

УДК 546.742:54.052

DOI: 10.15372/ChUR20170609

Промежуточные продукты синтеза наноструктурированной системы Fe–Co–Ni

В. М. ПУГАЧЕВ¹, К. А. ДАТИЙ^{1,2}, Ю. А. ЗАХАРОВ^{1,2}, В. Г. ДОДОНОВ¹, Л. М. ХИЦОВА²¹Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: zaharov@kemsu.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово, Россия

(Поступила 01.10.17)

Аннотация

Высокомагнитные наноматериалы находят все более широкое применение. С целью оптимизации условий их получения методами рентгеновской дифракции и дериватомасс-спектрометрии исследованы смешанные гидроксиды железа, кобальта и никеля – промежуточные продукты синтеза наноструктурированных порошков Fe–Co–Ni методом восстановления растворов прекурсоров в щелочной среде. Осаждение гидроксидов проводили в условиях получения полиметалла, но без восстановителя, как в режиме соосаждения, так и отдельно. Согласно параметрам кристаллической решетки, в соосажденных монофазных смешанных гидroxидax железо в значительной степени окислено до Fe³⁺, что, вероятно, обусловлено установленной с применением РФА их наноразмерностью. Состав образующихся оксидно-гидроксидных фаз (ОГФ) можно описать формулой $w\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot x\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot y\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot z\text{FeOOH}$, кристаллохимически соответствующей структурному типу брусита. При смешении суспензий отдельно осажденных гидроксидов происходит перекристаллизация в две фазы – крупнокристаллическую, богатую железом, и высокодисперсную, с меньшим его содержанием и менее окисленную. Помимо ОГФ образуется шпинельная фаза в высокодисперсном состоянии. Выделение заметных количеств CO₂ при повышенных температурах указывает на присутствие в образцах карбонатов. Рентгенографически они не обнаруживаются, поэтому можно полагать, что карбонат-анион встраивается в кислородные слои бруситовой структуры ОГФ.

Ключевые слова: гидроксиды железа, кобальта и никеля, оксидно-гидроксидные фазы, наноструктурированная система Fe–Co–Ni

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные и наноструктурированные порошки взаимных систем металлов группы железа интересны в первую очередь спецификой их магнитных свойств [1–3]. Один из наиболее удобных и экономичных способов их получения – совместное восстановление гидразином из водных растворов солей металлов в щелочной среде. При этом конечный металлический продукт может быть представлен

разными смешанными фазами – от одной до трех [4–7]. Из-за высокой щелочности промежуточными продуктами синтеза являются гидроксиды металлов, фазовый состав и структура которых влияют на свойства целевого продукта. Кроме того, возможно окисление гидроксидов, в результате чего конечный металлический продукт может быть загрязнен трудно восстанавливаемыми оксидными и оксидно-гидроксидными фазами (ОГФ). Таким образом, исследование промежуточных

продуктов при получении высокодисперсных полиметаллических порошков необходимо для уточнения процессов формирования собственно металлических продуктов и разработки способов регулирования их свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соосаждение гидроксидов осуществляли в условиях, аналогичных условиям формирования при синтезе металлических систем: после растворения навесок солей с общей массой собственно металлов 1.5 г (около 26 ммоль) в 60 мл воды при температуре 90 °С добавляли 15 г сухого гидроксида натрия (375 ммоль). После растворения щелочи (через 10–15 с) добавляли 100 мл холодной воды (для понижения температуры и уменьшения концентрации щелочи), затем отделяли осадок на воронке Бюхнера под вакуумом и сушили в вакуумном шкафу. Осадки такого же состава

получали аналогичным образом из смесей трех отдельно осажденных гидроксидов, перемешивая их в течение 15 с после сливания в общем реакторе. Суспензии гидроксидов для смешения готовили в 20 мл дистиллированной воды, используя в каждом случае 5 г щелочи (125 ммоль). Квалификация всех реактивов ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH) была “ч. д. а.”. Образцы и фазы, полученные в режиме соосаждения, маркировали буквой “С”, а отдельно осажденные – “Р”. Составы образцов указаны трехзначными числами, в котором цифры выражают относительные массовые доли каждого металла в порядке: железо – кобальт – никель. Для примера, символ С226 означает, что образец получен соосаждением гидроксидов, содержащих металлы в массовом соотношении 2 : 2 : 6 (или 20, 20 и 60 %). В случае образования нескольких фаз они дополнительно отмечены символами Fe (с относительно большим содер-

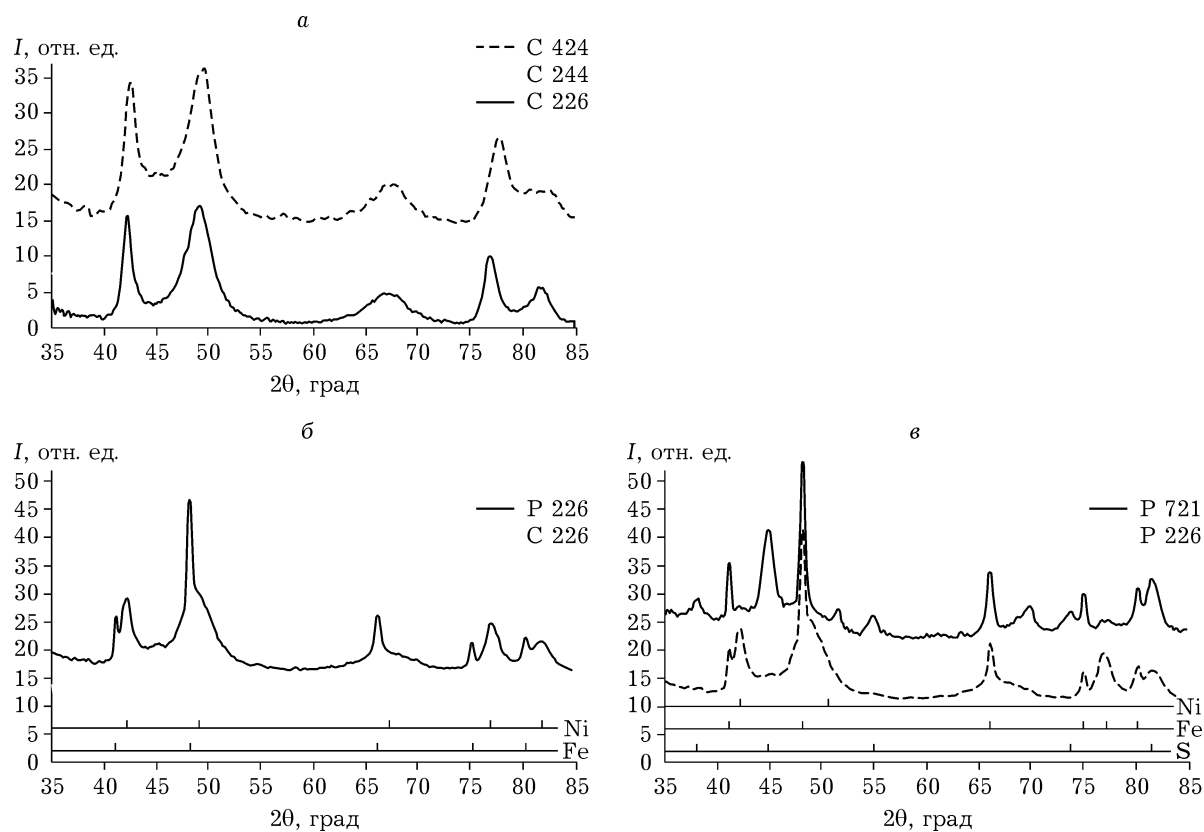


Рис. 1. Дифрактограммы гидроксидных продуктов при отдельном и совместном осаждении.

жанием железа) и Ni (с меньшим содержанием Fe); S – шпинельные фазы.

Дифрактограммы получены на аппарате ДИФРЕЙ-401 (Россия) в железном излучении. Измерения интенсивности малоуглового рассеяния выполнены на приборе КРМ-1 (Россия) “на просвет” также в железном излучении подсчетом импульсов в точках в интервале углов от 0.05 до 3° (0.002–0.35 Å⁻¹). По кривым малоуглового рассеяния, согласно [8], рассчитаны массовые функции распределения частиц по размерам.

Дифференциальный термический анализ с одновременной термогравиметрией проводили на дериватографе Netzsch STA 409 PC/PG (Германия), совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром (скорость нагрева 10 °С/мин, газ-носитель – аргон).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматриваемые индивидуальные гидроксиды имеют структуру бруситового типа с гексагональной решеткой, представляющую собой двухслойную плотнейшую упаковку гидроксил-ионов, в октаэдрических пустотах которой, через слой, располагаются катионы. Близкий размер катионов Fe²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺ предполагает хорошую смешиваемость гидроксидов, поэтому при соосаждении действительно образуется монофазная система, представляющая собой трехкомпонентный твердый раствор (рис. 1, а).

При смешении суспензий трех отдельно осажденных гидроксидов происходит их частичная сокристаллизация и в итоге после быстрого выделения осадка образуются, как правило, две гидроксидные фазы с резко различными по ширине дифракционными линиями (см. рис. 1, б, в).

Гидроксид никеля и смешанные гидроксиды с высоким содержанием Ni обычно образуются в виде очень мелких пластинчатых кристаллов. Это обусловлено тем, что в бруситовой структуре выделяются нейтральные трехслойные пакеты, в которых между двумя слоями из гидроксил-ионов заключен слой двухзарядных катионов, так что сами пакеты оказываются “сцепленными” за счет относительно слабых водородных связей, а также слабого кулоновского притяжения между внешними слоями катионов и слоями гидроксил-анионов из “соседних” пакетов. По-видимому, в ряду Ni–Fe связь между пакетами усиливается и способствует увеличению размеров в этом направлении и формированию более крупных кристаллов в целом. Фазы с меньшим содержанием железа и меньшими по размеру кристаллами (2×14 нм) на рис. 1 отмечены символом Ni; фазы с большим содержанием железа (условно железные) и более крупными кристаллами (20×100 нм) – символом Fe.

Исходя из данных табл. 1, при сравнении образцов (фаз) С244 и С226 наблюдаемое различие по ширине и положению линий закономерно. В целом, судя по данным табл. 1 и 2, параметры кристаллических решеток (ПКР) заметно меньше ожидаемых. Еще меньше ПКР для фазы С424, обогащенной железом. Этот эффект описан в [2] и обусловлен окислением железа кислородом воздуха с частичным превращением гидроксида Fe(OH)₂ в ОГФ FeOОН. Эта фаза, в силу кристаллохимической близости ионов OH⁻ и O²⁻, также может кристаллизоваться по типу брусита. Скорее всего, и в самом гидроксиде железа, и в смешанных железосодержащих гидроксидах это окисление осуществляется за счет “ухода” из кристаллов атомов водорода, что, естественно, существенно не сказывается на изменении структуры.

ТАБЛИЦА 1

Параметры решетки некоторых гидроксидов и ОГФ из баз ICDD

Параметры	Номер PDF					
	13-0089	45-0031	14-0117	13-0087	14-0556	14-0558
	Состав					
	Fe(OH) ₂	Co(OH) ₂	Ni(OH) ₂	FeOОН	FeNi-ОГФ	FeCo-ОГФ
a, Å	3.258	3.191	3.126	2.941	2.965	2.970
c, Å	4.605	4.664	4.605	4.490	4.596	4.565
V, Å ³	42.33	41.13	38.97	33.63	34.99	34.87

ТАБЛИЦА 2

Параметры решетки полученных гидроксидных фаз

Параметры	Шифр					
	C226-Ni	C244-Ni	C424-Ni	P226-Fe	P226-Ni	P721-Fe
$a, \text{Å}$	3.120(4)	3.124(3)	3.090(2)	3.181(1)	3.116(4)	3,182(1)
$c, \text{Å}$	4.50(2)	4.617(12)	4.615(7)	4.649(2)	4.750(6)	4,657(2)
$V, \text{Å}^3$	38.8(2)	39.0(2)	38.16(9)	40.75(3)	39.93(14)	40,84(3)

Таким образом, смешанные железосодержащие гидроксиды всегда состоят из собственно гидроксидов и ОГФ, например $x\text{FeOOH} \cdot y\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot z\text{Ni}(\text{OH})_2$, и при полном окислении двухвалентного железа (далее – просто железа) составляющей $\text{Fe}(\text{OH})_2$ не будет. Эти трансформации более заметны для низкоразмерных кристаллов. Следует отметить, что составы ОГФ, указанные в базах ICDD (см. табл. 2) как $(\text{Fe}_{0.67}\text{Ni}_{0.33})\text{OOH}$ (и аналогично с кобальтом), которые можно записать в виде $2\text{FeOOH} \cdot \text{NiOOH}$, по-видимому, в действительности отвечают $2\text{FeOOH} \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$, поскольку различие в один атом водорода при анализе состава уловить трудно. Трехзарядные катионы железа по размеру меньше, чем двухзарядные для всех трех рассматриваемых металлов, поэтому ПКР получаемых смешанных железосодержащих гидроксидов, включающих ОГФ, относительно малы, а линии на дифрактограммах смещены к большим углам.

В рамках принятой модели состава и структуры ОГФ можно оценить степень окисленности железа в полученных соединениях, комбинируя объемы их элементарных ячеек (ОЭЯ) из объемов ячеек индивидуальных соединений аддитивным образом (аналогично правилу Вегарда) и варьируя ОЭЯ железной составляющей $x\text{FeOOH} \cdot y\text{Fe}(\text{OH})_2$ в пределах $33.63\text{--}42.33 \text{Å}^3$ (см. табл. 1). У образцов (фаз), полученных сосаждением, рассчитанные в приближении аддитивности объемы равны 36.0 , 34.8 и 36.0Å^3 для C226, C244 и C424 соответственно. Отсюда (также по аддитивной схеме) мольные доли Fe^{3+} в них составляют 0.73 , 0.86 и 0.73 , т. е. степень окисленности железа в наноструктурированных смешанных фазах, полученных сосаждением, довольно высокая.

Две фазы, полученные из отдельно осажденных гидроксидов, также четырехкомпонентны (учитывая два состояния железа),

но степень окисленности железа в них явно меньше. Так, ОЭЯ обеих фаз образца P226 (40.8 и 39.9Å^3) превышает объем для смешанной фазы C226 того же состава (39.8Å^3). В принципе, можно скомбинировать просто ОЭЯ индивидуальных гидроксидов таким образом, чтоб при аддитивном сложении объемов получились экспериментально наблюдаемые значения. Например, если разложить образец P226 на фазы состава $1 : 1 : 1$ и $1 : 1 : 5$ (всего те же 10 массовых единиц). Однако крайне маловероятно, что при синтезе из отдельно полученных гидроксидов железо не будет окисляться вообще, более того, оно заметно визуально по потемнению суспензий.

Нетривиальным является образование при перекристаллизации индивидуальных гидроксидов двух фаз. Можно допустить, что смешанной является только фаза P226-Ni, а другая не содержит кобальта и никеля. В этом есть определенная логика: например, железная фаза медленнее растворяется, поскольку ее кристаллы довольно крупные, как следует из малой ширины рефлексов. Но тогда, чтобы для фазы P226-Ni получить экспериментальное значение ОЭЯ, равное 39.9Å^3 , необходимо комбинировать объем этой фазы с учетом 1.4 массовых единиц (из двух имеющихся) неокисленного $\text{Fe}(\text{OH})_2$, и на долю чисто железной ОГФ останется 0.6 единиц – всего 6% от общей массы образца. Однако судя по дифрактограмме, доля чисто железной ОГФ должна быть больше (см. рис. 1, б). Степень окисленности железа в ОГФ составит при этом 18% (из ОЭЯ, равного 40.8Å^3). Если значение 39.9Å^3 комбинировать с участием ОГФ, а не просто $\text{Fe}(\text{OH})_2$, то доля чисто железной фазы будет еще меньше. Кроме того, расчет состава фаз осложняется наличием шпинельной фазы Fe_3O_4 (самые яркие рефлекссы около 45 и 55°).

Таким образом, при взаимодействии гидроксидов трех металлов после смешения они перекристаллизуются в две смешанные фазы, для которых степень превращения Fe^{2+} в Fe^{3+} не превышает 18 %. Слабую окисленность железа в фазе с большим его содержанием можно объяснить большими размерами кристаллов; в фазе P226-Ni, если сравнивать ее с фазой S226, железа существенно меньше, возможно, поэтому оно также меньше окислено. Однако в целом, доля Fe^{3+} и в образцах типа "P" не так мала, просто оно сосредоточено в шпинельных фазах, что лучше проявляется в случае образцов с большой долей железа, например P721 (см. рис. 1, в). В этих фазах доля Fe^{3+} может достигать 70 % и более.

Для железной ОГФ следует отметить очень слабую зависимость ПКР (положения линий на дифрактограммах) от состава системы (см. рис. 1, в, 2, а и табл. 2). Возможно, происходит автонивелировка ПКР: когда в системе больше железа, параметр этой фазы уменьшается (по сравнению с гидроксидом железа) за счет большей степени окисленности железа, а когда железа меньше – за счет большего содержания в ней относительно малых катионов кобальта и особенно никеля. Обеднение по Fe^{3+} ОГФ, содержащих относительно много железа и определенно способных к более глубокому окислению, обусловлено образованием отдельных высокодисперсных шпинельных фаз разнообразного состава

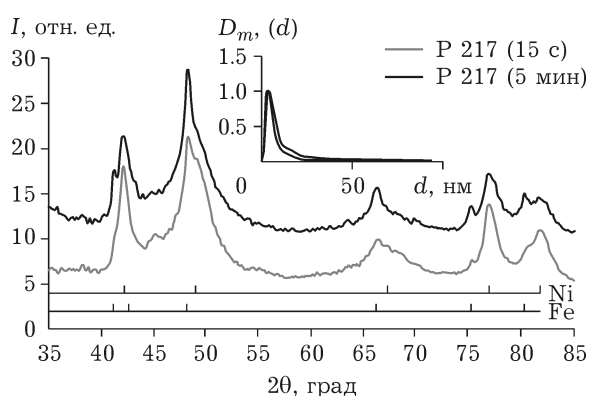


Рис. 2. Дифрактограммы смеси отдельно осажденных гидроксидов Fe, Co, Ni (20, 10 и 70 %), выделенных из реакционной среды через 15 с и 5 мин старения (на врезке: изменение массовых функций распределения по размерам частиц в образце P217 во времени при относительно длительном ведении процесса перекристаллизации).

$w\text{FeO} \cdot x\text{CoO} \cdot y\text{NiO} \cdot z\text{Fe}_2\text{O}_3$. Для таких смешанных шпинелей ПКР очень слабо зависит от состава, поэтому по положению линий сложно судить даже о том, есть ли в составе шпинели кобальт и никель.

Для оценки скорости перекристаллизации гидроксидов в смешанные фазы проведены опыты с различной продолжительностью процесса. Перекристаллизация протекает быстро и в основном завершается за 15–20 с после смешения взвесей гидроксидов. Это естественно, поскольку свежесаженные гидроксиды более дисперсны, чем состаренные, и за счет большой поверхности достаточно быстро, несмотря на малую растворимость, дают материал для формирования новых фаз, очевидно, еще менее растворимых. Далее по ходу процесса изменения не столь значительные (см. рис. 2), наиболее заметно уменьшение количества крупнокристаллической фазы P217-Fe и одновременное увеличение количества высокодисперсной шпинели (рефлекс около 45°), т. е. основным процессом становится окисление железа в P217-Fe.

Отмеченная перегруппировка размеров подтверждается спектрами МУРР и изменением рассчитанных из них распределений частиц по размерам (см. врезку на рис. 2).

При большом содержании железа в системе оно окисляется сильнее, и уже через 15–20 с после смешивания суспензий гидроксидов в системе преобладает богатая железом фаза P217-Fe. Линии P217-Ni, содержащей также в значительном количестве Fe^{3+} , малоинтенсивные и почти теряются на фоне основных фаз (см. рис. 2, врезка).

Процесс окисления железа наиболее интенсивно протекает при смешивании гидроксидов из-за высокой температуры среды, поэтому различие в количестве фаз P217-Fe и P217-S остается существенным после охлаждения и длительной процедуры отделения, высушивания и хранения до момента получения дифрактограмм.

При добавлении гидразина сразу после сливания трех суспензий резко уменьшается количество шпинели, остающейся после восстановления гидроксидов и ОГФ. На дифрактограммах (рис. 3) видна лишь сильнейшая линия около 45° . В этой шпинели кобальт и никель, очевидно, присутствуют в минимальном количестве, поскольку окисление железа

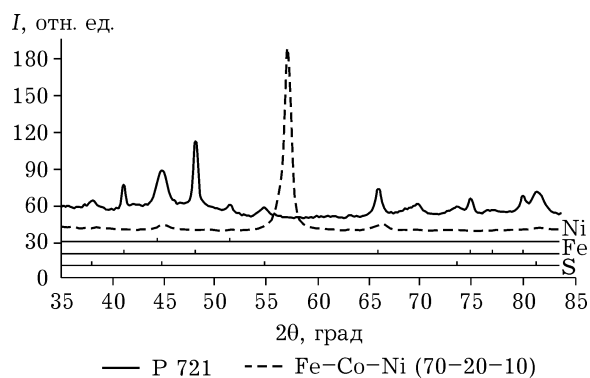


Рис. 3. Дифрактограммы смеси отдельно осажденных гидроксидов Fe, Co, Ni (70, 20 и 10 %) и продуктов их восстановления.

в основном происходит еще до смешения гидроксидов. После смешения и добавления гидразина доминируют процессы восстановления. Основной металлической фазой является ОЦК, характерная для этой области составов наноструктурированной (НС) системы Fe-Co-Ni [9]. Небольшое количество ГЦК-фазы – результат восстановления в начальный момент никеля и кобальта в локально обогащенных ими областях. В дальнейшем эти сверхмалые кристаллы частично укрупняются, выравни-

ваются по составу, а также частично поглощаются кристаллами ОЦК-фазы.

Отсутствие при этом третьей возможной фазы – с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ), характерной для кобальта в области температур до 420–430 °С, согласуется с концепцией авторов [5, 10], согласно которой энергетическое состояние наноразмерных кристаллов можно характеризовать так называемыми эффективными (повышенными) температурами $T_{эфф}$. На фазовых диаграммах им соответствуют фазовые составы, близкие или равные наблюдаемым в наноразмерных системах при более низких температурах. По нашим оценкам [4], $T_{эфф}$ наноструктурированных биметаллов Fe-Co и Fe-Ni лежит в области 380–450 °С, поэтому в НС Fe-Co-Ni более выгодно образование именно ГЦК-структуры.

Совмещенные измерения ТГА–ДТА–МСА (рис. 4) показывают, что получаемые смешанные гидроксиды содержат значительное количество (до 6 мас. %) сорбированных газов – H_2O и CO_2 (в основном) и O_2 . Это обусловлено высокой дисперсностью порошков, их пластинчатым строением (см. выше) и, соответственно, большой поверхностью. Термодесорбция

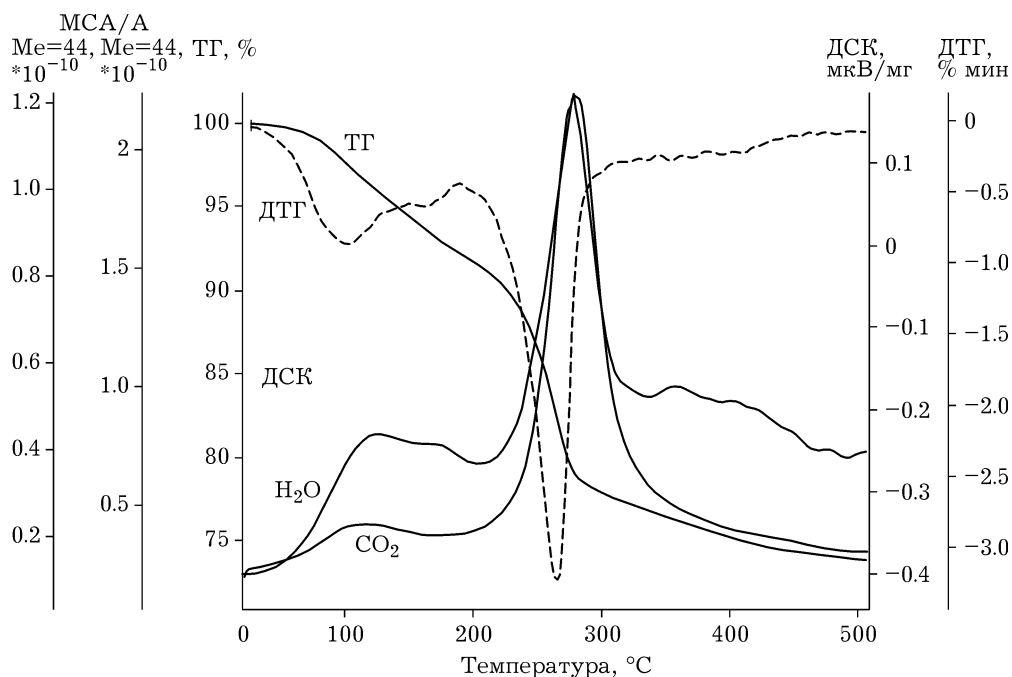


Рис. 4. ТГ, ДТГ, ДСК и масс-спектры образца С226.

газов осуществляется в области 50–130 °С и сопровождается эндотермическим эффектом. При более высоких температурах протекают также многостадийные, эндотермические (судя по ДСК) процессы термического разложения примесей, сопровождающиеся выделением воды и CO₂ также. Экстремумы (ДСК, ДТГ, МСА–H₂O) в области 170 °С связаны с проявлением термораспада примесных гидроксидов. Синхронность выделения H₂O и CO₂, а также эндоэффекта и потери массы (экстремумы на кривых ДТГ, ДТА и МСА) при 260 и ~360 °С указывает на встраивание небольших (из соотношения в МСА ионных токов с m_e 18 и 44) количеств CO₃²⁻ в решетку ОГФ. По этой причине образование отдельной карбонатной фазы не фиксируется методами РФА и ДМА, и разложение наблюдается как термораспад единой оксидно-гидроксидно-карбонатной фазы. Стадийность процесса при этом отражает, вероятно, различную координированность гидроксидных групп и различия энергии связей их с катионами Fe²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺, что и определяет наличие разных температурных областей реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При соосаждении кристаллохимически родственных бруситоподобных гидроксидов железа, кобальта и никеля из растворов солей щелочью образуются также бруситоподобные смешанные гидроксиды, служащие прекурсорами для получения наноструктурированной системы Fe–Co–Ni при восстановлении их гидразином. Установлено, что железо в получаемых гидроксидных фазах находится преимущественно в степени окисления +3; высокая степень окисленности железа обусловлена малым размером кристаллов гидроксидов. При получении аналогичных по составу смесей из отдельно осажденных гидроксидов образуются (очевидно, в результате быстрой перекристаллизации) две бруситоподобные фазы, заметно различающиеся по ширине дифракционных линий: фаза с более узкими линиями (крупнокристаллическая) содержит относительно больше железа; с более широкими (низкоразмерная) – относительно меньше. Кроме того, образуются еще и спи-

нельные фазы. При этом железо в соосажденных бруситоподобных гидроксидов существенно менее окислено, чем в полученных из отдельно осажденных. Выдерживание слабоокисленных фаз при повышенных температурах приводит к более глубокому их окислению, дегидратации и к превращению в высокодисперсные шпинели.

Напротив, если сразу после смешения трех гидроксидов в реакционную смесь добавить восстановитель (гидразин), то образование шпинели сводится к минимуму. Смешанные гидроксиды, помимо OH⁻, содержат в своем составе также анионы CO₃²⁻ и O²⁻. Треугольные карбонат-анионы могут легко встраиваться в бруситовую структуру, кислородные слои которой состоят также из правильных кислородных треугольников, поэтому отдельные фазы карбонатов в смешанных гидроксидов не фиксируются и более корректно определять их как карбонат-содержащие оксидно-гидроксидные фазы.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН, при долевой финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00829 мол_а) и Министерства образования и науки РФ (грант № 3.5363.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Дзидзигури Э. Л., Кузнецов Д. В., Левина В. В., Сидорова Е. Н. // Перспективные материалы. 2000. № 6. С. 87–92.
- 2 Чеченин Н. Г. Магнитные наноструктуры и их применение: Учебное пособие. М.: Грант Виктория ТК, 2006. 166 с.
- 3 Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
- 4 Popova A. N., Zaharov Yu. A., Pugachev V. M. // Mater. Lett. 2012. Vol. 74. P. 173–175.
- 5 Zaharov Y. A., Pugachev V. M., Dodonov V. G., Popova A. N., Kolmykov R. P., Rostovtsev G. A., Vasiljeva O. V., Zyuzukina E. N., Ivanov A. V., Prosvirin I. P. // J. Physics: Conf. Series. 2012. Vol. 345, No. 1. P. 012024.
- 6 Датий К. А., Зюзюкина Е. Н., Попова А. Н., Захаров Ю. А., Додонов В. Г., Пугачев В. М. // Письма о материалах. 2015. Т. 5, № 1 (17). С. 105–109.
- 7 Захаров Ю. А., Исмагилов З. Р., Пугачев В. М., Воропай А. Н., Колмыков Р. П., Додонов В. Г., Манина Т. С., Барнаков Ч. Н., Самаров А. В. // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 4. С. 458.
- 8 Dodonov V. G. // Z. Kristallogr. 1991. Vol. 4. P. 102.
- 9 Датий К. А. Получение и физико-химические свойства наноструктурированных порошков системы Fe–Co–Ni: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2013. 20 с.
- 10 Zaharov Yu. A., Pugachev V. M., Dativ K. A., Popova A. N., Valnyukova A., Bogomykov A., Dodonov V. // Key Eng. Mater. 2016. Vol. 670. P. 49–54.

