

*Барныбаев Т.Р., Гулько О.Г., Осмонканова Г.Н., Сатывалдиев А.С.*

**ХИМИЯЛЫК КАЛЫБЫНА КЕЛТИРҮҮ ЫКМАСЫ МЕНЕН НИКЕЛДИН  
НАНОКҮКҮМДӨРҮН АЛУУ**

*Барныбаев Т.Р., Гулько О.Г., Осмонканова Г.Н., Сатывалдиев А.С.*

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКА НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

*Barrybaev T.R., Gulko O.G., Osmonkanova G.N., Satyvaldiev A.S.*

**NICKEL NANOPOWDERS ACQUISITION BY CHEMICAL REDUCTION**

УДК: 621.762.214

*Щелочтуу эритмелерден күмүштүн катышуусунда никель иондорун гидразин менен калыбына келтиргенде, өлчөмү 120-180 нм болгон сфера формасындагы агрегаттарды тузгөн, никелдин нано бөлүкчөлөрү пайда болору рентген фазалык анализ жана электрондук микроскопия ыкмалары менен аныкталды.*

*Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что при химическом восстановлении ионов никеля гидразином из щелочных растворов в присутствии серебра происходит образования наночастиц никеля, которые формируют агрегаты сферической формы с размерами 120-180 нм.*

*By X-ray diffraction analysis and electron microscopy it was revealed that at chemical reduction of nickel ions with hydrazine from alkaline solutions in the presence of silver nanoparticles nickel formation occurs, which form aggregates of spherical shape with a size of 120-180 nm.*

Перспективы применения нанопорошков никеля в различных областях постоянно расширяются. Наноразмерные порошки никеля обладают большой индукцией насыщения и являются перспективным для создания магнитных жидкостей, компактных композиционных материалов, постоянных магнитов и применения в системах записи и хранения информации, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров, в медицине и биологии [1]. Суспензии наночастиц никеля используют в качестве присадок к моторным маслам для восстановления изношенных деталей автомобильных и других двигателей непосредственно в процессе работы [2].

Методы получения нанопорошков металлов можно разделить на две группы. К первой группе относятся методы самосборки частиц из отдельных атомов: физическое испарение материала с последующей конденсацией из паровой фазы, химическое и электрохимическое осаждение. Ко второй группе относятся методы диспергирования материала: механический размол в мельницах, электрический взрыв проводников, плазмохимический синтез и др. [3]. Большинство методов получения нанопорошков, особенно физические, энергоёмки, требуют наличия специального сложного оборудования и трудно контролировать химический состав конечного продукта [1]. В этом плане перспективным

является метод химического восстановления, т.к. данный метод сочетает технологическую простоту и экономичность, позволяет регулировать фазовый состав, дисперсность и морфологию получаемого порошка металла [4].

Реакция восстановления никеля из водных растворов представляет собой окислительно-восстановительную реакцию, продуктом которой является металлический никель. Потенциальной способностью к химическому восстановлению из водных растворов солей обладают многие металлы, в том числе и никель. Однако термодинамически возможные реакции нередко кинетически сильно заторможены, что их скорость оказывается незначительной, т.е. без создания специальных условий скорость их протекания чрезвычайно мала. В реальных условиях проведения процесса восстановления металлов необходимо учитывать то, что восстановитель находится в водном растворе в определенной концентрации с заданным рН, поэтому редокс-потенциал восстановителя может значительно отличаться от стандартных значений [5]. Для получения высокодисперсных металлических порошков весьма существенно, чтобы разность между редокс-потенциалами восстановителя и восстанавливаемого металла была достаточно велика, т.к. это условие позволяет обеспечить высокую скорость протекания реакции и создать благоприятные условия для образования большего числа зародышей новой фазы уже на первых стадиях получения металла [3].

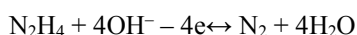
Получение нанопорошков металлов необходимо проводить в такой среде, которая способствует их стабилизации, т.е. препятствующей коагуляции и росту частиц. В этих условиях восстанавливаемый металл тратится в основном на создание новых зародышей, результате чего дисперсность частиц будет очень высокой. Такие среды создаются введением стабилизаторов. В качестве стабилизаторов используют органические соединения следующих трех основных групп [3]: природные и синтетические полимеры: желатин, агар-агар, крахмал, поливиниловый спирт и др.; высокомолекулярные органические кислоты и ПАВ; лиганды акцепторного типа: пиридин, 1,1-дипиридил, фенантролин и др.

Для восстановления никеля из растворов солей в качестве восстановителя можно использовать гипофосфиты, борогидрид и его производные,

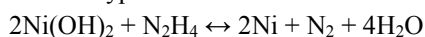
боразотные соединения (диалкиламинобораны, пиридинборан, гидразинборан), и гидразин [5]. При использовании гипофосфита никель осаждается вместе с фосфором, а при использовании борсодержащих соединений в составе восстанавливаемого никеля будет содержаться бор. Что указывает на невозможность использования этих восстановителей для получения чистых нанопорошков никеля. При использовании в качестве восстановителя гидразина осаждается чистый никель. Поэтому нами изучены условия восстановления никеля из водных растворов солей с применением в качестве восстановителя гидразина.

Гидразин относится к сильным восстанавливающим реагентам и достаточно широко используется для получения высокодисперсных порошков многих металлов. В зависимости от pH стандартный редокс-потенциал гидразина меняется в пределах от -0,5 В (при pH=3) до -1,15 В (при pH=14) [5]. Поэтому реакцию восстановления никеля гидразином проводят в щелочной среде при pH=10-11.

В щелочной среде окисление гидразина протекает по схеме:



Восстановление никеля из щелочного раствора протекает по уравнению:



Эксперимент проводился по следующей методике. Готовился раствор, содержащий определенное количество никеля (5 мг/мл), из сульфата никеля  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  марки «х.ч». Синтез нанопорошков никеля проводился в присутствии и в отсутствии стабилизатора. В качестве стабилизатора наночастиц никеля использовали поливинил пирролидон (PVP) –  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$  с молекулярной массой 2500. Был приготовлен 0,4% раствор стабилизатора. Раствор добавлялся в раствор соли никеля таким образом, чтобы содержание стабилизатора в конечном растворе составляло 0,2%. Предварительными экспериментами было установлено, что восстановление никеля гидразином даже в щелочной среде идет большим индукционным периодом и очень малой скоростью. Для уменьшения индукционного периода и увеличения скорости восстановления никеля, реакция проводилась в присутствии металла, имеющего достаточно высокий редокс-потенциал. В качестве такого металла выбрали серебро, т.к. в щелочной среде серебро имеет более положительное значение редокс-потенциала (+0,345 В) по сравнению с никелем (-0,72 В) [6]. Отсюда можно предположить о том, что вначале восстанавливается серебро и оказывает каталитическое действие на восстановление никеля. Действительно в присутствии серебра скорость восстановления никеля увеличивается и резко сокращается расход гидразина (5 раз). Поэтому восстановление никеля в присутствии и отсутствии

стабилизатора проводили добавлением серебра в соотношении Ni:Ag = 40:1. В раствор, содержащий определенное количество никеля, добавлялся концентрированный раствор щелочи до pH=10-11. Затем в щелочной раствор вносится определенное количество стабилизатора, и раствор нагревается до 70-80°C и добавляется восстановитель. Температуру раствора поднимают до 90-95°C и при этой температуре проводится реакция. Реакция заканчивается, когда перестает выделяться газообразный азот. Полученный продукт (твердая фаза) отделяется центрифугированием, промывается до нейтральной реакции водой, затем этиловым спиртом и высушивается до постоянного веса при 80-90°C.

Определение фазового состава, дисперсности и морфологии продуктов восстановления никеля проводился методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении. Микрофотографии высокодисперсных частиц никеля снимали на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOELJSM-7600F.

На рисунке 1 представлены дифрактограммы продуктов восстановления никеля в присутствии и отсутствии стабилизатора.

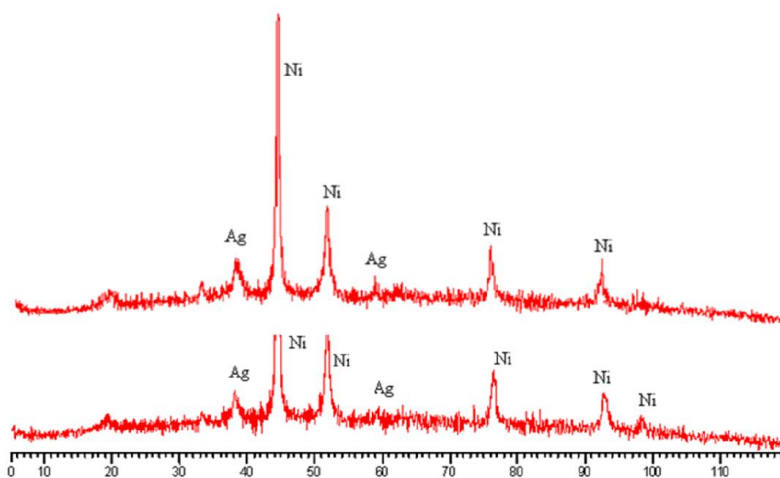


Рис.1. Дифрактограммы продуктов химического восстановления никеля без стабилизатора (1) и в присутствии стабилизатора (2)

Результаты анализа дифрактограмм показывают, что на фазовый состав продуктов восстановления ионов никеля практически не влияет стабилизатор (рис.1). Главной фазой продуктов восстановления является металлический никель с гранцентрированной кубической решеткой с параметром решетки 3,523 Å (таблица). По значению параметра решетки можно сделать вывод о том, что при восстановлении никеля гидразином образуется порошок чистого никеля (3,524 Å). На обеих дифрактограммах присутствуют линии небольшой интенсивности характерные для серебра.

Таблица

Результаты расчета дифрактограмм продуктов химического восстановления никеля без стабилизатора и в присутствии стабилизатора

№	Эксперимен. данные		Фазовый состав			
	I	d, Å	Ni		Ag	
			hkl	a, Å	hkl	a, Å
Без стабилизатора						
1	7	2,3565			111	4,081
2	100	2,0324	111	3,520		
3	26	1,7624	200	3,525		
4	3	1,4755			220	4,173
5	13	1,2457	220	3,523		
6	11	1,0620	311	3,522		
7	3	1,0176	222	3,525		
Со стабилизатором						
1	7	2,3544			111	4,078
2	100	2,0337	111	3,522		
3	28	1,7619	200	3,524		
4	3	1,4708			220	4,160
5	12	1,2445	220	3,520		
6	8	1,0633	311	3,525		
7	2	1,0168	222	3,522		

На рисунке 2 представлены микрофотографии нанопорошков никеля, полученных в отсутствие и присутствии стабилизатора.

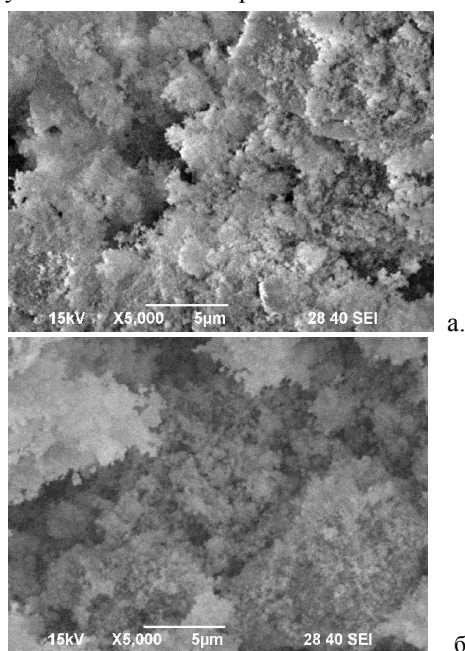


Рис. 2. Микрофотографии нанопорошков никеля, полученные без стабилизатора (а) и в присутствии стабилизатора (б)

Из микрофотографий видно, что при восстановлении ионов никеля гидразином происходит образование наноразмерных частиц никеля, которые образуют агрегаты сферической формы с размерами 120-180 нм. Форма и размеры агрегатов практически не зависят от присутствия стабилизатора. Эти агрегаты свою очередь состоять из частиц с размерами менее 10 нм.

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что при химическом восстановлении ионов никеля из щелочных растворов в присутствии серебра происходит формирование наночастиц никеля, которые образуют агрегаты сферической формы с размерами 120-180 нм. На форму и размеру агрегатов наночастиц никеля не оказывает влияние присутствие PVP в качестве стабилизатора.

#### Литература

- Захаров Ю.А., Колмыков Р.П. Получение наноразмерных порошков никеля и кобальта для современной промышленности // Ползуновский вестник, 2008, №3. – С.137-140.
- Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физ. наук, 1998, т.168, №1. – С.53-83.
- Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
- Сидорова Е.Н., Дзидзигури Э.Л., Лёвина В.В., Рыжонков Д.И. Исследование процессов формирования ультрадисперсного порошка никеля // Металлы, 2007, №6. – С.29-33.
- Свиридов В.В., Воробьев Т.Н., Гаевская Т.А., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов в водных растворах. – Минск: Университетское, 1987. – 270 с.
- Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.

Рецензент: к.х.н., доцент Жаснакунов Ж.К.