

УДК 621.762

## СТВОРЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ ФЕРОМАГНЕТИКІВ. I. ХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ СОЛЕЙ МЕТАЛІВ Fe–Co–Ni

*Н. Ф. КУЩЕВСЬКА<sup>1</sup>, Д. Б. ШАХНІН<sup>2</sup>, В. В. МАЛИШЕВ<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Відкритий міжнародний університет розвитку людини "Україна", Київ;

<sup>2</sup> Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

Вперше експериментально розроблено і запропоновано метод синтезу солей металів Fe–Co–Ni в нанодисперсному стані із заданими властивостями й структурою шляхом їх хімічного осадження. Встановлено вплив концентрації компонентів у реакційній суміші, введення домішок, температури й в'язкості середовища на розмір і морфологію частинок одержуваних солей металів.

**Ключові слова:** *наноконтрополи, феромагнетики, хімічний синтез, залізо, кобальт, нікель.*

У літературі накопичено великий об'єм даних стосовно методів одержання феромагнетних порошків [1–13]. Більшість із цих методів технічно складні та потребують спеціального обладнання. Порошки, одержані ними, мають гідрофобну поверхню і не змочуються водою та іншими розчинниками. Це перешкоджає їх подальшому практичному використанню. Зазвичай, порошки мають токсичні домішки, потребують спеціальних вимог під час переробки у виробі. Навіть за короткочасного контакту з повітрям швидко окиснюються, втрачаючи фізико-хімічні та магнітні властивості.

Методи хімічного осадження із розчинів описано раніше [14, 15]. Однорідність осадів, які утворюються під час змішування компонентів реакції, залежить від розчинності й швидкості кристалізації окремих складників. Це дає змогу в подальшому під час термічного розкладу з мінімальним порушенням хімічної однорідності одержувати нанодисперсні частинки оксидів металів і металеві системи [15, 16]. Під час формування осадів солей металів хімічним способом необхідно враховувати константи стійкості, константи дисоціації компонентів, рН середовища, клас чистоти реактивів тощо. Пошук ефективних прийомів керування зародкоутворенням кристалів і їх ростом, зокрема, дисперсністю, для одержання порошків заліза й сполук на його основі з певними властивостями призвів до використання нетрадиційних способів впливу: фотохімічного опромінення, ультразвуку, магнітного й гравітаційного полів, активування домішками тощо [17, 18].

Пропонуємо спосіб одержання нанодисперсних порошків феромагнетиків, який базується на фізико-хімічному принципі синтезу наноконтропозиційних порошків шляхом хімічного осадження солей металів, зокрема, оксалатів, цитратів, аскорбатів, з подальшим їх відновленням. При цьому, на стадії одержання осаду суміші солей металів у нанодисперсному стані, в цей розчин перед додаванням реагенту-осаджувача (цитрати, оксалати, аскорбати) вводять сполуки, зокрема, спирти, які знижують їх розчинність і на подальших стадіях відновлення забезпечують утворення нанорозмірних феромагнітних порошків та захист від загорання, корозії, із заданими властивостями й дисперсністю.

Особливість формування наночастинок солей металів пов'язана зі значними силами зчеплення між атомами металів, обумовлена структурою їх кристалічної

*Контактна особа:* В. В. МАЛИШЕВ, e-mail: victor\_malyshev@mail.ru

решітки. Часто співсаження супроводжується з'єднанням утворених частинок у більші агломерати, тому важливо під час їх формування, створити умови, які максимально блокували б ці частинки від взаємного сполучення. Крім того, на формування частинок солей металів впливає агрегатний стан і хімічна природа дисперсійного середовища, а також індивідуальні властивості металів [11–15].

Важливою перевагою хімічного способу є те, що моделювання властивостей і структури солей металів здійснюється шляхом підбору відповідних вихідних компонентів, застосуванням різних домішок, які впливають на кристалізацію й подальше формування металевих частинок у нанодисперсному діапазоні.

Мета роботи – дослідити хімічним способом формування оксалатів, цитратів, аскорбатів металів у нанодисперсному стані.

**Матеріали й методика експерименту.** Вихідними речовинами для одержання солей металів були сульфати заліза ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), кобальту ( $\text{CoSO}_4$ ), нікелю ( $\text{NiSO}_4$ ), лимонна кислота ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), аскорбінова кислота ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Розчини готували на дистильованій воді. Для підвищення седиментаційної стійкості колоїдних розчинів, які містять дрібну суспензію кристалів, що формуються, використовували вуглеводи (моносахарид  $\text{H}_2\text{C}_{12}\text{O}_6$ , дисахарид  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  або полісахариди  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  (густину розчину доводили до  $1,6 \text{ g/cm}^3$  за концентрації  $170 \dots 200 \text{ g/l}$ ).

Попередні експерименти показали, що природа аніона вихідної солі заліза, кобальту й нікелю ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  тощо) не впливає на синтез.

Для визначення розмірів частинок використали електронну мікроскопію [19]. Питома поверхня порошоків визначена за методикою [20].

У реакційне середовище також вводили одноатомний ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), двоатомний ( $\text{ОНСН}_2\text{СН}_2\text{ОН}$ ), трьохатомний ( $\text{ОНСН}_2\text{СН(ОН)СН}_2\text{ОН}$ ) або поліатомні (загальної формули  $(-\text{СН}_2\text{СН(ОН)СН}_2\text{СН(ОН)СН}_2-)_n$ ) спирти. Присутність у розчині спиртів призводить до утворення комплексних сполук, стійкість яких залежить від кількості ОН-груп у молекулі спирту.

**Результати та їх обговорення.** Вивчали залежність між параметрами осадження і властивістю осадів для розроблення ефективних технологічних прийомів хімічного осадження та одержання осадів із заданими властивостями і структурою в нанодисперсному діапазоні. Однією з важливих проблем сучасної фізико-хімії дисперсних систем є можливість управління структуроутворенням і властивостями дисперсної системи на початковому етапі їх формування. Формування, зокрема цитратів, з водно-органічних розчинів відбувається у дві стадії: утворення у розчині кристалізаційних центрів у вигляді комплексів або агломератів молекул і ріст кристалічних зародків [11, 12]. Форму і розмір частинок визначають співвідношенням швидкості утворення осаду на першій та другій стадіях [16, 17]. Під час формування цитратів (аскорбатів) хімічним способом важливі такі умови осадження: концентрація вихідних компонентів, рН розчину, порядок змішування, швидкість введення і перемішування компонентів реакції, температура, в'язкість, наявність центрів кристалізації тощо.

Важливою умовою синтезу є прискорення доставки іонів металів до поверхні кристалів солей металів, які формуються. Кристалізували за постійного перемішування компонентів. Швидкість перемішування і введення розчинів є однією з найважливіших операцій, оскільки на цій стадії формується структура частинок [14–16]. Змішування компонентів, рівномірний їх розподіл у реакційній суміші – основа формування структури, фізико-хімічних властивостей і морфології мікрокристалів, які зароджуються. Безперервне осадження у встановленому режимі дає змогу забезпечити сталість усіх фізико-хімічних і технологічних умов цього процесу.

Швидкість перемішування суміші також впливає на розмір кристалів осаду, і за її зростання від 40 до 500 грм кристали збільшуються від 0,005 до 1...2  $\mu\text{m}$  (табл. 1).

**Таблиця 1. Вплив швидкості перемішування розчинів на розмір частинок солей металів**

Швидкість перемішування розчинів, грм	Розмір частинок, $\mu\text{m}$	
	цитрат заліза	цитрат Fe–Co–Ni
20	0,03...0,05	0,02...0,04
40	0,03...0,05	0,03...0,05
60	0,06...0,1	0,2...0,4
100	0,25...0,45	0,6...0,8
300	0,8...1,0	1,0...1,3
400	2,0...2,2	2,2...2,5

Очевидно, що зі збільшенням швидкості перемішування значною мірою розчиняються дрібні кристали або переміщуються до поверхні більших з подальшим утворенням агломератів. Швидкість перемішування розчинів обрали експериментально, виходячи з необхідного розміру кристалів.

Під час кристалізації швидке введення розчинів компонентів реакції сприяє утворенню більших частинок. Так, зі збільшенням швидкості введення кислот від 10 до 100 ml/s кристали зростають від 0,05 до 2,0  $\mu\text{m}$  (табл. 2). 10...20 ml/s – оптимальна швидкість введення свіжого розчину в систему.

**Таблиця 2. Вплив швидкості введення лимонної кислоти на розмір частинок солей металів**

Швидкість введення кислоти, ml/s	Розмір частинок, $\mu\text{m}$	
	цитрат заліза	цитрат Fe–Co–Ni
10	0,03...0,05	0,03...0,06
20	0,05...0,07	0,04...0,07
40	0,3...0,5	0,5...0,7
80	0,8...1,0	1,0...1,5
100	1,0...1,5	1,5...2,0

Оскільки дисперсність осаду визначають співвідношенням між швидкістю утворення зародків і швидкістю їх росту, то можливо припустити, що в обраних умовах осадження підвищення швидкості введення свіжого розчину більшою мірою сприяє росту кристалів солей і в меншій – зародкоутворенню.

Солі металів утворюються в кислому середовищі, тому зниження рН розчину сприяє формуванню більших кристалів солей. Зміна рН до 4...5 призводить до збільшення розміру кристалів до 1,3...3,0  $\mu\text{m}$ .

Підвищення температури від 5 до 30°C призводить до збільшення середнього розміру кристалів від 0,5 до 1,0  $\mu\text{m}$ . Температура 5...10°C забезпечує утворення кристалів розміром від 0,01 до 0,05  $\mu\text{m}$ .

Встановлено, що під час формування частинок солей металів із заданими властивостями необхідно вводити в реакційне середовище комплексоутворювачі, зокрема спирти. Спирти утворюють комплексні сполуки, константа стійкості яких

залежить від наявності ОН-груп у вуглеводневому радикалі спирту [16, 17]. Використання спиртів дає змогу також регулювати дисперсність солей металів, і в кінцевому результаті, керувати, наприклад, розмірами частинок  $(\text{FeCoNi}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7)_n\cdot\text{H}_2\text{O}$  і  $(\text{FeCoNi}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6)_n\cdot\text{H}_2\text{O}$ , а також магнітними параметрами після їх відновлення у відповідному середовищі.

Вплив спиртів на розмір частинок солей наведений в табл. 3.

**Таблиця 3. Вплив спиртів на розмір частинок солей металів**

Атомність спирту	Розмір частинок, $\mu\text{m}$
Без спирту	1,0...2,0
Одноатомний	0,1...0,25
Двохатомний	0,07...0,1
Трьохатомний	0,03...0,05
Поліатомний	0,01...0,03

Відомо, що розмір частинок залежить також від перенасиченості розчину: за суттєвого перенасичення розчину формуються дрібніші частинки [18]. Як основні компоненти, відповідальні за розміри частинок під час формування солей металів у водно-органічних розчинах, запропоновано різні природні модифікатори – вуглецевмісні сполуки, зокрема сахариди, в кількості від 1...2% від маси солей металів. У перенасичених розчинах на центрах кристалізації утворюються зародки твердої фази солей металів і відбувається їх подальший ріст.

В'язкість розчину значною мірою визначається його складом та температурою експерименту і з її збільшенням вміст твердої фази наближається до рівноважного стану. Швидкість кристалізації пропорційна абсолютній температурі. Що нижча кінцева температура в розчині, який містить модифікатори, то дисперсніший осад. Тому солі металів формують за ступеня перенасичення 1,5...1,6 і температури 5...10°C, що дає змогу одержувати осад в нанодисперсному діапазоні.

Крім того, модифікатори, будучи відновниками, ускладнюють окиснення комплексних сполук металів у розчинах і вони не кристалізуються. Паралельно в перенасичених розчинах на гранях зародків модифікаторів за введення реагенту-осаджувача лимонної (аскорбінової) кислоти утворюються їх солі Fe–Co–Ni ( $S_{sp} = 1,45 \text{ m}^2/\text{g}$ ), утримувані ними у завислому стані.

Дослідження показали, що солі металів можливо одержувати й за відсутності вуглеводів, але тоді зменшується дисперсність осадів і збільшується їх схильність до утворення агломератів. Питома поверхня солей металів при цьому дорівнювала 0,98...1,26  $\text{m}^2/\text{g}$  (табл. 4).

**Таблиця 4. Питома поверхня і розмір частинок цитратів Fe–Co–Ni**

Порошок	$S_{sp}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	Розмір частинок ( $\mu\text{m}$ ), розрахований із питомої поверхні
Fe (з вуглецем / без вуглецю)	0,94...1,10 / 0,82...0,79	0,01...0,03 / 0,05...0,07
Fe–Co–Ni (з вуглецем / без вуглецю)	1,45...1,52 / 0,98...1,26	0,015...0,025 / 0,02...0,05

За спільного осадження солей заліза, кобальту й нікелю в оптимальних умовах (у присутності, наприклад, лимонної кислоти) утворюються змішані солі  $(\text{FeCoNiC}_6\text{H}_2\text{O}_7)_n\cdot\text{H}_2\text{O}$  [18, 21].

На електронномікроскопічних зображеннях частинок цитратів заліза (рис. 1а) й змішаних цитратів заліза, кобальту й нікелю (рис. 1b) видно утворення “конгломератів”. На підставі експериментальних досліджень побудували також криві розподілу таких частинок за розмірами (рис. 2).

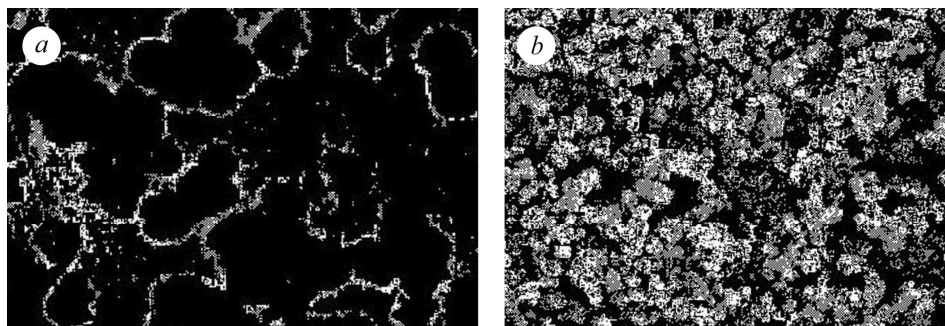


Рис. 1. Електронномікроскопічне зображення частинок цитратів заліза (а) та Fe–Co–Ni (b) ( $\times 40\,000$ ).

Fig. 1. Electron micrograph of iron citrate particles (a) and Fe–Co–Ni (b) ( $\times 40\,000$ ).

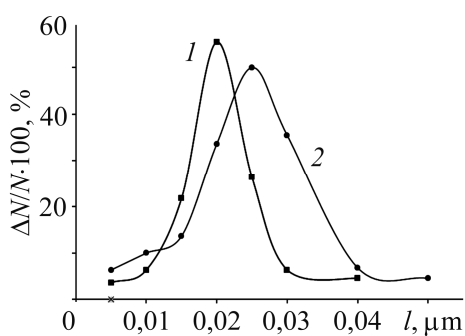


Рис. 2. Розподіл за розмірами частинок цитратів металів: 1 – заліза; 2 – заліза–кобальту–нікелю.

Fig. 2. Size distribution for citrate particles of the following metals: 1 – iron; 2 – iron–cobalt–nickel.

Видно, що середній розмір частинок перебуває в нанодисперсному діапазоні від 0,01  $\mu\text{m}$  до 0,03  $\mu\text{m}$ . На кривих спостерігаємо по одному максимуму інтенсивності від 50 до 55%. Такі максимуми для частинок цитрату заліза (крива 1) і змішаних цитратів (крива 2) свідчать про високу дисперсність отриманих порошків. У змішаних цитратах форма частинок має згладженішу округлу поверхню (рис. 1b). Це пояснюється тим, що добавки Co і Ni, будучи поверхнево-активними стосовно заліза, деякою мірою можуть знижувати його поверхневий натяг.

#### ВИСНОВКИ

Розроблено й обґрунтовано фізико-хімічні умови синтезу солей металів, які забезпечують оптимальний комплекс характеристик упродовж усього процесу співосадження, а саме: оптимальні концентрації компонентів у реакційній суміші й умови експерименту; введення добавок; температуру й в'язкість суміші. Всі ці параметри дають можливість у подальшому одержувати після термовідновлення солей металів непірофорні, нанорозмірні композиційні порошки ферромагнетиків у стабільному хімічно інертному стані зі заданими властивостями.

**РЕЗЮМЕ.** Впервые экспериментально разработан и предложен метод синтеза солей металлов Fe–Co–Ni в нанодисперсном состоянии. Установлено влияние концентраций компонентов в реакционной смеси, введения примесей, температуры и вязкости среды на размеры и морфологию частиц получаемых солей металлов.

**SUMMARY.** For the first time, the method of Fe–Co–Ni salts synthesis in nanodispersed state with desired properties and structure by means of chemical deposition was experimentally developed and proposed. The effect of components concentration in the reaction mixture, the in-

production of admixtures, and temperature and viscosity of the medium on the size and morphology of obtained metal salt particles was established.

**Робота фінансована в межах програми українсько-в'єтнамського співробітництва (проект № М/39-2013).**

1. *Корягин С. И., Пименов И. В., Кудряков В. К.* Способы обработки материалов. – Калининград: Изд-во КГУ, 2000. – 448 с.
2. *Казармицков И. Т.* Производство металлических конструкционных материалов. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 248 с.
3. *Швец Т. М.* Физико-химия ультрадисперсных систем. – М.: Наука, 1987. – 188 с.
4. *Краснокуцкий Ю. И.* Получение тугоплавких соединений в плазме. – К.: Вищ. шк., 1997. – 212 с.
5. *Денисенко Э. Т., Кулик О. П., Еремина Т. В.* Дисперсные кристаллические порошки // Порошковая металлургия. – 1983. – № 4. – С. 4–25.
6. *Design of metal nanoparticle synthesis de vapor flow condensation / K. Weqner, B. Walker et al. // Chemical Engng. Sci. – 2002. – 57, № 10. – P. 1753–1762.*
7. *Богуславский Л. И.* Методы получения наночастиц и их размерно-чувствительные физические параметры // Весник МИТХТ. – 2010. – 5, № 5. – С. 3–15.
8. *Arbain R. and Othman M.* Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling // Minerals Engng. – 2011. – 24, № 1. – P. 1–9.
9. *Microwave plasma chemical vapor deposition of nanocomposite / M. Marcinek, L. J. Hardwick et al. // J. of Power Sources. – 2007. – 173, № 2. – P. 965–972.*
10. *Semaltionosa N. G.* Nanoparticles by Laser Ablation // Critical Reviews in Solid State and Mat. Sci. – 2010. – 35, № 2. – P. 105–124.
11. *Панфилов А. М.* Кинетика гомогенных и гетерогенных химических реакций. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГПУ-УПИ, 2005. – 372 с.
12. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. – М.: Мир, 1986. – 214 с.
13. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. – М.: Химия, 1984. – 116 с.
14. *Сергеев Г. Д.* Нанохимия. – М.: МГУ, 2003. – 288 с.
15. *Шпак А. П., Куницкий Ю. А., Захаренко М. И.* Магнетизм аморфных та нанокристаллических систем. – К.: Академперіодика, 2003. – 208 с.
16. *Крестов Г. А., Виноградов В. И., Кесслер Ю. М.* Современные проблемы химии растворов. – М.: Наука, 1986. – 216 с.
17. *Крестов Г. А., Новоселов Н. Н., Перельгин И. С.* Проблемы химии растворов: ионная сольватация. – М.: Наука, 1987. – 168 с.
18. *Пакоев А. В., Осинская Ю. В.* Физические свойства кристаллов. – Самара: Изд-во “Самара”, 2007. – 256 с.
19. *А. с. 1033904 СССР.* Способ приготовления препаратов ферромагнитных веществ электронной микроскопией и устройства для его осуществления / А. К. Дудченко, А. С. Кузема. – Опубл. 10.07.83; Бюл. № 29.
20. *ГОСТ 23401–90 (СТ СЭВ 9746-890).* Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 18 с.

Одержано 28.05.2013