

Ф.І. Глазунов, І.А. Даніленко, Г.К. Волкова, В.О. Глазунова, Т.Є. Константінова

Вплив умов синтезу на структуру та розмір наночастинок оксиду нікелю

*Донецький фізико-технічний інститут ім. А.А. Галкіна НАНУ
м.Донецьк-114, вул. Р.Люксембург, 72, Україна, e-mail: Glazunov-Fedor@rambler.ru*

Методом термічного розкладання оксалату, нітрату та гідроксиду нікелю були отримані нанопорошки оксиду нікелю. Вивчено залежність морфології та розміру наночастинок оксиду нікелю від типу прекурсорів та температури його прожарювання. За допомогою трансмісійної електронної мікроскопії і рентгеноструктурного аналізу було показано утворення нанопорошків 100 % кубічної фази оксиду нікелю з розмірами від 5 до 150 нм з монодисперсним або бімодальним розподілом по розмірах та монокристалічною або розвиненою поруватою структурою (в залежності від прекурсорів і температури прожарювання).

Ключові слова: оксид нікелю, нанопорошки, термічне розкладання, гідроксид нікелю, нітрат нікелю, оксалат нікелю, розмір, структура.

Стаття постуила до редакції 20.07.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

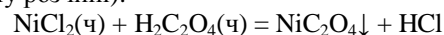
В останні роки наноструктурні оксидні матеріали привертають все більшу увагу в зв'язку з їх унікальними оптичними, магнітними, напівпровідниковими, хімічними та механічними властивостями [1]. Одним з таких матеріалів є нанокристалічний оксид нікелю, який має антиферомагнітні [2], напівпровідникові (напівпровідник Р-типу, з шириною забороненої зони (3,6 - 4,0 eV) [3].) і люмінесцентні властивості [4]. Оксид нікелю застосовується як каталізатор для конверсії вуглеводнів [5], в Li-іонних батареях [6], як похідний матеріал для аноду твердооксидного паливного елемента [7] та в якості наповнювача у композиційних керамічних матеріалах [8].

Існують різні методи синтезу наночастинок оксиду нікелю, такі, як золь-гель [9], метод хімічного осадження [10], випаровування електронним пучком [11], магнетронного розпилення [12] та інших, при цьому фізико-хімічні властивості наночастинок оксиду нікелю істотно залежать від методу та умов проведення синтезу. Зокрема, нанокристалічні частинки з вузьким розподілом за розмірами можна отримати використовуючи метод термічного розкладання [13 - 15]. При термічному впливі відбувається збільшення розміру наночастинок по певним механізмам, які були детально розглянуті в роботі [16]. Кінетика процесу термічного розкладання нітрату нікелю детально вивчена в роботах [17 - 18], однак, там відсутні дослідження

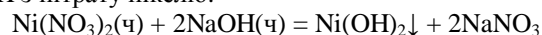
структури отриманого оксиду. В роботі [19] були проведені значні дослідження оксидів, що отримувалися методом термічного розкладання оксалатів, карбонатів, цитратів та ін. солей металів. Цей метод добре вивчений, не вимагає складного обладнання та дорогих матеріалів, однак, незважаючи на велику кількість робіт в цьому напрямку, поки що немає повної ясності у виборі вихідних реагентів та умов розкладання. Тому є необхідність провести дослідження в даному напрямі та порівняти характеристики нанопорошків оксиду нікелю, отриманих при прожарюванні різних вихідних речовин в широкому температурному діапазоні.

І. Методика експерименту

Для отримання нанопорошків оксиду нікелю методом термічного розкладання в якості вихідних речовин використовувалися: комерційний нітрат нікелю марки (ч), синтезовані нами оксалат та гідроксид нікелю. Оксалат нікелю був отриманий з хлориду нікелю (марки (ч)) в результаті реакції (у водному розчині):



Гідроксид нікелю синтезувався осадженням NaOH з нітрату нікелю:



Нітрат нікелю та синтезовані гідроксид і оксалат нікелю було прожарено на повітрі при температурах

300, 400, 500, 600, 700 °С для розкладання сполук до оксиду нікелю (швидкість нагрівання 250 °С/час, час витримки при температурі нагрівання 1 час). Мінімальна температура прожарювання (300 °С) більша за температуру розкладання для всіх типів прекурсорів. Також для порівняння було досліджено комерційний оксид нікелю компанії РЕАХІМ марки (ч).

Структура і розмір частинок синтезованого і комерційного оксиду нікелю та вихідного оксалату нікелю вивчалися методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) на електронному мікроскопі JEM - 200А фірми JEOL. Фазовий склад і розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) на дифрактометрі ДРОН - 3. Методика препарування для ПЕМ полягала в нанесенні на підкладку за допомогою ультразвукового диспергатора - УЗДН-1А водної суспензії порошку, що досліджується [20]. Розмір ОКР визначався за формулою Дебая - Шерера [21].

II. Результати та їх обговорення

Прожарювання всіх вихідних речовин у вивченому діапазоні температур призвело до утворення 100 % кубічної фази оксиду нікелю, однак отримані нанопорошки суттєво відрізняються у

морфології і гранулометричному складі.

Рентгенограми отриманих нанопорошків (рис. 1 а,б) відповідають однофазному кубічному оксиду нікелю. Підвищення температури прожарювання призводить до зменшення ширини піка, що свідчить про збільшення розміру частинок оксиду нікелю.

Розглянемо продукти синтезу для кожного прекурсорів відокремлено.

Прекурсор Ni(NO₃)₂. Мікроструктура NiO, отриманого прожарюванням Ni(NO₃)₂ при температурах 400 та 700 °С, представлена на рис. 2. Електроннограма (рис. 2,а, врізка), що відповідає кубічному оксиду нікелю (a = 0,417 нм), має вигляд кільця з яскравими рефлексамі. Зображення частинок та характер рефлексів свідчать про бімодальний розподіл частинок за розмірами, де дрібні частинки дають внесок в суцільні кільця, а великі частинки в точкові рефлекси. Як видно з рис. 2, частки NiO, отримані при температурі прожарювання 300 – 600 °С мають бімодальний розподіл з розмірами наночастинок 10 – 50 нм (1 тип) і більшими частинками (2 тип) з вираженим огрануванням і розміром 0,5 - 2мкм. З ростом температури спостерігається збільшення розміру частинок першого типу (до 100 – 200 нм при температурі 700 °С) та їх поступове спікання з

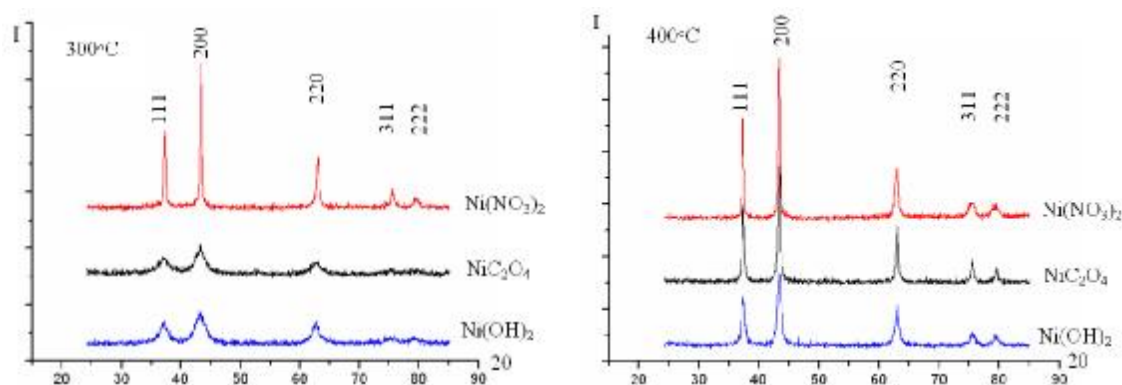


Рис. 1. Рентгенограми NiO, отриманого прожарюванням NiC₂O₄, Ni(NO₃)₂ і NiOH при температурах 300 (а) та 400°С (б).

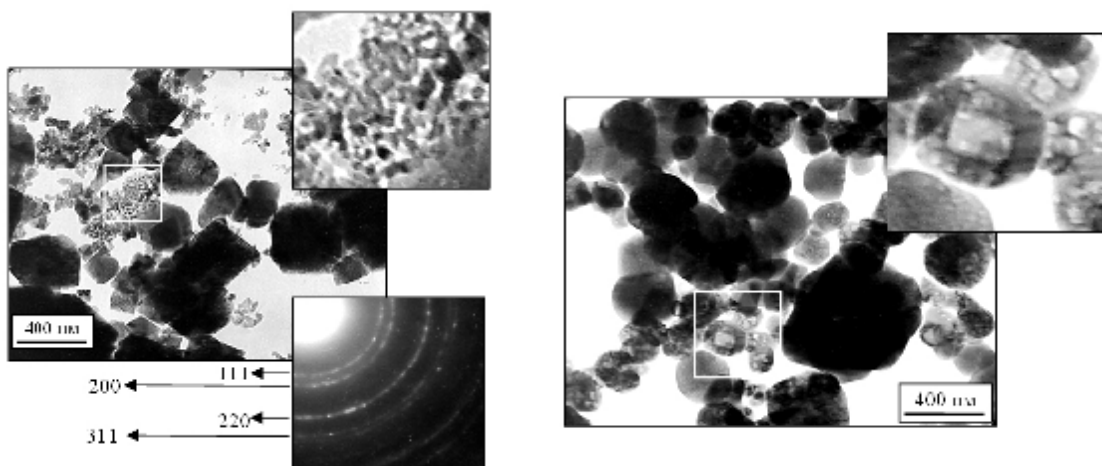


Рис. 2. Структура NiO, отримані прожарюванням Ni(NO₃)₂, при 400°С (а) та 700°С (б).

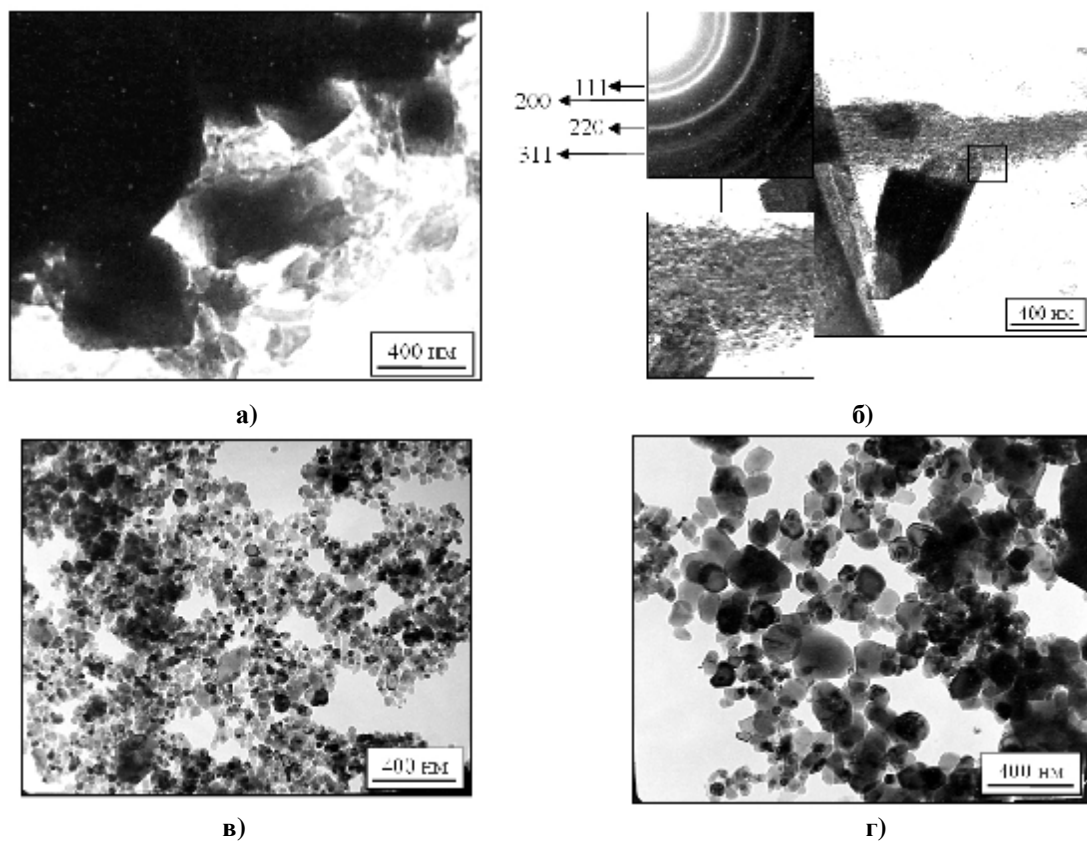


Рис. 3. Структура NiC_2O_4 (а), нанопорошків NiO , отриманих прожарюванням NiC_2O_4 при 300 (б) та 500 °С (в). Оксид нікелю комерційного походження (для співставлення) (г).

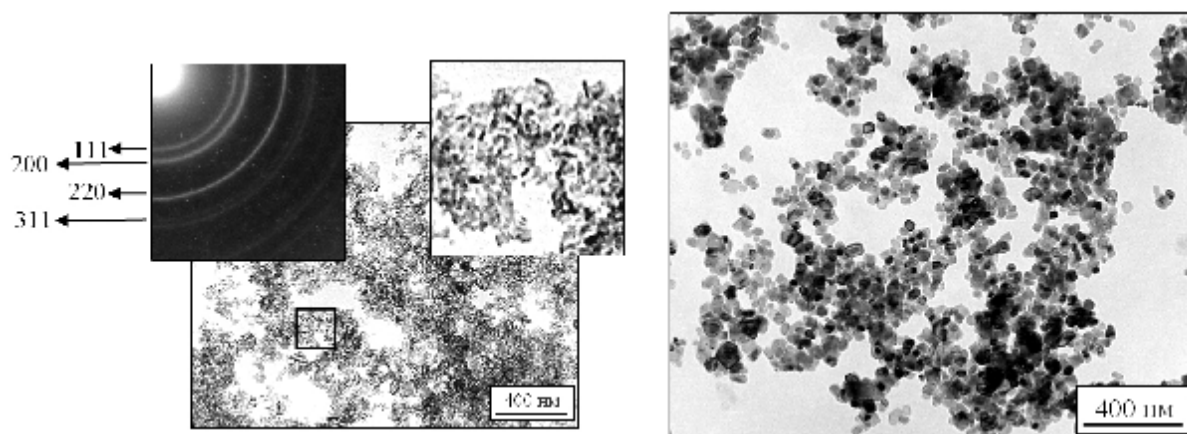


Рис. 4. Структура порошків NiO , отриманих прожарюванням $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при 300(а), 500°С (б).

Таблиця 1

Залежність розміру ОКР (нм) і середнього розміру частинок d (нм) NiO (досліджених метод ПЕМ) від температури прожарювання для використаних прекурсорів

Температура, °С	300		400		500		600		700	
	ОКР	d	ОКР	d	ОКР	d	ОКР	d	ОКР	d
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	26	20	35	30	38	40	42	110	78	300
NiC_2O_4	6	8	33	25	37	32	40	50	46	120
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	5	15	13	25	26	40	40	60	48	80

утворенням каркасних структур і розвинутою нанопоруватою структурою (рис. 2,б). Підвищення температури прожарювання не робить істотного впливу на розмір частинок другого типу, проте викликає зникнення їх огранювання. Можливою причиною бімодального розподілу частинок NiO за розмірами може бути неоднорідність продукту розкладання $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. З ростом температури прожарювання спостерігається збільшення розмірів областей когерентного розсіювання (табл. 1), до цього ж при температурах вище 600°C спостерігається велика розбіжність між величиною ОКР і розмірами частинок першого типу за даними ПЕМ. Останнє викликано тим, що частинки мають полікристалічну структуру (рис. 2,б, врізка), розмір кристалітів в якій не можливо урахувати про визначенні середнього розміру за допомогою ПЕМ.

Прекурсор NiC_2O_4 . Синтезований оксалат нікелю (рис. 3,а) має середній розмір частинок 500 нм. При його прожарюванні утворюється кубічна фаза NiO (рис. 3,б-в) з параметрами, еквівалентними попередньому варіанту синтезу, але з іншим характером електронної дифракції. При температурі прожарювання 300°C (рис. 3,б, врізка) спостерігається утворення наночастинок оксиду нікелю з розмірами зерен 5 - 10 нм, об'єднаних у великі агрегати, за формою подібні частинкам NiC_2O_4 . Електроннограма, відповідає кубічному оксиду нікелю, представляє собою суцільні кільця (рис. 3,б, врізка), внесок в які дають наночастинки оксиду нікелю з малим розміром. При температурі прожарювання 500°C (рис. 3,в) утворюються наночастинки NiO з розмірами 30 – 80 нм. Неоднорідність частинок по розміру має невелику ступінь. З ростом температури відбувається збільшення розміру частинок і ОКР, так при температурі розкладання 700°C розмір частинок оксиду нікелю досягає 100 – 300 нм. Для порівняння на (рис. 3г) представлений комерційний оксид нікелю марки (ч) з розміром частинок 50 - 200 нм.

Прекурсор $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Прожарювання $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при температурі 300°C призводить до утворення NiO з розміром зерен 5 – 10 нм (рис. 4,а). Електроннограма (рис. 4,а, врізка) відповідає також кубічному NiO. Зі

збільшенням температури прожарювання спостерігається зростання розміру частинок і ОКР (40 нм при 500°C) (рис. 4,б). Оксид нікелю, отриманий з гідроксиду нікелю, відрізняється від перших двох варіантів найбільш однорідним розміром частинок і малою агрегованістю.

Виявлено гарну відповідність ОКР та середнього розміру частинок NiO зі всіх похідних прекурсорів для температур прожарювання менше 600°C і значне розходження при більш високих температурах (табл. 1).

Висновки

В роботі досліджено структуру нанопорошків NiO, одержаних методом термічного розкладання з різних видів прекурсорів. Прожарювання всіх вихідних прекурсорів у вивченому діапазоні температур призвело до утворення 100 % кубічної фази оксиду нікелю, з розмірами частинок від 5 до 150 нм з монодисперсним або бімодальним розподілом по розмірах та монокристалічною або розвинутою поруватою структурою (в залежності від прекурсорів і температури прожарювання).

Найбільш однорідними і дрібнодисперсними виявилися нанопорошки оксиду нікелю, отримані прожарюванням оксалату і гідроксиду нікелю при температурі $400 - 500^\circ\text{C}$. Дані нанопорошки мають розмір близько 30 – 40 нм і можуть бути використані в якості наповнювача для створення дисперсно-зміцнених керамічних матеріалів, або як компонент матеріалу анода твердооксидного паливного елемента і т.д.

Глазунов Ф.І. - аспірант ДонФТІ НАНУ;
Даніленко І.А. - к.ф.-м.н., старший науковий співробітник ДонФТІ НАНУ;
Волкова Г.К. - науковий співробітник ДонФТІ НАНУ;
Глазунова В.О. - науковий співробітник ДонФТІ НАНУ;
Константинова Т.Є. - д.ф.-м.н, професор, старший науковий співробітник.

- [1] J.L. Gunjakar, A.M. More, and C.D. Lokhande. Sensors and Actuators B 131(2), 356 (2008).
- [2] S.R. Krishnakumar, M. Liberati. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310(1), 8 (2007).
- [3] H. Yang, Q. Tao, X. Zhang, A. Tang. J. Alloys Compd. 459, 98 (2008).
- [4] C.D. Guerra, A. Remon, J.A. Garcia. Physica Status Solidi (a) 163(2), 497 (1997).
- [5] Heba M. Gobara. Egypt. J. Petrol. (2012),
- [6] S.A. Needham et al. Journal of Power Sources 159, 254 (2006).
- [7] F.I. Glazunov, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova. Nanostruktornoje materialovedenie 3, 98 (2011).
- [8] Jose´ S. Moya , Sonia Lopez-Esteban Progress in Materials Science 52, 1017 (2007).
- [9] L. Xiang, X.Y. Deng, and Y. Jin. Scripta Materialia, vol. 47(4), 219 (2002).
- [10] U.M. Patil et al. Applied Surface Science 255, 2603 (2008).
- [11] K. Tetsuo and Y. Toshiakazu. Journal of Applied Physics 77(12), 6651 (1995).
- [12] H. Hahn and R.S. Averbach. Journal of Applied Physics 67(2), 1113 (1990).
- [13] T. Nathan, A. Aziz, A.F. Noor, and S.R. S. Prabaharan. Journal of Solid State Electrochemistry 12(7-8), 1003 (2008).

- [14] F.-b. Zhang, Y.-k. Zhou, H.-l. Li. Mater. Chem. Phys. 83, 260 (2004).
- [15] W. Wang, Y. Liu, C. Xu. Chemical Physics Letters 362(1-2), 119 (2002).
- [16] T. Konstantinova, I. Danilenko, V. Glazunova, G. Volkova, O. Gorban. Journal of Nanoparticle Research. 13(9), 4015 (2011).
- [17] Brockner, W., Ehrhardt, C., Gjikaj. Thermochemica Acta 456, 64 (2007).
- [18] A.M. Gadalla. Journal of Thermal Analysis 37, 319 (1991).
- [19] C. Bluthardt, C. Fink, K. Flick. Catal.Today 137, 132 (2008).
- [20] A.S. Doroshkevich, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinovna dr. Jelektronnaja mikroskopija i prochnost' materialov 13, 151 (2006).
- [21] R.W. James. Optical principles of the diffraction of X-rays (London Bell and Hyman, 1948).

F.I. Glazunov, Y.A. Danilenko, G.K. Volkova, V.A. Glasunova, T.E. Konstantinova

Influence of Synthesis Conditions on Structure and Size of Nickel Oxides Nanoparticles

*Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin
National Academy of Sciences of Ukraine 83114, Ukraine Donetsk-114, R.Luxembourg str., 72*

Nickel oxide nanopowder of different grain size were obtained by thermal decomposition of nickel oxalate, nitrate and hydroxide. The dependence of morphology and size nanoparticles of nickel oxide from the type of the precursor and its calcination temperature was studied. Formation of nanopowders with 100 % of the cubic phase of nickel oxide with sizes ranging from 5 to 150 nm with a monodisperse or bimodal size distribution and monocrystal or porous structure (depending on the precursor and the calcination temperature) has been shown by transmission electron microscopy and X-ray analysis.

Keywords: nickel oxide, nanopowder, thermal decomposition, nickel hydroxide, nickel oxalate, nickel nitrate, size, structure.