

УДК 544.228

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ СЕРЕБРА, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ИЗ ИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

© 2012 П.В. Лапсина<sup>1</sup>, Е.И. Кагакин<sup>2</sup>, В.Г. Додонов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Кемеровский государственный университет

<sup>2</sup> Кузбасский государственный технический университет

Поступила в редакцию 23.10.2012

В статье рассмотрена возможность получения наноструктурированных частиц серебра, никеля и кобальта путем восстановления их кристаллических солей. Изучено влияние условий получения на формомерные характеристики металлов.

Ключевые слова: *серебро, никель, кобальт, кристаллическая соль, наноструктурированные частицы*

Благодаря своим уникальным свойствам неорганические структуры с высоким соотношением линейных размеров, имеющие как минимум в одном измерении размеры до 100 нм, привлекают значительный интерес, как академической науки, так и прикладной, во многом определяя развитие этой отрасли в качестве новой и прогрессивной области научного знания [1]. Использование наноразмерных металлических частиц открывает новые перспективы во многих областях науки и техники, в частности, для синтеза новых материалов, для получения эффективных и избирательных катализаторов, для создания элементов микроэлектронных и оптических устройств [2]. На сегодняшний день сферы применения наноматериалов, в частности, и металлических нанопорошков, продолжают расширяться. До настоящего времени химические способы получения наночастиц металлов в основном ограничивались восстановлением водорастворимых солей. Это связано с тем, что данный класс методов характеризуется технологической простотой и экономичностью, а также возможностью регулирования процесса на каждой стадии, путем изменения условий проведения процесса. Возможность получения наночастиц металлов, минуя стадию растворения, учитывая тот факт, что распространенность водонерастворимых соединений металлов, особенно природного происхождения, значительно шире, чем водорастворимых, открывает обширную область для исследования в химии и технологии металлических наноструктур.

По опыту технологии химико-фотографической обработки (ХФО) галогенидосеребряных материалов известно, что при проявлении эмульсионных микрокристаллов (МК) образуется металлическое Ag, имеющее разнообразную геометрическую форму, в частности возможно формирование

нитевидного серебра с диаметром нитей 10-20 нм [3, 4]. Представляется целесообразным использовать известные подходы для получения и других металлических наноструктур. Создание материалов на основе нанокристаллических частиц переходных металлов, в частности никеля и кобальта, является интенсивно развивающимся направлением современного материаловедения, благодаря определенному набору физико-химических свойств. Это позволяет уже сейчас применять их на практике и открывает широкие перспективы их использования [5-7]. В настоящей работе предложен методологический подход к получению химически чистых наноструктурированных частиц никеля и кобальта из их малорастворимых солей, по аналогии с процессами ХФО AgHal.

**Методика эксперимента.** Наноразмерные частицы серебра были получены восстановлением эмульсионных МК AgBr различной морфологии и золь AgBr метолгидрохиноновым восстановителем различной концентрации. Порошки никеля и кобальта получали химическим восстановлением карбонатов соответствующих солей водным раствором гидразингидрата. Концентрация гидразина варьировалась: для никеля 0,2-2,5 моль/л, для кобальта 1,3-12,2 моль/л. Температура процесса восстановления изменялась от 30°C до 95°C. Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM6390 SEM с приставкой для микроанализа JED 2300 получена информация о поверхности и формомерных характеристиках исследуемых частиц. Размерные характеристики получаемых частиц оценивали, используя измерения интенсивности малоуглового рассеяния (МУР), выполненные на установке КРМ-1 «на просвет» в железном характеристическом излучении ( $\lambda_{Fe}=1,9373\text{Å}$ ). Обработка результатов измерений проводилась по методике, приведенной в [8-10].

**Результаты и их обсуждение.** Установлено, что в процессе химического восстановления изометрических МК AgHal образования нитевидного Ag не происходит, а формируются изолированные

Лапсина Полина Валентиновна, аспирантка. E-mail: lpy110185@rambler.ru

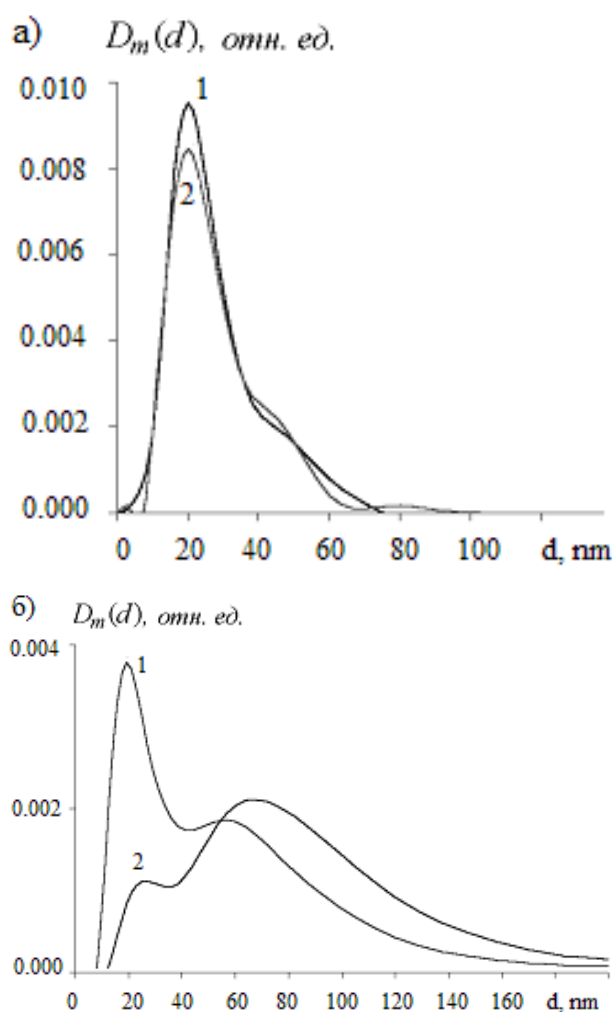
Кагакин Евгений Иванович, доктор химических наук, профессор. E-mail: kei.htf@kuzstu.ru

Додонов Вадим Георгиевич, кандидат физико-математических наук, доцент. E-mail: 233191@mail.ru

объемные частицы металлического серебра размером около 20-30 нм. Характерный профиль функций распределения частиц по размерам, рассчитанных в первом приближении по однородным сферам (рис. 1а), позволяет предполагать, что исследуемые частицы имеют форму сплюснутых эллипсоидов вращения ( $\omega \sim 0,35$ ). Отсутствие филоментарного (нитевидного) Ag может указывать на то, что нитевидные структуры предпочтительно формируются в процессе химического восстановления МК AgHal, не имеющих внешних пространственных ограничений, например, в виде близко расположенных МК или прочных полимерных капсул. Возможно, на морфологические особенности восстановленного серебра оказывают влияние не только условия обработки, но и морфология МК AgHal. В качестве образцов использовали плоские микрокристаллы, лишённые защитной среды. Результаты, полученные методом МУР, позволяют предполагать, что при восстановлении плоских МК AgHal формируется нитевидное серебро, свернутое в клубки с характерным размером 60 - 80 нм. Этот эффект наиболее ярко проявляется при использовании разбавленного восстановителя (рис. 1б). Аналогичные по форме распределения были получены при обработке золы бромида серебра. Единственным существенным отличием является расположение характерных максимумов на кривых – они соответствуют размерам 20-25 и 100-125 нм. Электронная микрофотография такой серебряной структуры представлена на рис. 2а.

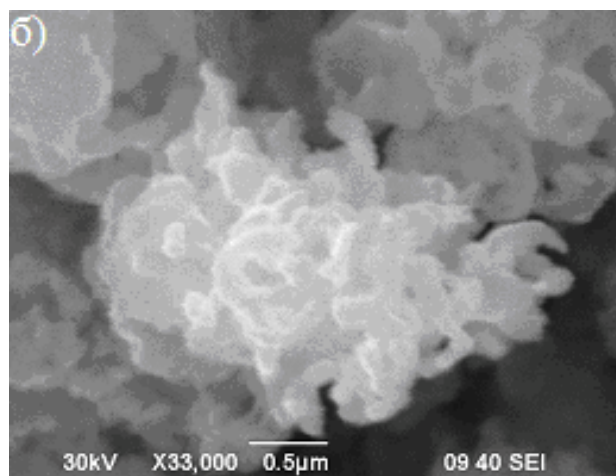
Известно, что металлическое серебро является парамагнитным материалом, поэтому можно предположить, что наложение внешнего магнитного поля будет оказывать влияние на процессы формирования частиц серебра при химическом восстановлении МК в AgHal. Восстановление AgHal проводили в магнитном поле с индукцией (В) 5-25 мТл. Установлено, что металлическое серебро, полученное в магнитном поле, имеет фрактальную (разветвленную, протяженную) структуру, состоящую из нитевидных фрагментов длиной порядка 0,4-0,5 мкм. Небольшие величины магнитного поля изменяют форму металлической частицы. Серебро, полученное в магнитном поле с индукцией 5 мТл, имеет более рыхлую, ориентированную в пространстве структуру (рис. 2б). Предварительные результаты показывают, что эффект воздействия магнитного поля, вероятно, уменьшается с увеличением индукции – при  $B > 10$  мТл внешний вид получаемых частиц не отличается от частиц, полученных в отсутствие магнитного поля.

Наноструктурированные частицы никеля и кобальта получали восстановлением их карбонатов. Было показано, что скорость процесса восстановления зависит как от концентрации восстановителя, так и от температуры. Восстановление карбоната никеля с образованием металлических частиц происходит при мольном соотношении гидразина и кристаллической соли  $\geq 2,0$ . Для процесса восстановления карбоната кобальта до металлического кобальта это отношение составляет  $\geq 16,0$ .



**Рис. 1.** Функции распределения частиц серебра по размерам в зависимости от условий восстановления:

а) восстановление кубических МК AgHal (1 – экспонированный и восстановленный образец, 2 – экспонированный, восстановленный и фиксированный образец); б) восстановление плоских МК AgHal, лишённых желатиновой оболочки (1 – обработка неразбавленным восстановителем; 2 – обработка разбавленным восстановителем (1:10)).



**Рис. 2.** Растровые электронные микрофотографии серебряных частиц, полученных при химическом восстановлении золы AgBr: а) без магнитного поля, б) в постоянном магнитном поле ( $B = 5$  мТл)

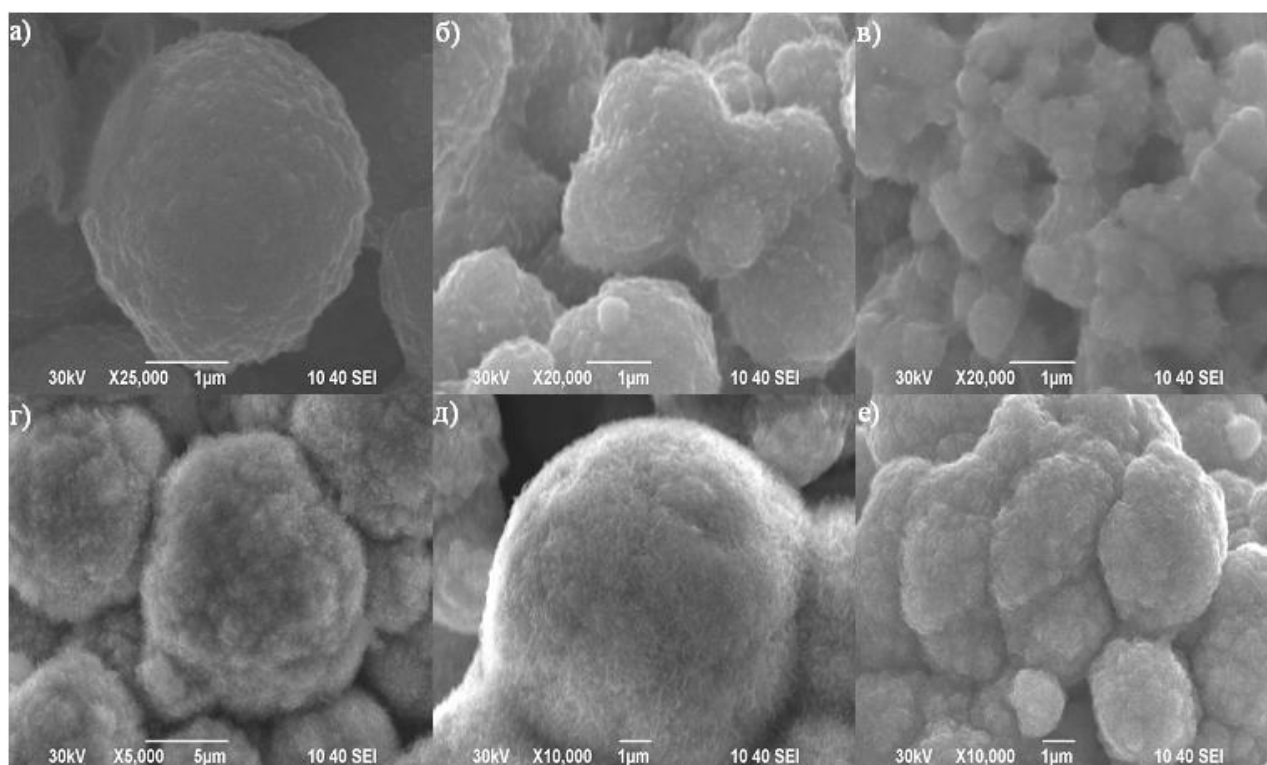
Установлено, что достаточным условием для полного восстановления исходной кристаллической соли до металла является мольное соотношение гидразина к карбонату: для никеля 2,0-3,6, для кобальта 16,0-27,0 при указанных выше концентрациях. При уменьшении концентрации восстановителя наблюдается заметное замедление процесса восстановления, а также неполное восстановление исходных карбонатов. Увеличение же концентрации восстановителя не приводит к значительному повышению эффективности процесса как по полноте протекания, так и по скорости.

При температуре 30°C восстановление кристаллического карбоната никеля протекает чрезвычайно медленно (в течение нескольких суток) и не до конца. Восстановления карбоната кобальта в аналогичных условиях не происходит. При повышении температуры скорость восстановления заметно возрастает: время процесса сокращается, в среднем, до 40-60 мин в обоих случаях. Определен оптимальный как по скорости, так и по степени превращения температурный интервал 80°-90°C. Выход продукта в обоих случаях составляет более 90%.

Результаты, полученные методом МУР показали, что независимо от условий получения (концентрации восстановителя, температуры) функции распределения частиц никеля и кобальта по размерам имеют бимодальное распределение. Положение первого пика функции распределения

частиц по размерам варьируется для разных образцов незначительно в интервале до 20 нм, второй максимум, гораздо более широкий и пологий, располагается в интервале 100-1600 нм. Характер и положение первого пика идентичны для всех образцов, независимо от формы агломератов и условий получения металла. Этот факт дает основание предполагать наличие тонкой структуры: нанокристаллитов, из которых складываются разные виды агломератов. Второй максимум, по-видимому, имеет агрегационную природу и характеризует размеры агломератов. Частицы никеля и кобальта представляют собой структурированные агломераты сферической формы микронного размера, состоящие из наноразмерных фрагментов (рис. 3). С ростом температуры наблюдается уменьшение размеров агломератов.

Сопоставляя результаты МУР и РЭМ, можно предположить, что морфология частиц никеля и кобальта, полученных восстановлением кристаллических карбонатов, описывается в рамках трехуровневой модели. Фракция до 20 нм представлена нанокристаллитами, которые слагаются в агрегаты I уровня, имеющие размеры 100-1600 нм. Эти агрегаты, в свою очередь, могут ассоциироваться в более крупные частицы II уровня преимущественно сферической формы, которые способны к взаимодействию между собой с образованием агломератов III уровня.



**Рис. 3.** Растровые электронные микрофотографии частиц никеля и кобальта, полученных при различных температурах: а) Ni, 60°C; б) Ni, 85°C; в) Ni, 95°C; г) Co, 60°C; д) Co, 85°C; е) Co, 95°C

**Выводы:** показана возможность получения наноструктурированных металлических частиц из их малорастворимых солей. Установлено, что

формирование различной структуры металлического серебра в процессе химического восстановления микрокристаллов AgHal зависит как от ус-

ловий проведения обработки, так и от морфологии самих кристаллов. Определены условия получения (концентрация восстановителя, температура) рентгенографически чистых наноструктурированных частиц никеля и кобальта, с содержанием никеля  $\geq 95$  масс.%, кобальта  $\geq 90$  масс.%. Установлено, что эффективность процесса восстановления, а также размерные характеристики наноразмерных частиц металлов зависят от температуры процесса. При увеличении температуры до  $95^\circ\text{C}$  скорость восстановления уменьшается от нескольких суток до 40-60 мин, при этом размер частиц (как нанокристаллитов, так и агломератов) заметно уменьшается.

Авторы выражают благодарность за проведение электронно-микроскопических исследований сотруднику Института углехимии и химического материаловедения СО РАН Лырицкову С. Ю., за обсуждение результатов сотруднику Кемеровского государственного университета Колмыкову Р. П.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Дэвис, Дж. Успехи нанотехнологии: электроника, материалы, структуры. – М.: Техосфера, 2011. 496 с.
2. Еришов, Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. М. XLV. №3. С. 20-30.
3. Чибисов, К.В. Фотографическое проявление. – М.: Наука, 1989. 208 с.
4. Миз, К. Теория фотографического процесса. – Л.: Химия, 1973. 576 с.
5. Губин, С.П. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтсодержащих наночастиц // Неорг. материалы. 2002. Т. 38, № 11. С. 1287-1304.
6. Балоян, Б.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебное пособие. – М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна» Филиал «Угреша», 2007. 125 с.
7. Федорченко, И.М. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения. – Киев: Наукова думка, 1985. 624 с.
8. Сверхун, Д.И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986. 279 с.
9. Dodonov, V.G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data // Z. Kristallogr. Suppl. 1991. № 4. P. 102.
10. Додонов, В.Г. Применение малоуглового рассеяния для анализа структуры неоднородных материалов: пакет прикладных программ // IX Межд. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-9: тез. докл. 1996. С. 139-140.

## RECEIVING THE NANOSTRUCTURED POWDERS OF SILVER, NICKEL AND COBALT FROM THEIR CRYSTAL SALTS

© 2012 P.V. Lapsina<sup>1</sup>, E.I. Kagakin<sup>2</sup>, V.G. Dodonov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kemerovo State University

<sup>2</sup> Kuzbass State Technical University

In article possibility of receiving the nanostructured particles of silver, nickel and cobalt by restoration of their crystal salts is considered. Influence of conditions of receiving on form and size characteristics of metals is studied.

Key words: *silver, nickel, cobalt, crystal salt, nanostructured particles*

Polina Lapsina, Post-graduate Student. E-mail: lpv110185@rambler.ru

Evgeniy Kagakin, Doctor of Chemistry, Professor. E-mail: kei.htf@kuzstu.ru

Vadim Dodonov, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor. E-mail: 233191@mail.ru