

УДК 546.722+546.271

СИНТЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОКСИДНЫХ МАГНИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ**И.Г.Мехдиев, З.Д.Ибаев, А.И.Исрафилов, П.А.Фатуллаева,
С.А.Агаева, А.А.Меджидов***Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана
AZ1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: mehdievismail@yahoo.com*

Дериватографически изучено термическое разложение диметилглиоксиматов (ДМГ) никеля (II), кобальта (III) и смеси гидроксидов железа (II,III). Термическое разложение проводилось в интервале 20-1000⁰С в среде воздуха при нагревании образца со скоростью 10⁰С/мин. Найдено, что ДМГ-никеля разлагается при 320⁰С, а ДМГ-кобальта - при 260⁰С. Продукты разложения изучены рентгено-дифрактометрическим методом и установлено, что полученные порошки никеля, кобальта и магнетита имеют средние размеры 26 нм, 15 нм и 48 нм, соответственно. На основе термограмм изучены порядок (n) и энергия активации (E_a) реакции термического разложения полученных металлокомплексов и показано, что для ДМГ-никеля n=1, E_a = 11.6 кДж/моль, а для ДМГ-кобальта значения этих величин составляют 1.4 и 9.7 кДж/моль, соответственно.

Ключевые слова: магнитные нанопорошки никеля, кобальта, диметилглиоксимат никеля (II), кобальта (III), термическое разложение

Теоретически и экспериментально установлено, что уменьшение размеров частиц веществ до нанометровых приводит к появлению новых свойств, которые отсутствуют в тех же массивных веществах [1,2].

Особенность малых объектов состоит в том, что чем они меньше, тем большую относительную долю в них занимают атомы на границе раздела фаз. Поэтому, уменьшение размера объекта, вызывающее увеличение отношения поверхность/объем, приводит к возрастанию доли поверхностной энергии, которая играет важную роль в нанотехнологических процессах. В последние годы, в результате накопления большого количества экспериментальных данных о зависимостях свойств наносистем от их размеров, появилась новая отрасль современной науки и техники - так называемая «нанотехнология» [3,4].

На базе нанотехнологий создаются нанотрубки, нанопленки, сверхтвердые, текучие, проводящие и тугоплавкие материалы, сорбенты, ионообменники, катализаторы, биосенсоры, мембраны и т.д.

характеризующиеся уникальными физическими и химическими свойствами и поэтому они нашли широкое применение в различных областях современной промышленности [5-7].

В связи с решением проблем нанотехнологии, в настоящее время интенсивно разрабатываются различные методы, в частности, конденсационный метод механохимического диспергирования материала, химический метод, золь-гель метод, восстановление и термическое разложение солей и металлокомплексов и т.д. для получения ультрадисперсных металлических и оксидных наночастиц [8]. Особое место среди них занимает получение магнитных наночастиц путем термического разложения металлокомплексов, поскольку метод термолиза по сравнению с другими дает возможность получать магнитные наночастицы в чистом виде.

Данная работа посвящена получению магнитных наночастиц никеля, кобальта и магнетита (Fe₃O₄) путем термического разложения диметилглиоксимата никеля, кобальта и смеси гидроксидов железа (II,III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения магнитных нанопорошков никеля, кобальта и магнетита были синтезированы диметилглиоксиматы никеля, кобальта и смеси гидроксидов железа (II,III).

К раствору, содержащему 0.01 М ацетата никеля в 25 мл воды, прибавляли 5 мл раствора 10% соляной кислоты. Слабокислый раствор нагревали до 95°C, удаляли нагреватель и прибавляли к нему по каплям при непрерывном перемешивании раствор 0.025М диметилглиоксима в 50 мл этилового спирта. Затем, при интенсивном перемешивании к полученной смеси прибавляли по каплям 10%-ный раствор аммиака до слабого запаха. Реакционный раствор с объемистым осадком помещали на водяную баню на 2 часа, а затем оставляли при комнатной температуре на сутки.

Рыхлый розово-красный осадок диметилглиоксимата никеля отфильтровывали под вакуумом через мелкопористый стеклянный фильтр, промывали 3 раза водой и высушивали в сушильном шкафу при 90°C.

В ИК-спектре полученного комплекса, снятого в таблетках KBr, наблюдались характеристические полосы поглощения при 2350(ОН), 1775(ОН...О), 1585 (CN), и 429 (Ni-N) см⁻¹, которые совпадали с литературными данными [9].

С использованием водных растворов ацетата кобальта был синтезирован также диметилглиоксимат кобальта. В отличие от Ni⁺², обычно трехвалентные соединения кобальта (Co(OH)₃, CoCl₃ и т.д.) в растворах легче восстанавливаются в Co⁺² состояние, чем окисляются из состояния Co⁺² в Co⁺³, а в случае комплексных соединений Co⁺² менее устойчив, чем Co⁺³. Поэтому для получения магнитных порошков кобальта использовался диметилглиоксимат кобальта (III).

Для получения порошков магнетита брали смесь FeCl₂·4H₂O и FeCl₃·6H₂O в мольном соотношении 1:1, добавляли к этой смеси избыточное количество 25 %-ного раствора NH₄OH и нагревали на водяной бане при 80°C в течение 30 минут. В результате была получена смесь гидроксидов железа:

$$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{NH}_4\text{OH} = \text{Fe(OH)}_2 + \text{Fe(OH)}_3 + 5\text{NH}_4\text{Cl} + 10\text{H}_2\text{O},$$
причем Fe(OH)₂ частично окислялся в Fe(OH)₃.

Осадок смеси гидроксидов железа, состоящий, в основном из гидроксида трехвалентного железа, после выделения и очистки нагревали в печи в воздушной среде при 250°C в течение 1.5 часов, в результате чего получали порошок магнетита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью получения магнитных нанопорошков из синтезированных нами металлокомплексов никеля, кобальта и смеси гидроксидов железа (Fe(OH)₂, Fe(OH)₃) было изучено их термическое разложение методом дериватографии в интервале 20-1000°C в среде воздуха. Скорость нагревания составляла 10°C/мин., количество пробы - 50 мг. Термограмма для диметилглиоксимата никеля (ДМГ-Ni) представлена на рис.1.

На термограмме наблюдается один четко выраженный сложный экзотермический эффект при 320-460°C, сопро-

вождающийся резким изменением массы (см. кривую TG на рис.1). Кривая TG состоит из двух частей: в первой - скачкообразное изменение массы происходит при 320°C, т.е. процессы разложения носят взрывной характер и убыль массы образца равна 64%, а во второй - с повышением температуры масса образца уменьшается почти по линейному закону и при 460°C суммарное уменьшение массы составляет 73.6%.

Продукт разложения, полученный при 320°C, изучен рентгено-дифракто-

метрическим методом (XRD D8, $\lambda=1.5418\text{\AA}$, Bruker, Germany), в результате чего установлено, что он содержит

металлический никель со средним размером частиц 26 нм.

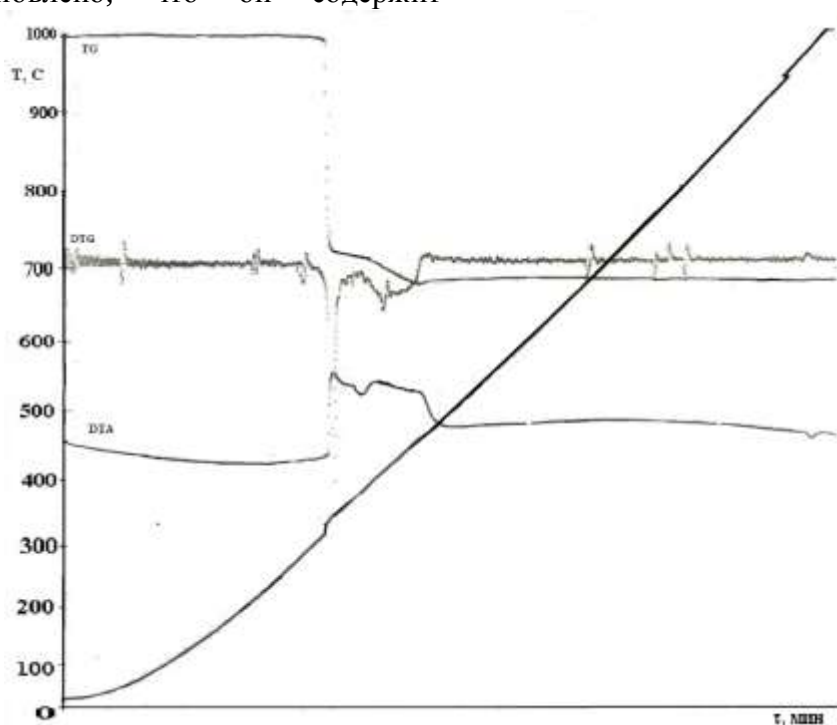


Рис.1. Термограмма термического разложения ДМГ-никеля

Эти размеры сравнимы с размерами частиц порошков никеля, полученных восстановлением нитратов никеля этиленгликолем в гидротермальных условиях при $230\text{--}250^\circ\text{C}$, составляющими 60 нм [10].

При нагревании порошков никеля выше 320°C , благодаря сильной развитой поверхности, частицы никеля быстро окисляются кислородом воздуха с образованием немагнитной закиси никеля, что сопровождается выделением теплоты ($\Delta H_f = -291$ кДж/моль) в интервале $320\text{--}460^\circ\text{C}$ (рис.1, кривая DTA). Выше 460°C в соответствии с кривой TG изменение массы не происходит.

Термогравиметрически также было изучено термическое разложение ДМГ-кобальта и установлено, что полученный продукт разложения при 260°C состоит из частиц кобальта со средним размером 15 нм. Таким же способом изучено термическое разложение смеси гидроксидов железа (II,III). Согласно термограмме смеси исходных гидроксидов при температуре

110° отщепляется 7 молекул воды и образуется $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$ со средним размером частиц 48 нм.

Процессы термического разложения металлокомплексов относятся к типу топохимических реакций [11]. Кинетика таких реакций, как правило, изучается в изотермических условиях и определение основных кинетических параметров (порядок и скорость реакции, энергия активации) является достаточно трудоемким. Однако, при изучении кинетики топохимических реакций все более удобным считается использование политермических методов исследований, в частности, термогравиметрического (DTG) и дифференциального термического анализов (DTA) в условиях линейно повышающейся температуры [12].

В условиях постоянной скорости нагревания значения степени изменения массы изучаемого вещества и теплового эффекта процесса пропорциональны константе скорости превращения изучаемого образца для каждой температуры в

изотермических условиях. Для топокхимических реакций понятие скорости реакции в газообразных смесях и жидких растворах не годится, так как процесс происходит не

в объеме, а на поверхности раздела фаз. Поэтому для таких реакций в качестве скорости принимается изменение во времени степени превращения (α) вещества, т.е.

$$W = d\alpha/dt = \beta d\alpha/dT = k_0(1-\alpha)^n \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

где $\alpha = (m_0 - m)/m_0$, где m_0 - исходное, а m - текущее количество исследуемого вещества, n - порядок реакции, E_a - энергия активации процесса термического разложения, $\beta = dT/dt$ - скорость нагрева, град/мин, R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, а величина k_0 соответствует таким константам скорости реакции, как если бы все частицы системы действительно вступали бы в реакцию, т.е. она представляет собой максимально возможную константу скорости, не зависящую от температуры и определяется кинетическими закономерностями [11].

В условиях линейно повышающейся температуры процессы термического

разложения достаточно хорошо описываются уравнением (1) в дифференциальном виде. На основе (1), с учетом поправки, вводимой допущением Аврами [13], получена зависимость степени превращения от температуры для процесса термического разложения.

$$\alpha(T) = 1 - \exp[-(k_0 \cdot \exp(-E_a/RT)/\beta)^n] \quad (2)$$

Двукратное логарифмирование уравнения (2) окончательно дает:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln[k_0/\beta^n] - E_a/RT \quad (3)$$

Энергию активации реакции термического разложения можно определить из (3), если откладывать $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ на графике как функцию обратной температуры $1/T$ (рис.2).

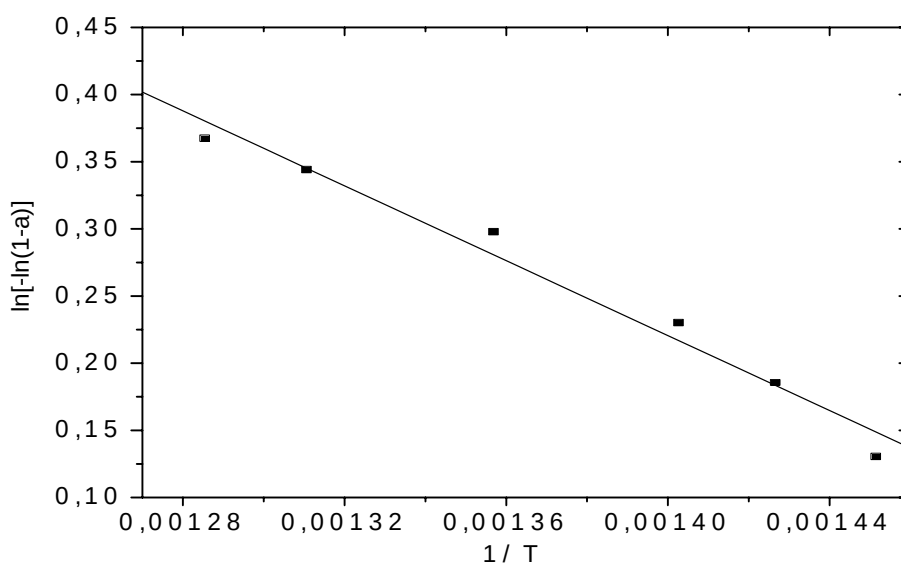


Рис.2. Зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $1/T$ для термического разложения ДМГ-никеля

Тогда наклон прямой равен $-E_a/R$, по которому можно рассчитать энергию активации, а значение величины k_0 находят с помощью экстраполяции, т.е. по точке пересечения прямой с осью ординат. Порядок реакции определен с помощью простого и надежного способа, предложенного Киссинджером [14] и основанном

на нахождении температуры максимума термического разложения изучаемого образца по асимметрии кривой DTG.

Асимметрия кривой DTG определяется по следующему уравнению, которое связано с порядком реакции:

$$S = (d^2m/dT^2)_{н.в.} / (d^2m/dT^2)_{в.в.} = 0.63 \cdot n^2 \quad (4)$$

где $(d^2m/dT^2)_{н.в.}$, $(d^2m/dT^2)_{в.в.}$ – нисходящая и восходящая ветви DTG, соответственно.

Исходя из термограммы ДМГ-никеля, определен порядок реакции, который для первой стадии термического разложения равен 0.86, а для второй – 1.03, т.е. порядок реакции термического разложения ДМГ-никеля, как и для многих топохимических реакций, составляет $n=1$. По наклону прямой $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ и точке пересечения с ординатой рассчитаны значения величин E_a и k_0 , которые, соответственно, равны 11.60 кДж/моль и 14.90 мин⁻¹. Согласно термограмме термического разложения ДМГ-кобальта найдено, что $n=1.4$, $E_a = 9.70$ кДж/моль и $k_0 = 10.50$ мин⁻¹.

Из анализа полученных кинетических данных вытекает, что порядок

реакции термического разложения ДМГ-кобальта выше, чем у ДМГ-никеля, а для энергии активации наоборот. По-видимому, это связано с различной активностью металлов и термической устойчивостью металлокомплексов, поскольку кобальт проявляет более сильную химическую активность, чем никель, поэтому ДМГ-кобальта разлагается при 260⁰С, а распад указанного комплекса с никелем происходит при 320⁰С.

Таким образом, разложение диметилглиоксимата никеля и кобальта при относительно низкой температуре позволяет получать нанопорошки этих металлов в чистом виде, которые являются важными компонентами для создания на их основе нанокompозитов с необходимыми магнитными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Richard W.S. Nanostructure Science and Technology. NY. USA. 1999. 360p.
2. Yammad T.M, Salem J.K, Harrison R.G.. Binding agent affect on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. // Rev. Adv. Mater. Sci., 2009. v.22. p.74-80.
3. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. / РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского. 2005. С.539-568.
4. Togashi T, Naka T, Ohara S., et.al. One-pot hydrothermal synthesis of an assembly of magnetite nanoneedles on a scaffold of cyclic-diphenylalanine nanorods. // J. of Nanoparticle Research. 2010. v.13. №9. p.3991-3999.
5. Lyakhov N.Z. Synthesis of nanomaterials based on solid state chemistry. / Institute of solid state chemistry and mechanochemistry SB RAS. Novosibirsk. 2007. p.1-16.
6. Hammad T.M., Salem J.K., Harrison R.G. Binding agent affect on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. // Rev. Adv.Mater.Sci., 2009. v.22. p.74-80.
7. Бойнович Л.Б. Дальнодействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии. // Успехи химии. 2007. т.75. № 5. С.510-526.
8. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. // Успехи химии. т.74. № 6. С.539-568.
9. Shayma A.S Preparation and Spectral Properties of Mixed-Ligand Complexes of VO(IV), Ni(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II) and Pb(II) with Dimethylglyoxime and N-Acetylglycine. // Euro. Journal of Chemistry. 2010. 7(S1). S.580-586.
10. Məcidov Ə. Ə., Mehdiyev İ. H., İbayev Z. D., Əmiraslanov İ. R., Fətullayeva P. Ə. Yüksək dispersli

- metal tozlarının alınma üsulu. Patent. AR. 2011. № 20110024.
11. Розовский А.Я. Кинетика топочимических реакций. М.:Химия. 1974. 220С.
 12. Sonibare O.O., Ehinola O.A., Egashira R. An investigation into the thermal decomposition of Nigerian Coal. // J.of Applied Sci., 2005. v.5. №1. p. 104-107.
 13. Moreno R.M.B., Medeiros E.S., Ferreira F.C. et.al. Thermogravimetric studies of decomposition kinetics of six different IAC Hevea rubber clones using Flynn-Wall-Ozawa approach. // Plastics, Rubber and Composites. 2006. v.35. №1. p.15-21.
 14. Ферапонтов Ю.А., Путин С.Б., Ферапонтова Л.Л. Изучение кинетики топочимических процессов в неизотермическом режиме дериватографическим методом. // Вестник ТГТУ. 2009. т.15. №4. С.826-835.

METALKOMPLEKSLƏRİN TERMİKİ PARÇALANMASI İLƏ METAL VƏ OKSİD NANOTOZLARININ SİNTEZİ

İ.H.Mehdiyev, Z.D. İbayev, A.İ.İsrafilov, P.Ə.Fətullayeva, S.A.Ağayeva, Ə.Ə.Məcidov

Derivatografiya metodu ilə nikel və kobaltın dimetilqlioksimlə kompleks birləşmələrinin (DMQ-Ni, DMQ-Co) və qarışıq dəmir hidroksidlərinin (II,III) termiki parçalanması 20-1000⁰C aralığında, nümunələri 10⁰C/dəq. sürətlə qızdırmaqla hava mühitində tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, DMQ-Ni kompleksi 320⁰C-də, DMQ-Co isə 260⁰C- də parçalanır. Birləşmələrin termiki parçalanması zamanı alınan magnit xassəli nikel, kobalt və maqnetit tozlarının orta ölçülərinin uyğun olaraq 26 nm, 15 nm və 48 nm olduğu rentgen-difraktometrik üsulla müəyyən edilmişdir. Alınmış birləşmələrin termoqrammaları əsasında onların termiki parçalanma reaksiyalarının tərtibi (n) və aktivləşmə enerjisi (E_a) öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, DMQ-Ni üçün n = 1, E_a = 11,6 kC/mol; DMQ-Co üçün isə n = 1,4, E_a = 9,7 kC/mol təşkil edir.
Açar sözlər: nikelin və kobaltın nanotozları, Ni-dimetilqlioksim, Co-dimetilqlioksim, termiki parçalanma

SYNTHESIS OF METAL AND OXIDE MAGNETIC NANOPOWDERS BY THERMAL DECOMPOSITION OF METAL COMPLEXES

I.H.Mekhdiyev, Z.D.Ibayev, A.I.Israfilov, P.A.Fatullayeva, S.A.Agaeva, A.A.Medjidov

The thermal decomposition of nickel and cobalt dimethylglyoximes (DMG-Ni, DMG-Co) and mixed of iron hydroxides (II,III) by derivatographic methods has been investigated in air conditions within a the range of 20-1000⁰C with heating rate of 10⁰C/min. Thermal decomposition was observed for DMG-Ni at about 320⁰C, for DMG-Co at about 260⁰C. Products of the thermal decomposition have been analysed by XRD methods and it has been established that obtained magnetic Ni, Co and Fe₃O₄ powders have average sizes of 26 nm, 15 nm and 48 nm, respectively. On thermogramm basis, order (n) and energy activity (E_a) of the thermal decomposition reactions has been studied and it revealed that for DMG-Ni n=1, E_a = 11,6 kJ/mol and for DMG-Co these values are 1,4 and 9,7 kJ/mol, respectively.
Keywords: Ni and Co magnetic nanopowders, nickel and cobalt dimethylglyoximes, thermal decomposition.

Поступила в редакцию 28.01.2012.