

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА НИКЕЛЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ ПИРОФОРНОСТЬЮ И СРЕДНИМ РАЗМЕРОМ

Член-корреспондент РАН М. И. Алымов¹, Н. М. Рубцов^{1,*},
Б. С. Сеплярский¹, В. А. Зеленский¹, А. Б. Анкудинов², И. Д. Ковалев¹,
Р. А. Кочетков¹, А. С. Шукин¹, Е. В. Петров¹, Н. А. Кочетов¹

Поступило 22.06.2018 г.

Установлено, что использование процесса разложения формиата никеля в потоке аргона при 209°C и последующая обработка полученного нанопорошка в потоке водорода в течение заданного интервала времени позволяют управлять степенью пирофорности и средним размером наночастиц Ni.

Ключевые слова: нанопорошок никеля, формиат никеля, синтез, пассивация, размер частиц, газовая среда.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652484148-51>

Размер металлических частиц в зависимости от способа получения [1–3] может изменяться от нескольких ангстрем до десятков нанометров. Много публикаций связано с управлением их размерами [4, 5]. Таким образом, разработка технологии не только получения наночастиц заданного размера, но и хранения без потери их уникальных свойств является актуальной и востребованной. В настоящее время создаются общие способы управления размером и морфологией наноматериалов [6].

Наночастицы никеля обычно получают в органической среде [2, 3], чтобы избежать образования оксида или гидроксида никеля. В нашей работе [7] предложен метод стабилизации пирофорных наночастиц Ni, синтезируемых при 209°C в потоке водорода, путем пассивации в потоке аргона, содержащем 3% воздуха при комнатной температуре или в сухом воздухе при температурах ниже 0°C. Показано, что обработка образцов порошка формиата Ni в течение 70 мин при 209°C в потоке Ar приводит к образованию непирофорного нанопорошка Ni.

Основной целью настоящей работы является развитие оригинального метода получения нанопорошков, позволяющего целенаправленно изменять размер частиц и пирофорность нанопорошков, что

обеспечивает приемлемый уровень безопасности в технологических операциях с нанопорошками при сохранении уникальных свойств последних. Этот новый метод основан на получении нанопорошков никеля разложением формиата никеля в печи, нагретой до температуры 209°C, при изменении состава газовой среды в процессе разложения (аргон на водород).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительно синтезировали гидроксид никеля при щелочной обработке сульфата никеля. Затем полученный гидроксид осаждали и сушили. Синтез формиата никеля осуществляли в реакции гидроксида никеля с муравьиной кислотой [7]. Формиат Ni начинает диспропорционировать при ~210°C, при этом образуется нанопорошок никеля и выделяются углекислый газ, водород и пары воды [8, 9].

Реактор (описанный в [7, 8]) с насыпками порошка формиата Ni толщиной 1, 2, 3, 4 и 5 мм помещали в печь в кварцевой лодочке и выдерживали 70 мин при 209°C в потоке Ar; затем образцы обрабатывали в потоке H₂ в течение 0–30 минут. После этого реактор вынимали из печи и охлаждали до 20°C в потоке Ar. Для пассивации нанопорошка Ni в поток Ar добавляли 3% воздуха при 20°C. Время пассивации составляло 10–15 мин [8]. Затем кварцевую лодочку с нанопорошком Ni извлекали из реактора и помещали на предметный столик для инфракрасной съёмки. Для определения температуры образца при горении использовали инфракрасную камеру Flir 60 (скорость съёмки 60 кадров/с, разрешение 320 × 240 pix, чувствительность

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской Академии наук, Черноголовка Московской обл.

² Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской Академии наук, Москва

* E-mail: nmrubtss@mail.ru

8–14 мкм). Рентгенофазовый анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН 3М (Россия) с координатно-чувствительным датчиком. Величину удельной поверхности образцов определяли с помощью анализатора Sorbi-M методом БЭТ. Микроструктуру порошков исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа (Zeiss Ultra Plus / INCA 350 Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены зависимости удельной поверхности наночастиц Ni, определённых методом БЭТ, от толщины образца.

Кривая 1 соответствует нанопорошку Ni, который синтезировали 70 мин в потоке аргона при 209°C. Кривая 3 соответствует нанопорошку Ni, который получали в потоке H₂ в течение 70 мин при 209°C и затем пассивировали (10 мин в потоке Ag, содержащем 3% воздуха, при 20°C). Оценим значение среднего диаметра наночастиц по формуле $d = 6 / (\rho s)$, где s — удельная поверхность, $\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$ — плотность никеля. Для образца толщиной 3 мм, полученного в потоке Ag ($s = 22,0 \text{ м}^2/\text{г}$), расчёт по формуле даёт значение

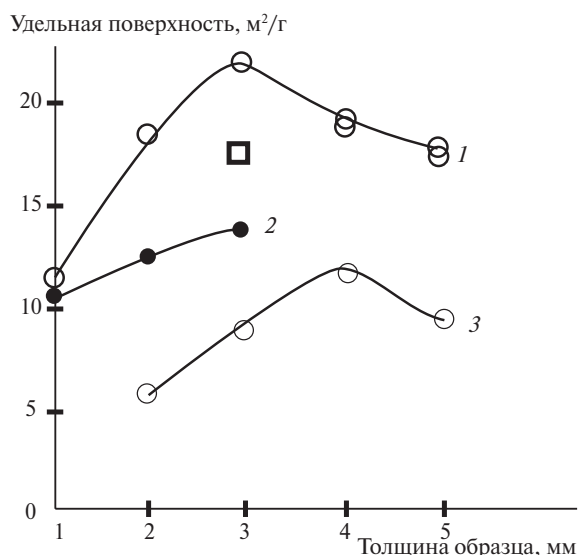


Рис. 1. Зависимости удельной поверхности наночастиц Ni, определённой методом БЭТ, от толщины образцов при различных условиях получения. (синтез из формиата Ni): 1 — 70 мин в потоке Ag при 209°C, без пассивации; 2 — 70 мин в потоке Ag, затем 10 мин в потоке H₂ при 209°C, 15 мин пассивации в потоке Ag, содержащего 3% воздуха при 200°C; 3 — 70 мин в потоке H₂ при 209°C, затем 10 мин пассивации в потоке Ag, содержащего 3% воздуха при 200°C; квадрат — 70 мин в потоке Ag, затем 10 мин в потоке H₂ при 209°C, без пассивации (не пирофорный образец).

$d = 30 \text{ нм}$, а для образца толщиной 3 мм, полученного в потоке H₂ ($s = 7,9 \text{ м}^2/\text{г}$), расчёт даёт величину среднего диаметра наночастиц $d = 85 \text{ нм}$.

Рассмотрим, как меняются значения удельной поверхности нанопорошка никеля, когда в процессе синтеза происходит изменение состава газовой среды. Кривая 2 на рис. 1 относится к нанопорошку Ni, который синтезирован из формиата никеля в течение 70 мин в потоке Ag, затем в течение 10 мин в потоке H₂ при 209°C и 15 мин пассивирован при 20°C в потоке Ag, содержащем 3% воздуха. Квадрат на рис. 1 относится к нанопорошку никеля, синтезированному в течение 70 мин в потоке Ag, затем в течение 10 мин в потоке H₂ без пассивации. Пассивацию не проводили, потому что образец толщиной 3 мм, полученный в этих условиях, разогревается, но не горит (см. рис. 3б). Как видно из рис. 1, значения удельной поверхности находятся между верхней и нижней кривой, т.е. между значениями, полученными для условий синтеза только в потоке Ag или только в потоке H₂.

Из сравнения значений удельной поверхности для квадрата и для кривой 2 при толщине образца 3 мм следует, что пассивация приводит к заметному увеличению среднего размера частиц. Следовательно, можно ожидать, что синтез наночастиц Ni в Ag и затем в H₂ в течение различного времени обеспечит как управление средним размером частиц, так и регулирование степени пирофорности нанопорошка. Обратим внимание, что определённая методом БЭТ зависимость величины удельной поверхности наночастиц Ni, полученных в потоке Ag, от толщины образца для толщины 3–4 мм имеет максимум. Далее исследованы образцы толщиной 1, 2 и 3 мм.

На рисунке 2 представлены фотографии нанопорошков никеля, сделанные с использованием сканирующего электронного микроскопа. Синтез нанопорошков, показанных на рис. 2а, проводили в потоке H₂ при 209°C. Затем они были пассивированы в потоке Ag, содержащего 3% воздуха, при 20°C. Нанопорошки, показанные на рис. 2б, синтезировали в потоке Ag при 209°C. В этом случае пассивация не проводилась, так как порошок не воспламенялся на воздухе. Как видно из рис. 2, частицы Ni существуют в контакте друг с другом, формируя агломераты; средний размер наночастиц Ni, полученных в потоке аргона, заметно меньше, чем для синтезированных в потоке H₂, что находится в качественном соответствии с результатами измерений удельной поверхности, представленными на рис. 1.

Причина пирофорности наночастиц Ni, которые получали в потоке H₂, заключается в том, что обработка формиата Ni водородом вместо аргона

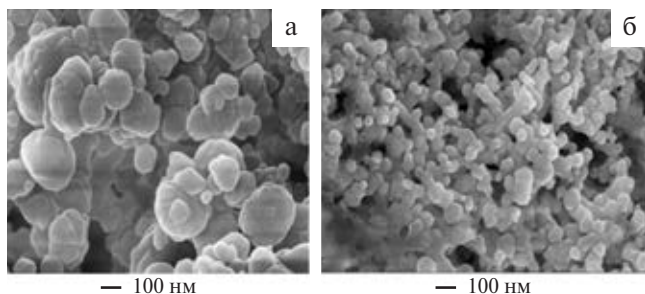


Рис. 2. Фотографии нанопорошков никеля, синтезированных из формиата никеля: *а* – 70 мин в потоке H_2 (при температуре $209^\circ C$), затем охлаждение в потоке Ag и 10 мин пассивации в потоке Ag, содержащего 3% воздуха (при комнатной температуре), толщина образца 2 мм; *б* – 70 мин в потоке Ag (при температуре $209^\circ C$), затем охлаждение в потоке Ag (без пассивации), толщина образца 2 мм.

предотвращает отравление оксидом углерода активного никеля. CO образуется в реакции



и адсорбируется на никеле. В потоке водорода CO реагирует с H_2 на поверхности Ni, активируя эту поверхность [9].

Было показано, что нанопорошок никеля, синтезированный в потоке Ag, может стать пирофорным при последующей обработке H_2 , причём станет ли порошок пирофорным, зависит как от длительности обработки H_2 , так и от толщины образца. Для иллюстрации этого на рис. 3 представлены последовательности видеокadres инфракрасной съёмки динамики разогрева образцов нанопорошка никеля толщиной 1, 2 и 3 мм в воздухе (на каждом кадре слева направо). В нижней части каждого кадра справа показано время (в секундах) после извлечения лодочки с образцами из реактора. Укажем особенности обработки изображений камерой Flir 60: область с максимальным значением температуры имеет одинаковую яркость на всех кадрах независимо от фактического значения температуры. Значения максимальной и минимальной температуры в градусах C показаны вблизи левой границы каждого кадра. Большой крест на каждом кадре фиксирует выбранную точку, в которой непрерывно измеряется температура. Два малых креста указывают на точки с минимальной и максимальной температурой в выделенном прямоугольнике. На рис. 3а показано горение образцов нанопорошка Ni различной толщины, синтезированных при обработке формиата Ni в течение 70 мин в потоке Ag и затем в течение 30 мин в потоке H_2 . Как видно из рис. 3а, все три образца горят в воздухе; образец толщиной 3 мм воспламеняется первым. На рис. 3б представлено горение образцов нанопорошка Ni различной толщины,

полученных обработкой формиата Ni в течение 70 мин в потоке Ag и затем в течение 10 мин в потоке H_2 . Как показывает инфракрасная съёмка (рис. 3б), образец толщиной 3 мм не воспламеняется; образец толщиной 2 мм воспламеняется первым. Наконец, все образцы, синтезированные из формиата никеля в течение 70 мин в потоке Ag без обработки в потоке H_2 , не воспламеняются на воздухе (рис. 3в). Однако так же, как и для образцов на рис. 3а, б, наблюдается самопроизвольная реакция окисления нанопорошка никеля воздухом, сопровождающаяся разогревом образца. В отличие от образцов на рис. 3а, б окисление происходит практически одновременно по всей поверхности без выраженного фронта химического превращения и при значительно меньших температурах.

Рентгенофазовый анализ образцов нанопорошка Ni после взаимодействия с воздухом (условия получения соответствовали рис. 3б) представлен на рис. 4. Результаты рис. 4 подтверждают выводы, сделанные на основании анализа инфракрасной видеосъёмки. Данные, приведённые на рис. 4

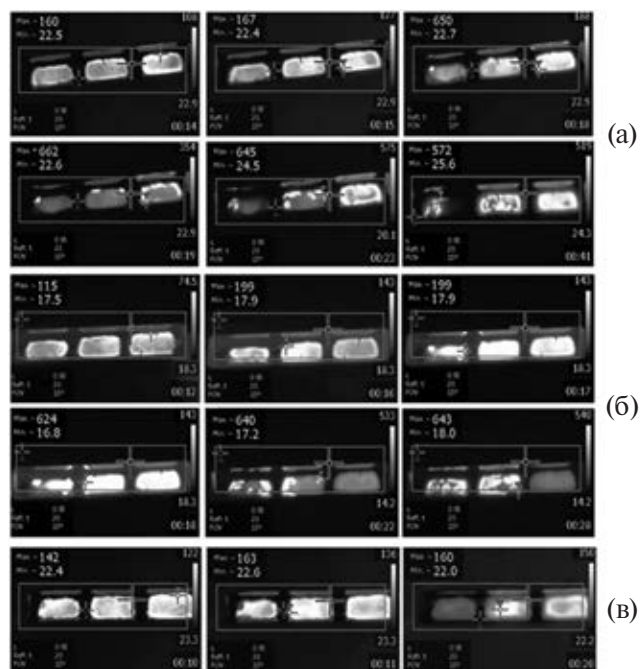


Рис. 3. Последовательности видеокadres инфракрасной съёмки динамики разогрева и горения нанопорошков Ni, полученных в различных условиях из формиата никеля, при взаимодействии с воздухом (начальная температура образцов $20^\circ C$, скорость съёмки 60 кадров в секунду): *а* – образцы толщиной 1, 2 и 3 мм; условия получения: 70 мин в потоке Ag, затем 30 мин в потоке H_2 при $209^\circ C$; *б* – образцы толщиной 1, 2 и 3 мм; условия получения: 70 мин в потоке Ag, затем 10 мин в потоке H_2 при $209^\circ C$; *в* – образцы толщиной 1, 2 и 3 мм, условия получения: 70 мин. в потоке Ag при $209^\circ C$.

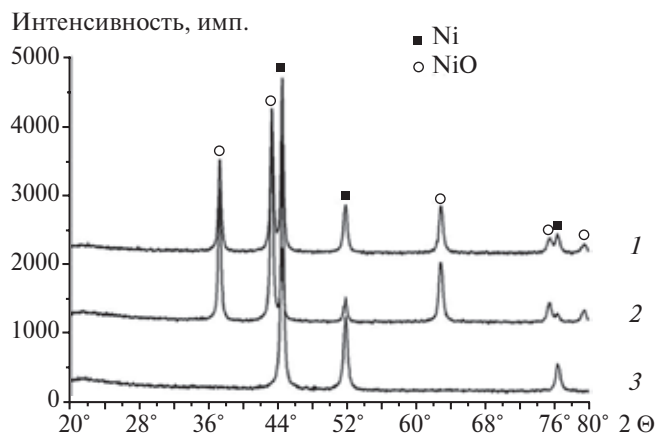


Рис. 4. Рентгенограммы нанопорошков Ni, полученных при одинаковых условиях синтеза (70 мин в потоке аргона и 10 мин в потоке водорода, без пассивации) после контакта с воздухом: 1 — 1 мм (нанопорошок Ni при контакте с воздухом воспламенился и сгорел); 2 — 2 мм (нанопорошок Ni при контакте с воздухом воспламенился и сгорел); 3 — 3 мм (нанопорошок Ni при контакте с воздухом разогревался, но не сгорел).

для образцов различной толщины при одинаковых условиях синтеза, указывают на частичное окисление образцов 1, 2 и отсутствие горения для образца 3. Из рис. 4 видно, что химическое превращение в образцах 1, 2 протекает не полностью: в образцах содержится металлический никель.

Следует отметить, что нанопорошок Ni, полученный в потоке Ar и затем обработанный в потоке H₂, может быть затем пассивирован 10 мин в потоке Ar, содержащего 3% воздуха для дальнейшего хранения. Пассивация частиц, полученных в Ar, не требуется, однако при необходимости их дальнейшей активации требуется обработка в потоке H₂. Кратко суммируем полученные результаты.

Экспериментально показано, что обработка образцов порошка формиата никеля в течение 70 мин при 209°C в потоке аргона не приводит

к образованию пирофорного нанопорошка Ni, в этом случае нанопорошок никеля имеет средний размер 30 нм.

Установлено, что метод синтеза наночастиц Ni из формиата никеля в потоке аргона и дальнейшая обработка полученных наночастиц в потоке водорода в течение различных временных интервалов позволяют изменять как средний размер наночастиц, так и степень пирофорности нанопорошка.

Показано, что варьирование толщины исходного образца формиата никеля позволяет изменять средний размер наночастиц.

Источник финансирования. Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 16–13–00013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, C., Daimon H., Onodera T., Sun S. // *Angew. Chem.* 2008. V. 120. P. 3644–3647.
2. Kundu, P., Nethravathi C., Deshpande P.A., Rajamathi M., Madras G., Ravishankar N. // *Chem. Materials.* 2011. V. 23. P. 2772–2780.
3. Rubio-Garcia, J., Coppel Y., Lecante P., Mingotayd C., Chaudret B., Gauffre F., Kahn M.L. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 988–990.
4. Shulman J.H., Hoar T.P. // *Nature.* 1943. V. 152. P. 102–103.
5. Ganguli A.K., Ganguly A., Vaidya S. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 474–485.
6. Pantes V.F., Krishnan K.M., Alivisatos A.P. // *Science.* 2001. V. 291. P. 2115–2117.
7. Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Zelensky V.A., Ankudinov A.B. // *Mendelev Communs.* 2017. V. 27. P. 631–633.
8. Alymov M. I., Rubtsov N. M., Seplyarskii B. S., Zelensky V. A., Ankudinov A. B. // *Mendelev Communs.* 2017. V. 27. P. 482–484.
9. Dean J. G. // *Ind. Eng. Chem. Soc.* 1952. V. 44. P. 985–990.

SYNTHESIS OF Ni NANOPARTICLES WITH CONTROLLED PYROPHORICITY AND MEAN SIZE

Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov, N. M. Rubtsov, B. S. Seplyarsky, V. A. Zelensky, A. B. Ankudinov, I. D. Kovalev, R. A. Kochetkov, A. S. Shchukin, E. V. Petrov, N. A. Kochetov

Received June 22, 2018

This study establishes that nickel formate decomposition in an argon flow at 209°C and subsequent processing of the obtained nanopowder in a hydrogen flow within a specified time interval, make it possible to control the pyrophoricity and average size of Ni particles.

Keywords: nickel nanopowder, nickel formate, synthesis, pyrophoricity, passivation, particle size, gas medium.