

УДК 538.221+547.992.2

М. В. Іванчук, Б. П. Мінаєв, Л. П. Шепетун,
Я. Д. Король, В. А. Литвин, Р. Л. ГалаганОДЕРЖАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК НІКЕЛЮ У МАТРИЦІ
АМОРФНОГО КАРБОНУ

Методом твердофазного піролізу нікель(II) фульвату у відновлюючій атмосфері H_2 одержано феромагнітні наночастинки нікелю в аморфній карбоновій матриці. Використаний в роботі нікель(II) фульват було добуто шляхом осадження з розчину синтетичного натрій фульвату іонами Ni^{2+} . Використання карбонвмісних прекурсорів на основі синтетичних аналогів гумінових речовин обумовлено відсутністю в їх будові впорядкованих структурних фрагментів, з яких в умовах піролізу могли б формуватися нанокристалічні утворення з атомів Карбону. При повністю стохастичній структурі гумінових речовин, вони характеризуються цілком визначеними показниками вмісту функціональних груп. Наявністю у структурі синтетичних фульвокислот (СФК) карбоксигруп, хіноїдних фрагментів і фенольних гідроксигруп пояснюється їх здатність до соле- та комплексоутворення з polyvalentними катіонами перехідних і неперехідних металів. Проведення піролізу фульватів металів групи Феруму у відновлюючій атмосфері H_2 дозволяє практично повністю вилучити з кінцевого продукту наявний в СФК Оксиген, частково у вигляді CO_2 , частково у складі води. Іони перехідного металу за цих умов відновлюються до атомів металу, які формують наночастинки в оточенні просторової сітки хаотично поєднаних у жорстку структуру лінійних і циклічних карбонових блоків. Досліджено вплив температури піролізу на розміри наночастинок нікелю та характер карбонової матриці. Одержаний нанокмполит охарактеризовано методом рентгенівської дифракції. Показано, що середній розмір частинок в інтервалі температур піролізу 300–1000 °С змінюється від 9 до 52 нм. Масова частка нікелю у композиті при підвищенні температури синтезу збільшується до певної межі, досягаючи при $t = 1000^\circ C$ значень 40–41 %.

Ключові слова: синтетичні фульвати, нікель, нанокмполити, твердофазний піроліз, аморфний карбон, рентгенівська дифрактометрія.

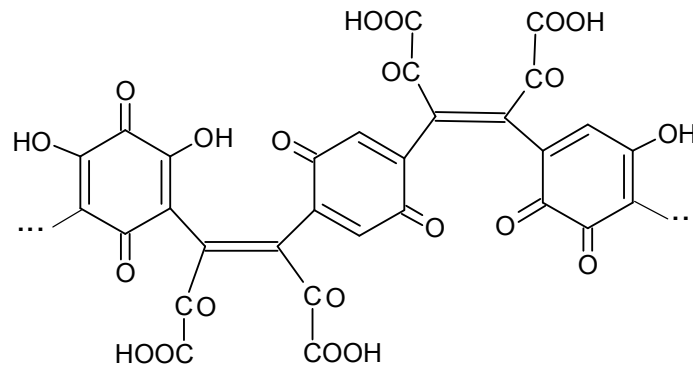
Вступ

Останнім часом магнітні наночастинки в карбонових матрицях викликають значний інтерес як з наукової точки зору так і у зв'язку з можливостями їх практичного застосування [1–3]. Зокрема, такі матеріали можуть бути використані у системах магнітного запису, в біології, медицині, магнітних фарбах, як каталізatori в хімічній промисловості та модифікатори будівельних матеріалів.

Серед методів одержання металічних наночастинок важлива роль належить твердофазному піролізу (термічний розклад) металорганічних прекурсорів. Зокрема, широко використовуються солі органічних кислот, солі поліакрилової кислоти,

композиції на основі полівінілового спирту, металфталоціаніни тощо. Однак, при використанні перелічених матеріалів у процесі піролізу формуються різноманітні нанокристалічні карбонові утворення, наприклад, фрагменти гексагональної сітки графітових площин. У ряді випадків спостерігається ріст карбонових нанотрубок. Для одержання істинно аморфної карбонової матриці застосування перелічених прекурсорів є проблематичним, оскільки у кожному з них з самого початку вже присутні впорядковані структури з атомів Карбону.

У пропонованій роботі зроблено спробу використати у ролі карбонвмісного попередника синтетичні гумінові речовини, зокрема, синтетичні фульвокислоти та їх солі – фульвати. Відомо [4, 5], що для гумінових речовин і продуктів їх взаємодії з метал-іонами характерним є високий ступінь структурної невпорядкованості, обумовлений стохастичним характером процесів формування їх складу і структури.



Для таких речовин, як фульвокислоти, принципово неможливо записати структурну формулу, а зображення, подібні до наведеного вище, покликані лише відобразити природу та кількісне співвідношення функціональних груп різних типів, знайдене за експериментальними даними.

Метою роботи була розробка технології синтезу Ni/C нанокompозиту із використанням синтетичних фульвокислот, як джерела аморфного Карбону.

Матеріали та методика дослідження

Для синтезу нікель-карбонового нанокompозиту було використано розчин синтетичних фульвокислот, одержаних за методикою, описаною у [6]. Масова частка фульвокислоти у розчині встановлювалася гравіметрично, шляхом випаровування води з аліквоти 5 мл розчину і висушування сухого залишку при $t = 115$ °C. Певний об'єм розчину фульвокислоти нейтралізували лугом до pH = 11 і до одержаного розчину натрій фульвату додавали розчин Ni(NO₃)₂. Осад, що випав, промивали методом декантації і висушували при $t = 120$ °C. Одержаний порошок нікель(II) фульвату аналізували на вміст нікелю спектрофотометрично, проводячи мокре озолення за допомогою нітратної кислоти або суміші нітратної кислоти і калій нітрату. Одержаний мінералізація доводили дистильованою водою до об'єму 25 мл і вимірювали оптичну густину розчину при довжині хвилі 395 нм.

Піроліз висушеного при $t = 120$ °C нікель(II) фульвату проводили в атмосфері водню в установці, схема якої наведена на рис. 1. У кожному з дослідів визначалася втрата маси вихідного нікель(II) фульвату шляхом зважування тигля з речовиною до та після піролізу з точністю ± 0.0001 г. Оцінка розмірів наночастинок у композитах, синтезованих при різних температурах піролізу, проводилась за уширенням ліній на рентгенівських дифрактограмах, знятих за методом порошку у випромінюванні лінії FeK_α.

Рис. 1. Схема установки для піролізу в атмосфері H_2

Результати та їх обговорення

Розклад нікель(II) фульвату при нагріванні у водневій атмосфері починається при температурі близько $240\text{ }^\circ\text{C}$ і супроводжується виділенням ряду рідких і газоподібних продуктів. Залежність зменшення маси від температури при фіксованому часі витримки зразка (10 хв) при номінальній температурі наведена на рис. 2.

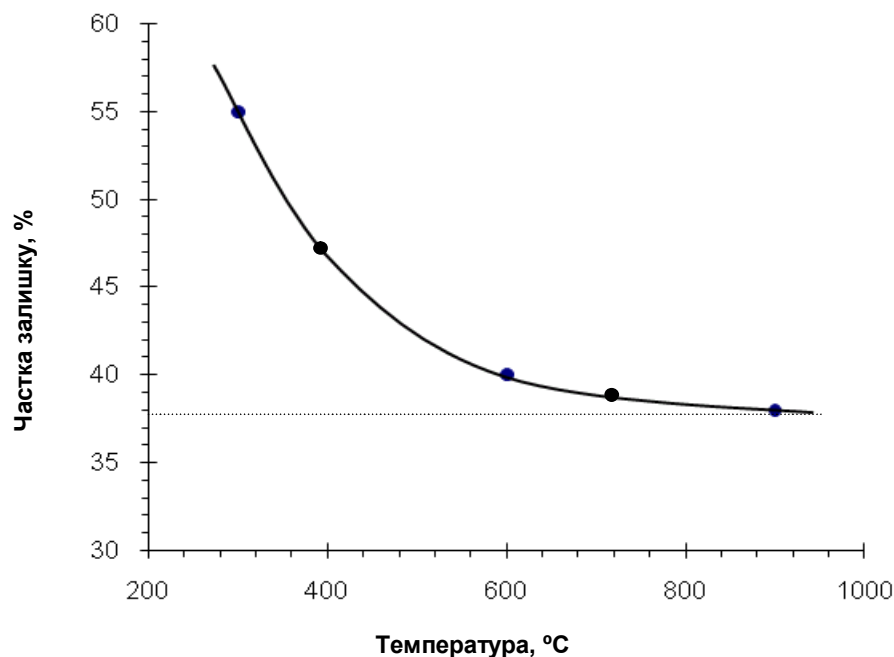


Рис. 2. Залежність втрати маси нікель(II) фульвату від температури синтезу

З наведеної кривої випливає, що видалення летких продуктів розкладу практично завершується в інтервалі температур $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. Вміст нікелю при цьому зростає від 19% у вихідному нікель(II) фульваті до 41.4% у кінцевому нікель-карбонівому композиті. Розміри наночастинок нікелю, визначені за уширенням ліній на рентгенівських дифрактограмах (рис. 3), закономірно зростають з підвищенням температури синтезу.

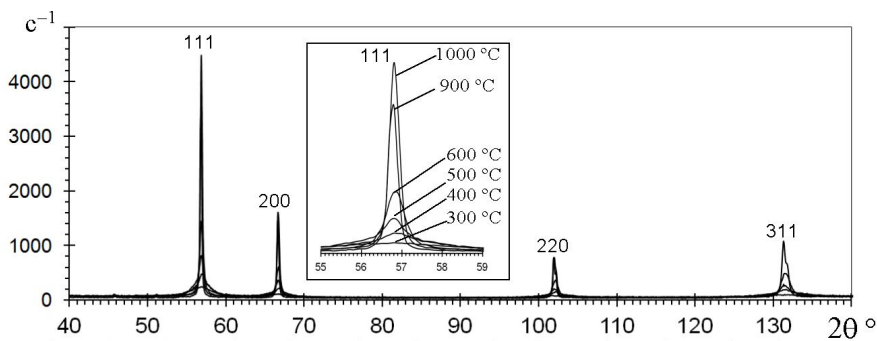


Рис. 3. Дифрактограми Ni/C-композиту для різних температур синтезу

Таблиця 1

Розміри наночастинок нікелю у нанокompозитах, синтезованих при різних температурах

Температура, t °C	Розмір, нм
1000	51.6
900	28.4
600	23.2
500	10.2
400	9.5
300	8.7

Композит, одержаний при температурі 300 °C не має магнітних властивостей, отже розмір наночастинок є меншим за розмір магнітного домена у металічному нікелі. Порошки ж нанокompозитів, синтезованих при вищих температурах притягуються до постійного магніту. На дифрактограмах всіх нанокompозитів є дуже слабо виражене гало в області кутів 20-30 °, характерне для карбонових матеріалів з певним ступенем аморфізації. Відсутні також рефлекси, характерні для кристалічних форм Карбону. Однак, на дифрактограмах для температур 900 і 1000 °C вже фіксуються слабкі рефлекси графітоподібної фази (ГПФ). Відповідні ділянки дифрактограм показані на рис. 4 у збільшеному вигляді. Дані факти, на нашу думку, свідчать про те, що карбонова матриця, яка складає близько 60 % від маси композиту, є рентгеноаморфною.

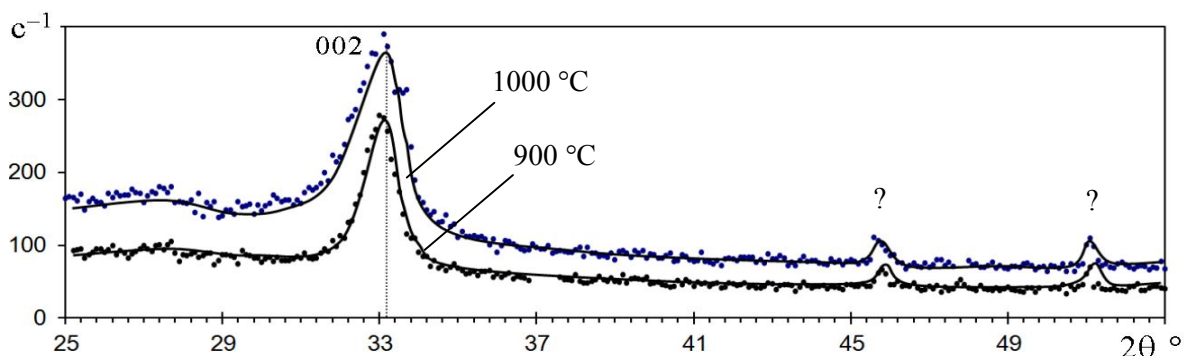


Рис. 4. Початкові ділянки дифрактограм з рефлексами ГПФ.

Для слабких рефлексів, помічених знаком «?», не знайдені відповідники у базі даних

На якісному рівні було відстежено також залежність електропровідності композитів від температури піролізу. При підвищенні температури електропровідність змінювалась від дуже малої величини, характерної для порошоків діелектриків, до значень, які є характерними для металічних порошоків.

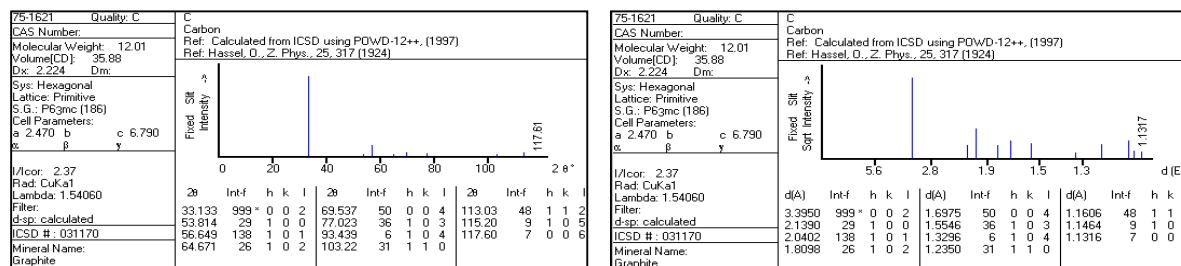


Рис. 5. Картки бази даних PDF для графіту

Зіставлення міжплощинної відстані для атомних площин $\{002\}$ графіту за базу даних PDF і розрахованої за формулою Брегга-Вульфа демонструє достатньо точний збіг значень: 3.395 \AA для графіту і 3.390 \AA для ГПФ у наноккомпозиті. Проте, для більших кутів такої кореляції не спостерігається. Це може бути наслідком того, що ГПФ каталітично формується лише на поверхні наночастинок нікелю, як на темплаті. Однак, за літературними даними [7], подібні дифрактограми можуть давати карбонові наноструктури (у вигляді багатошарових нанотрубок та нановолокон), одержані при піролізі вуглеводнів.

Висновки

Разроблено методику синтезу нікель-карбонового наноккомпозиту з використанням синтетичних фульвокислот як джерела Карбону. В основу методики покладено піроліз нікель(II) фульвату, що протікає у відновлюючій водневій атмосфері. За цих умов формується карбонова матриця з дуже низьким ступенем впорядкованості, про що свідчать результати рентгено-структурного аналізу. Розмір металічних частинок у композиті в інтервалі температур синтезу $300 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ зростає від 9 до 52 nm . При проведенні піролізу за температури $900 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, спостерігається утворення невеликої кількості графітоподібної фази, формування якої може відбуватись за механізмом темплатного синтезу на каталітично активній поверхні наночастинок нікелю.

Список використаної літератури

1. Манукян А. С. Получение и исследование наночастиц никеля в различных углеродных матрицах / А. С. Манукян, А. А. Мирзаханян, Г. Р. Бадалян и др. // Изв. НАН Армении, Сер. Физика. – 2010. – Т. 45, №3, С. 202–209.
2. Козлов В. В. Разработка основ технологии новых металлоуглеродных наноккомпозитов и углеродного нанокристаллического материала под действием ИК нагрева полимеров: Автореф. дис. ... док. техн. наук: 05.27.06/ Владимир Валентинович Козлов.– М.: 2009. – 50 с.
3. Ахметшина Л. Ф. Функционализация металл/углеродных наноккомпозитов фосфатами аммония для улучшения свойств вспучивающихся огнезащитных покрытий / Л. Ф. Ахметшина, Г. А. Лебедева, В. И. Кодолов // Хим. физика и мезоскопия. – 2011. – Т. 13, №4. – С. 520–530.
4. Alvarez-Puebla R. A. Retention and induced aggregation of Co(II) on a humic substance: sorption isotherms, infrared absorption, and molecular modeling / R. A. Alvarez-Puebla, J. J. Garrido, C. Valenzuela-Calahorra, J. G. Goulet // Surf. Sci. – 2005. – Vol. 575 – P. 136–146.
5. Leenheer J. A. Models of Metal Binding Structures in Fulvic Acid from the Suwannee River, Georgia / J. A. Leenheer, G. K. Brown, P. Maccarthy, and S. E. Cabaniss // Environ. Sci. Technol. – 1998. – Vol. 32. – P. 2410– 2416.
6. Патент України № 78162, МПК⁶ C07C 37/00 /Способ получения синтетических фульватов. / Галаган Р. Л.; заявл. 02.12.2005, опубл. 15.02.2007, Бюл. №2.
7. Кузьмичева Г. М. Рентгенография наноразмерных объектов. Часть II /Г. М. Кузьмичева. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2010. – 80 с.

Одержано редакцією 24.12.2012
 Прийнято до публікації 18.01.2013

Аннотация. Иванчук М. В., Минаев Б. Ф., Шепетун Л. П., Король Я. Д., Литвин В. А., Галаган Р. Л. Получение и исследование наночастиц никеля в матрице аморфного углерода. Методом твердофазного пиролиза никель(II) фульвата в восстановительной атмосфере H_2 получены ферромагнитные наночастицы никеля в матрице аморфного углерода. Использованный в работе никель(II) фульват был получен путем осаждения из раствора синтетического натрий фульвата ионами Ni^{2+} . Использование углеродсодержащих прекурсоров на основе синтетических аналогов гуминовых веществ обусловлено отсутствием в их составе упорядоченных структурных фрагментов, из которых в условиях пиролиза могли бы сформироваться нанокристаллические образования из атомов углерода. При полной стохастичности структуры гуминовых веществ они характеризуются вполне определенными показателями содержания функциональных групп. Наличием в структуре синтетических фульвокислот (СФК) карбоксигрупп, хиноидных фрагментов и фенольных гидроксигрупп объясняется их способность к соле- и комплексообразованию с поливалентными катионами переходных и непереходных металлов. Проведение пиролиза фульватов металлов группы железа в восстановительной атмосфере H_2 позволяет практически полностью удалить из конечного продукта содержащийся в СФК кислород, частично в виде CO_2 , частично в составе воды. Ионы переходного металла в этих условиях восстанавливаются до атомов металла, формирующие наночастицы в окружении сетки хаотично соединенных в жесткой структуре линейных и циклических углеродных блоков. Исследовано влияние температуры пиролиза на размеры наночастиц никеля и характер углеродной матрицы. Полученный нанокомпозит охарактеризован методом рентгеновской дифракции. Показано, что средний размер частиц в интервале температур пиролиза 300–1000 °С изменяется от 9 до 52 нм. Массовая доля никеля в композите при повышении температуры синтеза возрастает до определенного предела, достигая при 1000 °С значений 40–41 %.

Ключевые слова: синтетические фульваты, никель, твердофазный пиролиз, нанокомпозиты, аморфный углерод, дифрактометрия.

Summary. Ivanchuk M. V., Minaev B. F., Shepetun L. P., Korol Ya. D., Litvin V. A., Galagan R. L. Preparation and study of nickel nanoparticles in the matrix of amorphous carbon. The ferromagnetic nickel nanoparticles are obtained in the matrix of amorphous carbon by solid-phase pyrolysis of nickel(II) fulvates in a reducing atmosphere of H_2 . The nickel(II) fulvates used in the work were obtained by precipitation of Ni^{2+} ions from a solution of synthetic sodium fulvates. The use of carbon-containing precursors on the basis of synthetic analogues of humic substances is due to the absence of the ordered structural fragments in their composition, from which the nanocrystal formations of carbon atoms might be obtained under the pyrolytic conditions. At full stochasticity of the structure of humic substances they are characterized by the well-defined indicators of the functional groups content. The presence of the carboxy-groups, quinoid fragments and phenolic hydroxy-groups in the structure of synthetic fulvic acids (SFA) determines their ability to the salt and complexes formation with polyvalent cations of transition and non-transition metals. The pyrolysis of the fulvates of the iron-group metals in the reducing atmosphere of H_2 allows to remove the contained oxygen from the final product in the SFA almost completely, partly in the form of CO_2 and the rest - in the form of water. The transition metal ions are reduced to the metal atoms under these conditions, forming the nanoparticles being surrounded by a grid of linear and cyclic carbon blocks being randomly connected into a rigid structure. The pyrolysis temperature influence on the size of nickel nanoparticles and the nature of the carbon matrix was investigated. The obtained nanocomposite was characterized by the X-ray

diffraction. It is shown that the average size of the particles varies within 9 to 52 nm in the pyrolysis temperature interval of 300-1000 °C. The mass fraction of nickel in the composite increases with the rise of the synthesis temperature to a certain limit, reaching the values of 40–41% at the temperature 1000 °C.

Keywords: *synthetic fulvates, nickel nanoparticles, nanocomposites, pyrolysis in solid phase, amorphous carbon, diffractometry.*