

PACS numbers: 61.10.Nz, 61.43.Gt, 64.70.Nd, 81.05.-t, 81.07.Wx, 81.16.-c, 81.70.Pg

## Перетворення в наноструктурних порошках ніклю і нанокompозиті нікель/декстран

Л. С. Семко, О. І. Кручек, Л. С. Дзюбенко, П. П. Горбик, О. І. Оранська

*Інститут хімії поверхні НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна*

Одержано порошки мікрокристалічного, нанокристалічного та аморфного ніклю, а також нанокompозити на основі декстрану та нанокристалічного ніклю. Методами електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, диференціального термічного аналізу та диференціальної термогравіметрії вивчено структури й процеси перетворення порошків ніклю і нанокompозиту Ni/декстран. Досліджено особливості кристалізації аморфного і нанокристалічного Ni, його окиснення в порошках і нанокompозиті Ni/декстрин; визначено точку Кюрі.

Получены порошки микрокристаллического, нанокристаллического и аморфного никеля, а также нанокompозиты на основе декстрана и нанокристаллического никеля. Методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, дифференциального термического анализа и дифференциальной термогравиметрии исследованы структуры и процессы преобразования порошков никеля и нанокompозита Ni/декстран. Изучены особенности кристаллизации аморфного и нанокристаллического Ni, его окисления в порошках и нанокompозите Ni/декстран; определена точка Кюри.

Powders of microcrystalline, nanocrystalline and amorphous nickel, and nanocomposites based on dextrane and nanocrystalline nickel are fabricated. Using electron microscopy, x-ray spectroscopy, differential thermal analysis, and differential thermogravimetry, both the structures and the transformations of nickel powders and Ni/dextrane nanocomposite are investigated. The features of crystallization processes in amorphous and nanocrystalline nickel and its oxidation in powders and Ni/dextrane nanocomposite are studied. The Curie temperature is determined.

**Ключові слова:** нанокристалічний нікель, нанокompозит, декстран, перетворення, синтез.

*(Отримано 1 березня 2007 р.)*

## 1. ВСТУП

Перехід до високих технологій потребує створення принципово нових конструкційних матеріалів, функціональні параметри яких визначаються властивостями областей, які повинні формуватися заданим чином, а також процесами, що відбуваються на атомному, молекулярному рівнях, в монослоях і нанооб'ємах [1].

Останнім часом, значна увага дослідників приділяється створенню наноструктурних і нанокластерних матеріалів з використанням перехідних металів. Поряд із залізом і кобальтом, нанокристалічний нікель — перспективний компонент для створення електропровідних і магнетних наноматеріалів сучасного рівня з різноманітною побудовою кластерів [2]. Відомо [1–7] застосування нанокомпозитів на його основі в мікроелектроніці, сенсорних системах, каталізі, медицині. Раніше нами досліджено структуру, електричні, магнетні та сенсорні властивості нанокомпозитів в системі поліетилен–нанокристалічний нікель [7–9]. Проте аналіз робіт різних авторів [1–10] свідчить, що процеси окиснення нанокристалічного нікелю, структурного та хімічного його перетворення в порошках та нанокомпозитах на його основі при нагріванні, диспергуванні, технологічних процесах недостатньо вивчені і потребують подальшого дослідження. Окрім того, немає чітких уявлень як змінюється структура і властивості нанокристалічного нікелю при зміні розмірів кристалітів і як відрізняються ці властивості в порівнянні із мікрокристалічним нікелем.

Мета роботи — вивчити перетворення в нанокристалічним Ni і шаруватому нанокомпозиті на його основі нікель/декстран при нагріванні. Така інформація необхідна для розробки нового типу низькотемпературних сенсорів і нанокомпозитів медико-біологічного призначення.

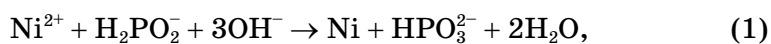
## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для дослідження перетворень, що відбуваються в Ni, обрано зразки порошоків мікрокристалічного, нанокристалічного і аморфного нікелю, а також шаруватого нанокомпозиту нікель/декстран. Порошки мікрокристалічного нікелю одержано із монолітного зразка нікелю (вміст Ni 99,9%). Нанокристалічний і аморфний нікель виготовляли методом хімічного відновлення його солі.

На сьогодні існує багато методів отримання нанорозмірних частинок [1–3, 10]. Ми вибрали метод відновлення солі нікелю в розчині із застосуванням, як відновника, гіпофосфіту натрію. Цей метод менш енергоємний, ніж інші і приваблює своєю доступністю і достатньо великою швидкістю реакцій відновлення. Проте, відомо [1, 10], що застосування гіпофосфіту натрію при синтезі нікелю приводить до

утворення сторонніх фаз сполук фосфору. Однак вищенаведений метод широко використовується в промисловості для одержання порошків Ni технічного призначення та формування покриття (ніклювання). Хімічне відновлення хлориду нікелю проводили гіпофосфітом натрію в лужному середовищі (рН = 9) за умови нагрівання до 90–95°C в присутності цитрату натрію та хлориду амонію.

Процес синтезу нанокристалічного і аморфного нікелю можна представити наступною схемою:



Нами встановлено, що при співвідношенні гіпофосфіт натрію = 1:3, Ni:цитрат натрію = 3:1 утворюється нанокристалічний нікель, а при наявності значного надлишку гіпофосфіту натрію та цитрату натрію – аморфний нікель.

Одержання наноконкомпозитів проводили наступним шляхом. Шаруваті наноконкомпозити на основі нанокристалічного нікелю і декстрану виготовляли змішуючи нікель з 10% водним розчином декстрану в ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2 з наступною сушкою за температури 90°C. Вміст декстрану змінювали від 0,2 до 0,5 г на 1 г нікелю. Зшивку декстрану проводили за допомогою епіхлоргідрину в лужному середовищі. Оптимальна кількість епіхлоргідрину в реакційній суміші складала 1%.

Для вивчення властивостей порошків Ni одержаного композиту застосовували наступні методики. Дослідження морфології порошків нікелю та наноконкомпозиту проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа JEOS JSM-35 (Японія) за умови збільшення до 5000 раз та вакууму  $5 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст. Зразки фіксували в утримувачі за допомогою срібної пасти. Для вивчення структури вищезазначених матеріалів використовували рентгеноструктурний аналіз. Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 з геометрією зйомки за Бреґгом–Брентано у випроміненні  $\text{CuK}_\alpha$ -лінії аноду та Ni фільтром у відбитих променях. При цьому вводили такі позначення:  $I$  — інтенсивність,  $\text{с}^{-1}$ ;  $2\Theta$  — значення кута відбитого променя. Розмір кристалів розраховували за допомогою формули Шеррера [11] з використанням автоматизованої методики [12].

Для вивчення процесів окиснення порошків нікелю та шаруватого наноконкомпозиту Ni/декстран застосовували метод диференціального термічного аналізу (ДТА) та диференціальної термогравіметрії (ДТГ). Криві ДТА, втрати маси TG та швидкості втрати маси DTG реєстрували на дериватографі Q-1500Д фірми МОМ (Будапешт) в інтервалі температур 20–1000°C за швидкості нагрівання 10°C/хв. Наважка речовин складала 0,5–0,7 г. Для характеристики процесів, що відбуваються при термографічних дослідженнях вводили наступні

позначення:  $T_0$  — температура, яка характеризує початок окиснення порошків ніклю;  $T_K$  — температура Кюри;  $T_1, T_2, T_3$  — температури екзотермічних піків в досліджених зразках;  $T_4$  — температура максимальної швидкості зміни маси;  $m_1, m_2$  — маса зразка початкова та за певної температури відповідно;  $\Delta m$  — зміна маси зразка,  $\Delta m = m_1 - m_2$ ,  $\Delta m/m_1$  — відносне значення зміни маси зразка, %.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані результати наведено на рис. 1–5 і у табл. 1.

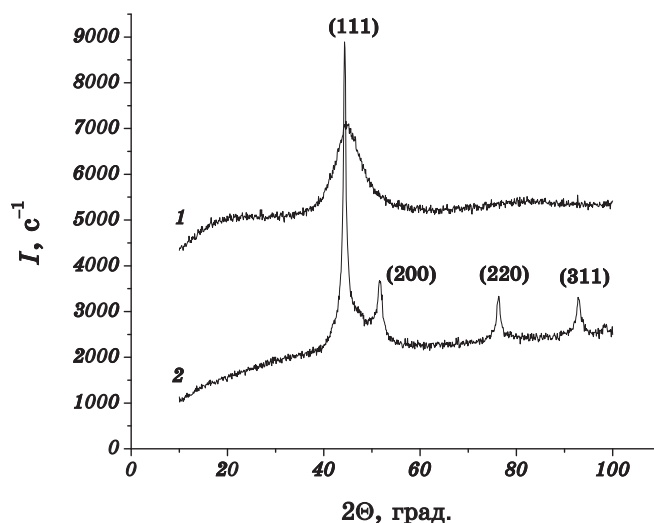
Дані рентгенофазового аналізу дозволили ідентифікувати фазу Ni в отриманих порошках (рис. 1). З вигляду дифрактограм (рис. 1, крива 1) бачимо, що цей зразок порошку Ni знаходиться в аморфному стані. Дифракційні лінії, що є на рис. 1 (крива 2) віднесено до фази Ni з кубічною ґратницею (просторова група  $C_h^5 - Fm\bar{3}m$ ) та параметром елементарної комірки, що дорівнює  $3,5238 \text{ \AA}$ . З напівширини лінії (111), визначено середній розмір кристалітів Ni, що склав для зразка нанокристалічного Ni 20–25 нм. Рентгенограми композитів Ni/декстран містять лінії аналогічні, як у вихідних порошків ніклю (рис. 2).

Для визначення наявності домішок в Ni, їх кристалізації, зразки аморфного і нанокристалічного Ni нагрівали до температури  $360^\circ\text{C}$  і витримували за цієї температури 1 год. Аналіз одержаних рентгенограм свідчить, що таке нагрівання приводить до появи нових рефлексів. Так, на дифрактограмах нанокристалічного ніклю, поряд з дифракційними лініями Ni (при  $2\varphi = 44, 51, 76, 93$  кутових градусів), що належать Ni (JC PDS No. 4-850), з'являються рефлекси при  $2\varphi = 41$  та  $46$  кутових градусів, що притаманні домішкам  $\text{Ni}_3\text{P}$  (JC PDS No. 34-501) (рис. 3).

Вищенаведена термообробка приводить також до зміни вигляду дифрактограм аморфного Ni. Так, поява рефлексів (при  $2\varphi = 44, 51, 76, 96$  кутових градусів), що належить нанокристалічному Ni, свідчить про кристалізацію аморфного Ni, а рефлекси (при  $2\varphi = 36, 37,$

**ТАБЛИЦЯ 1.** Характеристики процесів окиснення аморфного, нанокристалічного Ni та наноконкомпозиту Ni/декстран.

Назва зразка	Температура, $^\circ\text{C}$				
	Початок окиснення $T_0$	Екзотермічного максимуму			Температура макс. швидкості зростання маси $T_4$
		$T_1$	$T_2$	$T_3$	
Ni аморфний	360	340	740	860	690
Ni нанокрист.	400	335	650	760	760
Наноконкомпозит (Ni/декстран)	370	330	750	890	715



**Рис. 1.** Фрагмент дифрактограми порошків аморфного (крива 1) та нанокристалічного (крива 2) ніклю.

41, 43, 46 кутових градусів) про наявність фази фосфіду ніклю. Отже, з одержаних даних встановлено, що аморфний Ni має більший вміст  $Ni_3P$  у порівнянні з нанокристалічним. Про можливість наявності при синтезі Ni сторонніх фаз вищенаведеним способом сповіщалося також в роботах [10].

За допомогою електронної мікроскопії досліджено структуру та форму частинок у нанокристалічному та аморфному Ni. Встановлено, що розмір частинок нанокристалічного ніклю змінюється від 1 до 4 мкм. Середній розмір частинок нанокристалічного ніклю складає 2,2 мкм. При цьому кожна частинка складається з більш дрібніших. Це свідчить про значну агломерацію частинок вже в процесі синтезу.

Проте, агрегати частинок нанокристалічного ніклю можуть бути подрібнені в ультразвуковому диспергаторі при формуванні нанокompозиту. Частишки аморфного Ni мають чітко виражену сферичну форму, розмір яких варіюється від 0,5 до 10 мкм (рис. 4). Середній розмір часток аморфного ніклю становить 6 мкм.

З аналізу даних повного термічного аналізу (рис. 5, табл. 1) бачимо наступне. На кривих DTA зразка нанокристалічного Ni в області температур 320–360°C спостерігається екзотермічний ефект з максимумом при 335°C (рис. 5, а). У зв'язку з тим, що в діапазоні температур 320–360°C не відбувається збільшення маси зразка і його окиснення, цей ефект ми віднесли до процесу кристалізації Ni. Нами встановлено, що процес кристалізації ніклю відбувається більш інтенсивно для зразка Ni з аморфною структурою (рис. 5, б),

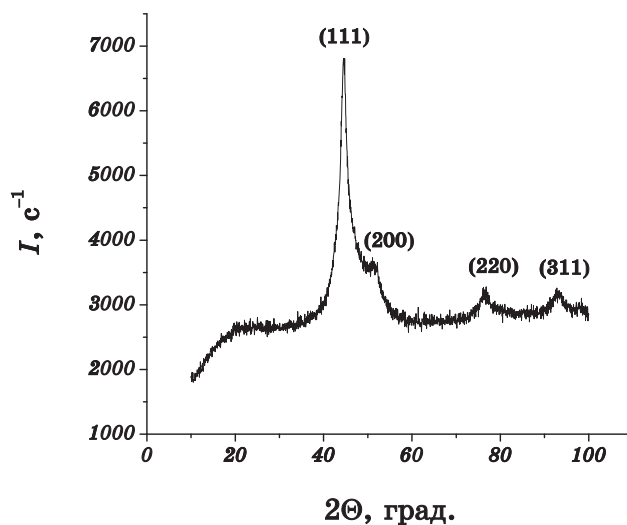


Рис. 2. Фрагмент дифрактограми наноконкомпозиту нікель/декстран.

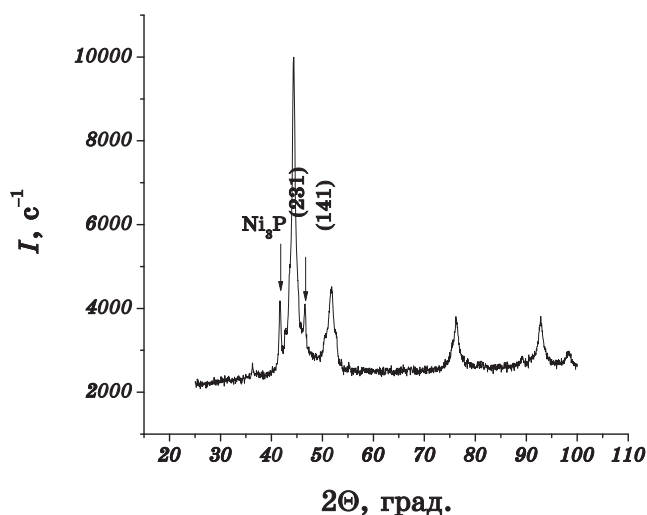
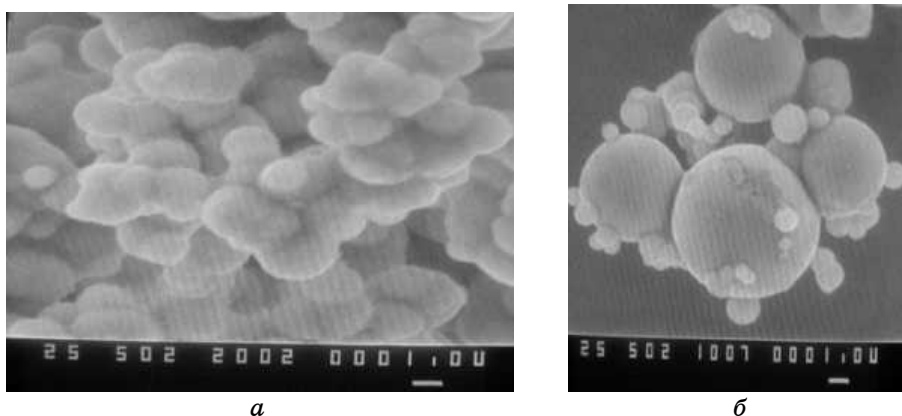


Рис. 3. Фрагмент дифрактограми нанокристалічного нікелю після термообробки за температури 360°C.

та не відбувається для зразка мікрокристалічного Ni (рис. 5, в). Можливість кристалізації Ni та Ni<sub>3</sub>P показана за допомогою рентгенофазного аналізу.

Підвищення температури  $T > 300^\circ\text{C}$  для мікрокристалічного Ni приводить спочатку до появи на кривій DTA ділянки паралельній осі ординат, а потім за температури 360°C спостерігається зміна на-



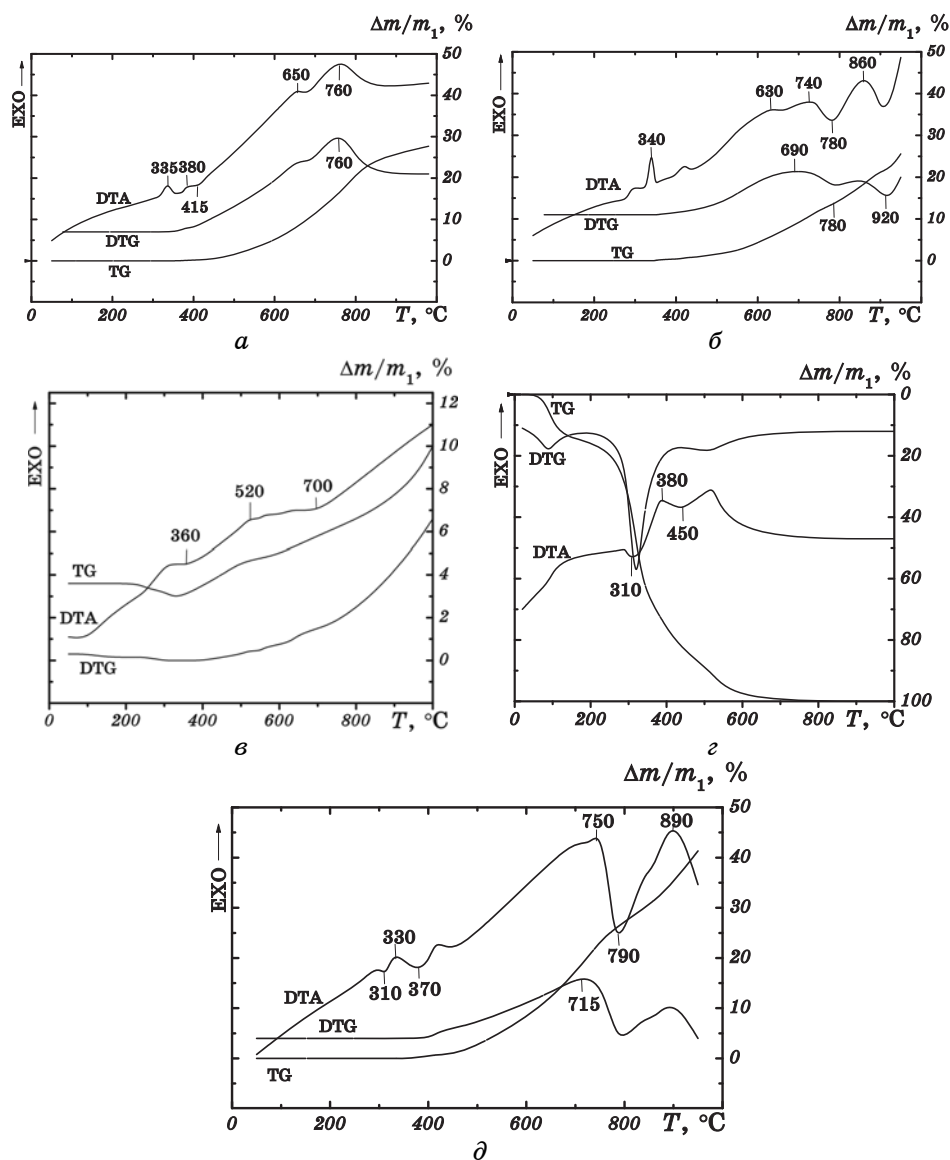
**Рис. 4.** Мікрофотографії зразків порошоків нікелю, одержаних за різних умов синтезу (*a* — нанокристалічний; *b* — аморфний). Збільшення: *a, b* — 5000. Мітка дорівнює 1 мкм.

хилу на кривій ДТА (рис. 5, *в*). Це явище викликано фазовим переходом другого роду і пов'язано з втратою феромагнетних властивостей Ni (точка Кюрі). З літературних джерел відомо, що температура Кюрі Ni  $T_K = 358^\circ\text{C}$  [13]. Отже одержані експериментальні результати збігаються з літературними даними. Слід зазначити, що фазовий перехід не супроводжується тепловим ефектом, відбувається тільки аномальні зміна теплоємності.

На відміну від мікрокристалічного Ni для зразків порошоків нанокристалічного Ni в області температур  $380\text{--}415^\circ\text{C}$  відбувається зміщення кривої ДТА відносно осі абсцис, що характерно для переходу другого роду. Проте початок цього переходу чітко не проявляється. Це пояснюється тим, що на перехід Ni із магнетного в немагнетний стан накладається кінцева частина екзотермічного ефекту кристалізації Ni. Для аморфного Ni перехід з магнетного в немагнетний стан спостерігається в області температур  $370\text{--}420^\circ\text{C}$  і на цей процес, на нашу думку, накладається екзотермічний пік ефекту кристалізації домішок ( $\text{Ni}_3\text{P}$ ). Підвищення температури  $T > 360^\circ\text{C}$  і  $T > 400^\circ\text{C}$  для аморфного і нанокристалічного Ni відповідно приводить до підвищення маси, що свідчить про окиснення нікелю. Цей процес супроводжується екзотермічними ефектами з максимумами  $T_2 = 740$  і  $T_3 = 860^\circ\text{C}$  для аморфного Ni та  $T_2 = 650^\circ\text{C}$  і  $T_3 = 760^\circ\text{C}$  для нанокристалічного Ni. Раніше в [9] було показано, що окиснення нікелю відбувається за реакцією:



Автори [9] показали, що нагрівання нікелю від  $20$  до  $900^\circ\text{C}$  приво-



**Рис. 5.** Криві DTA, TG та DTG нанокристалічного Ni (а), аморфного Ni (б), мікрокристалічного Ni (в), декстрану (г) та нанокompозиту Ni/декстран (д).

дить до утворення 95% NiO. Розрахунки проведені в даній роботі свідчать, що нагрівання нікелю від 20 до 950 $^{\circ}\text{C}$  приводить до утворення 100% NiO.

Для оцінки перетворень, що відбуваються в нанокompозитах Ni/декстран, розглянемо спочатку дані повного термічного аналізу



порошку незшитого декстрану (рис. 5, *з*). Нами встановлено, що зразки декстрану мають такі основні температури термоокиснення та термодеструкції: температура початку втрати маси  $T_0 = 65^\circ\text{C}$ , перший екзотермічний максимум  $T = 380^\circ\text{C}$ , температури ендотермічних мінімумів  $T = 310^\circ\text{C}$  та  $T = 450^\circ\text{C}$ , температура втрати 10% маси  $T = 95^\circ\text{C}$ , температура втрати 50% маси  $T = 320^\circ\text{C}$ , температура максимальної швидкості втрати маси  $T = 320^\circ\text{C}$ . Для зразків незшитого декстрану після початку втрати маси ( $T = 65^\circ\text{C}$ ) на кривій DTA за  $T = 90^\circ\text{C}$  відбувається перегин, якому відповідає значне підвищення швидкості втрати маси. Розрахунки показали, що нагрівання до  $90$  та  $120^\circ\text{C}$  призводить до втрати 7% маси і 15%, відповідно. Найбільш вірогідно, що за температур  $T = 65\text{--}120^\circ\text{C}$  відбувається втрата води. Подальше підвищення температури від  $120$  до  $290^\circ\text{C}$  не приводить до появи будь-яких значних теплових ефектів. Проте в інтервалі температур  $290\text{--}340^\circ\text{C}$  на кривій DTA спостерігається ендотермічний ефект з мінімумом за  $T = 310^\circ\text{C}$ . Цьому мінімуму відповідає максимальна швидкість втрати маси. Розрахунки показали, що нагрів декстрану до  $340^\circ\text{C}$  призводить до втрати 50% маси. Це свідчить про розрив зв'язків в декстрані і про значну його деструкцію. Слід зазначити, що наявність ендотермічного мінімуму за температури  $310^\circ\text{C}$ , пов'язаною з термодеструкцією декстрану, спостерігалась також в роботах інших авторів [14]. Ендотермічний мінімум за  $T = 450^\circ\text{C}$ , мабуть, свідчить про подальший розрив зв'язків в декстрані, та за  $T = 580^\circ\text{C}$  відбувається його весь розклад.

При нагріванні наноконкомпозиту Ni/декстран до температури  $300^\circ\text{C}$  суттєві ефекти на кривих DTA, TG, DTG відсутні (рис. 5, *д*). При подальшому підвищенні температури за  $T = 310^\circ\text{C}$  на кривій DTA спостерігається ендотермічний мінімум. Його наявність пов'язана з процесами деструкції в покритті з декстрану. Після цього процесу в області температур  $310\text{--}360^\circ\text{C}$  відбувається екзотермічний ефект з максимумом за  $T = 330^\circ\text{C}$ . Останній ми віднесли до процесу кристалізації нанокристалічного Ni. Далі при  $T = 360^\circ\text{C}$  відбувається злам на кривій DTA. Температуру  $370^\circ\text{C}$  ми віднесли до точки Кюрі, а область температур  $370\text{--}415^\circ\text{C}$  до переходу другого роду (втрати магнетних властивостей), що відбувається в Ni. З аналізу кривих TG і DTG бачимо, що починаючи з  $400^\circ\text{C}$  спостерігається підйом цих кривих, що викликано окисненням ніклю в наноконкомпозиту. Подальше окиснення Ni супроводжується екзотермічним процесом на кривій DTA з максимумами за  $T = 750$  і  $890^\circ\text{C}$ . Останнім відповідає підвищення швидкості збільшення маси ніклю.

Порівняння термограми нанокристалічного Ni і наноконкомпозитів на його основі свідчить про те, що наявність покриття декстрану на поверхні Ni майже не впливає на процеси окиснення Ni. Це пов'язано з тим, що суттєва термодеструкція декстрану відбувається вже за температур  $300\text{--}320^\circ\text{C}$ , тобто раніше, ніж відбувається окиснення ніклю. Слід зазначити, що перехід з магнетного в немаг-

нетний стан ніклю спостерігається як в нанокристалічному, так і в аморфнім Ni після його кристалізації, а також в нанокompозитах в інтервалі температур 360–415°C.

#### 4. ВИСНОВКИ

Синтезовано порошки нанокристалічного і аморфного ніклю, одержано нанокompозити на основі декстрану та нанокристалічного ніклю. Визначено структурні перетворення в цих матеріалах і процеси термодеструкції в нанокompозиті Ni/декстран. Показано, що за  $T > 400^\circ\text{C}$  відбувається окиснення нанокристалічного ніклю, а за  $T = 950^\circ\text{C}$  весь Ni переходить у NiO. Встановлено, що перехід з магнетного в немагнетний стан ніклю (точка Кюрі) спостерігається як в нанокристалічному, так і в аморфнім Ni після його кристалізації, а також в нанокompозитах в інтервалі температур 360–415°C. При нагріванні нанокompозиту Ni/декстран до  $T > 310^\circ\text{C}$  відбувається термодеструкція декстрану, а за  $T > 400^\circ\text{C}$  спостерігається інтенсивне окиснення ніклю. Показано, що наявність покриття декстрану на поверхні Ni майже не впливає на процеси окиснення Ni.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфленд, *Наночастицы металлов в полимерах* (Москва: Химия: 2000).
2. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбовский, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Киев: Академперіодика: 2001), т. 1.
3. Г. Б. Сергеев, *Успехи химии*, **70**, № 10: 913 (2001).
4. D. Cook, R. Monroy, *Use of High Density Microparticles for Removal of Pathogens* (Патент США № 6730230, MKI G 01 N 033/569) (May 4, 2004).
5. H. G. Busmann, B. Gunther, and U. Meyer, *Fourth International Conf. on Nano'98. Book of Abstracts (June 14–19, 1998, Stockholm, Sweden)*, p. 296.
6. И. П. Суздалев, *Успехи химии*, **70**, № 3: 204 (2001).
7. L. S. Semko, V. M. Ogenko, S. L. Revo, and V. N. Mishchenko, *Functional Materials*, **9**, No. 3: 513 (2002).
8. Л. С. Семко, Ю. А. Шевляков, О. О. Чуйко, П. П. Горбик, *Металлофиз. новейшие технологии*, **28**, № 6: 729 (2006).
9. L. S. Semko, L. S. Dzubenko, V. M. Ogenko, and S. L. Revo, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, **70**: 621 (2002).
10. М. И. Шалкаускас, П. А. Вашкялис, *Химическая металлизация пластмасс* (Ленинград: Химия: 1985).
11. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов* (Москва: Гос. изд. физ.-мат. лит.: 1961), с. 392–394, 604.
12. Е. И. Оранська, Ю. И. Горников, Т. В. Фесенко, *Заводская лаборатория*, **60**, № 1: 28 (1994).
13. *Таблицы физических величин. Справочник* (Ред. И. К. Кикоин) (Москва: Атомиздат: 1976).
14. А. Д. Вирник, К. П. Хомяков, И. Ф. Скокова, *Успехи химии*, **44**, № 7: 1280 (1975).