

PACS numbers: 61.10.Nz, 61.43.Gt, 64.70.Nd, 81.05.-t, 81.07.Wx, 81.16.-c, 81.70.Pg

Перетворення в наноструктурних порошках ніклю і нанокompозиті нікель/декстран

Л. С. Семко, О. І. Кручек, Л. С. Дзюбенко, П. П. Горбик, О. І. Оранська

*Інститут хімії поверхні НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

Одержано порошки мікрокристалічного, нанокристалічного та аморфного ніклю, а також нанокompозити на основі декстрану та нанокристалічного ніклю. Методами електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, диференціального термічного аналізу та диференціальної термогравіметрії вивчено структури й процеси перетворення порошоків ніклю і нанокompозиту Ni/декстран. Досліджено особливості кристалізації аморфного і нанокристалічного Ni, його окиснення в порошках і нанокompозиті Ni/декстрин; визначено точку Кюрі.

Получены порошки микрокристаллического, нанокристаллического и аморфного никеля, а также нанокompозиты на основе декстрана и нанокристаллического никеля. Методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, дифференциального термического анализа и дифференциальной термогравиметрии исследованы структуры и процессы преобразования порошков никеля и нанокompозита Ni/декстран. Изучены особенности кристаллизации аморфного и нанокристаллического Ni, его окисления в порошках и нанокompозите Ni/декстран; определена точка Кюри.

Powders of microcrystalline, nanocrystalline and amorphous nickel, and nanocomposites based on dextrane and nanocrystalline nickel are fabricated. Using electron microscopy, x-ray spectroscopy, differential thermal analysis, and differential thermogravimetry, both the structures and the transformations of nickel powders and Ni/dextrane nanocomposite are investigated. The features of crystallization processes in amorphous and nanocrystalline nickel and its oxidation in powders and Ni/dextrane nanocomposite are studied. The Curie temperature is determined.

Ключові слова: нанокристалічний нікель, нанокompозит, декстран, перетворення, синтез.

(Отримано 1 березня 2007 р.)

1. ВСТУП

Перехід до високих технологій потребує створення принципово нових конструкційних матеріалів, функціональні параметри яких визначаються властивостями областей, які повинні формуватися заданим чином, а також процесами, що відбуваються на атомному, молекулярному рівнях, в монослоях і нанооб'ємах [1].

Останнім часом, значна увага дослідників приділяється створенню наноструктурних і нанокластерних матеріалів з використанням перехідних металів. Поряд із залізом і кобальтом, нанокристалічний нікель — перспективний компонент для створення електропровідних і магнетних наноматеріалів сучасного рівня з різноманітною побудовою кластерів [2]. Відомо [1–7] застосування нанокомпозитів на його основі в мікроелектроніці, сенсорних системах, каталізі, медицині. Раніше нами досліджено структуру, електричні, магнетні та сенсорні властивості нанокомпозитів в системі поліетилен–нанокристалічний нікель [7–9]. Проте аналіз робіт різних авторів [1–10] свідчить, що процеси окиснення нанокристалічного нікелю, структурного та хімічного його перетворення в порошках та нанокомпозитах на його основі при нагріванні, диспергуванні, технологічних процесах недостатньо вивчені і потребують подальшого дослідження. Окрім того, немає чітких уявлень як змінюється структура і властивості нанокристалічного нікелю при зміні розмірів кристалітів і як відрізняються ці властивості в порівнянні із мікрокристалічним нікелем.

Мета роботи — вивчити перетворення в нанокристалічним Ni і шаруватому нанокомпозиті на його основі нікель/декстран при нагріванні. Така інформація необхідна для розробки нового типу низькотемпературних сенсорів і нанокомпозитів медико-біологічного призначення.

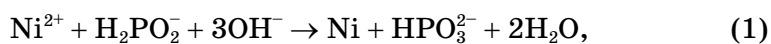
2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для дослідження перетворень, що відбуваються в Ni, обрано зразки порошоків мікрокристалічного, нанокристалічного і аморфного нікелю, а також шаруватого нанокомпозиту нікель/декстран. Порошки мікрокристалічного нікелю одержано із монолітного зразка нікелю (вміст Ni 99,9%). Нанокристалічний і аморфний нікель виготовляли методом хімічного відновлення його солі.

На сьогодні існує багато методів отримання нанорозмірних частинок [1–3, 10]. Ми вибрали метод відновлення солі нікелю в розчині із застосуванням, як відновника, гіпофосфіту натрію. Цей метод менш енергоємний, ніж інші і приваблює своєю доступністю і достатньо великою швидкістю реакцій відновлення. Проте, відомо [1, 10], що застосування гіпофосфіту натрію при синтезі нікелю приводить до

утворення сторонніх фаз сполук фосфору. Однак вищенаведений метод широко використовується в промисловості для одержання порошків Ni технічного призначення та формування покриття (ніклювання). Хімічне відновлення хлориду ніклю проводили гіпофосфітом натрію в лужному середовищі (рН = 9) за умови нагрівання до 90–95°C в присутності цитрату натрію та хлориду амонію.

Процес синтезу нанокристалічного і аморфного ніклю можна представити наступною схемою:



Нами встановлено, що при співвідношенні гіпофосфіт натрію = 1:3, Ni:цитрат натрію = 3:1 утворюється нанокристалічний нікель, а при наявності значного надлишку гіпофосфіту натрію та цитрату натрію – аморфний нікель.

Одержання наноконкомпозитів проводили наступним шляхом. Шаруваті наноконкомпозити на основі нанокристалічного ніклю і декстрану виготовляли змішуючи нікель з 10% водним розчином декстрану в ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2 з наступною сушкою за температури 90°C. Вміст декстрану змінювали від 0,2 до 0,5 г на 1 г ніклю. Зшивку декстрану проводили за допомогою епіхлоргідрину в лужному середовищі. Оптимальна кількість епіхлоргідрину в реакційній суміші складала 1%.

Для вивчення властивостей порошків Ni одержаного композиту застосовували наступні методики. Дослідження морфології порошків ніклю та наноконкомпозиту проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа JEOS JSM-35 (Японія) за умови збільшення до 5000 раз та вакууму $5 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. Зразки фіксували в утримувачі за допомогою срібної пасти. Для вивчення структури вищезазначених матеріалів використовували рентгеноструктурний аналіз. Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 з геометрією зйомки за Бреґгом–Брентано у випроміненні CuK_α -лінії аноду та Ni фільтром у відбитих променях. При цьому вводили такі позначення: I — інтенсивність, с^{-1} ; 2Θ — значення кута відбитого променя. Розмір кристалів розраховували за допомогою формули Шеррера [11] з використанням автоматизованої методики [12].

Для вивчення процесів окиснення порошків ніклю та шаруватого наноконкомпозиту Ni/декстран застосовували метод диференціального термічного аналізу (ДТА) та диференціальної термогравіметрії (ДТГ). Криві ДТА, втрати маси TG та швидкості втрати маси DTG реєстрували на дериватографі Q-1500Д фірми МОМ (Будапешт) в інтервалі температур 20–1000°C за швидкості нагрівання 10°C/хв. Наважка речовин складала 0,5–0,7 г. Для характеристики процесів, що відбуваються при термографічних дослідженнях вводили наступні

позначення: T_0 — температура, яка характеризує початок окиснення порошків ніклю; T_K — температура Кюри; T_1, T_2, T_3 — температури екзотермічних піків в досліджених зразках; T_4 — температура максимальної швидкості зміни маси; m_1, m_2 — маса зразка початкова та за певної температури відповідно; Δm — зміна маси зразка, $\Delta m = m_1 - m_2$, $\Delta m/m_1$ — відносне значення зміни маси зразка, %.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані результати наведено на рис. 1–5 і у табл. 1.

Дані рентгенофазового аналізу дозволили ідентифікувати фазу Ni в отриманих порошках (рис. 1). З вигляду дифрактограм (рис. 1, крива 1) бачимо, що цей зразок порошку Ni знаходиться в аморфному стані. Дифракційні лінії, що є на рис. 1 (крива 2) віднесено до фази Ni з кубічною ґратницею (просторова група $C_h^5 - Fm\bar{3}m$) та параметром елементарної комірки, що дорівнює $3,5238 \text{ \AA}$. З напівширини лінії (111), визначено середній розмір кристалітів Ni, що склав для зразка нанокристалічного Ni 20–25 нм. Рентгенограми композитів Ni/декстран містять лінії аналогічні, як у вихідних порошків ніклю (рис. 2).

Для визначення наявності домішок в Ni, їх кристалізації, зразки аморфного і нанокристалічного Ni нагрівали до температури 360°C і витримували за цієї температури 1 год. Аналіз одержаних рентгенограм свідчить, що таке нагрівання приводить до появи нових рефлексів. Так, на дифрактограмах нанокристалічного ніклю, поряд з дифракційними лініями Ni (при $2\varphi = 44, 51, 76, 93$ кутових градусів), що належать Ni (JC PDS No. 4-850), з'являються рефлекси при $2\varphi = 41$ та 46 кутових градусів, що притаманні домішкам Ni_3P (JC PDS No. 34-501) (рис. 3).

Вищенаведена термообробка приводить також до зміни вигляду дифрактограм аморфного Ni. Так, поява рефлексів (при $2\varphi = 44, 51, 76, 96$ кутових градусів), що належить нанокристалічному Ni, свідчить про кристалізацію аморфного Ni, а рефлекси (при $2\varphi = 36, 37,$

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристики процесів окиснення аморфного, нанокристалічного Ni та наноконкомпозиту Ni/декстран.

Назва зразка	Температура, $^\circ\text{C}$				
	Початок окиснення T_0	Екзотермічного максимуму			Температура макс. швидкості зростання маси T_4
		T_1	T_2	T_3	
Ni аморфний	360	340	740	860	690
Ni нанокрист.	400	335	650	760	760
Наноконкомпозит (Ni/декстран)	370	330	750	890	715

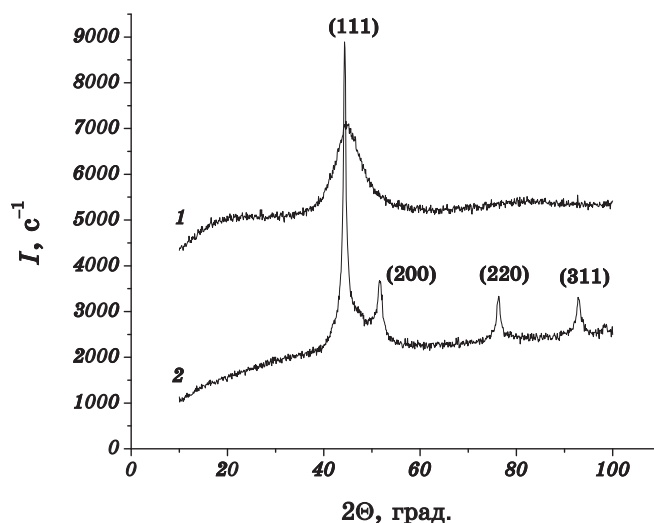


Рис. 1. Фрагмент дифрактограми порошоків аморфного (крива 1) та нанокристалічного (крива 2) ніклю.

41, 43, 46 кутових градусів) про наявність фази фосфіду ніклю. Отже, з одержаних даних встановлено, що аморфний Ni має більший вміст Ni_3P у порівнянні з нанокристалічним. Про можливість наявності при синтезі Ni сторонніх фаз вищенаведеним способом сповіщалося також в роботах [10].

За допомогою електронної мікроскопії досліджено структуру та форму частинок у нанокристалічному та аморфному Ni. Встановлено, що розмір частинок нанокристалічного ніклю змінюється від 1 до 4 мкм. Середній розмір частинок нанокристалічного ніклю складає 2,2 мкм. При цьому кожна частинка складається з більш дрібніших. Це свідчить про значну агломерацію частинок вже в процесі синтезу.

Проте, агрегати частинок нанокристалічного ніклю можуть бути подрібнені в ультразвуковому диспергаторі при формуванні нанокompозиту. Частишки аморфного Ni мають чітко виражену сферичну форму, розмір яких варіюється від 0,5 до 10 мкм (рис. 4). Середній розмір часток аморфного ніклю становить 6 мкм.

З аналізу даних повного термічного аналізу (рис. 5, табл. 1) бачимо наступне. На кривих DTA зразка нанокристалічного Ni в області температур 320–360°C спостерігається екзотермічний ефект з максимумом при 335°C (рис. 5, а). У зв'язку з тим, що в діапазоні температур 320–360°C не відбувається збільшення маси зразка і його окиснення, цей ефект ми віднесли до процесу кристалізації Ni. Нами встановлено, що процес кристалізації ніклю відбувається більш інтенсивно для зразка Ni з аморфною структурою (рис. 5, б),

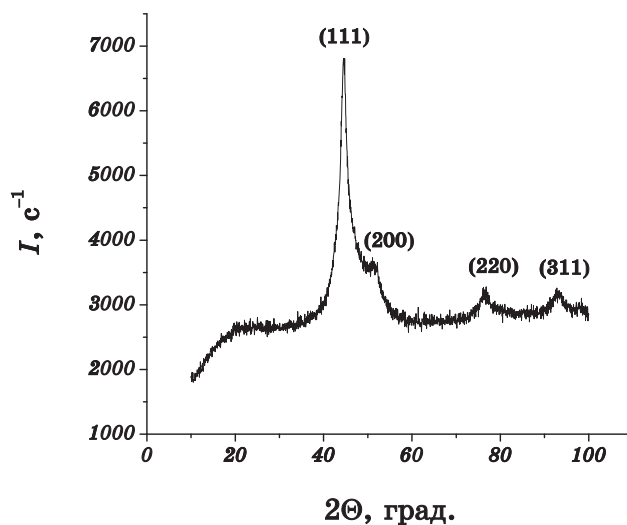


Рис. 2. Фрагмент дифрактограми наноконкомпозиту нікель/декстран.

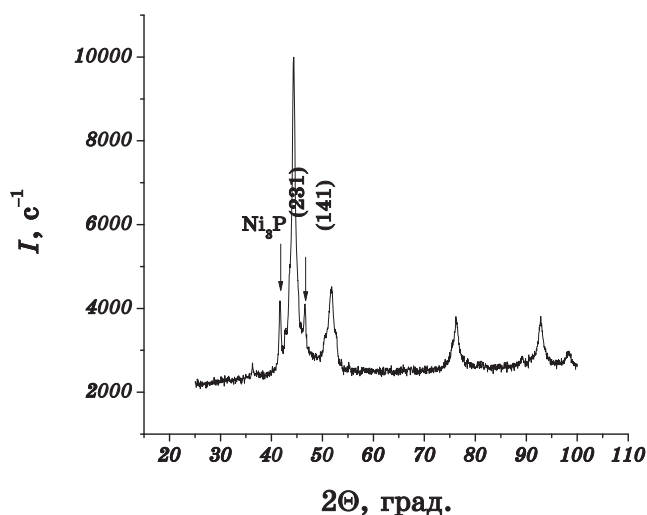


Рис. 3. Фрагмент дифрактограми нанокристалічного нікелю після термообробки за температури 360°C.

та не відбувається для зразка мікрокристалічного Ni (рис. 5, в). Можливість кристалізації Ni та Ni₃P показана за допомогою рентгенофазного аналізу.

Підвищення температури $T > 300^\circ\text{C}$ для мікрокристалічного Ni приводить спочатку до появи на кривій DTA ділянки паралельній осі ординат, а потім за температури 360°C спостерігається зміна на-

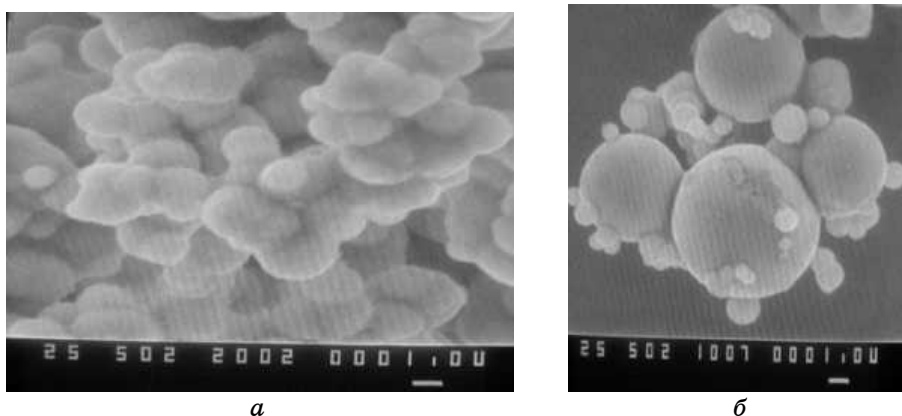


Рис. 4. Мікрофотографії зразків порошоків нікелю, одержаних за різних умов синтезу (*a* — нанокристалічний; *b* — аморфний). Збільшення: *a, b* — 5000. Мітка дорівнює 1 мкм.

хилу на кривій ДТА (рис. 5, *в*). Це явище викликано фазовим переходом другого роду і пов'язано з втратою феромагнетних властивостей Ni (точка Кюрі). З літературних джерел відомо, що температура Кюрі Ni $T_K = 358^\circ\text{C}$ [13]. Отже одержані експериментальні результати збігаються з літературними даними. Слід зазначити, що фазовий перехід не супроводжується тепловим ефектом, відбувається тільки аномальні зміна теплоємності.

На відміну від мікрокристалічного Ni для зразків порошоків нанокристалічного Ni в області температур $380\text{--}415^\circ\text{C}$ відбувається зміщення кривої ДТА відносно осі абсцис, що характерно для переходу другого роду. Проте початок цього переходу чітко не проявляється. Це пояснюється тим, що на перехід Ni із магнетного в немагнетний стан накладається кінцева частина екзотермічного ефекту кристалізації Ni. Для аморфного Ni перехід з магнетного в немагнетний стан спостерігається в області температур $370\text{--}420^\circ\text{C}$ і на цей процес, на нашу думку, накладається екзотермічний пік ефекту кристалізації домішок (Ni_3P). Підвищення температури $T > 360^\circ\text{C}$ і $T > 400^\circ\text{C}$ для аморфного і нанокристалічного Ni відповідно приводить до підвищення маси, що свідчить про окиснення нікелю. Цей процес супроводжується екзотермічними ефектами з максимумами $T_2 = 740$ і $T_3 = 860^\circ\text{C}$ для аморфного Ni та $T_2 = 650^\circ\text{C}$ і $T_3 = 760^\circ\text{C}$ для нанокристалічного Ni. Раніше в [9] було показано, що окиснення нікелю відбувається за реакцією:



Автори [9] показали, що нагрівання нікелю від 20 до 900°C приво-

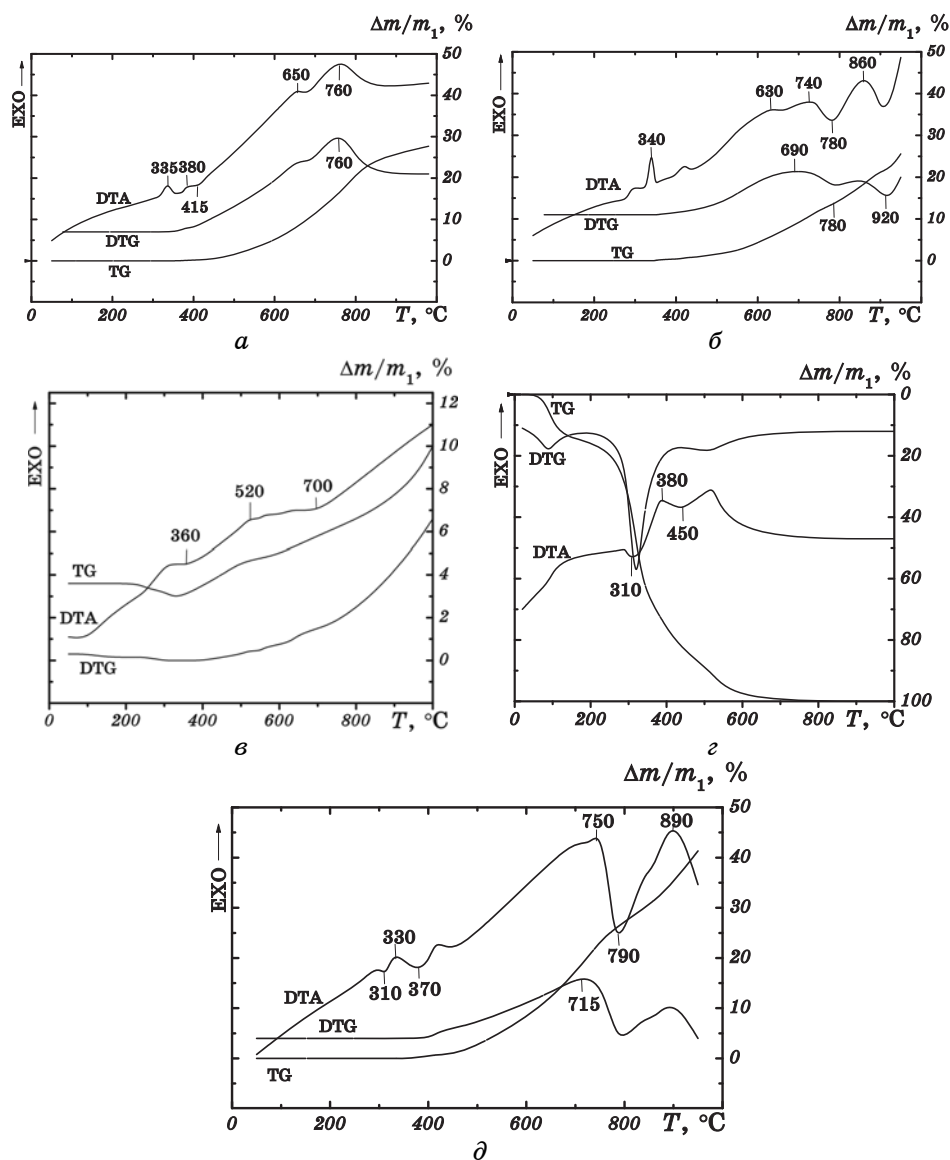


Рис. 5. Криві DTA, TG та DTG нанокристалічного Ni (а), аморфного Ni (б), мікрокристалічного Ni (в), декстрану (г) та нанокompозиту Ni/декстран (д).

дить до утворення 95% NiO. Розрахунки проведені в даній роботі свідчать, що нагрівання нікелю від 20 до 950 $^{\circ}\text{C}$ приводить до утворення 100% NiO.

Для оцінки перетворень, що відбуваються в нанокompозитах Ni/декстран, розглянемо спочатку дані повного термічного аналізу

порошку незшитого декстрану (рис. 5, *з*). Нами встановлено, що зразки декстрану мають такі основні температури термоокиснення та термодеструкції: температура початку втрати маси $T_0 = 65^\circ\text{C}$, перший екзотермічний максимум $T = 380^\circ\text{C}$, температури ендотермічних мінімумів $T = 310^\circ\text{C}$ та $T = 450^\circ\text{C}$, температура втрати 10% маси $T = 95^\circ\text{C}$, температура втрати 50% маси $T = 320^\circ\text{C}$, температура максимальної швидкості втрати маси $T = 320^\circ\text{C}$. Для зразків незшитого декстрану після початку втрати маси ($T = 65^\circ\text{C}$) на кривій DTA за $T = 90^\circ\text{C}$ відбувається перегин, якому відповідає значне підвищення швидкості втрати маси. Розрахунки показали, що нагрівання до 90 та 120°C призводить до втрати 7% маси і 15%, відповідно. Найбільш вірогідно, що за температур $T = 65\text{--}120^\circ\text{C}$ відбувається втрата води. Подальше підвищення температури від 120 до 290°C не приводить до появи будь-яких значних теплових ефектів. Проте в інтервалі температур $290\text{--}340^\circ\text{C}$ на кривій DTA спостерігається ендотермічний ефект з мінімумом за $T = 310^\circ\text{C}$. Цьому мінімуму відповідає максимальна швидкість втрати маси. Розрахунки показали, що нагрів декстрану до 340°C призводить до втрати 50% маси. Це свідчить про розрив зв'язків в декстрані і про значну його деструкцію. Слід зазначити, що наявність ендотермічного мінімуму за температури 310°C , пов'язаною з термодеструкцією декстрану, спостерігалась також в роботах інших авторів [14]. Ендотермічний мінімум за $T = 450^\circ\text{C}$, мабуть, свідчить про подальший розрив зв'язків в декстрані, та за $T = 580^\circ\text{C}$ відбувається його весь розклад.

При нагріванні наноконкомпозиту Ni/декстран до температури 300°C суттєві ефекти на кривих DTA, TG, DTG відсутні (рис. 5, *д*). При подальшому підвищенні температури за $T = 310^\circ\text{C}$ на кривій DTA спостерігається ендотермічний мінімум. Його наявність пов'язана з процесами деструкції в покритті з декстрану. Після цього процесу в області температур $310\text{--}360^\circ\text{C}$ відбувається екзотермічний ефект з максимумом за $T = 330^\circ\text{C}$. Останній ми віднесли до процесу кристалізації нанокристалічного Ni. Далі при $T = 360^\circ\text{C}$ відбувається злам на кривій DTA. Температуру 370°C ми віднесли до точки Кюрі, а область температур $370\text{--}415^\circ\text{C}$ до переходу другого роду (втрати магнетних властивостей), що відбувається в Ni. З аналізу кривих TG і DTG бачимо, що починаючи з 400°C спостерігається підйом цих кривих, що викликано окисненням ніклю в наноконкомпозиту. Подальше окиснення Ni супроводжується екзотермічним процесом на кривій DTA з максимумами за $T = 750$ і 890°C . Останнім відповідає підвищення швидкості збільшення маси ніклю.

Порівняння термограми нанокристалічного Ni і наноконкомпозитів на його основі свідчить про те, що наявність покриття декстрану на поверхні Ni майже не впливає на процеси окиснення Ni. Це пов'язано з тим, що суттєва термодеструкція декстрану відбувається вже за температур $300\text{--}320^\circ\text{C}$, тобто раніше, ніж відбувається окиснення ніклю. Слід зазначити, що перехід з магнетного в немаг-

нетний стан ніклю спостерігається як в нанокристалічному, так і в аморфнім Ni після його кристалізації, а також в нанокompозитах в інтервалі температур 360–415°C.

4. ВИСНОВКИ

Синтезовано порошки нанокристалічного і аморфного ніклю, одержано нанокompозити на основі декстрану та нанокристалічного ніклю. Визначено структурні перетворення в цих матеріалах і процеси термодеструкції в нанокompозиті Ni/декстран. Показано, що за $T > 400^\circ\text{C}$ відбувається окиснення нанокристалічного ніклю, а за $T = 950^\circ\text{C}$ весь Ni переходить у NiO. Встановлено, що перехід з магнетного в немагнетний стан ніклю (точка Кюрі) спостерігається як в нанокристалічному, так і в аморфнім Ni після його кристалізації, а також в нанокompозитах в інтервалі температур 360–415°C. При нагріванні нанокompозиту Ni/декстран до $T > 310^\circ\text{C}$ відбувається термодеструкція декстрану, а за $T > 400^\circ\text{C}$ спостерігається інтенсивне окиснення ніклю. Показано, що наявність покриття декстрану на поверхні Ni майже не впливає на процеси окиснення Ni.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфленд, *Наночастицы металлов в полимерах* (Москва: Химия: 2000).
2. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбовский, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Киев: Академперіодика: 2001), т. 1.
3. Г. Б. Сергеев, *Успехи химии*, **70**, № 10: 913 (2001).
4. D. Cook, R. Monroy, *Use of High Density Microparticles for Removal of Pathogens* (Патент США № 6730230, MKI G 01 N 033/569) (May 4, 2004).
5. H. G. Busmann, B. Gunther, and U. Meyer, *Fourth International Conf. on Nano'98. Book of Abstracts (June 14–19, 1998, Stockholm, Sweden)*, p. 296.
6. И. П. Суздаев, *Успехи химии*, **70**, № 3: 204 (2001).
7. L. S. Semko, V. M. Ogenko, S. L. Revo, and V. N. Mishchenko, *Functional Materials*, **9**, No. 3: 513 (2002).
8. Л. С. Семко, Ю. А. Шевляков, О. О. Чуйко, П. П. Горбик, *Металлофиз. новейшие технологии*, **28**, № 6: 729 (2006).
9. L. S. Semko, L. S. Dzubenko, V. M. Ogenko, and S. L. Revo, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, **70**: 621 (2002).
10. М. И. Шалкаускас, П. А. Вашкялис, *Химическая металлизация пластмасс* (Ленинград: Химия: 1985).
11. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов* (Москва: Гос. изд. физ.-мат. лит.: 1961), с. 392–394, 604.
12. Е. И. Оранська, Ю. И. Горников, Т. В. Фесенко, *Заводская лаборатория*, **60**, № 1: 28 (1994).
13. *Таблицы физических величин. Справочник* (Ред. И. К. Кикоин) (Москва: Атомиздат: 1976).
14. А. Д. Вирник, К. П. Хомяков, И. Ф. Скокова, *Успехи химии*, **44**, № 7: 1280 (1975).