

PRIPRAVA NANOMETRSKIH NIKLJEVIH PRAHOV Z REDUKCIJO V SISTEMU Ni SOL - HIDRAZIN - VODA - DIETANOLAMIN

PREPARATION OF NANO-SIZED NICKEL POWDERS IN A REACTION SYSTEM WITH Ni PRECURSOR, HYDRAZINE, WATER AND DIETHANOLAMINE

Peter Bastl, Jadran Maček, Barbara Novosel

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija
peter.bastl@uni-lj.si

Prejem rokopisa - received: 2001-10-03; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-08-12

Razvoj različnih sodobnih aplikacij, ki uporabljajo kovinske prahove mikro in nanodimezij kot izhodne snovi za pripravo različnih produktov, kompozitov idr. zahteva tudi ustrezno podporo v metodah in postopkih za njihovo pripravo. Ustreznost in primernost procesa je odvisna od zahtevanih karakteristik produkta, potrebnih zmogljivosti, možnosti za povečevanje slednjih, ekonomske uspešnosti idr. Univezalnih postopkov, s katerimi bi lahko pripravili take produkte in ki bi izpolnjevali vse našete in še druge pogoje, ni. Dobra stran kemijskih precipitacijskih procesov za pripravo delcev nanometerskih velikosti je, da so razmeroma hitri, ne zahtevajo zelo kompliciranih in dragih naprav ter da se da njihova kapaciteta prilagajati potrebam.

Raziskovali smo reakcijski sistem raztopine kovinskih soli (niklja) - reducent (hidrazin), v katerem smo s spremembo sestave reakcijskih zmesi in reakcijskih pogojev vplivali na obliko, velikost ter porazdelitev velikosti delcev produkta. S kemijsko in termično analizo (TG) smo karakterizirali sestavo prahov, z elektronsko mikroskopijo pa obliko in velikost delcev.

Rezultati kažejo, da lahko z omenjenimi reakcijskimi sistemi in kemijsko metodo v razmeroma širokem območju vplivamo na karakteristike končnih produktov. Z spodbujanjem nukleacijske hitrosti in preprečevanjem aglomeracije nastalih prahov dobimo produkte v nanodimenzijskem področju z ozkimi porazdelitvami velikosti delcev.

Ključne besede: nano kovinski prahovi, nikelj, redukcija

The development of modern applications that use metal powders of micro and nano dimensions as starting materials for the preparation and production of different products, composites etc., also requires suitable methods and processes for their preparation. The suitability of a process depends on the required characteristics of the product and the capacities for their preparation, their scale-up possibilities, economic issues, etc. There is no universal process by which such products can be prepared that would fulfill all the above-listed, and also other, demands. The advantage of chemical processes for the preparation of nano-sized powders is that they are fast and do not demand very complicated and expensive equipment, and their capacity can be adjusted to the demand.

The reaction systems consisting of solutions of metal salts (nickel) and reductant (hydrazine) were studied. In these systems, by varying the composition of the reaction mixture and the reaction conditions, the shape, size and particle size distribution of the products was influenced. The composition of the metal powders was determined by chemical and thermal analysis (TG) and the particle shape and size were resolved with electron microscopy (SEM).

Our results show that with the above-mentioned reaction system and with the applied chemical method, the characteristics of the final products can be modified across a relatively broad range. With the increase of the nucleation rate and by the prevention of agglomeration of the thus-obtained powders, nano-sized products with a narrow size distribution of particles can be obtained.

Key words: nano-sized metal powders, nickel, reduction

1 UVOD

Nikljevi prahovi so bili predmet številnih raziskav zaradi njihove široke uporabnosti.^{1,2,3} Pripravimo jih lahko z različnimi fizikalnimi in kemijskimi postopki. Postopek priprave se izbere glede na želene lastnosti nikljevega prahu ob upoštevanju stroškov, vplivov na okolje idr.

Eden od možnih načinov priprave je redukcija raztopin nikljevih soli. Dosedanje raziskave so pokazale, da se da pripraviti nikljeve prahove tako z redukcijo v vodnih⁴ kot tudi nevodnih medijih^{5,6}. Kot reducent je bil uporabljen hidrazin^{4,5,6} in vodik⁷. Redukcija niklja poteče bolje in celoviteje pri višjih temperaturah (> 100 °C). Zamenjava vodnega medija z nevodnim je imela to prednost, da reakcijski pogoji, tj. temperatura, niso bili

omejeni z vreliščem vode oziroma se je na ta način izognilo delu v avtoklavih pri povišanem tlaku. Slaba stran nevodnih medijev je težje ločevanje reakcijskega medija od produkta kot je to pri uporabi vode. Za predstavljeni sklop raziskav smo uporabili vodni medij, postopek pa spremenili v tem, da smo namesto konvencionalnih sredstev za regulacijo pH reakcijske zmesi uporabili dietanolamin. Druga sprememba je bila v zamenjavi načina segrevanja reakcijske zmesi. Namesto klasičnega segrevanja z električno grelno ploščo ali plinom smo uporabili mikrovalovno pečico. V primeru da v sistem dovajamo energijo s konvencionalnim segrevanjem, so v reakcijski posodi precejšnji toplotni gradienti, ki lokalno spremenijo reakcijske pogoje in tako vplivajo na lastnosti produktov. Z uporabo mikrovalov lahko dosežemo hitro segrevanje raztopine

in enake oziroma vsaj zelo podobne razmere po vsem volumnu reakcijske zmesi. Posledica tega naj bi bili kovinski prahovi v ožjem velikostnem intervalu. Z dodatkom paladija v reakcijsko zmes smo želeli dobiti manj rezidualnega niklja v odpadni raztopini, hkrati pa smo pričakovali tudi hitrejšo reakcijo. Za dodatek želatine v reakcijsko zmes smo se odločili, ker smo želeli preprečiti aglomeracijo nikljevih prahov in posledično nastek manjših delcev.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Reakcijski sistem je bil naslednji: nikljeva sol-hidrazin-voda-dietanolamin. Izhodna raztopina je bila vodna raztopina NiCl_2 (p. a., Kemika, Zagreb) z masno koncentracijo 5 g/L. pH smo uravnavali z dodatkom dietanolamina (p. a., Fluka). Kot reducent smo uporabljali 98 % $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (p. a., Carlo Erba). Pri nekaterih eksperimentih smo v reakcijski medij dodali raztopino PdCl_2 (p. a., Aldrich) ali trdno želatino (p. 70-100 Blooma, Kemika, Zagreb). Reakcijo smo izvajali v stekleni čaši 400 mL ob stalnem mešanju. Čaša je bila nameščena v mikrovalovni pečici (2,45 GHz, 900 W).

Po dodatku vseh izhodnih snovi v reakcijski medij smo čašo grel v mikrovalovni pečici do vretja in vzdrževali temperaturo s krajšimi impulzi mikrovalovne energije. Po nekaj minutah se je barva raztopine začela spreminjati, znak za začetek kemijske reakcije. Po končanem procesu smo dobljene prahove odfiltrirali ali odcentrifugirali, sprali z acetonom in jih sušili v vakuumu.

S kompleksometrično analizo z EDTA ($c = 0,01$ mol/L) smo določili množino niklja v vzorcih. Za karakterizacijo produktov smo uporabili tudi TG analizo (Mettler, sistem TA 4000). Analiza je potekala v reduktivni atmosferi (96 vol. % Ar, 4 vol. % H_2 , $\Phi_v = 18$ L/min) v temperaturnem območju od 30 do 600 °C s segrevalno hitrostjo 10 K/min. Vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM, JEOL T300) smo uporabili za določanje velikosti in porazdelitev velikosti delcev v produktih.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Mikrovalovno segrevanje reakcijske zmesi je v 100 ± 10 sekundah pripeljalo do vretja raztopin. Temperaturo reakcijske zmesi smo vzdrževali v območju med 98 in 100 °C z nekaj sekundnimi impulzi mikrovalovne energije. Ugotovili smo, da je čas, potreben za redukcijo niklja, precej odvisen od reakcijskih pogojev. Višja kot je pH vrednost reakcijske zmesi, hitrejša je reakcija. Z višanjem presežka reducenta se reakcija favorizira v smeri produktov, kar tudi skrajša čas redukcije.

Reakcija s hidrazinom je lahko redukcija s prenosom 1, 2 ali štirih elektronov⁸. Oksidacija hidrazina kakor tudi redukcija nikljevih kationov je v bazičnih medijih hitrejša kot v nevtralnih. Iz kemizma redukcije je razvidna tudi prednost uporabe hidrazina kot reducenta, saj sta produkta razgradnje hidrazina plinasti dušik in voda, ki ne kontaminirata produkta.

Reakcijski mehanizem ni preprost in lahko poteka v več stopnjah. Verjetno je prva stopnja, zaradi izraženih lastnosti hidrazina po oblikovanju mono ali bidentatnih kompleksov, nastanek nikljevega kompleksa s hidrazinom in kloridnimi anioni. Šele v nadaljevanju nastopijo oksidacijsko redukcijski procesi, s katerimi v končni fazi dobimo nikljeve prahove. V našem primeru se v raztopini verjetno oblikuje kompleks $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$, ki je po literaturnih navedbah že znan⁸. Pri nižjih koncentracijah nikljevih ionov (5 g/L) je kompleks popolnoma raztopljen, pri višji koncentraciji (nad 10 g/L) pa se tvori oborina. Rezultati poskusov so podani v **tabeli 1**.

S spreminjanjem reakcijskega pH, večanjem presežka hidrazina in dodajanjem nukleacijskega sredstva ali želatine, vplivamo na izkoristek redukcije, delež niklja v produktu in filtratu kot tudi velikost in obliko delcev nikljevih prahov. Pri tem reakcijskem sistemu je zelo izražen vpliv pH reakcijske zmesi. Vrednost pH smo uravnavali od 9 do 13 z dodatkom dietanolamina. Dodatno smo izmerili še velikost delcev z elektronskim mikroskopom pri produktih, pripravljenih pri pH med 10 in 11, ker so tam dobitki najvišji. Zaradi temperatur, ki so blizu vrelišča vode, korekcija pH z raztopinami amoniaka ni primerna, saj bi pri segrevanju večina amoniaka zapustila reakcijsko zmes. Korekcija pH z alkalijskimi hidroksoidi prav tako ni primerna zaradi kontaminacije produkta s kationi, ki bi jih s hidroksidom

Tabela 1: Rezultati eksperimentov redukcije nikljevega prekursorja
Table 1: Experimental results of the reduction of the nickel precursor

Številka vzorca	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Razmerje Ni:hidrazin	1:3	1:3	1:3	1:3	1:4	1:5,5	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3
pH	10	10,5	11	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Delež Ni v produktu (%)	96,8	96,9	95,0	96,9	98,9	98,3	72,2	89,2	86,8	87,7	99,1	98,5	98,8
Koncentracija želatine (%)	-	-	-	-	-	-	0,1	0,2	0,5	1,0	-	-	-
Koncentracija Pd (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	10	100
Izkoristek procesa (%)	98,8	99,8	100	99,8	99,9	99,9	62,3	72,5	80,2	88,1	100	100	100
Premer delcev (µm)	0,38	0,34	0,29	0,34	0,31	0,27	0,40	0,20	0,30	2,50	0,20	0,19	0,14

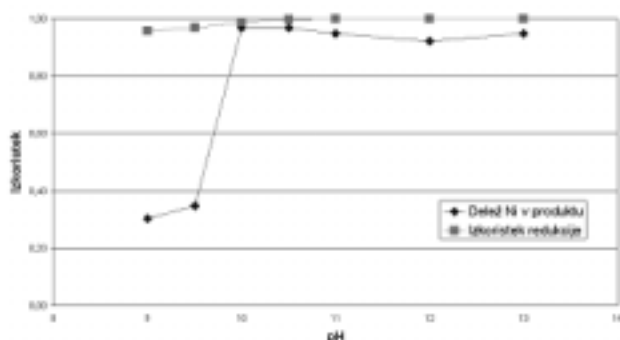


Diagram 1: Odvisnost deleža Ni in izkoristka redukcije od pH
Diagram 1: Dependence of Ni content and yield of reduction from pH

vnesli v sistem. Iz **diagramov 1 in 2** je razvidno, da lahko z dodatnim spreminjanjem pH ali presežkom reducenta v precejšnji meri vplivamo na izkoristek redukcije in delež niklja v produktu.

Pri spreminjanju pH reakcijske zmesi smo ugotovili, da je delež niklja v produktu največji pri pH vrednosti 10,5. Med vrednostima 9,5 in 10 smo ugotovili precejšen skok izkoristka reakcije, ki je verjetno posledica ugodnejših pogojev redukcije v bolj alkalnem mediju. Izkoristek procesa s pH narašča in se nad pH 11 približa 100 %, delež niklja v produktu pa pade.

Pri ekvimolarnem razmerju Ni:hidrazin je izkoristek nizek, šele pri precejšnjih presežkih hidrazina smo dosegli 99-odstotni izkoristek redukcije. Pri povečevanju presežka hidrazina se pri izbranih pogojih v alkalnem povečuje delež niklja v prahovih in doseže skoraj 99 % (**diagram 2**). Pri manjših presežkih hidrazina lahko pride do poznejše oksidacije oziroma reakcije zelo aktivnih nikljevih prahov z vodo. Reakcijski mehanizem oksidacije hidrazina je zelo kompleksen. Istočasno lahko poteka več vzporednih reakcij⁸, kar prispeva k manjšemu izkoristku redukcije ionov Ni²⁺ pri manjšem presežku hidrazina. Zaradi tega je izkoristek redukcije pri manjših presežkih tako nizek. Povečevanje presežka hidrazina po pričakovanju tudi poveča hitrost reakcije, vendar je v nasprotju z racionalno porabo reagentov.

Pri redukciji dobljeni prahovi so okrogle oblike in imajo v odvisnosti od pogojev premer od 140 nm do 2,5 mikrometra. Hitrost oksidacijsko redukcijskih reakcij hidrazina je v alkalnem hitrejša, zato se pri višjem pH poveča tudi hitrost nukleacije. V smeri povečanja nukleacijske hitrosti deluje tudi povišana začetna koncentracija hidrazina. Večja hitrost nukleacije v obeh primerih posledično privede do manjših delcev v produktu.

Pri dodajanju želatine ugotovimo najmanjše delce pri koncentraciji želatine 0,2 %, ki se z odmikom od te koncentracije večajo. Delež niklja je pri koncentraciji želatine 1 % najvišji, vendar kljub temu samo 89,2 %. Dodatek želatine lahko stabilizira disperzijo finih prahov v raztopini tako, da oblikuje sterično pregrado, ki preprečuje aglomeracijo manjših delcev v večje ali po oblikovanju enakih površinskih nabojev na delcih, zaradi

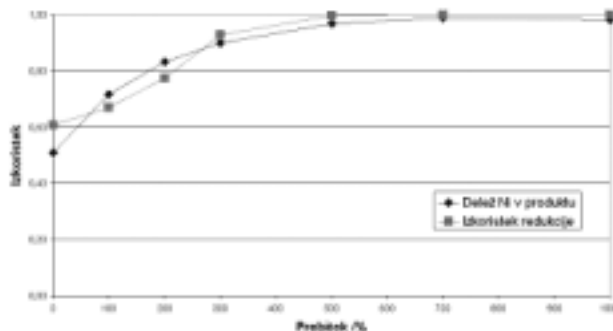


Diagram 2: Odvisnost deleža Ni in izkoristka redukcije od presežka hidrazina

Diagram 2: Dependence of Ni content and yield of reduction from excess of hydrazine

česar se delci medsebojno odbijajo. Dobljeni prahovi niklja so pri koncentraciji želatine 0,2 % najmanjši (200 nm), pri dodanem 1 % želatine pa so delci nekajkrat večji (2-3 μm) (tabela 1). Slaba stran postopka z dodatkom želatine je njeno težko spiranje z nastale trdne faze, kar je razvidno iz rezultatov analize (nečistoče > 10 %).

Reakcija redukcije v nekatalizirnih razmerah poteka razmeroma počasi. Za pospešitev reakcije smo uporabili paladij, ki je dober katalizator za oksidacijo organskih in dušikovih spojin ter oksidacijo hidrazina. Reakcija je bila bistveno hitrejša, pri čemer se je čas redukcije zmanjšal na vsega nekaj minut. Paladij, ki smo ga dodali, je žlahtnejša kovina od niklja in se je zato prej reducirjal do kovine in nato kataliziral oksidacijo hidrazina. Z dodajanjem paladija v reakcijsko zmes smo izkoristek reakcije približali 100 % in dosegli visoke deleže niklja v končnih produktih. Pri koncentraciji paladija 1 ppm smo dobili produkt z vsebnostjo niklja 99,1 %. V literaturi so omenjeni poskusi z reakcijskim sistemom nikljeve soli- hidrazin - paladij, vendar je rezultate težko primerjati, ker so bili eksperimenti izvedeni v povsem nevodnem mediju (čistem etilenglikolu) in z bistveno višjo koncentracijo paladija⁵. V vodnem mediju z dodatkom 1 ppm paladija pridobljeni prahovi so velikostnega razreda 200 nm z visoko vsebnostjo niklja (>99%). Vodni medij z dodatkom dietanolamina ima pred

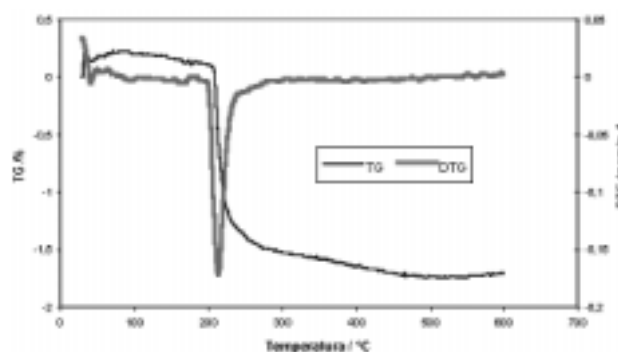


Diagram 3: Krivulji TG in DTG vzorca Ni, dobljenega z dodatkom 10 ppm Pd v reakcijski medij

Diagram 3: TG and DTG curves of Ni samples obtained with the addition of 10 ppm of Pd

Tabela 2: Temperature vrhov DTG-krivulj in celotna sprememba mase**Table 2:** Temperatures of DTG extremes and mass difference

Vzorec	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Temperatura pika /°C	270	288	278	289	256	263	246	256	253	262	173	217	165
Sprememba mase /%	3,6	3,4	4,8	3,4	1,3	1,9	26,3	11,1	13,2	12,3	0,86	1,6	1,1

nevodnim prednost predvsem v lažjem spiranju produkta in višji vsebnosti Ni v produktu. Razlog za odmike v čistosti dobljenih nikljevih prahov je lahko tudi sedundarna oksidacija niklja⁹.

Nečistoče in delež nikljevega oksida smo spremljali tudi s TG-metodo. Rezultati termične analize oziroma termogravimetrije (TG) in diferencialne termogravimetrije (DTG) so za primer, ko smo v reakcijsko zmes dodali 10 ppm paladija, prikazani na **diagramu 3**.

Rezultati termične analize so podani v **tabeli 2**. Temperatura ekstrema DTG-krivulje pove, pri katerih pogojih je redukcija najhitrejša. Večina ekstremov DTG-krivulje je v temperaturnem območju od 246 do 289 °C, le pri poskusih z dodatkom paladija je temperatura te stopnje nižja. Razlog za nižjo temperaturo redukcije je verjetno dodan paladij, ki deluje katalitsko na proces redukcije prahov.

Čim ečja je sprememba mase pri termični analizi, večji je delež nečistoč ter nikljevega oksida. Ostanke mas po termični analizi smo primerjali z deleži niklja, ki smo jih izračunali iz kemijske analize. Zaradi ujemanja mas smo lahko sklepali, da je preostanek po termični

analizi čisti nikelj. Prahovi z najvišjo vsebnostjo niklja so bili pridobljeni ob dodatku paladija v reakcijski medij in pri zelo visokih presežkih hidrazina. V obeh primerih so bili ustvarjeni ugodnejši reduktivni pogoji. V primerih, ko je bila v reakcijski medij dodana želatina smo opazili velike izgube mase. Razlog za to je vsebnost želatine v produktih, ki nam je ni uspelo popolnoma odstraniti.

Na velikost delcev vplivajo pH, koncentracija hidrazina, dodatki površinsko aktivne substance (želatina), dodatki drugih kovin itd. Z višanjem koncentracije paladija v reakcijski zmesi lahko zmanjšamo velikost nikljevih delcev v produktu.

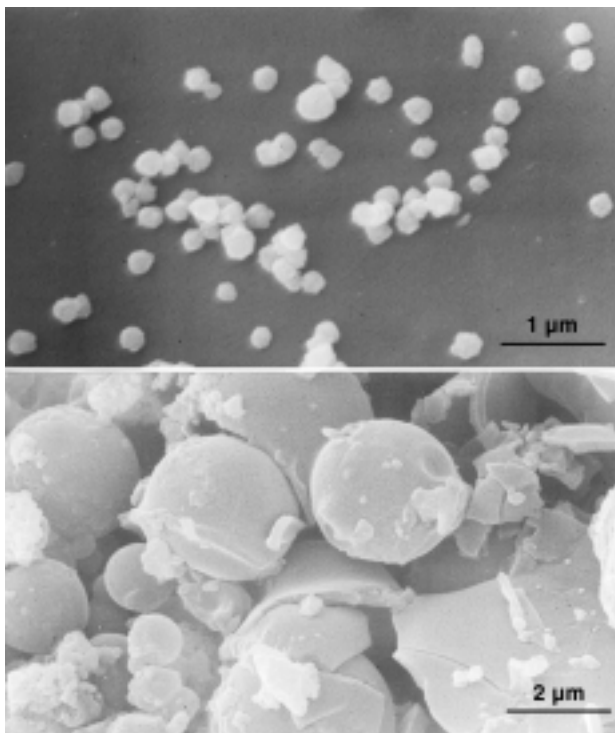
Iz analize SEM je razvidno, da so delci krogličaste oblike z dokaj ozko porazdelitvijo velikosti delcev. Na **sliki 1a** so prikazani delci Ni pri dodatku 1 ppm Pd, na **sliki 1b** pa delci niklja, ko smo v reakcijski medij dodali 1 % želatine. Pri takšnem dodatku smo že presegli kritično micelno koncentracijo, in delci so sorazmerno veliki, a še vedno krogličaste oblike.

Izkoristek redukcije je pomemben glede na normative, ki predpisujejo koncentracije kovin, ki jih lahko spuščamo v površinske vode. Čim manjša je koncentracija v iztoku, manj je obremenjeno okolje, kar je željeno iz ekološkega kot tudi iz ekonomskega vidika.

Segrevanje v mikrovalovni pečici je zmanjšalo temperaturne gradiente v reakcijski zmesi in bistveno skrajšalo čas segrevanja. Opazili smo, da v primerjavi s predhodnimi poskusi opravljenimi na grelnikih ta način segrevanja privede do ožjega intervala porazdelitve velikosti delcev.

4 SKLEPI

Lastnosti dobljenih prahov, pripravljenih z redukcijo nikljevih soli iz vodnih raztopin so odvisne od izbranih eksperimentalnih razmer. Na te lastnosti pretežno vpliva pH reakcijske zmesi, izbor in koncentracija reductentov, dodatki želatine, katalizatorjev idr. S primerno izbiro pogojev lahko dosežemo široko paleto produktov z različnimi karakteristikami. S poskusi smo pokazali, da z dviganjem reakcijske pH-vrednosti kot tudi z večanjem presežka hidrazina velikost delcev pada. V reakcijskem sistemu raztopina nikljeve soli - dietanol amin - reductent dobimo delce, ki vsebujejo 95 - 98 % niklja. Ti delci so velikostnega razreda 300 - 400 nm. Na samo velikost in čistost delcev je mogoče vplivati z dodatki. Pri dodatku 0,2 % želatine v reakcijski medij se dobi delce velikosti 200 nm, a z nezadovoljivo čistostjo. Dodatek paladija v nizkih koncentracijah daje delce z visoko vsebnostjo



Slika 1: a) Delci Ni pri dodatku 1 ppm Pd, b) Delci Ni pri dodatku 1% želatine

Figure 1: a) Particles of Ni - addition of 1 ppm Pd, b) Particles of Ni when 1% of gelatine was added

niklja (> 99 %) in v velikostnem razredu pod 200 nm. Mikrovalovno segrevanje se je pokazalo kot primerno, saj smo z njim hitreje dosegali delovno temperaturo in zmanjšali temperaturne gradiente v reakcijske zmesi, kar je vodilo do bolj homogenega produkta.

5 LITERATURA

- ¹ B. E. Leach, Applied industrial catalysis, Vol. 1., 4th ed., Academic Press, Toronto, 1983, 1-29
- ² Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology - nickel, 3rd ed., Vol. 15, John Wiley & Sons, New York, 1983, 787-820
- ³ F. Fievet, J.-P. Lagier, M. Figlarz, Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process, Material Research Bulletin (1989), 29-34

- ⁴ B. Spolenak, Redukcija raztopin nikljevih soli do kovinskega praška, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana, 1991, 15 - 34
- ⁵ A. Degen, Priprava in karakterizacija nikljevih prahov mikro- in submikrometerskih velikosti, Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana, 1997, 45 - 65
- ⁶ A. Degen, J. Maček, Preparation of submicrometer nickel powders by the reduction from nonaqueous media, Nano Structured Materials, 12 (1999), 225 - 228
- ⁷ T. Saarinen, S. Fugleberg, L.-E. Lindfors, Pressure reduction of nickel by hydrogen from hydroxide slurries, Hydrometallurgy 43 (1996), 117 - 127
- ⁸ Schmidt, E.W., Hydrazine and its derivatives, John Wiley & Sons, New York, 1984, 323 - 333, 371 - 379
- ⁹ Walter J. Moore, Seven solid states, Nickel okside, Indiana University, 1967, 133 - 162