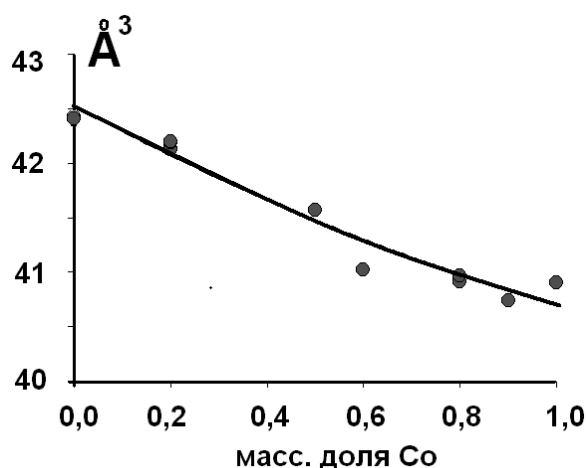


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки СГМ от состава системы

Как видно, наблюдается близкая к линейной зависимость объема элементарной ячейки СГМ от состава, т. е. выполняется правило Вегарда.

Полностью избежать окисления СГМ, видимо, не удалось: кислород проникает через защитную пленку глицерина, об этом говорит небольшой разброс данных (рис. 3). В результате окисления двухвалентное железо частично переходит в трехвалентное состояние с меньшим размером, что приводит к уменьшению параметров решетки.

При хранении величина параметров СГМ уменьшается, что и ожидалось, т.к. происходит постепенный процесс окисления железа, т. е. трансформация СГМ в ОГФ ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) (рис. 4).

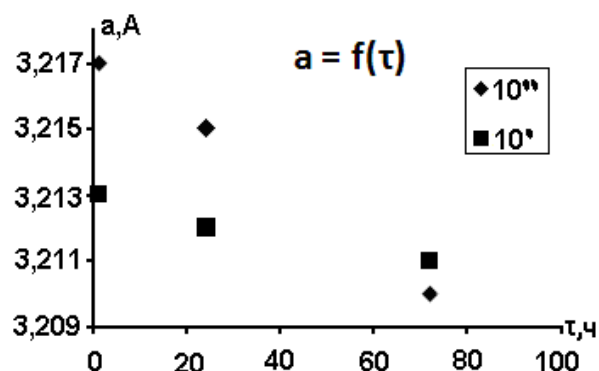


Рис. 4. Зависимость параметра «a» решетки СГМ от времени хранения при содержании Со – 50 %

Результаты исследования процесса окисления гидроксидов при хранении показали следующее: на рентгенограммах сразу после синтеза регистрируются рефлексы смешанных гидроксидов и в незначительном количестве присутствуют рефлексы шпинельной фазы (рис. 5). Интенсивность линии ШФ увеличивается с увеличением содержания закладываемого при синтезе железа в системе Fe-Co. Через несколько часов рефлексы гидроксидов и ШФ сохраняются, но дополнительно фиксируются рефлексы ОГФ. Спустя несколько дней, рефлексы гидроксидов не наблюдаются, регистрируются только рефлексы ОГФ и ШФ.

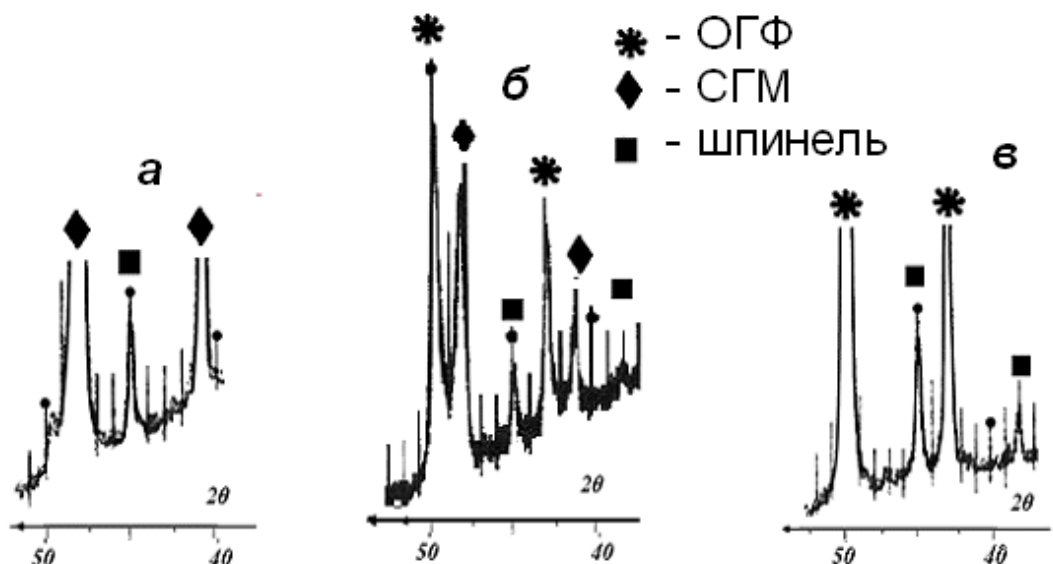


Рис. 5. Окисление СГМ при хранении: под глицерином сразу после синтеза (а) и спустя 3 ч. (б), и без глицерина после контакта с воздухом

Побочные продукты синтеза НРС Fe-Co

Как уже было отмечено, в ходе синтеза образуются и побочные продукты – оксидно-гидроксидные фазы (ОГФ) и шпинельные (ШФ). Рентгенограммы синтезированных ОГФ отличаются от рентгенограмм соответствующих СГМ с бруситовой структурой только тем, что дифракционные линии смещены в большие углы. Соответственно параметры решетки ОГФ монотонно уменьшаются с увеличением содержания железа от значений, соответствующих параметрам решетки гидроксида кобальта рис.6.

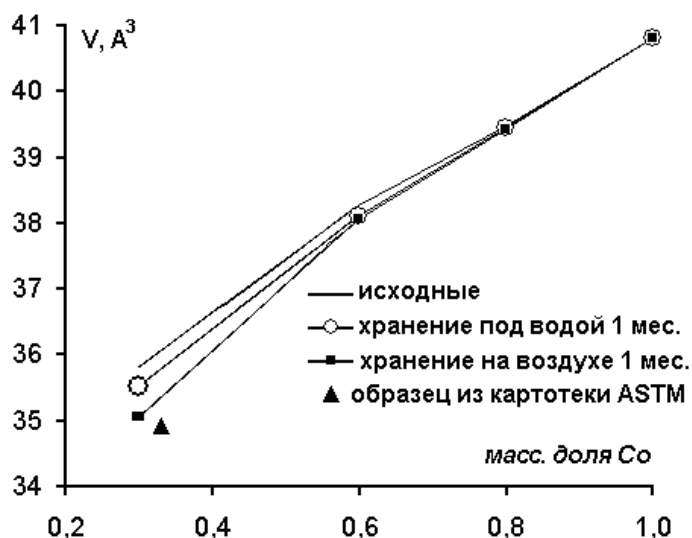


Рис.6. Изменение объема ячейки ОГФ системы Fe-Co при хранении

При получении и выделении ОГФ обычным порядком [2, с. 249 – 254; 3, с. 79 – 83; 4, с. 24 – 32], по-видимому, окисляется не сразу все железо. Как показывают эксперименты, при хранении продолжается некоторое уменьшение параметров решетки, особенно заметное в образцах с большим количеством железа. Причем при хранении под водой этот процесс происходит медленнее.

Следует сказать, что выдерживание образцов под водой в течение месяца приводит к окислению ОГФ в меньшей степени, чем при их хранении на воздухе.

Литература

1. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – Москва: Химия, 2000. – 672 с.

2. Синтез и свойства наноразмерных порошков металлов группы железа и их взаимных систем / Ю. А. Захаров [и др.] // Перспективные материалы. – 2008. – № 6 (1).
3. Некоторые свойства наноразмерных порошков систем железо-кобальт и железо-никель / Ю. А. Захаров, В. М. Пугачёв, В. Г. Додонов, А. Н. Попова // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3.
4. 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.
5. Плотность наноразмерных порошков систем железо-кобальт и железо-никель / Ю. А. Захаров, А. Н. Попова, В. М. Пугачёв, В. Г. Додонов // Перспективные материалы. – 2011. – № 13 (2).
6. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – М.: МГУ, 1976.

Информация об авторах

Пугачёв Валерий Михайлович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела, КемГУ, т. 8(3842) 580591, zaharov@kemsu.ru

Pugachev Valeriy Michaylovich – Candidate of Chemistry, Associate Professor of the Department of Solid State Chemistry at the Faculty of Chemistry of KemSU.

Попова Анна Николаевна – кандидат химических наук, вед. инженер кафедры химии твердого тела, КемГУ, т. 8 (3842) 580591, zaharov@kemsu.ru

Popova Anna Nickolaevna – Candidate of Chemistry, Engineer of the Department of Solid State Chemistry at the Faculty of Chemistry of KemSU.

Зюзюкина Елена Николаевна – аспирант, учебный мастер кафедры химии твердого тела, КемГУ, т. (3842) 580591, zaharov@kemsu.ru

Zyuzyukina Elena Nickolaevna – post-graduate student, the master of the Department of Solid State Chemistry at the Faculty of Chemistry of KemSU.

Захаров Юрий Александрович – член-корр. РАН, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, зав. кафедрой химии твердого тела, КемГУ, тел.: 8(3842) 580591, zaharov@kemsu.ru

Zaharov Yuriy Aleksandrovich – corresponding member of RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Honored worker of science of the Russian Federation, Head of the Department of Solid State Chemistry of KemSU.