

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИЙНОСТИ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЫ Fe-Co
 В. М. Пугачев, В. Г. Додонов, Е. Н. Зюзюкина, Ю. А. Захаров

DENSITY STUDY OF PRODUCTS OF NANOSCALE Fe-Co SYSTEMS SYNTHESIS
 V. M. Pugachev, V. G. Dodonov, 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.

Методом восстановления гидразингидратом смесей водных растворов солей металлов были синтезированы наноразмерные порошки системы железо-кобальт. Исследованы основные стадии синтеза. Получены промежуточные – смешанные гидроксиды металлов (СГМ) и побочные продукты – оксидно-гидроксидные фазы (ОГФ) и шпинельные фазы (ШФ) синтеза системы железо-кобальт. Методом рентгеновской дифрактометрии определены фазовый состав, структурные параметры СГМ, ОГФ и их способность к окислению и восстановлению.

Synthesis of Fe-Co nanopowders (NP) is researched. NP are prepared by reduction of metal precursors in water solution with hydrazine-hydride, including the stage of intermediate preparation – mixed metal hydroxides (MMH). Phase and crystallinity structure of intermediates and NPs are investigated by method of X-ray diffraction. Both intermediates and were studied; the results prove that the degree of transformation of the intermediate into nanometals is controlled by synthesis circumstances.

Ключевые слова: наноразмерный порошок, наноразмерные системы железо-кобальт, фазовый состав, смешанные гидроксиды металлов, оксидно-гидроксидные фазы.

Keywords: nanopowders, iron-cobaltsystem, phase structure, crystallinity structure, mixed metal hydroxides (MMH), oxide-hydroxide molding boxes phase.

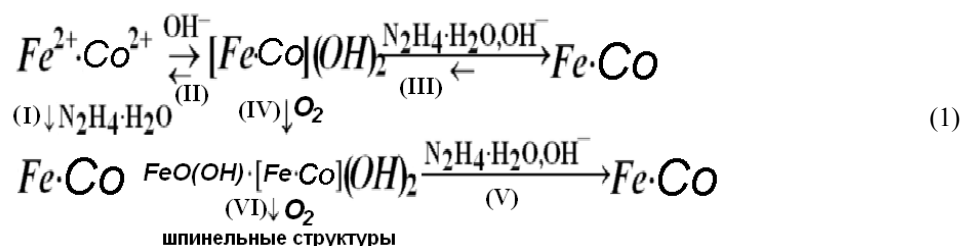
Введение

В настоящее время особый интерес вызывают наноразмерные порошки (НПП) многокомпонентных металлических систем переходных металлов. Наноразмерная система (НРС) Fe-Co, входящая в эту группу, весьма актуальна ввиду ее широкого применения в электронике и электротехнике в составе магнитных жидкостей, наномагнитопроводов, материалов, работающих в СВЧ – полях, электродов ионисторов, систем записи и хранения информации, материалов магнитной сепарации радионуклидов и др. [1].

Наноразмерные твердые растворы (НТР) биметаллов Fe-Co в форме наноструктурированных мелкодисперсных порошков получали методом восстанов-

ления из смесей водных растворов прекурсоров (солей, комплексов) при контролируемых условиях, обладающим рядом преимуществ перед другими способами получения: препаративная и аппаратурная доступность, низкая энергоемкость, способность контролировать ход синтеза и состав конечного продукта, экологическая безопасность [1 – 3]. В качестве восстановителя использовался гидразингидрат (ГГ).

На основании литературных данных были проведены многочисленные эксперименты по определению оптимального режима получения чисто «металлических фаз», не содержащих окислов и гидроокислов. По результатам рентгенофазового анализ (РФА) была предложена схема данного синтеза (1):



Согласно схеме (1), синтез НТР Fe-Co при его последовательном проведении неизбежно протекает через стадию образования промежуточных продуктов – смешанных гидроксидов металлов (СГМ) состава [Fe,Co](OH)₂ с бруситоподобной структурой слоистого типа. При диссоциации СГМ, ионы, находясь в растворе, взаимодействуют с ГГ – восстанавливаются, с образованием НТР Fe-Co.

В открытой атмосфере (т. е. на воздухе) происходит частичное окисление железа (II) и СГМ трансформируются в побочные продукты – оксидно-гидро-

ксидные фазы (ОГФ) переменного состава [Fe, Co](OH)₂·FeOOH и шпинельные фазы (ШФ) [2, с. 249 – 254].

Процессы получения промежуточных и побочных продуктов, а также их способность к окислению и восстановлению были не изучены и исследованы впервые.

Целью выполняемой работы является углубленное изучение стадийности (механизма) синтеза наноразмерных порошков систем Fe-Co методом жидкофазного восстановления прекурсоров.

Экспериментальная часть

1. Материалы и методика эксперимента

Синтез НРП НРС Fe-Co. Синтез наноразмерных порошков НРС Fe-Co методом восстановления смесей водных растворов солей соответствующих металлов проводили в реакторе открытого типа [4, с. 24 – 32]: в нагретый до необходимой температуры объем смеси водных растворов солей железа и кобальта последовательно при интенсивном перемешивании вводились гидроксид натрия (для получения СГМ) и восстановитель (ГГ). В ходе синтеза контролировались все параметры процесса (температура реакционной смеси, время синтеза, соотношение реагентов, pH среды). Химический состав НРС Fe-Co задавался соотношением солей металлов – прекурсоров. Спустя 10 минут 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.

Синтез промежуточных продуктов – СГМ. Для получения «неокисленных» СГМ состава $[\text{Fe}, \text{Co}](\text{OH})_2$ синтез проводили в боксе в инертной атмосфере при постоянной температуре, варьировали соотношения концентраций реагентов (от 0 до 100 масс. % по содержанию железа) и время протекания реакции (10 секунд и 10 минут). Для предотвращения трансформации СГМ в ОГФ, при работе с гидроксидами на открытом воздухе, образцы промежуточных продуктов в боксе дополнительно защищались тонким слоем глицерина (а потом выносились на воздух для исследований).

Восстановление СГМ проводили как в инертной атмосфере при постоянной температуре (80 – 90°C) – варьировали соотношения реагентов и время протекания реакции, так и в открытой атмосфере при разных условиях: варьировали время формирования СГМ (от 2 с до 5 мин с момента добавления щелочи), время восстановления (5 и 10 с, а также стандартное 10 мин). Для осаждения использовали как твердую щелочь (NaOH), так и ее раствор.

Синтез побочных продуктов – ОГФ. Образцы ОГФ системы Fe-Co получали из свежесаженных СГМ, которые были синтезированы и высушены на воздухе, т. е. к водным растворам солей железа и кобальта в открытой атмосфере добавляли гидроксид натрия – получали СГМ, затем, при дальнейших операциях с ними (промывка водой, фильтрование и сушка на воздухе) СГМ трансформируются в ОГФ. Соотношения концентраций реагентов варьировались от 0 до 100 масс. % по содержанию кобальта.

Восстановление ОГФ проводили на воздухе, к синтезированным образцам ОГФ добавлялся ГГ, спустя 10 минут реакция принудительно останавливалась – добавлением дистиллированной воды.

2. Методы исследования

Синтезированные порошки конечных, промежуточных и побочных продуктов исследовались мето-

дами рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа: рассчитывались параметры решетки по методике [6, с. 148 – 155] и фазовый состав. Рентгенограммы НРП НРС Fe-Co, СГМ и ОГФ регистрировались на порошковом дифрактометре ДРОН-3.0 в железном излучении (ex-situ).

Размерные характеристики образцов СГМ оценивались методом малоуглового рассеяния (МУР) (измерения выполнялись на установке КРМ-1).

Результаты и обсуждение

Смешанные гидроксиды металлов $[\text{Fe}, \text{Co}](\text{OH})_2$.

Выше авторами отмечено, что процесс получения НРП НРС Fe-Co в оптимальных условиях протекает через стадию формирования промежуточных продуктов – смешанные гидроксиды металлов (СГМ) системы Fe-Co.

Метод рентгеновской дифракции образцов СГМ показал, что при разных временах их формирования (10 секунд и 10 минут) на всем концентрационном диапазоне им характерны рефлексы на соответствующих углах 40,6; 47,8 и 66,1 град (рис. 1).

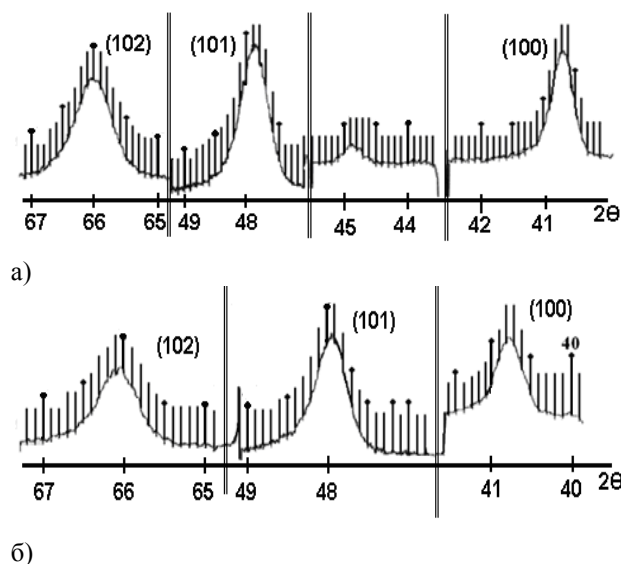


Рис. 1. Рентгенограммы СГМ с 10 секундном (а) и 10 минутном (б) временем протекания реакции для систем Fe-Co (50 % Co)

Очевидно, что СГМ – монофазны во всем рассматриваемом диапазоне при различном времени протекания реакции (как при 10 секундном, так и при 10 минутном) [7].

Рассчитанные по рентгенограммам структурные параметры кристаллической решетки СГМ хорошо укладываются на прямую зависимости параметра решетки от состава НРС Fe-Co (рис. 2). Аппроксимация параметров СГМ к параметрам гидроксидов индивидуальных металлов дает соответствие со справочными данными параметров гидроксидов индивидуальных металлов.

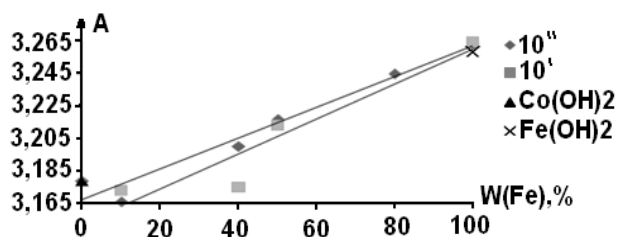


Рис. 2. Зависимость структурных параметров кристаллической решетки СГМ от состава системы Fe-Co

Как видно, наблюдается близкая к линейной зависимость объема элементарной ячейки СГМ от состава, т. е. выполняется правило Вегарда. Таким образом, в НРС Fe-Co во всем рассматриваемом концентрационном диапазоне при различных временах формирования смешанные гидроксиды формируют твердые растворы.

На открытом воздухе при некотором времени хранения величина параметров СГМ уменьшается, что и ожидалось, т. к. происходит процесс окисления двухвалентного железа в трехвалентное состояние с меньшим размером, т. е. наблюдается трансформация СГМ в ОГФ ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$).

Рентгенограммы процесса окисления гидроксидов на воздухе при хранении показали следующее: сразу после синтеза регистрируются рефлексы СГМ и в незначительном количестве присутствуют рефлексы шпинельной фазы. 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.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР) было показано бимодальное распределение частиц СГМ по размерам с максимумами в области 20 нм и от 100 до 500 нм (рис. 3).

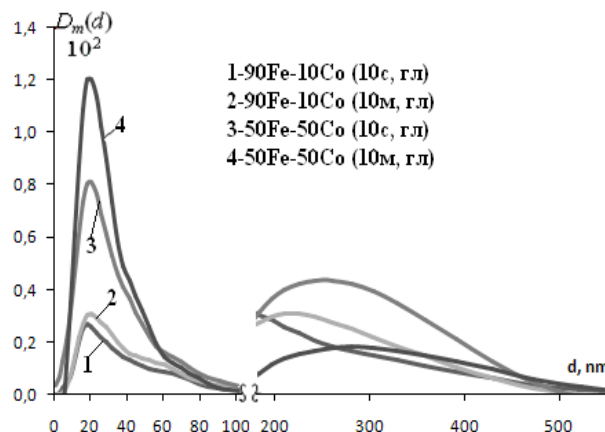


Рис. 3. Массовые функции распределения частиц СГМ по размерам

Первый максимум функций распределения обусловлен, главным образом, фракцией нанокристаллитов, который говорит о том, что его положение не зависит от состава, защиты и условий проведения синтеза. Мы предполагаем, что второй максимум является ансамблем агломератов из нанокристаллитов. В отличие от первого, положение второго агрегационного максимума, явно зависит от условий проведения и защиты синтеза.

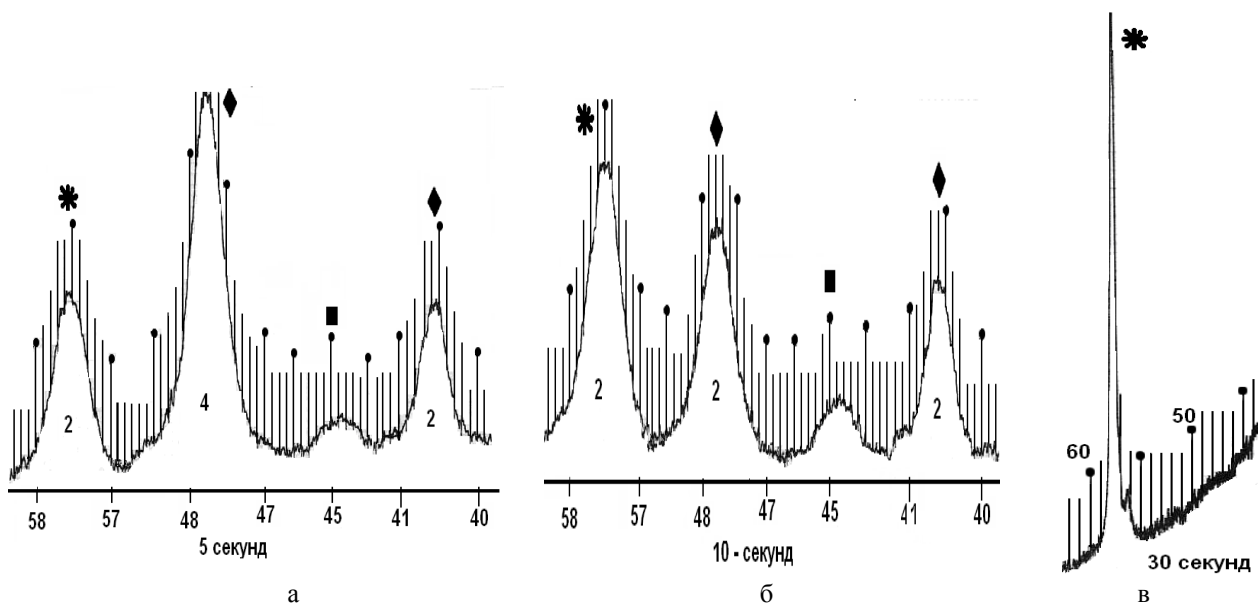


Рис. 4. Восстановление СГМ до металлических НРС Fe-Co при разных временах: 5 секунд (а), 10 секунд (б) и 30 секунд (в)

Результаты исследования по способности СГМ восстанавливаться до НРС Fe-Co показали следующее: при временах восстановления 5 и 10 минут на рентгенограммах в продуктах присутствовала металличе-

ская фаза (МФ), наличие СГМ не наблюдалось, т. е. реакция прошла до конца. Поэтому для рассмотрения стадийности (механизма) трансформации СГМ в на-

норазмерную МФ мониторинг времени восстановления проводился в секундном интервале.

При неполном восстановлении РФА подтвердил, что СГМ присутствуют в продуктах реакции, которые далее восстанавливаются до металла, например, при 5 секундах на рентгенограммах регистрируются рефлексы металла с большим количеством гидроксида, при 10 секундах – количество металла растет, гидроксида же – сокращается и при 30 секундах наблюдается существенное накопление металла и спад гидроксида (рис. 4).

Возник вопрос: а будут ли условия формирования СГМ влиять на их последующее восстановление до металлических НРС Fe-Co?

Ответом на этот вопрос является следующая серия экспериментов, в которой варьировалось время формирования СГМ: 2, 5 секунд и 5 минут, а также время восстановления тоже было разным: 5, 10 секунд и 5 минут.

РФА показал, что при 2 секундах осаждения СГМ и 5 секундах их восстановления на рентгенограммах наблюдаются рефлексы металлической фазы (МФ) не в значительном количестве, при 10 секундах восстановления МФ выросла, а при 10 минутах ее стало зна-

чительно больше (по сравнению с предыдущими временами восстановления) (см. рис. 5).

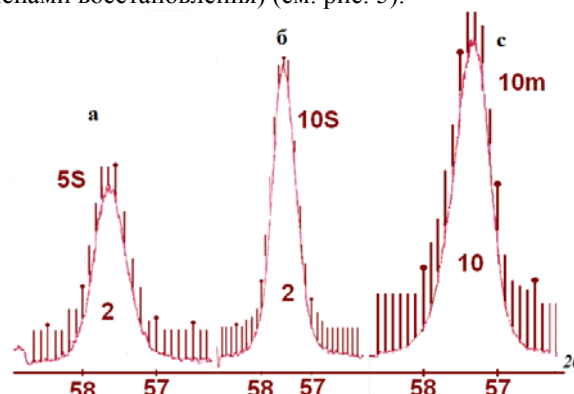


Рис. 5. Дифракционный рефлекс металлической фазы. Время восстановления СГМ 5 сек, 10 сек и 10 мин (а, б, с); время осаждения 2 сек.

При 5 секундах и 5 минутах осаждения СГМ их восстановление протекает значительно хуже, чем при 2 секундах, количество и положение МФ меняется от времени восстановления (рис. 6).

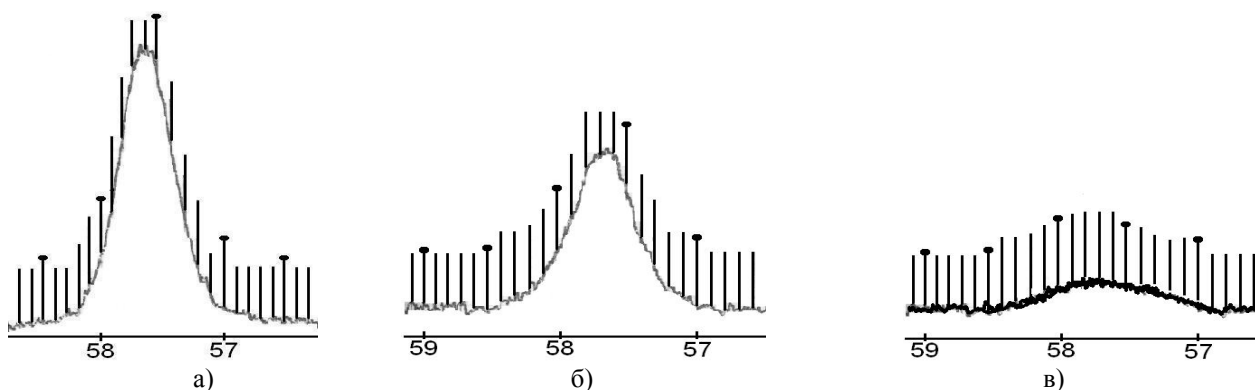


Рис. 6. Дифракционный рефлекс 110 металлической ОЦК фазы. Время созревания СГМ 2 сек., 5 сек. и 5 мин (а, б, в); время восстановления 5 с, щелочь твердая

Таким образом, на скорости образования металла существенно сказывается время формирования кристаллов СГМ; СГМ восстанавливаются лучше при малых временах их созревания, при более длительном времени частицы СГМ укрупняются, что приводит к затруднению их восстановления, МФ образуется мало.

Осаждение СГМ проводилось как твердой щелочью, так и ее раствором. За 5 и 10 секунд СГМ, осаждаемые не твердой щелочью, а раствором, практически не успевают восстановиться, поскольку при относительно малой ее концентрации (в сравнении с использованием твердой щелочи) формируются более совершенные, более крупные, а потому и менее реакционно-способные кристаллы СГМ. По этой же причине мала скорость восстановления и в случае в на рисунке 6. В этих условиях (раствор щелочи) даже при 10 мин восстановления в продуктах реакции остается СГМ и его производные – относительно крупные кристаллы (частицы) СГМ, которые могут капсулиро-

ваться с поверхности как образующимся металлическим продуктом, так и оксидными образованиями.

Оксидно-гидроксидные фазы при синтезе НРС Fe-Co

Как было сказано выше, в процессе получения НРП НРС Fe-Co помимо промежуточных 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 (рис. 7). Из рентгенограмм видно, что спустя месяц на воздухе окисление ОГФ продолжается, рефлексы ОГФ смещаются в сторону больших углов и соответственно параметры решетки уменьшаются. Месяц хранения под водой ОГФ также окисляются, но в меньшей степени по сравнению на воздухе, рефлексы смещаются не значительно.

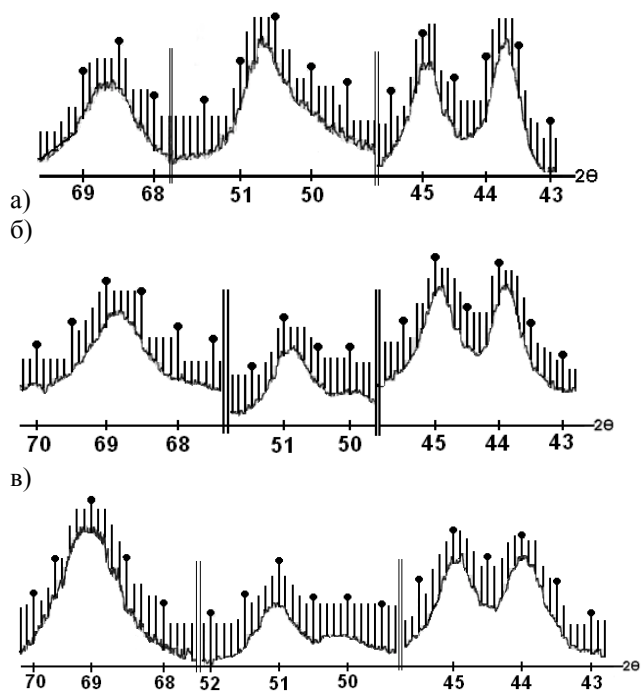


Рис. 7. Рентгенограммы ОГФ при хранении с 30 % содержанием Со: а) сразу после синтеза; б) месяц хранения под водой; в) месяц хранения на воздухе

Таким образом, соответственно параметры решетки ОГФ монотонно уменьшаются с увеличением содержания железа от значений, соответствующих параметрам решетки гидроксида кобальта рис. 8.

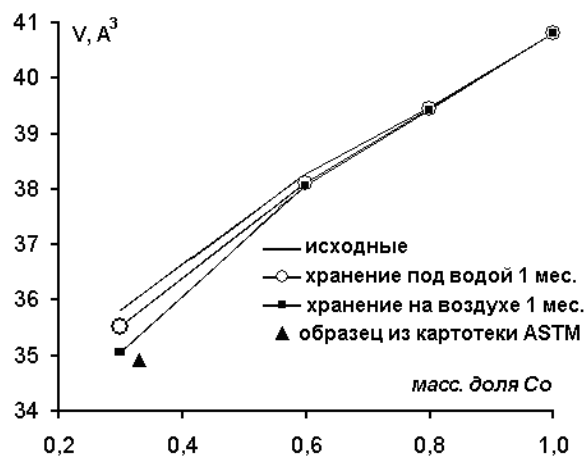


Рис. 8. Изменение объема ячейки ОГФ системы Fe-Co при хранении

Видимо при получении и выделении ОГФ обычным порядком [7], окисляется не сразу все железо. Как видно из экспериментов, при хранении параметры решетки продолжают уменьшаться, особенно это заметно в образцах с большим количеством железа. Причем при хранении под водой этот процесс происходит медленнее.

Следует отметить, что образцы ОГФ выдержанные под водой в течение месяца окисляются в меньшей степени, чем при хранении на воздухе.

Свежесинтезированные ОГФ в системе Fe-Co восстанавливаются заметно лучше, чем месяц хранения под водой. На рентгенограммах свежесинтезированных ОГФ (рис. 9а.) наблюдается наличие МФ на углах 57,2 и 112 град, а на рентгенограммах при восстановлении месяц хранения ОГФ (рис. 9б.) наблюдается расслоение металлической фазы на ГЦК-Со и ОЦК-Со на всем концентрационном диапазоне составов металлов.

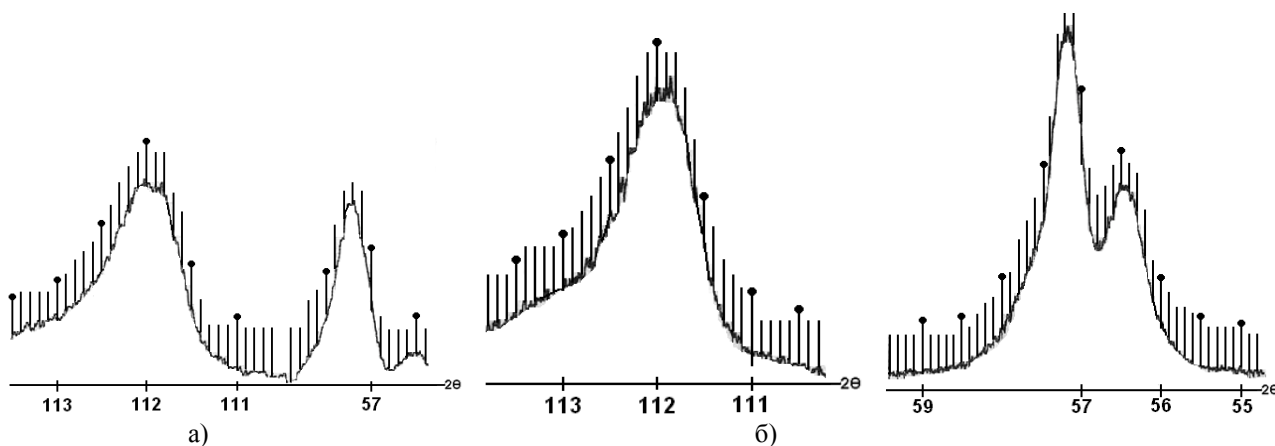


Рис. 9. Фрагменты рентгенограмм ОГФ для системы Fe-Co (Со – 60 %) после восстановления: а) свежесоздажденные; б) месяц хранения под водой

Литература

1. Захаров, Ю. А. / Ю. А. Захаров [и др.] // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 79 – 83.
2. Захаров, Ю. А. / Ю. А. Захаров, А. Н. Попова, В. М. Пугачев // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 60 – 63.
3. Захаров, Ю. А. / Ю. А. Захаров, А. Н. Попова, В. М. Пугачев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2010. – Т. 7. – № 3. – С. 32 – 35.

4. Захаров, Ю. А. / Ю. А. Захаров [и др.] // Некоторые свойства наноразмерных порошков систем железо-кобальт и железо-никель. Ползуновский вестник. – 2008. – № 3.
5. Захаров, Ю. А. / Ю. А. Захаров [и др.] // Наноразмерные порошки системы железо-кобальт. Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: Изд-во БГУ, 2010. – Вып. 6.
6. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – М.: Изд-во МГУ, 1976.
7. Исследование продуктов синтеза наноразмерных систем Fe-Co / В. М. Пугачев [и др.] // Вестник КемГУ. – 2012. – № 3.

Информация об авторах:

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

Valeriy M. Pugachev – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Додонов Вадим Георгиевич – кандидат химических наук, ведущий инженер кафедры химии твердого тела КемГУ, 8 (3842) 580591, zaharov@kemsu.ru

Vadim G. Dodonov – Candidate of Chemistry, Engineer at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Зюзюкина Елена Николаевна – аспирант, учебный мастер кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842) 580591, zaharov@kemsu.ru.

Elena N. Zyuzukina – post-graduate student, training master at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Захаров Юрий Александрович – член-корр. РАН, доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой химии твердого тела КемГУ, 8(3842)580591, 8(3842)584185), zaharov@kemsu.ru

Yuriy A. Zaharov – corresponding member of the RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Honoured Worker of Science of the Russian Federation, Head of the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.