

УДК 548.735.7:[546.74+546.56]

DOI: 10.15372/KhUR20150211

Получение и окисление нанокристаллических порошков системы никель – медь

В. М. ПУГАЧЕВ¹, Ю. А. ЗАХАРОВ^{1,2}, О. В. ВАСИЛЬЕВА¹, Ю. В. КАРПУШКИНА¹, В. Г. ДОДОНОВ¹

¹Кемеровский государственный университет,
ул. Красная, 6, Кемерово 650043 (Россия)

E-mail: vm1707@mail.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН,
проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: zaharov@kemsu.ru

Аннотация

Восстановлением солей металлов гидразином в сильнощелочных растворах получены наноразмерные порошки системы никель – медь. Дисперсная структура исследована рентгеновскими дифракционными методами, включая малоугловое рассеяние. Определены размеры кристаллитов и наночастиц, фазовый состав, параметры решеток двух формирующихся в системе высокодисперсных металлических фаз (твердых растворов), изучены продукты окисления. Установлено, что размеры биметаллических наночастиц в широкой области составов существенно меньше по сравнению с чистыми компонентами (никелем и медью), полученными при тех же условиях. Показано, что способность частиц к окислению возрастает с уменьшением содержания никеля. Образцы, содержащие 90 % меди и полученные в атмосфере азота, легко окисляются кислородом воздуха до CuO. В случае предварительного травления соляной кислотой эти образцы окисляются до Cu₂O.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, фазовый состав, твердые растворы, медно-никелевая система, параметры решетки, наноразмерные металлы, оксиды металлов

ВВЕДЕНИЕ

Изучение наноразмерных биметаллических систем, содержащих металлы группы железа и другие переходные металлы, начато нами в работах [1, 2]. Исследование фазового состава, физико-химических свойств, особенностей атомной и надатомной структур таких систем необходимо проводить для понимания механизмов формирования наноразмерного и наноструктурированного состояний вещества и разработки методов получения материалов с заданными свойствами. С учетом расширяющегося использования таких систем в различных областях техники (катализ, магнитотехника, устройства поглощения радиационного излучения и др.) эти работы становятся актуальными. Большое значение имеют вопро-

сы, связанные с тем, как обеспечить стабильность этих материалов, в частности предотвратить их окисление на воздухе при хранении и эксплуатации.

Никель и медь – родственные металлы с близкими размерами атомов (0.124 и 0.128 нм соответственно), которые хорошо сплавляются, кристаллизуются в одном структурном типе ГЦК и, как считалось на протяжении долгого времени, образуют неограниченные твердые растворы [3–6].

Однако в действительности различия в электронной структуре этих элементов сказываются на их свойствах. Так, медь наряду с обычной для обоих элементов валентностью II нередко проявляет валентность I; существенно различаются стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП)

никеля и меди (-0.257 и 0.342 В соответственно), температуры плавления (1728 и 1358 К соответственно). Обнаружено, что взаимная растворимость неограниченна лишь при температурах выше 700 К [7]. При обычных температурах (около 300 К) возможно лишь растворение никеля в меди (до 8 мол. %).

Тем не менее, как показывают исследования, возможно образование твердых растворов, содержащих оба металла в довольно широком диапазоне концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки для исследования получены в водной среде восстановлением соосажденных щелочью гидроксидов металлов большим избытком гидразина при температурах 323 – 368 К с интенсивным перемешиванием. Навески солей (кристаллогидраты хлоридов) подбирались из расчета получения на выходе 2 г металла. Объем реакционной смеси составлял 0.1 – 0.2 дм³. Сильнощелочная среда необходима для достижения гидразином достаточно низких значений ОВП, чтобы обеспечить одновременное восстановление металлов. Текущая концентрация катионов металлов в растворе определяется произведением растворимости (ПР) соответствующих гидроксидов, скоростью их растворения и скоростью восстановления, а также возможными процессами комплексообразования с гидразином. Кроме того, при температурах выше 353 К возможно обезвоживание гидроксида меди и образование оксида CuO .

Образование металла происходит при восстановлении преимущественно по реакции $2\text{Me}^{2+} + 4\text{OH}^- + \text{N}_2\text{H}_4 = 2\text{Me} + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. По-видимому, скорость восстановления металлов в сильнощелочной среде определяется значительными различиями в ОВП гидроксида никеля и меди: -0.72 и -0.222 В соответственно. Как следствие, восстановление составов с большим содержанием меди протекает быстрее. Для нормализации процесса синтеза в ряде случаев температуру понижали до 323 К.

Спустя 5 – 10 мин после сливания реагентов реакционную смесь заливали большим количеством воды (не менее 1 дм³) для прекращения реакции и понижения щелочности.

Влажные осадки промывали ацетоном, фильтровали и высушивали под вакуумом. Образцы представляют собой высокодисперсный черный порошок.

При содержании меди 85 мас. % и выше в получаемых порошках присутствуют оксиды меди. Для предотвращения образования оксидов синтез также проводили в герметичном боксе, заполняемом азотом. Полученные образцы выносили на воздух как под слоем глицерина для защиты от окисления, так и без этой защиты.

Другой способ защиты образцов от окисления – внесение небольшого количества глицерина (1 – 3 капли) в ацетон, которым промывали образцы перед фильтрованием. Благодаря этому на частицах металла образуется тончайшая защитная пленка (не более 1 нм), что подтверждается методом МУР. Полученные образцы представляют собой сыпучий порошок из мелких гранул, который при растирании и прессовании становится слегка влажным.

Дифрактограммы для рентгенофазового анализа (РФА) и измерения параметров решетки кристаллических фаз получены на дифрактометре ДРОН-3.0 в медном излучении (CuK_α , Ni-фильтр). Для проведения измерений сухие порошки готовили обычным способом в кварцевой кювете. Порошки, вынесенные из бокса под слоем глицерина, максимально отжимали при помощи фильтровальной бумаги. Полученную густую суспензию наносили на поверхность кварцевой кюветы тонким слоем и затем рентгенографически *in situ* наблюдали за процессом окисления.

Измерения интенсивности малоуглового рассеяния (МУР) выполнены на дифрактометре КРМ-1 “на просвет” в медном излучении (CuK_α , Ni-фильтр) подсчетом импульсов в точках в интервале углов 0.03 – 3° по 2θ . Все измерения выполнены при одинаковой интенсивности первичного пучка рентгеновского излучения. Для проведения малоугловых измерений порошкообразные или пастообразные образцы приклеивались тонким слоем (~ 100 мкм) к лавсановому окошку кюветы. Количество вещества, приходящееся на единицу поверхности в исследуемых препаратах, контролировалось по коэффициенту поглощения и составляло 1.5 – 2.5 мг/см². По кривым МУР рассчитаны массовые

функции распределения частиц по размерам согласно [8].

Компьютерная обработка данных выполнена с использованием прикладных программ, разработанных в лаборатории рентгенографии Кемеровского госуниверситета, а также средствами MS Office.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получаемые при восстановлении порошки представляют собой двухфазные системы, состоящие из двух взаимных твердых растворов. Наблюдается сильное уширение дифракционных рефлексов (из-за малого размера кристаллитов, см. ниже), в результате чего практически все рефлексы ГЦК-структуры обоих растворов заметно перекрываются (рис. 1). Смещения рефлексов основной фазы от положения для чистого компонента невелики. Однако по рефлексам в больших углах и по рефлексам второй фазы при помощи разработанной методики их разделения [9] (рис. 2) установлено, что оно монотонно увеличивается с возрастанием в системе доли соответствующего компонента.

Вопреки диаграмме состояния наблюдаемая растворимость меди в никеле заметно превышает растворимость никеля в меди (рис. 3, 4). Аналогичный эффект обнаружен в работе [10], хотя ее авторы не указали способ получения твердых растворов. Кроме того, в нашем случае не зафиксированы явные пределы взаимной растворимости компонентов.

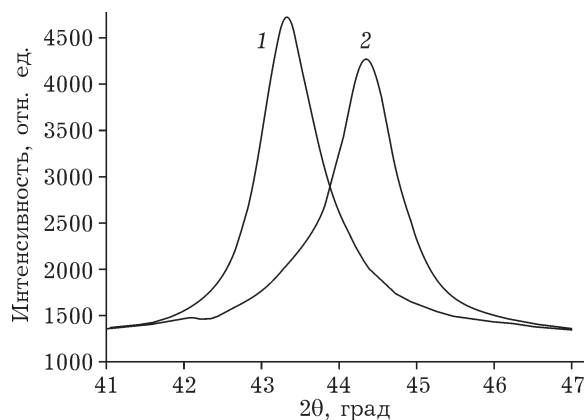


Рис. 1. Дифракционные профили рефлексов 111 твердых растворов с содержанием меди 70 (1) и 10 % (2).

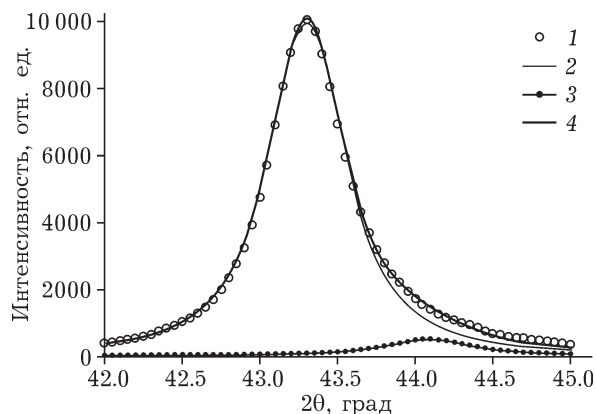


Рис. 2. Выделение рефлекса 111 раствора на основе никеля в системе с 90 % Cu: 1 – экспериментальные точки; 2, 3 – модельные профили рефлекса 111 условно медной и никелевой фаз соответственно, 4 – суммарный профиль рефлекса 111 обеих фаз.

Эти аномалии, очевидно, обусловлены неравновесным характером восстановления, его высокой скоростью и большей активностью меди из-за более высокого ОВП. При относительно высоком содержании никеля в реакционной среде с высокой скоростью формируется преимущественно никелевая частица. Атомы (катионы) меди, адсорбирующиеся на ее поверхности, не успевают десорбироваться. Несмотря на термодинамическую несовместимость с никелем, они в значительно больших количествах, чем это следует из диаграммы состояния, за-

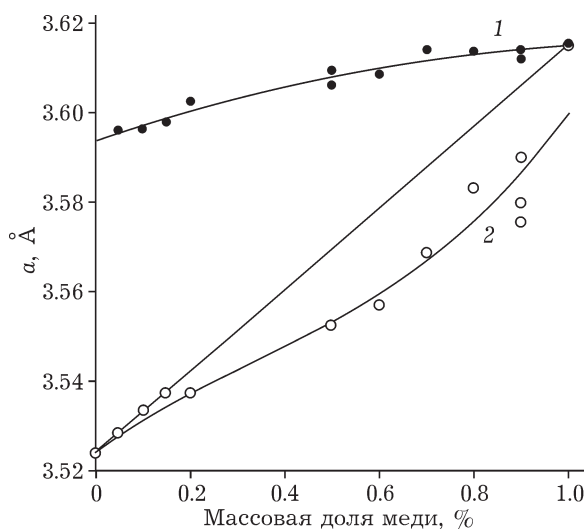


Рис. 3. Зависимость параметров решетки условно медной (1) и условно никелевой (2) фаз от состава системы. Прямая линия – гипотетическая вегардовская зависимость параметра решетки твердого раствора NiCu от его состава.

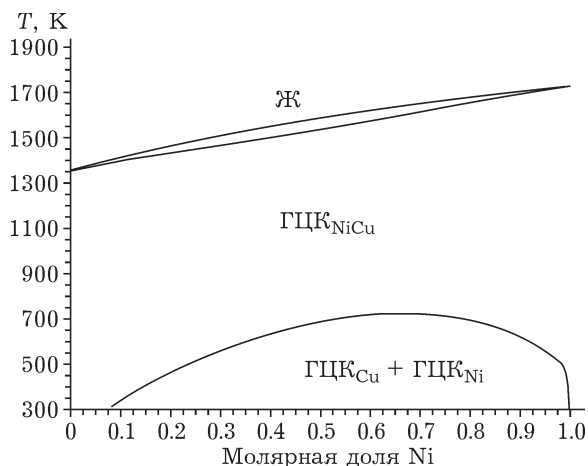


Рис. 4. Фазовая диаграмма состояния системы никель-медь [5].

хватываются в единую ГЦК-структуру адсорбирующимися атомами обоих металлов.

При более высоком общем содержании меди в реакционной среде решающую роль играет именно скорость восстановления, определяемая, в частности, величиной ОВП. Как следствие, в растущей металлической частице никеля содержится меньше, чем в системе в целом. Когда основное количество катионов меди исчерпывается, формирование одного твердого раствора завершается и начинает образовываться второй раствор, уже богатый никелем.

В результате полученные твердые растворы существенно пересыщены, если сопоставлять результаты с диаграммой состояния, хотя последняя не может строго описывать состояние наноразмерных систем. В первом приближении повышенную растворимость компонентов можно представить на основании диаграммы следующим образом. Как известно, сверхмалые частицы обладают повышенной энергией за счет высокой удельной поверхности. Это высокоэнергичное состояние можно охарактеризовать условно повышенными (эффективными) температурами [1, 2]. При высоких же температурах, действительно, взаимная растворимость компонентов возрастает.

При сопоставлении диаграммы состояния с результатами дисперсионного анализа (по данным МУР) обнаруживается не менее интересная взаимосвязь особенностей диаграммы с дисперсной структурой. Однокомпонентные системы (чистые медь или никель), полученные тем же способом, гораздо более грубодисперсные, чем образцы смешанных составов. При добавлении к одному из компонентов даже нескольких процентов другого, по данным МУР (рис. 5), резко уменьшается минимальный размер наночастиц в системе. Обращает на себя внимание тот факт, что область составов, в которой данный эффект наиболее выражен, качественно соответствует термодинамическим пределам взаимной растворимости компонентов (см. рис. 4). Подоб-

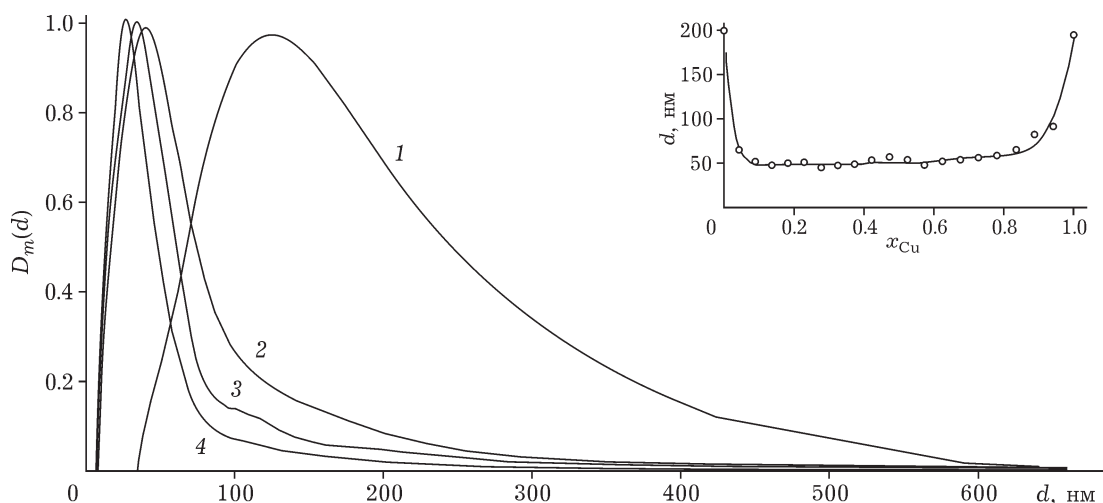


Рис. 5. Массовые функции распределения частиц по размерам в нанопорошках NiCu (по данным МУР) в приближении сферической формы частиц. Содержание меди, %: 100 (1), 94 (2), 89 (3), 78 (4); на врезке – зависимость средневзвешенного диаметра частиц d от состава системы x_{Cu} .

ного эффекта в других изучаемых нами биметаллических системах ранее не отмечалось. Возможно, это связано с тем, что мы исследовали области с относительно высокой растворимостью компонентов друг в друге.

Оценка размеров кристаллитов по уширению рефлекса 111 составляет 10–25 нм для твердых растворов с высоким содержанием меди и 6–16 нм для растворов с высоким содержанием никеля. Меньшие размеры кристаллитов в основном наблюдаются в средней области составов. Уширение рефлексов в больших углах обычно дает некоторое увеличение размеров, что может быть связано с непостоянством (радиальным) состава кристаллитов. Однако, судя по сделанным оценкам, этот разброс не так велик и существенной коррекции указанных размеров не требуется. В настоящее время проводятся более детальные оценки.

Из сопоставления оценки размеров кристаллитов с размерами частиц, определяемыми методом МУР, следует, что наночастицы исследуемых твердых растворов во всей области составов по своей структуре преимущественно поликристаллические.

В случае восстанавливаемых соосажденных гидроксидов в области составов до 20 % меди непосредственно перед восстановлением рентгенографически наблюдается одна фаза – бруситоподобный наноразмерный гидроксид никеля. Она характеризуется очень широкими линиями, выражено пластинчатая и, по-видимому, содержит также гидроксид меди. При большем содержании меди в системе присутствуют две фазы, но на результатах восстановления и образовании твердых растворов Cu–Ni это не сказывается. Таким образом, для этих процессов не так важно, за счет растворения каких фаз (одной, двух или более) в реакционную среду поступают катионы. Важнее обеспечить их локальные пропорции, а это достигается одновременным осаждением гидроксидов из совместного солевого раствора.

По-видимому, процесс формирования металлических частиц начинается с активного восстановления меди и образования частиц с преимущественно медным составом. Спустя некоторое время, по мере ее расхода, начинается восстановление основной части катионов никеля, которое сопровождается опи-

санным выше захватом оставшихся катионов меди и образованием пересыщенных и метастабильных растворов. В таком случае периферийная область металлических частиц должна быть обогащена никелем. Это подтверждается результатами внешней фотоэлектронной эмиссии из образцов при травлении их ускоренными ионами аргона [12], а также соответствует некоторым данным, полученным в настоящей работе.

В частности, при синтезе на открытом воздухе порошки, содержащие свыше 85 % меди, как правило, включают оксидные фазы CuO и Cu₂O. Установлено, что оксиды образуются после восстановления во время выделения, сушки и последующего хранения продукта, поскольку в образцах, защищенных глицерином, их нет. При меньшем содержании меди получаемый металл уже более устойчив к окислению, по-видимому, потому, что его поверхностные слои содержат преимущественно никель. Так, согласно данным РФА, при содержании меди в порошках на уровне 75 % оксиды в заметном количестве появляются при хранении в течение 1 года, а при 35 % содержании меди они не образуются.

Тем не менее выявляемые методом МУР характерные отрицательные отклонения хода кривой интенсивности малоуглового рассеяния от асимптотического закона Порода [11] указывают на наличие тонких пленок (областей) с очень низкой плотностью на поверхности металлических частиц во всей области составов. Этот факт можно интерпретировать как образование оксидных состояний на поверхности.

Эти поверхностные оксидные образования, особенно с высоким содержанием никеля, препятствуют более глубокому окислению частиц металла. При синтезе в защищенных от доступа кислорода условиях такая пленка не образуется, поэтому при контакте с воздухом порошков, содержащих 90 % меди, они быстро и в большинстве случаев полностью окисляются в течение нескольких часов. Уязвимыми к окислению также оказались металлические порошки, полученные с еще большим избытком гидразина. По-видимому, вследствие бурного выделения в ходе синтеза аммиака и азота существенно уменьшается контакт реакционной среды с кислоро-

дом воздуха и защитная пленка оксидов на поверхности образцов не образуется либо образуется частично, в виде островков, не покрывающих полностью поверхность частиц.

Длительные эксперименты по окислению порошков с содержанием меди 90 %, полученных в боксе с азотом и защищенных тонким слоем глицерина, показали, что глицериновая пленка не обеспечивает полной защиты от окисления, но существенно замедляет этот процесс (рис. 6). Обнаружено, что количество оксидов в тонком слое густой глицериновой суспензии NiCu возрастает по мере хранения образцов. В этих экспериментах исследовалось поведение как свеже синтезированных образцов, так и протравленных в боксе сразу после синтеза растворами 0,5–1 %-й соляной кислоты с добавлением уротропина. Примечательно, что результаты взаимодействия полученных наноразмерных порошков с кислородом воздуха после извлечения из бокса сильно различаются: исходные образ-

цы быстро окисляются до CuO, протравленные – только до Cu₂O, хотя со временем Cu₂O может окисляться и до CuO.

Согласно результатам рентгенографического наблюдения за процессом окисления (см. рис. 6), в непротравленных образцах на начальном этапе (до 15 сут) образуются CuO (35,6 и 38,9°), Cu₂O (36,4°) и NiO (37,3°). Затем преобладает процесс образования Cu₂O и NiO практически неразличим на его фоне. В протравленных образцах одновременно образуются Cu₂O и NiO, но впоследствии NiO также маскируется оксидом меди (I).

Травление кислотой приводит к некоторому увеличению средних размеров кристаллитов (по уширению рефлекса 111) и частиц в целом (по данным МУР), очевидно, за счет растворения наиболее дисперсной фракции. Это частично объясняет, почему степень окисления меди различна и образуются различные оксиды. Предполагается, что стравливается поверхность частиц, более богатая никелем, поэтому скорость окисления после травления существенно возрастает (примерно в 4–5 раз). Интенсивность рефлексов металла при окислении протравленных образцов снижается в несколько раз, а самые сильные рефлексы металла и оксида по истечении 70 сут сопоставимы по интенсивности, в то время как через 2–3 сут это различие достигает двух порядков.

Более высокая дисперсность кристаллитов с большой долей никеля также согласуется с предположением о том, что никель преимущественно сосредоточен в периферийной области частиц. Действительно, если поделить объем сферы надвое, выделив сферическое ядро, то отношение диаметра этого ядра к толщине сферического слоя равных объемов составит 7,7. В случае же равных друг другу толщины слоя и диаметра внутреннего ядра объемная доля внешнего слоя составит 96,3 %. Отсюда следует, что при наблюдаемом размере частиц примерно 50 нм толщина периферийной области для широкой области составов находится в пределах 20 нм, кристаллиты представлены преимущественно никелевой фазой и по размеру заметно меньше медных. По этой причине на рентгенограммах никелевая фаза проявляется слабо, особенно при небольшом содержании никеля в системе.

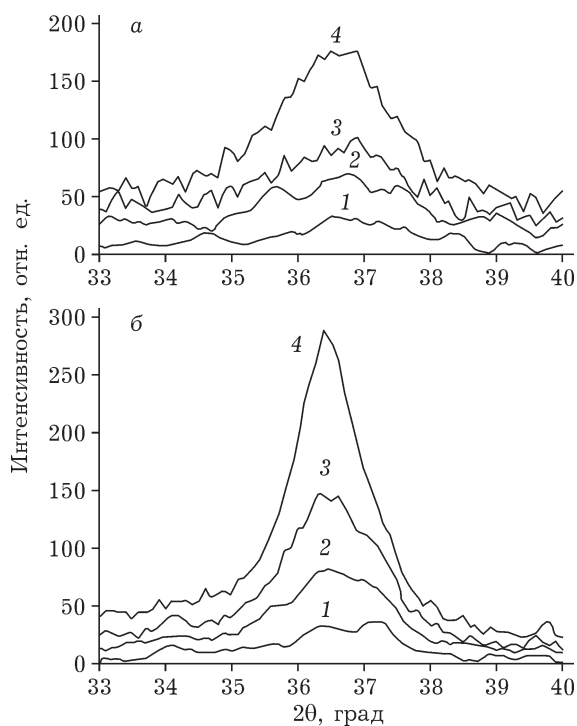


Рис. 6. Дифрактограммы (CuK_α-излучение) исходных образцов NiCu (90 % Cu), синтезированных в боксе с азотом (а) и затем протравленных кислотой (б). Продолжительность хранения, сут: 2 (1), 15 (2), 30 (3) и 70 (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При получении наноразмерных медно-никелевых систем из соосажденных гидроксидов восстановлением их гидразином в щелочной среде образуются два твердых раствора, которые резко различаются по составу. Первый, более богатый медью, составляет ядро наноразмерных частиц; второй, обогащенный никелем, образует оболочку. Область существования твердых растворов существенно превышает допустимую диаграммой фазовых состояний вследствие неравновесности и высокой скорости процесса восстановления, а также наноразмерности частиц.

При синтезе в обычной атмосфере частицы металла покрываются тонкой оксидной пленкой, которая при высоком содержании в ней никеля служит защитой от дальнейшего окисления частиц или существенно замедляет этот процесс.

Образцы, содержащие 90 % меди и полученные в боксе с азотом, легко окисляются на воздухе, вплоть до полного превращения в течение нескольких часов. При окислении свежеприготовленных образцов получается CuO, а в случае протравленных кислотой (HCl) – только Cu₂O. По-видимому, это связано с растворением кислотой наиболее дисперсной и активной фракции. Защитной пленкой наряду с оксидной может служить пленка из глицерина, однако ее антикоррозийная эффективность ниже. Скорость окисления протравленных кислотой образцов выше по сравнению со скоростью свежеприготовленных. Это может

быть связано с уменьшением содержания никеля в приповерхностных слоях частиц.

Дисперсная структура частиц взаимосвязана с диаграммой фазового состояния таким образом, что с переходом к двухфазной области дисперсность резко возрастает.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание № 2014/64) с использованием оборудования ЦКП КемНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Захаров Ю. А., Попова А. Н., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Колмыков Р. П. // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 249–254.
- 2 Захаров Ю. А., Колмыков Р. П., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Романова О. В. // Тр. междунар. науч.-техн. конф. “Нанотехнологии функциональных материалов НФМ-2010”. СПб., 2010. С. 214–215.
- 3 Физическое металловедение. Пер. с англ. / под ред. Р. Канна. М.: Мир, 1967. 336 с.
- 4 Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1977. 496 с.
- 5 Ляхов Н. З., Юхин Ю. М., Тухтаев Р. К., Мищенко К. В., Титков А. И., Логутенко О. А. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 4. С. 409–416.
- 6 Терехова О. Г., Магаева А. А., Найден Е. П. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 6. С. 675–682.
- 7 FSstel - FactSage Steel Alloy Phase Diagrams
URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FSstel/FSstel_Figs.htm (дата обращения 20.10.2014)
- 8 Dodonov V. G. // Z. Kristallogr. 1991. No. 4. P. 102.
- 9 Пугачев В. М., Карпушкина Ю. В., Захаров Ю. А., Додонов В. Г. // III Междунар. науч. конф. “Наноструктурные материалы – 2012: Россия, Украина, Беларусь”. СПб., 2012. С. 114.
- 10 Подъячева О. Ю., Шмаков А. Н., Исмагилов З. Р., Пармон В. Н. // Докл. Акад. наук. 2011. Т. 439, № 1. С. 1–4.
- 11 Ruland W. // J. Appl. Cryst. 1971. Vol. 4. P. 70–73.
- 12 Васильева О. В. Получение и изучение физико-химических свойств наноразмерной системы Ni–Cu: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2013. 24 с.