

УДК 537.311.1:541.182.023.4

## НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ-МЕДЬ

Ю. А. Захаров, В. М. Пугачев, О. В. Васильева, Ю. В. Карпушкина, И. П. Просвирина, С. Ю. Лыршиков

## NANOCRYSTALLINE POWDERS OF NICKEL-COPPER

Yu. A. Zakharov, V. M. Pugachev, O. V. Vasilieva, Yu. V. Karpushkina, I. P. Prosvirin, S. V. Lyrshikov

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 2014/64), с использованием оборудования ЦКП НЦ СО РАН.

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 formation of 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 общего цикла исследований наноразмерных (НР) взаимных систем металлов железной группы, а также двухкомпонентных систем с другими переходными металлами [например 1 – 8].

Изучение фазового состава, физико-химических свойств, особенностей атомной и надатомной структуры таких систем необходимо для понимания механизмов формирования наноразмерного и наноструктурированного состояний многокомпонентных металлов и разработки методов получения на их основе новых материалов с заданными свойствами.

Ввиду известного широкого использования, в литературе подробно рассмотрены свойства массивных (макроразмерных) образцов Cu-Ni, 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.

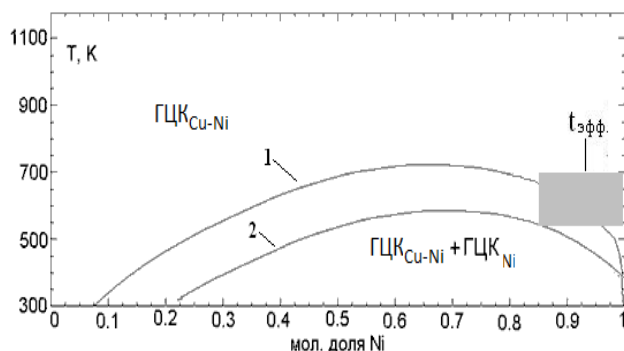


Рис. 1. Варианты низкотемпературных полей фазовых диаграмм системы никель-медь [11; 12] и область эффективных температур наноразмерного биметалла

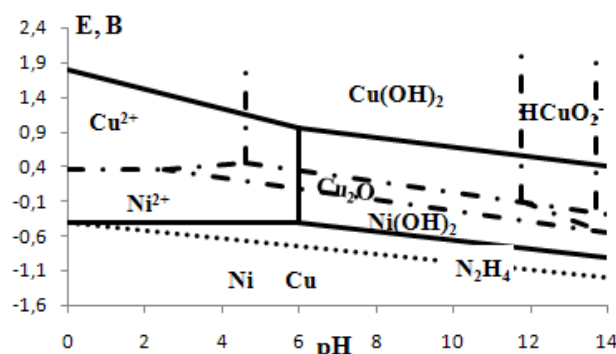


Рис. 2. Диаграмма равновесного потенциала  $E_{Red/Ox} - pH$  для систем Cu, Ni – H<sub>2</sub>O (относительно водородного электрода)

Закономерности же, условия получения химическими методами наноразмерных порошков (НПП) Cu-Ni и свойства их не изучены, настоящая работа является по сути, первой, посвященной этим вопросам.

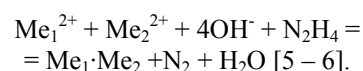
## Получение объектов исследования

Среди известных методов получения наноразмерных двухкомпонентных систем переходных металлов рядом особенностей и преимуществ выделяется вариант восстановления растворов прекурсоров (солей, комплексов) при контролируемых условиях проведения реакций [1; 2].

Объекты исследования получались в реакторе открытого типа объемом 0.2÷0.3 дм<sup>3</sup> восстановлением 3 – 5-кратным избытком гидразин-гидрата в сильнощелочной среде (pH = 12 – 14) при 80<sup>0</sup>С и интенсивном перемешивании:

- смесей 0.5 N растворов хлоридов металлов;
- предварительно соосажденных гидроксидов.

В этих условиях брутто-реакция получения металлов:



Одним из важнейших факторов, влияющих на ход процесса, является различие величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) как  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  (-0.257В и +0.342В соответственно) так и их гидроксидов (-0.72В и -0.22В). Это приводит к тому, что в условиях высокой щелочности, когда ОВП гидразин-гидрата достаточен для восстановления как меди так и никеля [12], процесс  $Cu^{2+} \xrightarrow{N_2H_4} Cu$  протекает с существенно большей скоростью; последствия этого рассмотрены ниже.

Спустя 5 – 10 минут после сливания реагентов реакционную смесь заливали большим количеством воды (не менее 1 дм<sup>3</sup>) для остановки реакции и понижения щелочности. Влажные осадки промывали ацетоном, фильтровали и сушили в условиях форвакуума. Образцы представляют собой высокодисперсный черный порошок.

При содержании меди 80 вес. % и выше в получаемых образцах присутствуют оксиды меди (здесь и далее состав указан в масс. % по металлу). Для предотвращения образования оксидов синтез проводили в герметичном боксе, заполняемым азотом. Еще один вариант защиты образцов от окисления заключался в добавлении небольшого количества глицерина (1 – 3 капли) к ацетону, которым промывали образцы перед фильтрованием.

#### Техника эксперимента

Рентгенофазовый анализ (РФА), измерения параметров решетки нанокристаллических фаз, а также размеров кристаллитов методом [13] выполнены на дифрактометре ДРОН – 3.0 в медном излучении ( $CuK\alpha$ , Ni – фильтр); эксперименты при повышенных температурах, в высоком вакууме ( $\approx 10^{-10}$  мм. рт. ст.) проведены на дифрактометре Bruker D8 Advance совместно с ИХТТМ СО РАН.

Разрабатываемая методика моделирования рентгенографических профилей обеспечивает получение инструментального профиля в заданной области углов  $2\theta$ . Далее вычисляется свертка полученных профилей с какой-либо функцией, пригодной для описания уширения рефлексов. Мы рассмотрели различные функции и выбрали в качестве оптимальной модифицированную (как мы ее назвали) функцию Коши  $\frac{1}{1 + ax^b}$ , для которой подбирается не только параметр ширины  $a$ , но и параметр формы – степень  $b$ . При анализе двухфазных систем моделирование профиля рефлексов позволяет выделить дифракционные линии, как основного, так и примесного компонента, присутствующего в небольших количествах, более адекватно оценить размер кристаллитов изучаемой фазы, а также пределы растворимости.

Выполненные для изучения распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам и особенностям морфологии НРЧ измерения методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУР), проведены на дифрактометре КРМ-1 «на просвет», в медном излучении подсчетом импульсов «в точках», в интервале углов  $0.03 \div 3^\circ$  по  $2\theta$ , при строго одинаковой во всех интервалах углов интенсивности первичного пучка рентгеновского излучения. Для

проведения измерений порошкообразные или пастообразные, защищенные глицерином образцы приклеивались тонким слоем ( $\sim 100$  мкм) к лавсановому окошку кюветы. Количество вещества на единицу поверхности контролировалось по их коэффициенту поглощения и составляло 1.5 – 2.5 мг/см<sup>2</sup>. По кривым малоуглового рассеяния согласно [8] были рассчитаны массовые функции распределения частиц по размерам.

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

Размеры и форма частиц металлов изучены растровой электронной микроскопией (JEOL ISM 6390), локальный элементный анализ (РФЛА) – на рентгенофлюоресцентной приставке, с использованием специально изготовленной для стабилизации и учета фонового излучения ОК<sub>α</sub> прогреваемой ячейки из ОСЧ-графита.

Химические составы поверхности и подповерхностных слоев порошков определены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), на спектрометре SPECS (Германия) с использованием полусферического анализатора PNOIBOS-150-MED-9 и рентгеновского монохроматора FOCUS– 500 (излучение  $AlK_{\alpha}$ ,  $h\nu = 1486.74$  эВ). Для калибровки шкалы энергий связей использовались как внешние (уровни  $Au 4f_{7/2} = 84.00$  эВ и  $Cu 2p_{3/2} = 932.67$  эВ), так и внутренний ( $C1s = 285$  эВ) стандарты. Образец в виде тонкого слоя НРП в связующем (при изучении поверхности), либо в виде тонкой таблетки с зеркальной поверхностью (при послойном анализе) закреплялся на двусторонний медный проводящий скотч, что позволило избежать эффекта подзарядки, при этом специально было показано отсутствие в геометрии экспериментов фонового  $Cu$ -излучения от медного скотча. Все представленные спектры записывались при энергии пропускания анализатора 20 эВ.

Определение относительного содержания элементов в образце и соотношений атомных концентраций осуществлялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированным на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [15].

Травление поверхности ионами аргона проводилось с помощью ионной пушки IQE 11/35 (SPECS) с энергией ионов 2.5 кВ, плотность тока составляла 7 – 8 мкА/см<sup>2</sup>. Скорость травления (оценка проводилась по калиброванным тонким пленкам  $InAs/SiO_2$ ) составила около 0.5 нм/мин.

Параллельно химсостав поверхности определялся методом ДТА, совмещенным с масс-спектрометрическим анализом продуктов десорбции и термораспада поверхностных включений (ДТА – МСА) на дериватомасспектрометре NETZSCH STA 409 PC/PG, при нагреве образцов со скоростью 5 град. в минуту в атмосфере аргона.

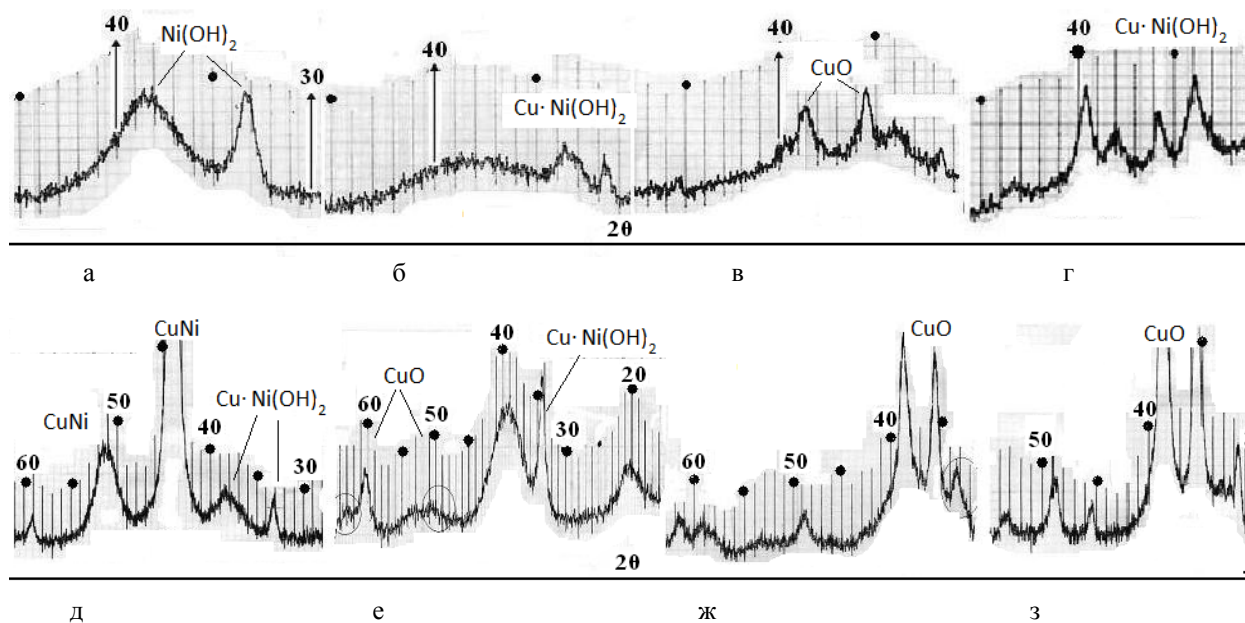
Удельная поверхность и пористость образцов определены методом низкотемпературной (77К) сорбции азота (по БЭТ) на анализаторе «Сорбтометр-М», в сочетании с измерением согласно ГОСТ пикнометрической плотности.

**Промежуточные продукты синтеза металлов**

Выполненные ранее работы показали [1 – 12], что при получении двухкомпонентных нанопорошков переходных металлов методом восстановления водных растворов их солей важнейшим условием (на основе общих положений электрохимии) синтеза чистых (не содержащих окисно-гидроксидных примесей) биметаллов является проведение процесса в области значений ОВП  $E_{\text{Red/Ox}}(\text{N}_2\text{H}_4) < E_{\text{Red/Ox}}\text{M}_1, \text{M}_2$ , а для процессов в щелочной среде – дополнительно при  $E_{\text{Red/Ox}}(\text{N}_2\text{H}_4) < E_{\text{Red/Ox}}\text{M}_1(\text{OH})_2, E_{\text{Red/Ox}}\text{M}_2(\text{OH})_2$ . При использовании в качестве восстановителя гидразин-гидрата (получение металлов не загрязненных продуктами окисления восстановителя [11 – 12, 16 – 17]) это требует осуществления процесса в сильно щелочной среде (рис. 2) и экспериментального подбора иных условий (температура, концентрации реагентов, перемешивание реакционной среды). Указанные выше условия синтеза были установлены в качестве оптимальных.

Уже из рис.2 следует, что восстановление катионов переходных металлов в щелочной среде в режиме а) (синтез в режиме «б») моделирует этот процесс) протекает через образование в качестве промежуточных продуктов (ПП) гидроокисных соединений металлов, что и было установлено ранее при изучении методами РФА и РФЛА синтеза аналогичным методом и в близких условиях систем Fe-Co и Fe-Ni [1 – 4].

РФА, РФЛА и МУР продуктов по ходу процесса подтвердил это и для рассматриваемой системы Ni-Cu (рис. 3). Было показано, что в режиме б) поэтапного получения НРП Ni-Cu, в качестве ПП в области составов, богатых Ni ( $\text{Cu} \leq 18$  вес. %) формируются концентрационно ограниченные твердые растворы (ТР) Ni-Cu(OH)<sub>2</sub> с присущей гидроксиду никеля структурой типа брусита, состоящие из кристаллитов, уплощенных вдоль плоскостей 001 (что характерно для бруситовых структур рис. 3а, б, е), подробнее см. в [4].



**Рис. 3. Типичные рентгенограммы промежуточных продуктов восстановления при  $\text{pH} \geq 12$  гидразин-гидратом смесей водных растворов хлоридов меди и никеля;**  
 а – г) соосажденные 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) соосажденные при  $t = 80^\circ \text{C}$  смешанные гидроксиды, содержащие соответственно  $\text{Cu}$  20 вес. %, 50 вес. % и 80 вес. %

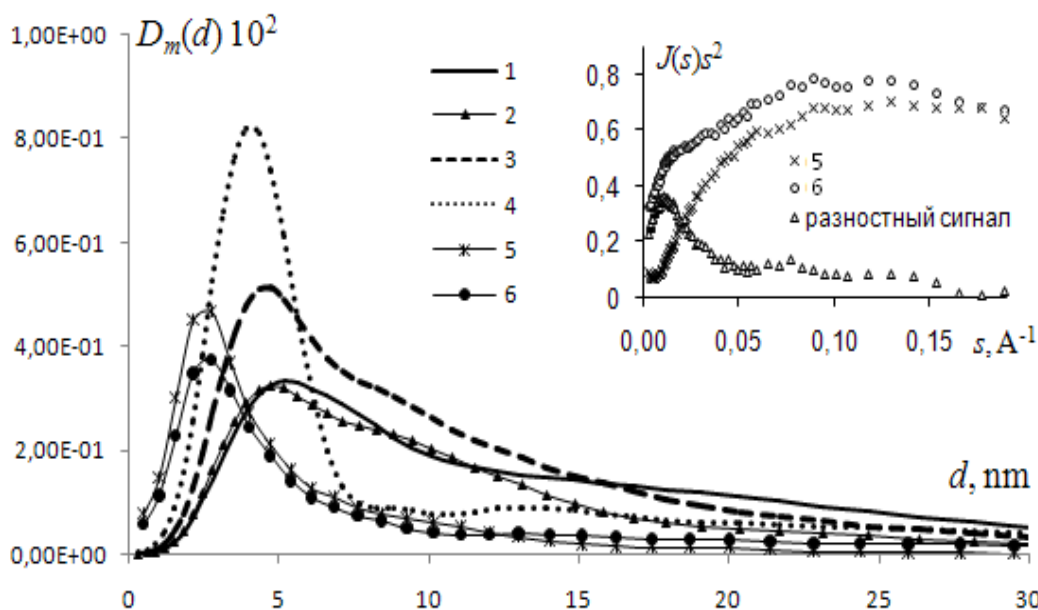


Рис. 4. Типичные кривые массового распределения частиц по размерам (результаты МУР) для  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -1; соосажденных при  $2^\circ\text{C}$  смешанных гидроксидов  $\text{Cu}$  и  $\text{Ni}$ , содержащих  $\text{Cu}$  80 вес. %, 70 вес. % и 30 вес. % – соответственно 2, 3 и 4; соосажденных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

Рентгенограммы соосажденных при  $25^\circ\text{C}$  и  $80^\circ\text{C}$  гидроксидов в этой области составов не содержат рефлексов, присущих фазе  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , в то время как при последовательном осаждении они уверенно фиксируются. Более четко это проявляется в условиях осаждения гидроксидов при  $80^\circ\text{C}$  (т. е. при оптимальной температуре их восстановления до металлов), что приводит к укрупнению частиц, большей окристаллизованности их и поэтому к большей разрешенности рефлексов. В этих условиях была отмечена слабо выраженная зависимость от состава положения «дальнего» ( $2\theta = 59.1^\circ$ ) рефлекса фазы  $\text{Ni-Cu}(\text{OH})_2$ , и формирование в составах  $\text{Cu} \geq 18$  вес. % фазы  $\text{CuO}$ , являющейся продуктом термопревращения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (показано в специальных экспериментах).

Ограниченность взаимной растворимости гидроксидов связана с существенными различиями типов и параметров решеток ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – ромбическая,  $a = 2.949\text{Å}$ ,  $b = 10.59\text{Å}$ ,  $c = 5.256\text{Å}$ ,  $z = 4$ ;  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  – гексагональная,  $a = b = 3.126\text{Å}$ ,  $c = 4.605$ ,  $z = 2$ ); по этим причинам подтвердить гомогенность систем выполнением правила Вегарда оказалось невозможным и сам факт формирования ограниченного твердого раствора  $\text{Ni-Cu}(\text{OH})_2$  является нетривиальным, система неравновесная и формируется в условиях весьма быстрого (секунды) соосаждения гидроксидов.

Для составов содержащих более  $\approx 18$  вес. % меди, система становится двухфазной – наряду с ТР  $\text{Ni-Cu}(\text{OH})_2$ , параметры решетки которого в этой области не зависят от состава, отчетливо фиксируется фаза  $\text{CuO}$  – продукт термораспада не вошедшего в ТР гидроксида меди, количество которой возрастает по мере роста соотношения  $\text{Cu/Ni}$ .

При содержании меди 70 – 95 % вновь формируются рентгенографически монофазные (на основе решетки  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) образцы (рис. 3, 4), выдерживаю-

щие прогрев в виде суспензии в нейтральной, либо слабощелочной ( $\text{pH} \leq 9$ ) средах при температуре  $358^\circ\text{K}$  в течение 15 минут. Для сравнения, чистый гидроксид меди в условиях  $\text{pH} \approx 7$  чернеет за 10 минут, при этом на рентгенограммах появляются сильные линии оксида меди.

Результаты рассмотрения надатомной структуры ПП методом МУР, находясь в согласии с изложенными данными РФА, позволяют выделить по кривым рассеяния две области, соответствующие фазам с существенно разной дисперсностью и морфологией (рис. 4). 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  $\text{Cu} \geq 20$  вес. % наблюдаются две области, одна из них сохраняет параметры ТР, а вторая, соотносимая с фазой  $\text{CuO}$ , представлена нитевидными образованиями или слабо разветвленными дендритами диаметром сечения  $\approx 20$  нм и длиной не менее 100 нм. Полученные из данных МУР области характерных размеров частиц ТР и  $\text{CuO}$  согласуются с оцененными согласно [13] по уширению дифракционных линий.

РФА и РФЛА анализы проб, отбираемых по ходу восстановления в режиме а), показали на качественном уровне протекание процесса в основном через образование описанных выше фаз ПП, с постепенным восстановлением их (пример на рис. 3).

#### Получение и фазовый состав НР системы $\text{Cu-Ni}$

Конечными продуктами восстановления в атмосфере азота являются в области содержания  $\text{Cu} \leq 90$  вес. % рентгенографически чистые (свободные от окисно-гидроксидных примесей) наноразмерные кристаллические металлы; образование и особенности

фазового состояния ПП необходимо учитывать при рассмотрении их свойств.

Моделированием (разложением) основных рентгеновских дифракционных рефлексов был выполнен РФА и определены параметры кристаллических решеток выделенных фаз в НР системе Cu-Ni при различных соотношениях компонентов, после травления, термостатирования, при повышенных температурах и при изменении условий восстановления. Типичные (из более чем двухсот полученных) фрагменты рентгенограмм некоторых составов представлены на рис. 5 (моделирование наиболее интенсивного рефлекса). На рис. 6 приведен основной массив данных по зависимости параметров решеток выделенных фаз от состава и обработки образцов.

Видно, что во всем диапазоне соотношений Ni/Cu за исключением, возможно, составов богатых никелем, где вторая фаза выделяется при разложении рефлексов на уровне ошибки моделирования, система двухфазна и составлена из двух видов твердых растворов, каждый из которых обогащен одним из компонентов, с вероятным радиальным непостоянством в каждом отношении Cu/Ni (последнее – для составов богатых Cu).

Соотношение Вегарда в изучаемой системе линейно (во всяком случае в области от 0 до  $\approx 30$  вес. % Ni), о чем свидетельствует линейность зависимости параметра решетки от состава при содержании меди менее  $12 \div 15$  вес. %, а также в двухфазных составах, прогретых до температур их гомогенизации согласно

фазовой диаграмме (рис. 1). Следует отметить, что процесс гомогенизации при нагревании протекает путем обогащения никелем ТР, богатого медью, параметр никелевой фазы при этом практически не меняется, но количество ее при прогреве уменьшается. При прогреве заметно также укрупнение кристаллитов обеих фаз (рис. 11).

Иная картина наблюдается при травлении образцов в 0.1N HCl – реализуется последовательное увеличение параметра решетки Ni – насыщенной фазы, при практически неизменном параметре Cu-фазы. Описанные результаты будут использованы при обсуждении морфологии частиц.

В области составов, содержащих менее 15 вес. % меди, могут быть сформированы практически монофазные ТР, при этом степень монофазности (линейность зависимости параметра решетки от состава, количество Cu-фазы, наблюдаемое при разложении дифракционных рефлексов) зависит от режима, температуры восстановления и концентрации восстановителя; практически монофазные ТР формируются в режиме восстановления а) при комнатной температуре и высокой концентрации гидразин-гидрата (8-кратное превышение стехиометрического содержания). Общая наблюдаемая тенденция для образцов, не подвергнутых обработкам – чем сильнее Ni-фаза обеднена медью (занижение параметров решетки от прямой Вегарда для брутто составов), тем в большей мере медная фаза обогащена медью.

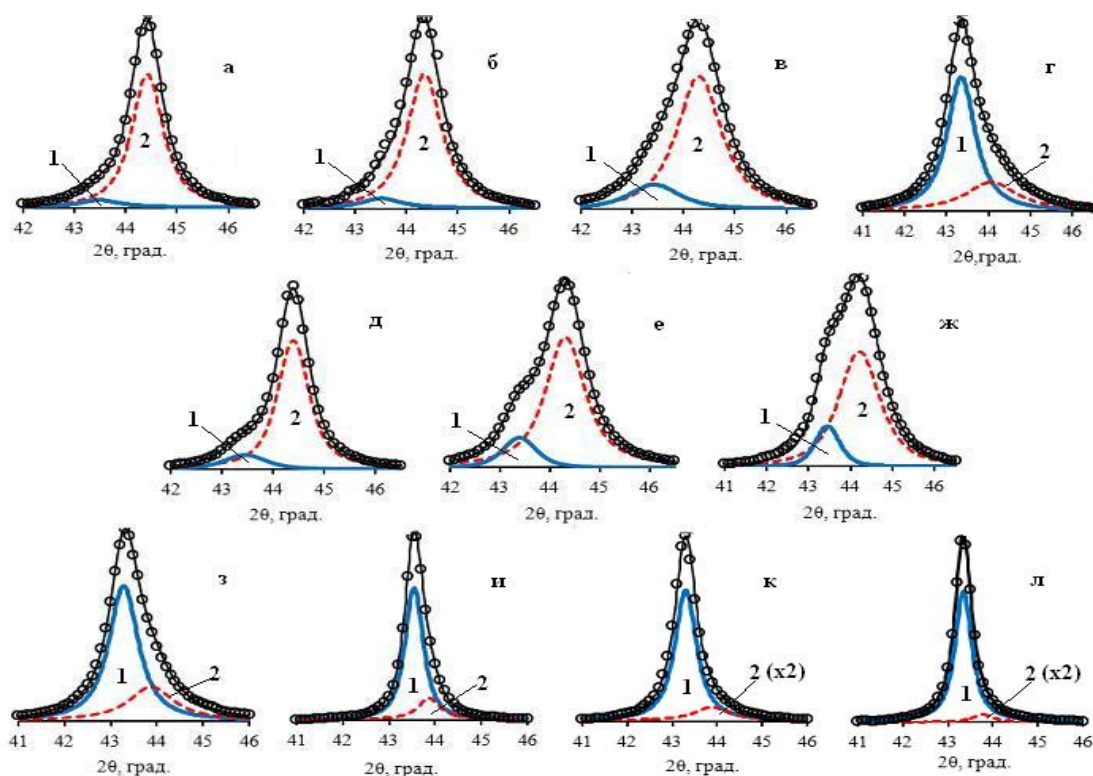


Рис. 5. Типичные рентгенограммы (основные рефлексы) нанопорошков системы Cu-Ni: а – в – полученные в режиме а) и содержащих 5, 10, 15 вес. % Cu соответственно; г – полученных при 25 °С в режиме б) и содержащих 30 вес. % Cu; д – ж – полученных в режиме б) при 80° С и содержащих 10, 20, 30 вес. % Cu; з – и – содержащих 70 вес. % Cu до – и после прогрева ( $t = 450^{\circ}\text{C}$ ) соответственно; к – л – содержащих 90 вес. % Cu до – и после травления в HCl (0,1N). Точки экспериментальные, кривые – итог моделирования (разложения) рефлекса, 1 – фаза ТР Ni в Cu (медная фаза), 2 – фаза ТР Cu в Ni (никелевая фаза)

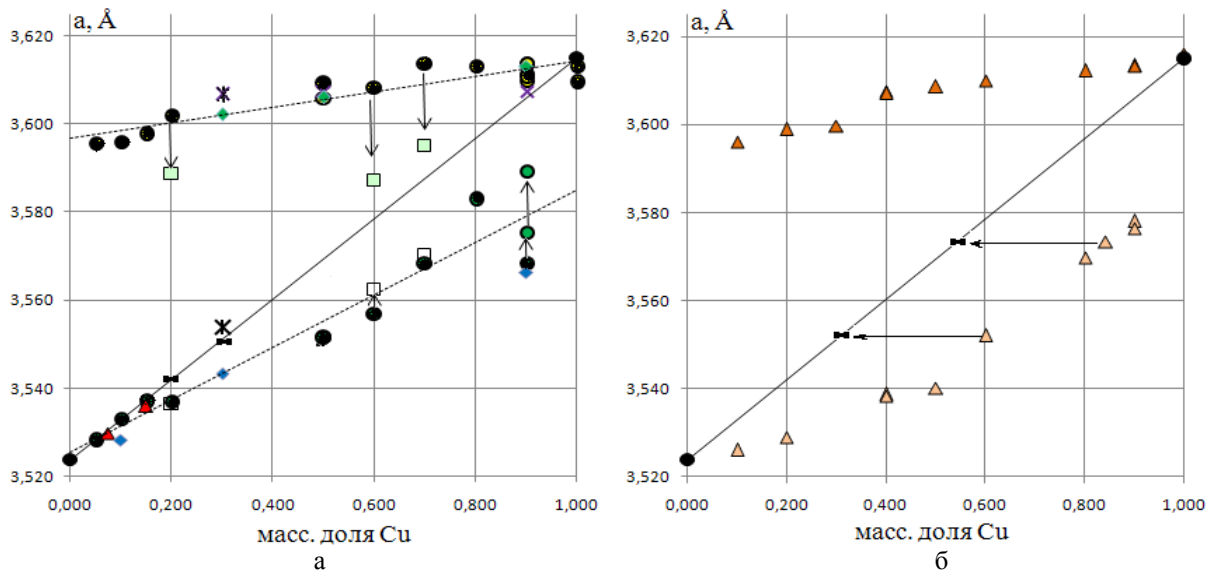


Рис. 6. Зависимость от брутто-состава параметра решетки выделенных фаз в системе Cu-Ni: а) ● и ▲ – синтез в режиме а) при 8<sup>0</sup> С; □ – образцы ●, прогретые при t = 450<sup>0</sup> С в течение 1 часа; ○ – образцы ●, после последовательного травления; ■ – образцы прогретые в вакууме при 450 – 500<sup>0</sup>С в течение 28 часов; ◆ – синтез в режиме а) при 70<sup>0</sup>С; Ж – в режиме б) при 2<sup>0</sup> С; б) ▲ – образцы синтезированные в режиме б); ■ – оценивание из РСА состава Ni фазы в сравнении с составом, найденном из РФЭС

**Химический состав частиц Cu-Ni**

Методами РФЭС (РФЭ- и Оже-спектры) с ионным травлением и РФЛА с травлением образцов в 0.1N соляной кислоте были изучены составы образцов в областях формирования практически монофазного ТР и двухфазной системы. Типичные спектры одного из образцов видов представлены на рис. 7. РФЭ-спектры других составов качественно подобны.

Элементный состав и учет химических сдвигов при образовании соединений определены на основании справочных и монографических данных [18], результатов изучения близких к рассматриваемым нами системам [19 – 22], а также сопоставлением со снятыми РФЭ- спектрами эталонов (Cu, CuO, Cu<sub>2</sub>O, NiO).

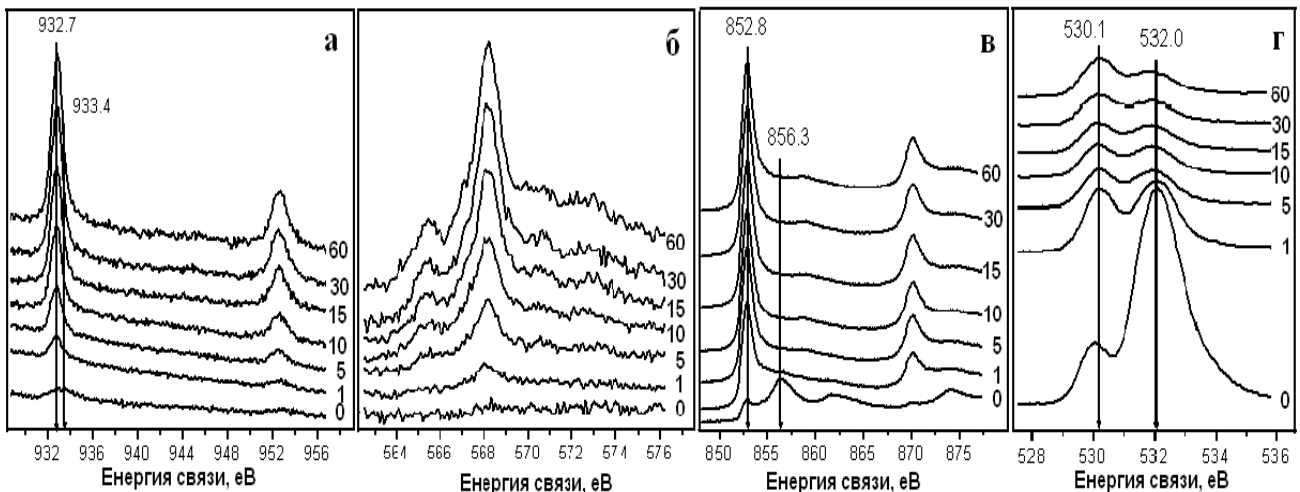


Рис. 7. Спектры РФЭ (Cu2p – а, Ni2p – в, O1s – г) и Оже-спектр (Cu LMM – б) образца с 7,5 вес.% Cu

Полученные результаты показывают, что на поверхности частиц специально не окисленных составов (синтез и вторичные операции в боксе, заполненном азотом, время контакта образцов с воздухом до съемки спектров около 1 часа) медь и никель находятся как в виде металлов (Cu – 932.7 эв, Ni – 852.8 эв), так и в окисленных состояниях (Cu<sub>2</sub>O – 932.6 эв, CuO –

933.7 эв, NiO – 855.8 эв, Ni(OH)<sub>2</sub> – 856.3 эв – в РФЭ – 2p спектрах металлов и Cu<sub>2</sub>O, NiO – 529.5 эв, Ni(OH)<sub>2</sub> – 531.4 эв – в РФЭ – 1 s спектрах кислорода). Оже-спектры меди LMM согласуются с изложенным.

Толщина окисленного слоя ТР Cu-Ni весьма невелика, составляет 2 нм (рис. 8). При травлении на глубину более 2.5 – 5 нм. соотношение Cu/Ni сохраняет-

ся практически постоянными (Cu 6.5 - 6 ат. %), близким составу системы заложеному при синтезе (7 ат. %).

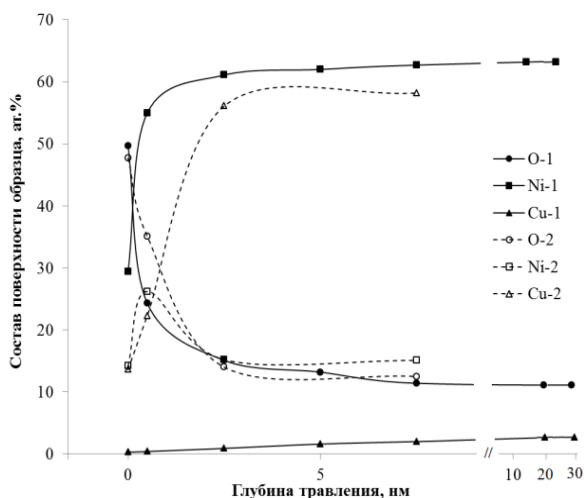


Рис. 8. Изменения в ходе травления составов образцов Ni-Cu (7 ат. %) и Ni-Cu (80 ат. %) – соответственно при кривых 1 и 2. Составы рассчитаны без учета фона от C1s, который практически постоянен

Основная часть NiO и видимо, практически полностью Ni(OH)<sub>2</sub> удаляются травлением образцов уже на глубину около 3 нм, в то же время кислород уверенно регистрируется по РФЭ-спектрам и в глубинных областях частиц (рис. 7, 8). Это является признаком захвата воды в микро- (или закрытых) порах при формировании частиц биметаллов, так как максимум в РФЭ-спектрах O1s на 532-533 эВ можно отнести как к кислороду в составе Ni(OH)<sub>2</sub>, так и к воде.

Для систем богатых медью состав поверхности частиц и глубинное распределение элементов существ-

венно отличается от описанных для практически монофазной области (рис. 8).

Собственно на поверхности и в весьма узкой приповерхностной зоне установленные из РФЭС соотношения Cu/Ni практически соответствуют составам, определенным проекцией параметра решетки биметалла с известным брутто (т. е. заложеном при синтезе) составом на прямую Вегарда (рис. 6).

В более глубинных слоях частиц система обогащена медью, при этом соотношение Cu/Ni приближается к заложеному при синтезе, с тенденцией к дальнейшему возрастанию.

Состав окисно-гидроокисных соединений на поверхности вблизи нее аналогичен таковому для области TP, однако содержание кислорода и соответственно, CuO, NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> в приповерхностном слое выше, т. е. богатые Cu двухфазные составы более склонны к коррозии.

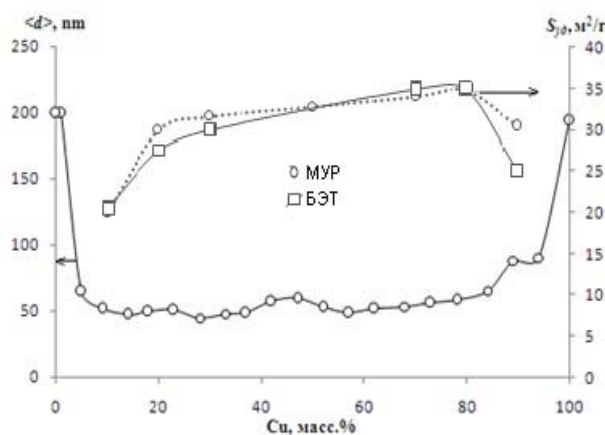


Рис. 10. Зависимость от состава системы Cu-Ni величин удельной поверхности по БЭТ и МЭП и средневзвешенных размеров частиц

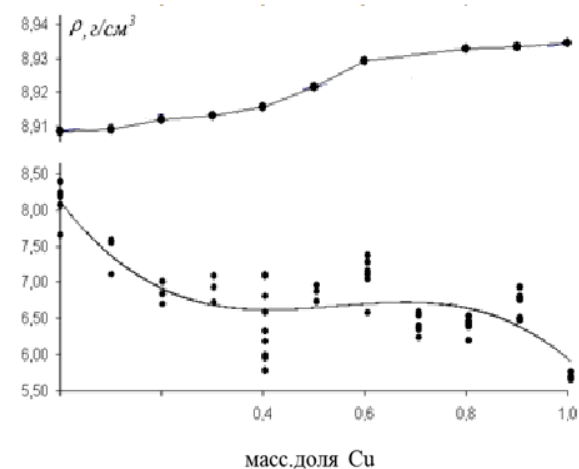
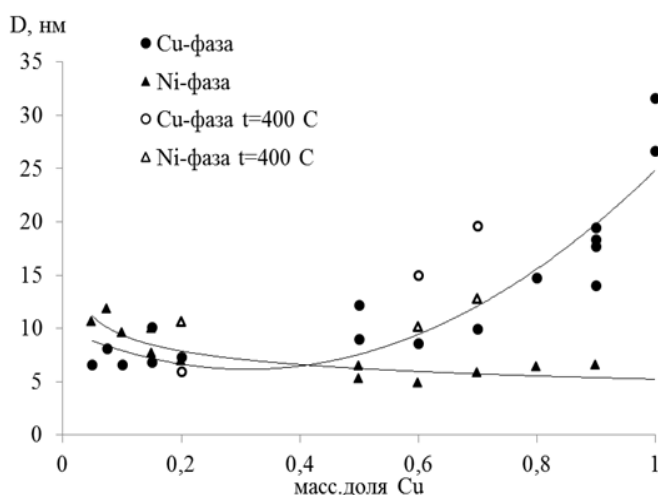
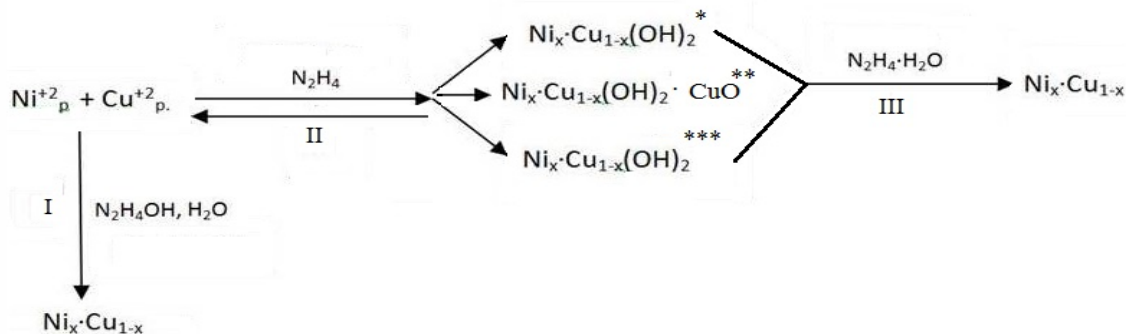


Рис. 11. Зависимости от состава системы Cu-Ni: а) размеров кристаллитов Cu- и Ni-фаз, б) рентгенографической и пикнометрической плотностей

**Обсуждение результатов**

Полученная информация о химическом и фазовом составе ПП и конечных продуктов позволяет представить процесс получения НР систем Cu-Ni следующей общей схемой:



*Схема. В областях  $1.0 \geq x \geq 0.82$  реализуется вариант\*, в областях  $0.30 \leq x \leq 0.82$  – вариант\*\*, и в области составов  $0.05 \leq x \leq 0.3$  – вариант\*\*\* схемы восстановления*

Основной канал получения НР порошков: последовательность процессов  $\overset{\rightarrow}{II} \rightarrow \overset{\leftarrow}{II} \rightarrow I$  (стадия  $\overset{\rightarrow}{II}$  очень быстрая), о чем свидетельствует установленная возможность получения биметалла, сформированного из двух твердых растворов (Ni – фазы, Cu – фазы), при восстановлении не только ТР  $Ni_x \cdot Cu_{1-x}(OH)_2$ , но так же и нанодисперсной смеси гидроксидов, осажденных последовательно. В последнем случае трудно представить протекание процесса в варианте  $\overset{\rightarrow}{II} \rightarrow III$ , т. е. с восстановлением смеси частиц индивидуальных гидроксидов топохимической реакцией типа «твердое + жидкость», с образованием не смеси НР частиц индивидуальных металлов, а их твердых растворов.

Вместе с этим наблюдаются сложные зависимости фазовых составов Cu-Ni от режимов осаждения и хранения гидроксидов, поэтому влияние вклада процесса III, а так же прямого восстановления в растворе по реакции I (особенно на начальных этапах процесса) требует специального изучения. Роль их планируется рассмотреть методом РФА в жестком (33 кэВ) синхротронном излучении, с быстровременной регистрацией дифрактограмм in situ, в процессе синтеза объектов.

В целом полученные результаты показывают, что фазовый состав НР систем Cu-Ni и его особенности относительно фазовой диаграммы массивных (макноразмерных) образцов определяются рядом факторов:

- разницей ОВП прекурсоров и ПП ( $E_{Red/Ox} Ni^{2+}/Ni$  и  $E_{Red/Ox} Cu^{2+}/Cu$ ,  $E_{Red/Ox} Ni(OH)_2/Ni$  и  $E_{Red/Ox} Cu(OH)_2/Cu$ ), а так же ОВП  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  при восстановлении ТР  $Cu \cdot Ni(OH)_2$  (электрохимический фактор);
- энергонасыщенностью наноразмерного состояния частиц (термодинамический фактор);
- высокими скоростями формирования НРЧ, неравновесностью процессов при этом (кинетический фактор);
- химическим и фазовым составами ПП.

В итоге, фазовый состав НР систем Cu-Ni при температурах синтеза  $\approx 80^\circ C$  заметно отличается от соответствующего изотермического среза фазовой диаграммы массивного биметалла.

Так, в области богатой медью система двухфазна (рис. 6), в то время как в равновесном состоянии формируется ограниченный твердый раствор на основе решетки меди (рис. 1) и к такому фазовому составу НР система стремится при прогреве (рис. 6б). Судя по результатам РФЭС с Ag-травлением поверхности (рис. 8) и изменениям параметра кристаллической решетки Ni-фазы при травлении в HCl, обе фазы в радиальном сечении имеют переменный состав, с возрастанием отношения Cu/Ni от поверхности частиц к их центру. Примечательно, что, как это отмечено выше, оцененные из результатов РФЭС отношения Cu/Ni в приповерхностных слоях частиц (рис. 8) лишь ненамного меньше состава Ni-фазы в непотравленных образцах, оцененного из проекции параметра решетки фазы на прямую Вегарда (рис. 6б). Некоторое занижение первых величин понятно, так как PCA дает усредненный параметр решетки составов с весовым отношением Cu/Ni от  $\approx 1.1$  до  $\approx 1.4$ .

Таким образом, фазовый портрет (изотермическое сечение для  $25 - 70^\circ C$  диаграммы фазовых состояний) НР системы Cu-Ni составов с  $20 \div 95$  вес. % меди представлен двумя типами неравновесных ТР переменного состава: раствором меди в никеле (по результатам РФЭС в сочетании с данными PCA по изменению параметра решетки при травлении состава  $Ni_{0.5-0.7} \cdot Cu_{0.5-0.3}$ ) и ТР никеля в меди (судя по найденному из РФЭС соотношению  $Cu/Ni = 4.6$  в Ag-травленных образцах), с нижней границей содержания меди вблизи заложенных при синтезе. На фазовой же диаграмме в этих зонах формируется равновесный ТР никеля в меди и двухфазная система с постоянными составами фаз.

Основными факторами, определяющими отмеченное своеобразие фазового состава НР системы Cu/Ni, является электрохимический и кинетический.



При высоких концентрациях  $\text{Cu}^{2+}$  ( $C_{\text{Cu}^{2+}} > C_{\text{Ni}^{2+}}$ ) и протекании процессов  $\overset{\rightarrow}{\Pi}$  и  $\overset{\leftarrow}{\Pi}$  в неравновесных условиях, когда концентрация восстанавливаемых катионов не определяется произведением растворимости СГ (см. схему восстановления), может реализоваться согласно уравнения Нернста условие  $E_{\text{Red/Ox}} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} + K \ln C_{\text{Cu}^{2+}} \gg E_{\text{Red/Ox}} \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} + K \ln C_{\text{Ni}^{2+}}$ . Ввиду этого в процессе восстановления формируется не разрешенный фазовой диаграммой для равновесной системы ТР, а два неравновесных ТР с переменными от поверхности к ядру частиц составами. На начальных этапах – весьма пересыщенные по меди, с постепенным по мере роста частиц Cu-фазы уменьшением отношений Cu/Ni до значений, заложенных при синтезе (но неравновесных). По мере «истощения»  $C_{\text{Cu}^{2+}}$  и сближения в силу этого значений ОВП компонентов, на поздних этапах процесса формируются частицы ТР меди в никеле также с радикальным уменьшением отношения Cu/Ni и с приближением его к равновесным значениям.

Иная, но также отличная от фазовой диаграммы картина реализуется в области составов богатых никелем ( $\text{Cu} \leq 15$  вес.%): из данных РФА и РФЭС следует, что в качестве доминирующей, а при содержании меди  $< 5$  вес.% возможно, единственной фазы формируется ТР меди в никеле, что запрещено фазовой диаграммой для равновесной макросистемы. Факторами, определяющими эту особенность НР-биметаллов, являются термодинамический и электрохимический, с вероятной ролью состава ПП.

### Литература

1. Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Попова А. Н., Додонов В. Г., Колмыков Р. П. Синтез и свойства наноразмерных порошков металлов группы железа и их взаимных систем. Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 249 – 254; 2010. № 3. С. 60 – 72.
2. Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Попова А. Н. Некоторые свойства наноразмерных порошков систем железо-кобальт и железо-никель // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 79 – 83.
3. Захаров Ю. А., Попова А. Н., Пугачев В. М., Додонов В. Г. Наноразмерные порошки системы железо-кобальт. Свиридовские чтения: сб. ст. Минск: Изд. БГУ, 2010. Вып. 6. С. 24 – 32.
4. Помогайло А. Д., Розенберг А. Т., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 670 с.
5. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов в водных растворах. Минск: Университетское, 1987. 270 с.
6. Селяков Н. Я., Курдюмов Г. В., Гудцов Н. Т. // Журнал прикладной физики. 1927. Т. 3. № 2. С. 51.
7. Dodonov V. G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data // Z. Kristallogr. 1997. № 4. P. 102.
8. Попова А. Н. Синтез и физико-химические свойства наноразмерных систем Fe – Co и Fe – Ni: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Кемерово. 2011. 15 с.
9. Колмыков Р. П. Получение и изучение свойств нанопорошков никеля, кобальта и их взаимной системы: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2011. 21 с.
10. Захаров Ю. А., Датий, К. А., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Карпушкина Ю. В. Получение и некоторые свойства наноразмерных порошков системы Fe-Co-Ni // Вестник Кемеровского государственного университета. 2013. №3 (55). Т.3. С. 77–80.
11. Ликишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. Т. 2. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
12. Пугачев В. М., Додонов В. Г., Захаров Ю. А., Колмыков Р. П., Васильева О. В., Шипкова Ю. В. Фазовый состав и некоторые свойства наноразмерных порошков Ni-Co и Ni-Cu // Перспективные материалы. 2011. № 4. С. 156 – 164.
13. Захаров Ю. А., Колмыков Р. П., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Романова О. В. Наноразмерные кобальт, никель и двухкомпонентные системы на их основе // Труды Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов НФМ’ 2010 (22 – 24 сентября 2010 г.)». СПб.: СПбГПУ, 2010. С. 214 – 215.
14. Zakharov Yu. A., Pugachev V. M., Dodonov V. G., Popova A. N. Nanosize Powder of Transition Metals Binary Systems // J. Phys.: Conf. Ser. 345 012024. 2012.

При изучении диаграмм фазовых состояний бинарных взаимных систем металлов подгруппы железа [1 – 4] была выдвинута и подтверждена общая концепция, согласно которой известная энергонасыщенность наноразмерных систем (на примере металлов) характеризуется введением эффективной температуры, зависящей от размера частиц.

Исходя из установленной верхней границы растворимости никеля в меди (около 15 вес.%) и с учетом приведенных в литературе вариантов фазовых диаграмм Cu-Ni можно считать, что область эффективных температур богатой никелем системы в наноразмерном состоянии (оцененные размеры кристаллитов и частиц по данным РФА и РФЭС приведены выше рис. 10, 11) составляет  $550 \div 640$  К (рис. 1). В этом случае формирование практически монофазного ТР в этой области составов разрешено термодинамически.

Возрастание значений «концентрационного» слагаемого в уравнении Нернста в условиях неравновесных процессов должно приводить к нивелированию различий стандартных ОВП меди и никеля, что согласуется с постоянством отношения Cu/Ni по глубине кристаллитов Ni-фазы и практически соответствует заложенному при синтезе составу. Формированию ТР видимо, способствует также и установленная в области примерно до 18 вес.% меди монофазность ПП.

15. Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Попова А. Н., Колмыков Р. П., Иванов А. В., Васильева О. В., Богомяков А., Булина Н. Фазовый состав и некоторые свойства наноразмерных порошков Co-Ni и Ni-Cu // Труды III Международной конференции «Функциональные материалы и высокочистые вещества» (7–8 октября 2010 г., г. Суздаль). М., 2010. С. 35.

16. Zaharov Yu. A., Popova A. N., Pugachev V. M., Dodonov V. G. Research of synthesis of nanosystems including iron-group metals // 5th International Conference on Chemistry and Chemical Education “Sviridov readings 2010” – Minsk: Krasiko-Print. 2010. P. 112.

17. Захаров Ю. А., Колмыков Р. П., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Романова О. В. Наноразмерные кобальт, никель и двухкомпонентные системы на их основе // Труды Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов НФМ’ 2010 (22–24 сентября 2010 г.)». СПб.: СПбГПУ, 2010. С. 214–215.

18. Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E., Moulder J. F., Mullenberg G. E. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota, 1978.

19. Platzman I., Brener R., Haick H., Tannenbaum R. Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 1101–1108.

20. Lee S., Mettlach N., Nguen N., Sun Y., White J. Copper oxide reduction through vacuum annealing. Applied Surface Science. 2006. V. 206. P. 102–109.

21. Ahn K.-S., Nah Y.-C., Sung Y.-E. Surface morphological, microstructural, and electrochromic properties of short-range ordered and crystalline nickel oxide thin films. Applied Surface Science. 2002. V. 199. P. 259–269.

22. Legrand D., Nesbitt H. W., Bancroft M. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine millerite (NiS) surface and the effect of air and water oxidation. American Mineralogist. 1998. V. 83. P. 1256–1265.

#### Информация об авторах:

**Захаров Юрий Александрович** – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела КемГУ, [zaharov@kemsu.ru](mailto:zaharov@kemsu.ru).

**Yury A. Zakharov** – Corresponding Member of the RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

**Пугачёв Валерий Михайлович** – кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, [vm1707@mail.ru](mailto:vm1707@mail.ru).

**Valery M. Pugachev** – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Chemistry of Solids Kemerovo State University.

**Васильева Олеся Владимировна** – кандидат химических наук КемГУ, [olema2315@yandex.ru](mailto:olema2315@yandex.ru).

**Olesya V. Vasilieva** – Candidate of Chemistry, Kemerovo State University.

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

**Yuliya V. Karpushkina** – post-graduate student at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

**Просвирин Игорь Петрович** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН.

**Igor P. Prosvirin** – Candidate of Chemistry, Senior Research Associate at G. K. Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the RAS.

**Лырчиков Сергей Юрьевич** – научный сотрудник Центра коллективного пользования Кемеровского научного центра СО РАН, [serstud@mail.ru](mailto:serstud@mail.ru).

**Sergey Yu. Lyrchikov** – Research Associate at the Centre of Collective Use, Kemerovo Research Centre of the Siberian Branch of the RAS.

Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.