

УДК 669.24:621.762.24

АСНОЎНЫЯ ХАРАКТАРЫСТЫКІ ХІМІКА-МЕТАЛУРГІЧНЫХ ПРАЦЭСАЎ АТРЫМАННЯ НАНАПАРАШКОЎ НІКЕЛЕВЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

ТИЕН ХІЕП НГУЕН*Нацыянальны даследчы тэхналагічны універсітэт
«МІСіС», г. Масква, Расія**Дзяржаўны тэхнічны універсітэт імя Ле Куй Дона,
г. Ханой, В'етнам*

Разгледжаны асноўныя характарыстыкі хіміка-металургічных працэсаў атрымання нанапарашкоў нікелевых злучэнняў. Нанапарашок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ сінтэзавалі метадам хімічнага асаджэння з водных раствораў нітрату нікеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ і шчолачы NaOH , нанапарашкі NiO і Ni былі атрыманы гідраксиду $\text{Ni}(\text{OH})_2$ тэрмічным раскладаннем і вадародным аднаўленнем адпаведна. Праведзена вывучэнне ўласцівасцяў зыходнага матэрыялу і атрыманых прадуктаў метадам тэрмагравіметры, рэнтгенафазавага аналізу, сканавальнага электроннага мікраскопа. Удзельная паверхня ўзораў і сярэдні памер часціц парашкоў вызначаліся метадам БЭТ па нізкатэмпературнай адсорбцыі азота. Устаноўлена, што тэмпературы, аптымальныя для правядзення працэсаў тэрмічнага раскладання і аднаўлення, роўныя 275 і 285 °С адпаведна, час вытрымкі працэсаў – прыкладна на працягу гадзіны. Атрыманьня наначасцінкі нікелевых злучэнняў ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , Ni) галоўным чынам маюць нанаметровы памер (ад дзясяткаў да ста нм) з рознымі марфалогіямі.

Ключавыя словы: нанапарашок, наначасцінак, нікель, нікелевыя злучэнні, хіміка-металургічны метад.

MAIN CHARACTERISTICS OF CHEMICAL-METALLURGICAL PROCESSES OF OBTAINING NANOPOWDER OF NICKEL COMPOUNDS

TIEN HIEP NGUEN*National University of Science and Technology MISiS,
Moscow, Russian Federation**Le Quy Don University of Science and Technology, Hanoi*

The article considers the main characteristics of chemical and metallurgical processes of obtaining nanopowders of nickel compounds. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanopowders were synthesized by chemical precipitation from water solutions of nickel nitrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and alkali NaOH , NiO and Ni nanopowders were obtained by $\text{Ni}(\text{OH})_2$ hydroxide by thermal decomposition and hydrogen reduction, respectively. The study of the properties of the source material and the obtained products was done by thermogravimetry, X-ray phase analysis and with scanning electron microscope. The specific surface area of the samples and the average particle size of the powders were determined by the BET method for low-temperature nitrogen adsorption. It is established that the temperatures optimal for the processes of thermal decomposition and renewal are exact 275 and 285 °C, respectively, time of the processes – approximately within an hour. The obtained nanoparticles of nickel compounds mainly have a nanometer size (tens to hundreds of nm) with different morphologies.

Keywords: nanopowder, nanoparticles, nickel, nickel compounds, chemical and metallurgical method.

Увядзенне

У цяперашні час наначасцінкі (НЧ) і нанапарашок (НП) на аснове нікеля знайшлі ўсё больш шырокае прымяненне ў розных галінах навукі, тэхнікі і прамысловасці. Нанапарашок NiO выкарыстоўваецца ў якасці мадыфікуюць дабавак, паляпшэння

стойкасці лакафарбавых матэрыялаў і сплаваў, высокаадчувальных каталізатараў, высокаактаўных адсарбентаў, электродных матэрыялаў у ліцый-іённых акумулятарах, высокаэфектыўных оптаэлектронных матэрыялаў, для вытворчасці хіміка-фармацэўтычных прэпаратаў, якія выкарыстоўваюцца ў медыцыне і інш. [1]–[3]. Нанопарашок Ni прыярытэтна выкарыстоўваюць для стварэння магнітных матэрыялаў новых пакаленняў, у якасці шматфункцыянальных прысадак і дадаткаў да розных масел, змазак і кампазіцыйных матэрыялаў, для вырабу кандэнсатараў, таксама для актывавання і паскарэння некаторых металургічных працэсаў і інш. [4]–[6].

Асаблівы навуковы і практычны інтарэс уяўляе атрыманне і прымяненне НП на аснове нікеля з зададзенымі ўласцівасцямі, якія вызначаюцца, перш за ўсё, марфалогіяй і дысперснасцю часціц [7]–[9]. Атрыманне НП нікелевых злучэнняў (Ni(OH)₂, NiO, Ni) ажыццяўляецца рознымі спосабамі, большасць якіх характарызуецца шэрагам недахопаў, такіх як паніжаная прадукцыйнасць, высокія выдаткі энергіі [10]. Хіміка-металургічны метады які ўключае ў сябе этапы хімічнага асаджэння кіслародзмяшчальных злучэнняў металаў, з наступным тэрмічным раскладаннем і вадародным аднаўленнем, уяўляе сабой высокаэфектыўны метады, эканоміі энергіі, магчымасці ўтылізацыі прамысловых адходаў у якасці зыходнай сыравіны і магчымасці рэгуляваць памерныя характарыстыкі НЧ металаў у ходзе іх атрымання [11], [12].

Вялікім недахопам хіміка-металургічнага метаду атрымання НП з'яўляецца нізкая прадукцыйнасць у сувязі з нізкай хуткасцю працэсаў тэрмічнага раскладання і вадароднага аднаўлення пры ўмове вытрымкі пры нізкіх тэмпературах. У той жа час празмернае павелічэнне тэмпературы працэсаў не рэкамендуецца, паколькі гэта прыводзіць да інтэнсіўнага праходжання працэсаў агрэгачыі і спякання НЧ, адпаведна, да фарміравання часціц памерам пазананаметровага дыяпазону [12].

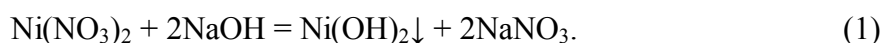
З улікам гэтага вывучэнне асноўных характарыстык працэсаў атрымання НП нікелевых злучэнняў хіміка-металургічным метадам для ўстанаўлення аптымальных часова-тэмпературных параметраў пры гарантыі неабходных уласцівасцяў атрыманых прадуктаў уяўляе сабой актуальную навукова-практычную задачу.

Мэтай работы з'яўлялася вызначэнне асноўных параметраў працэсаў атрымання НП нікелевых злучэнняў хіміка-металургічным метадам для ўстанаўлення аптымальных рэжымаў правядзення працэсаў, а таксама вывучэнне ўласцівасцяў атрыманых прадуктаў.

Матэрыял і метадыкі эксперыменту

Гідраксід Ni(OH)₂ атрымлівалі метадам хімічнага асаджэння з водных раствораў нітрату нікеля Ni(NO₃)₂ (10 мас. %) і шчолачы NaOH (10 мас. %) ва ўмовах бесперапыннага мяшання, кантролю тэмпературы $T = 25$ °C і велічыні кіслотнасці pH = 9.

Рэакцыя асаджэння гідраксиду Ni(OH)₂ прадстаўляецца наступным чынам:



Кіслотнасць pH сумесі раствораў рэгістравалі з дапамогай pH-метра, дакладнасць якога складае $\pm 0,03$. Адмыўку сінтэзаванага ападка Ni(OH)₂ выконвалі дыстыляванай вадой з дапамогай варонкі Бюхнера. Поўная адмыўка ападка ад іёнаў солі нітрату дасягнута, калі велічыня pH вады над ападкам, роўная 7. Пасля гэтага атрыманы ападка сушылі пры 40 °C на працягу двух сутак.

Высушаны Ni(OH)₂ праходзіў драбненне на млыне-ступцы «Fritsch Pulverisette 2», атрыманы НП Ni(OH)₂ выкарыстоўвалі для наступнага даследавання.

Для выбару тэмпературных умоў правядзення працэсаў тэрмічнага раскладання і вадароднага аднаўлення, НП Ni(OH)₂ быў даследаваны тэрмагравіметрычным (ТГ)

метадам на ўстаноўцы SDT Q600 (ЗША) пры рэжыме лінейнага нагрэву з хуткасцю $10\text{ }^\circ\text{C/хв.}$ у інтэрвале тэмператур $25\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ у атмасферы паветра (для тэрмічнага раскладання) і ў атмасферы вадароду (для аднаўлення).

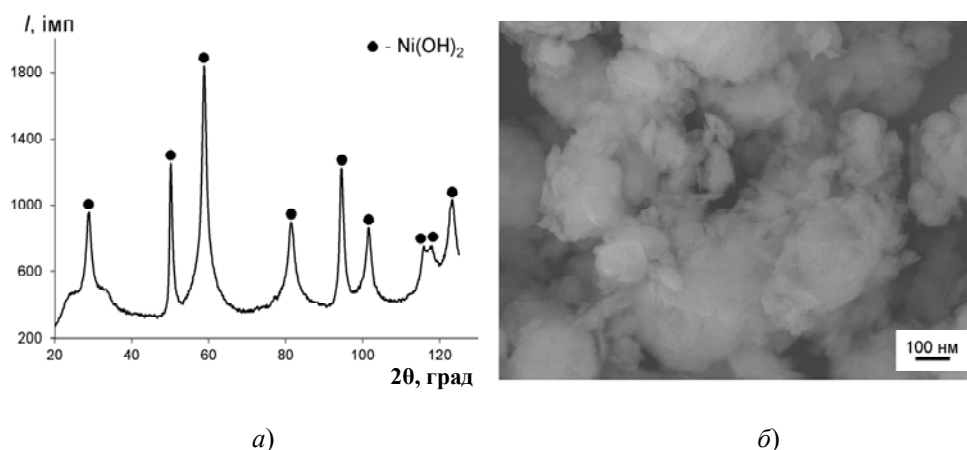
Фазавы склад і структура узораў даследаваліся метадам рэнтгенафазавага аналізу (РФА) на дыфрактаметры «Дифрей-401» (Расія). Марфалогія і памерныя характарыстыкі НЧ узораў даследаваны сканавальным электронным мікраскопам (СЭМ) JSM 6700F (Японія). Велічыня ўдзельнай паверхні ($S_{\text{уд}}$) узораў вызначалася метадам БЭТ па нізкатэмпературнай адсорбцыі азоту з дапамогай аналізатара NOVA 1200e (ЗША). Сярэдні памер часціц парашкоў $D_{\text{ср}}$, м, разлічвалі паводле формулы

$$D_{\text{ср}} = \frac{6}{\rho S_{\text{уд}}}, \quad (2)$$

дзе ρ – шчыльнасць матэрыялу, кг/м^3 .

Вынікі і іх абмеркаванне

Уласцівасці зыходнага нанопарашку гідраксиду $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Вынікі РФА і СЭМ-выявы зыходнага ўзору НП $\text{Ni}(\text{OH})_2$ прыведзены на мал. 1.



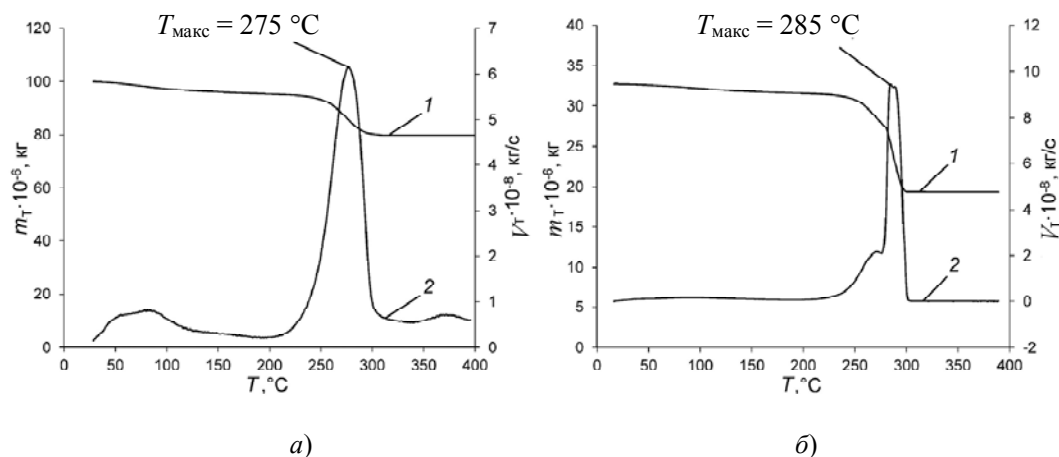
Мал. 1. Рэнтгенаграма (а) і СЭМ-выява (б) узору НП зыходнага $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Атрыманая рэнтгенаграма (мал. 1, а) паказала, што доследны ўзор складаецца з чыста крышталічнай гідраксиднай фазы $\text{Ni}(\text{OH})_2$, іншых фаз не выяўлена. З мікрафаатаграфіі (мал. 1, б) бачна, што НЧ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ утвараюць шматкі і агрэгаты памерам ад дзясяткаў да сотняў нм. Велічыня $S_{\text{уд}}$ узору НП $\text{Ni}(\text{OH})_2$ складае $38,6\text{ м}^2/\text{г}$, што адпавядае $D_{\text{ср}}$ часціц $\sim 38\text{ нм}$.

Вынікі тэрмагравіметрычнай аналізу. На мал. 2 прадстаўлены ТГ-крывыя, атрыманыя ў ходзе працэсу тэрмічнага раскладання і вадароднага аднаўлення НП гідраксиду $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Паказана, што працэс тэрмічнага раскладання НП $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (мал. 2, а) праходзіць па 2-х этапах. На першым этапе ў інтэрвале $25\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ працякае працэс выдалення структурнай вады, а на другім этапе ў інтэрвале $220\text{--}290\text{ }^\circ\text{C}$ ідзе працэс тэрмічнага раскладання па рэакцыі (3), максімальная ўдзельная хуткасць працэсу дасягнута пры тэмпературы $275\text{ }^\circ\text{C}$ і яе значэнне складала $6,12 \cdot 10^{-8}\text{ кг/с}$:





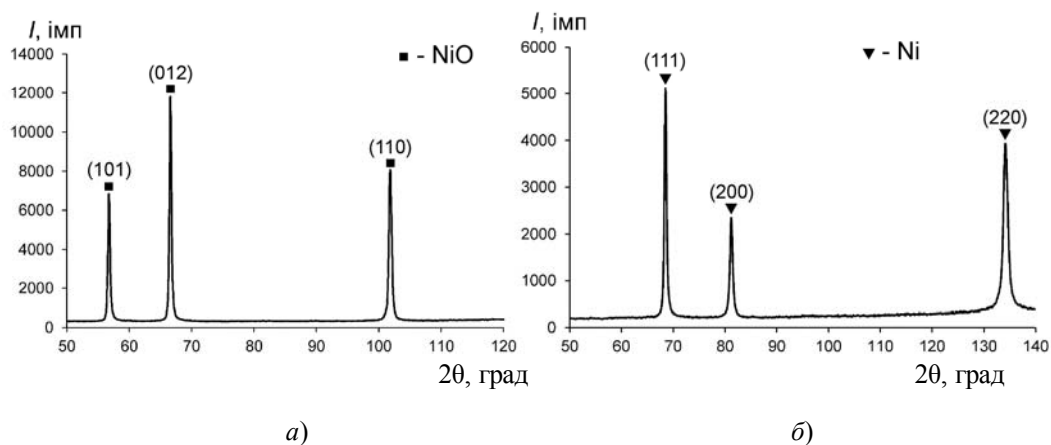
Мал. 2. ТГ-крывыя працэсаў тэрмічнага раскладання (а) і вадароднага аднаўлення (б) НІ Ni(OH)₂:
1 – змена масы; 2 – хуткасць змены масы

ТГ-крывыя працэсу вадароднага аднаўлення ўзору НІ Ni(OH)₂ (мал. 2, б) паказаў, што працэс таксама праходзіць па 2-х этапах. На першым этапе ў інтэрвале 210–280 °С працякае працэс выдалення структурнай вады, а на другім этапе ў інтэрвале 280–300 °С ідзе працэс металізацыі да Ni, пры гэтым ідзе рэакцыя (4), максімальная ўдзельная хуткасць якога дасягаецца пры тэмпературы 285 °С з велічыняй $9,44 \cdot 10^{-8}$ кг/с:



З ТГ-даных бачна, што пры тэмпературах 275 °С (для тэрмічнага раскладання) і 285 °С (для вадароднага аднаўлення) працэсы працякаюць з максімальнай велічыняй удзельнай хуткасці, таму былі абраныя такія аптымальныя тэмпературы для правядзення атрымання аксіднай і металічнага НІ нікеля па рэакцыях (3) і (4) адпаведна.

Рэнтгенафазавы аналіз атрыманых узораў. На мал. 3 прадстаўлены вынікі рэнтгенафазавога аналізу (РФА) прадуктаў тэрмічнага раскладання і аднаўлення НІ гідраксиду Ni(OH)₂.

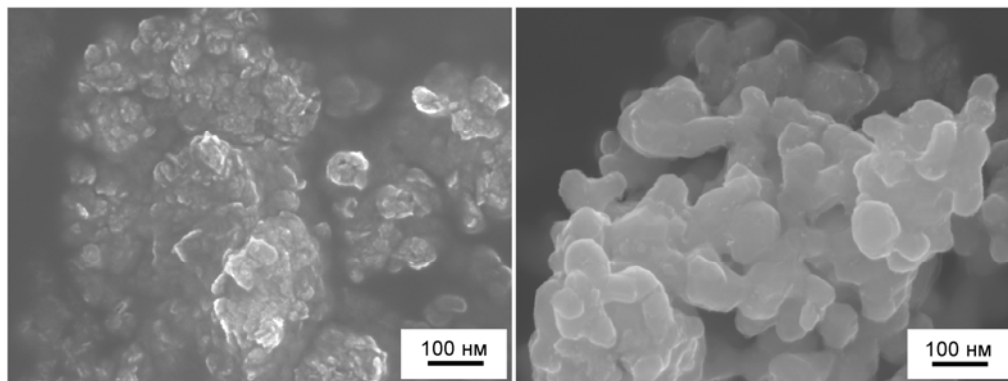


Мал. 3. Рэнтгенаграмы прадуктаў тэрмічнага раскладання (а) і вадароднага аднаўлення (б) НІ Ni(OH)₂ пры 275 і 285 °С адпаведна

Рентгенафазавы анализ прадукту тэрмічнага раскладання (мал. 3, а) паказаў, што ўзор ўтрымлівае толькі трыганальную крышталічную фазу NiO, іншых фаз не выяўлена, гэта значыць атрыманы прадукт уяўляе НП чыстага NiO, тэрмічнае раскладанне НП Ni(OH)₂ пры 275 °С было поўным пасля 60 хв. вытрымкі.

Вынік РФА прадукту аднаўлення (мал. 3, б) выявіў, што ўзор ўтрымлівае толькі чыстую ГЦК-фазу Ni, аднаўленне НП Ni(OH)₂ пры 285 °С было поўным пасля 60 хв. вытрымкі.

СЭМ-выявы атрыманых узораў. На мал. 4. прадстаўлены СЭМ-выявы атрыманых прадуктаў тэрмічнага раскладання і аднаўлення НП гідраксиду Ni(OH)₂.



а)

б)

Мал. 4. СЭМ-выявы прадуктаў тэрмічнага раскладання (а) і вадароднага аднаўлення (б) НП Ni(OH)₂ пры 275 і 285 °С адпаведна

З мал. 4, а бачна, што НЧ NiO валодаюць дыскавай формай (лускавінкі) з малай таўшчынёй, памер якіх да дзясяткаў нм. Такія часціцы, у сваю чаргу, утвараюць шчыльныя агрэгаты.

СЭМ-выява (мал. 4, б) паказвае, што НЧ Ni у асноўным валодаюць круглявай формай, памер якіх фактычна знаходзяцца ў нанаметровым дыяпазоне (да ста нм) і часціцы схільныя да агрэгатыі.

Вымярэнні ўдзельнай паверхні ($S_{уд}$) атрыманых узораў. Вынік вымярэння $S_{уд}$ і разліку сярэдняга памеру часціц $D_{ср}$ атрыманых парашковых узораў прыведзены ў табліцы.

Вынік вымярэння $S_{уд}$ і разліку $D_{ср}$ часціц парашковых узораў

Узор	Спосаб атрымання	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{ср}$, нм
НП Ni(OH) ₂	Хімічнае асаджэнне	38,6	38
НП NiO	Тэрмічнае раскладанне	22,5	40
НП Ni	Вадароднае аднаўленне	11,8	58

Вынік вымярэння велічынь удзельнай паверхні пацвярджае, што працэсы спякання і агрэгавання створаных НЧ пры тэрмічным раскладанні і вадародным аднаўленні прыводзяць да значнага памяншэння велічыні ўдзельнай паверхні атрыманых прадуктаў (НП NiO і Ni) у параўнанні з зыходным узорам НП Ni(OH)₂.

Выснова

З дапамогай хіміка-металургічнага метаду, у які ўключаюць этапы хімічнага асаджэння кіслародзмяшчальных злучэнняў металаў, з наступным тэрмічным

раскладаннем і вадародным аднаўленнем, былі атрыманы шэрагі НП нікелевых злучэнняў ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO і Ni).

На падставе аналізу ТГ-даных устаноўлена, што тэмпературы, аптымальныя для правядзення працэсаў тэрмічнага раскладання і аднаўлення, роўныя 275 і 285 °С адпаведна, час вытрымкі працэсаў прыкладна на працягу гадзіны.

Даследаваны памер і марфалогія зыходнага матэрыялу і атрыманых узораў. Паказана, што НЧ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ утвараюць шматкі і агрэгаты, НЧ NiO маюць дыскавую форму (лускавінкі) з малой таўшчынёй, а НЧ Ni у асноўным маюць круглявую форму і схільныя да агрэгатыі, пры гэтым іх памер фактычна знаходзіцца ў нанаметровым дыяпазоне і вагаецца ад дзясяткаў да ста нм.

Літаратура

1. Bhushan, B. (Ed.). Springer Handbook of Nanotechnology. 4th edition / B. Bhushan. – Berlin : Springer-Verlag Heidelberg, 2017. – 1500 p.
2. Garba, D. S. Nickel Oxide (NiO) Devices and Applications: A Review / D. S. Garba, Y. Abubakar, S. Suleiman // International Journal of Engineering and Technical Research. – 2019. – Vol. 8 (4). – P. 461–467.
3. El-Kemary, M. Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose / M. El-Kemary, N. Nagy, I. El-Mehasseb // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2013. – Vol. 16. – P. 1747–1752.
4. Сидорова, Е. Н. Дисперсные характеристики нанопорошка никеля / Е. Н. Сидорова, Э. Л. Дзидзигури, В. В. Левина // Металлы. – 2008. – № 6. – С. 78–82.
5. Ловшенко, Г. Ф. Моделирование растворения включений хрома при отжиге механически легированных сплавов на основе никеля / Г. Ф. Ловшенко, Б. Б. Хина // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2007. – № 4 (31). – С. 49–56.
6. Ловшенко, Г. Ф. Модель формирования сплавов на основе никеля с дисперсными наноразмерными упрочняющими оксидными частицами при отжиге механически легированных композиций системы Ni–Mo–Al–O / Г. Ф. Ловшенко, Б. Б. Хина // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2008. – № 3/4 (34, 35). – С. 31–43.
7. Нгуен, Т. Х. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность нанопорошков железа, кобальта и никеля / Т. Х. Нгуен, В. М. Нгуен // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функцион. покрытия. – 2020. – № 1. – С. 22–28.
8. Nguyen, V. M. Enhancement of structural and mechanical properties of Fe + 0,5 % C steel powder alloy via incorporation of Ni and Co nanoparticles / V. M. Nguyen [et al.] // Letter on Materials. – 2020. – Vol. 10 (2). – P. 174–178.
9. Obtaining of Ni/NiO nanopowder from aqua solutions of $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ammonia complexes / I. Dulina [et al.] // Nanoscale Research Letters. – 2015. – Vol. 10. 156.
10. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications / P. G. Jamkhande [et al.] // Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2019. – Vol. 53. 101174.
11. Браун, М. Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М. : Мир, 1983. – 360 с.
12. Рыжонков, Д. И. Теория металлургических процессов / Д. И. Рыжонков, П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев. – М. : Металлургия, 1989. – 392 с.

Получено 30.09.2020 г.