

УДК 544.016.2:543.572.3

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ОКСАЛАТОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА НА ИХ СТРУКТУРУ И ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ

Пивоваров Д.А.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: genchem@mail.ru

Изучение кинетических характеристик термического разложения оксалатов и их термической устойчивости является важным шагом к созданию технологии производства порошков металлов, оксидов, а также композиционных материалов на их основе. Оксалаты Cu, Ni, Co, полученные под действием ультразвуковой обработки, имеют субмикронные размеры частиц и отличаются более высокой термической устойчивостью, чем оксалаты, которые не подвергались ультразвуковому воздействию. При нагревании оксалатов Cu, Ni, Co получены как порошки чистых металлов, так и их оксиды. Состав и структура продуктов термического разложения зависят от среды, в которой происходит реакция: в инертной атмосфере газообразных продуктов разложения повышается дисперсность и содержание металлической фазы получаемых порошков, в атмосфере воздуха основными продуктами являются оксиды соответствующих металлов. Продукты термического разложения представлены агломератами, состоящими из субмикронных частиц размерами до 0,5 мкм.

Ключевые слова: оксалаты, термолиз оксалатов, ультразвук, нанопорошки, термический анализ

EFFECT OF ULTRASONIC TREATMENT OXALATE COPPER, NICKEL AND COBALT ON THEIR STRUCTURE AND THERMAL STABILITY

Pivovarov D.A.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: genchem@mail.ru

The study of the kinetic characteristics of the thermal decomposition of oxalate and their thermal stability is an important step towards creating technology powders of metals, oxides, and composite materials based on them. Oxalates, Cu, Ni, Co, obtained under the influence of ultrasonic treatment, have a sub-micron particle size and have a higher thermal stability than the oxalates were not subjected to ultrasonic treatment. When heated oxalate Cu, Ni, Co obtained as powders of pure metals and their oxides. Composition and structure of thermal decomposition products depend on the environment in which the reaction takes place: in an inert atmosphere, the gaseous products of decomposition increases the dispersion of the metallic phase and the content produced powders, in air main products are the oxides of the metals. Thermal decomposition products are agglomerates composed of submicron particles down to 0,5 microns.

Keywords: oxalates, thermolysis of oxalates, ultrasonic, nanopowders, thermal analysis

Известно, что с уменьшением размеров кристаллов прекурсоров снижаются размеры конечных продуктов [4, 6]. В конкретном случае необходимо снизить размеры кристаллов оксалатов Cu, Ni, Co. Из оксалатов можно синтезировать субмикронные композиционные порошки системы «металл-оксид», которые представляют интерес для катализа, порошковой металлургии, технологии полимерных материалов, химических источников тока и др. Производство таких порошков является базой для развития различных технологий и для получения новых материалов.

Известно, что оксалаты переходных металлов перспективны для производства субмикронных и нанопорошков металлов, поэтому изучение особенностей их термического разложения является актуальной задачей [4, 5]. Оксалаты меди, кобальта и никеля содержат кристаллизационную воду, которая участвует в формировании продуктов термического разложения [6]. Вода может удаляться как до термического разложения оксалатов, так и во время этого процесса. Поэтому выяснение кинетических

характеристик термического разложения представляет интерес для технологии производства нанопорошков.

Целью данной работы являлось изучение связи кристаллической структуры оксалатов и их термической устойчивости, влияния обработки ультразвуком в процессе синтеза на дисперсность и структуру оксалатов Cu, Ni, Co.

Материалы и методы исследования

Исходные оксалаты получали в ходе обменной реакции между сульфатами соответствующих металлов (ч.д.а.) и оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (ч.д.а.), в растворе при 20 °С, в ходе реакции раствор обрабатывался ультразвуком (УЗ). Осадок оксалата металла промывали и сушили над слоем силикагеля.

Исходные образцы оксалатов и продукты разложения исследовали посредством рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра «Дифрей-401», термического анализа с использованием термоанализатора «SDT Q 600» (Научно-аналитический центр ТПУ, г. Томск), морфологию частиц изучали с помощью растрового электронного микроскопа «Jeol-840», в работе использовали ультразвуковую ванну (частота 22 кГц, мощность 0,15 Вт/см²) для обработки образующихся микрокристаллов оксалатов для уменьшения их размеров [1].

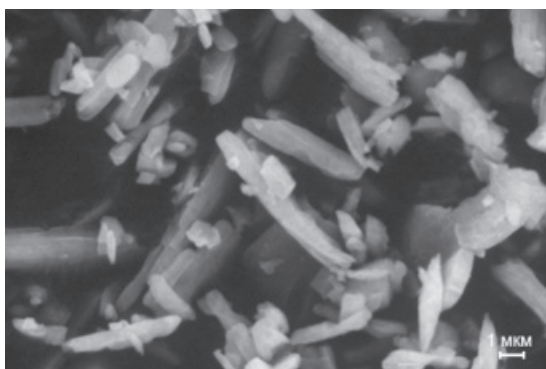
Результаты исследования и их обсуждение

В работе использовали растворы оксалата аммония, которые получали путем добавления порций дистиллированной воды до полного растворения навески (200 г). К этому раствору порциями прибавляли раствор сульфата меди (300 г) также растворенного в дистиллированной воде. В то же время стакан с реагентами находился в работающей ультразвуковой ванне. Аналогично были приготовлены оксалаты кобальта и никеля. Ультразвук применяли для интенсификации процессов зародышеобразования. Применение ультразвука действи-

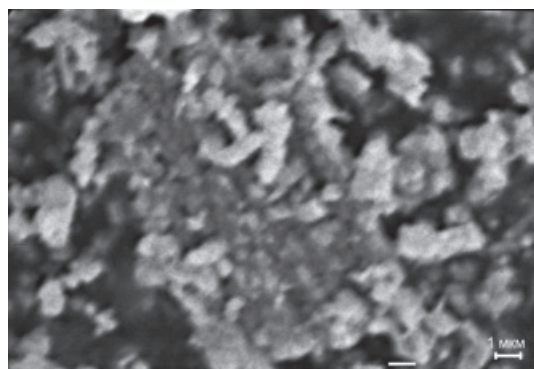
тельно позволило получить более мелкие кристаллы оксалатов, что следует из результатов электронной микроскопии образцов.

Синтезированный оксалат меди без действия УЗ имел средний размер кристаллов 3 мкм, а при действии ультразвука и интенсивном зародышеобразовании средний размер кристаллов уменьшился до 1 мкм.

Частицы оксалата никеля, полученного без УЗ-воздействия, имеют размеры частиц, многогранной формы размером 0,5–2 мкм. Для частиц оксалата никеля, полученных во время УЗ-воздействия, характерно увеличение размеров частиц до 2–3 мкм и отсутствие огранки.



а



б

Рис. 1. Микрофотографии оксалата кобальта, полученного без ультразвуковой обработки (а) и под действием ультразвука (б)

Кристаллиты оксалата кобальта, полученного без УЗ-воздействия, представляют собой ограненные частицы вытянутой формы размером, не превышающим 5 мкм. Частицы оксалата кобальта, полученного в ультразвуковом поле, имеют размеры 0,5–1 мкм неограненной формы, вероятно,

являющиеся агломератами наноструктурных частиц [2, 3].

Синтезированные оксалаты были подвергнуты термическому анализу. ДТА оксалата меди без УЗ-обработки приведена на рис. 2, ДТА оксалата меди полученного в УЗ-поле, представлена на рис. 3.

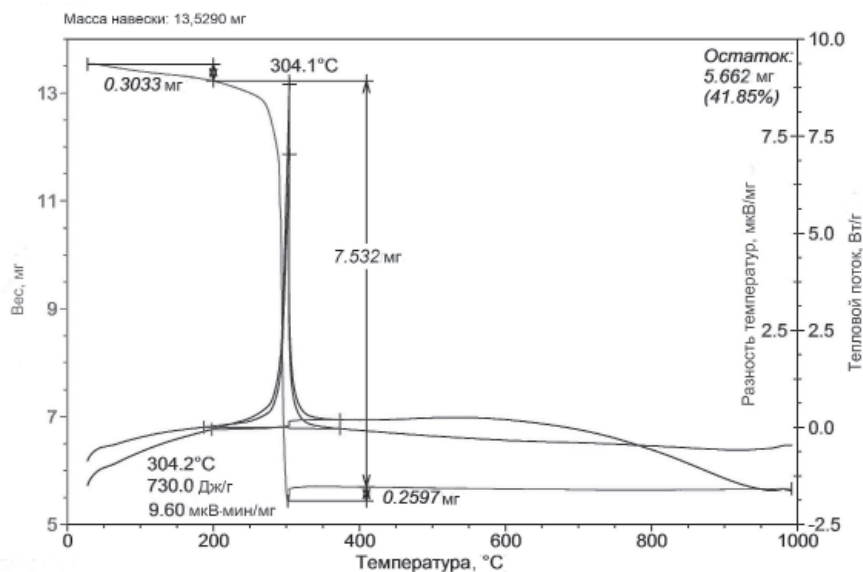


Рис. 2. Термограмма разложения оксалата меди на воздухе

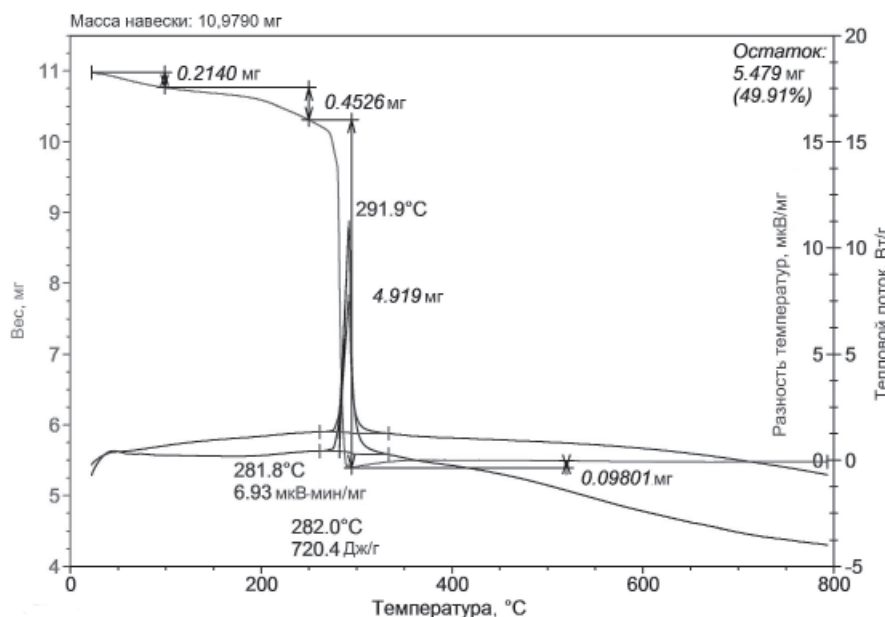


Рис. 3. Термограмма разложения оксалата меди, полученного под действием УЗ на воздухе

Для оксалата меди характерно удаление воды из кристаллогидрата одновременно с разложением оксалата, а при нагревании оксалатов никеля и кобальта от кристалло-

гидрата отщепляется вода, и затем происходит термораспад самого оксалата [7],

Данные ДТА оксалатов после обработки [3, 4] термограмм были сведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры химической активности оксалатов

№ п/п	Образец	Масса навески, мг	Температура разложения, °С	Уменьшение массы, %	Степень превращения, %	Тепловой эффект, ΔH Дж/г
1	$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,53	245–330	50,94	44,24	730,0
2	$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21,4	180–280	22,08	22,08	-441,6
			315–365	33,47	55,32	931,8
3	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20,2	60–100	2,54	2,54	-64,7
			105–160	3,14	5,68	-114,2
			165–250	13,53	19,21	-468,7
			275–320	29,30	48,51	1013,0
4	$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,98	282–292	51,00	510	720,4
5	$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,46	185–280	25,10	25,10	-431,0
			315–340	36,20	61,30	771,6
6	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,35	158–250	20,30	20,30	-639,2
			290–310	38,80	59,10	1273,0

Примечание. * – образцы под номерами 4–6 подвергались ультразвуковой обработке.

Было выбрано два диапазона термического разложения, и для них были рассчитаны по термограмме следующие параметры: уменьшение массы образца, максимальная скорость превращения, тепловой эффект окисления.

После обработки синтезированных оксалатов ультразвуком для оксалатов меди и кобальта температура начала разложения повысилась на 22 и 30 °С соответственно.

Вместе с тем увеличился тепловой эффект экзотермического разложения оксалата никеля и кобальта на 171 и 300 Дж/г соответственно. Ультразвуковое воздействие привело к закалке кристаллов оксалатов меди и кобальта и к запасанию энергии поверхностью оксалатов никеля и кобальта.

Продукт термического разложения оксалата меди представляет собой агломераты, состоящие из отдельных частиц размером

1–3 мкм, которые легко разрушаются на отдельные фрагменты. В случае термораспада оксалата никеля продукт состоит как из агломератов, так и из отдельных частиц субмикронного размера. Продукт термолиза оксалата кобальта имеет форму частиц,

схожую с формой исходного оксалата: имеются агломераты (7–10 мкм), состоящие из частиц субмикронного размера.

Для изучения кристаллической структуры оксалатов был проведен РФА полученных оксалатов.

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№ п/п	Экспериментальные данные исходного оксалата		Экспериментальные данные оксалата, обработанного УЗ		Табличные данные	
	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %
1	3,94	100	3,89	100	3,88	100
2	2,50	21	2,48	20	2,48	20
3	2,32	22	2,32	34	2,32	8
4	1,78	15	1,77	33	1,77	16
5	1,76	15	-	-	1,76	18

Совпадение 5 и более рефлексов показывает, что исследуемые оксалаты, как полученные при действии ультразвука,

так и без него, полностью соответствуют оксалатам, представленным в карте ASTM.

Таблица 3

Данные рентгенофазового анализа $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№ п/п	Экспериментальные данные исходного оксалата		Экспериментальные данные оксалата, обработанного УЗ		Табличные данные	
	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %
1	4,88	100	4,88	100	4,72	100
2	3,97	45	3,93	36	3,90	20
3	2,96	55	2,95	68	2,96	20
4	2,54	43	2,51	31	2,52	10
5	1,85	28	1,85	21	1,86	5

Таблица 4

Данные рентгенофазового анализа $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№ п/п	Экспериментальные данные исходного оксалата		Экспериментальные данные оксалата, обработанного УЗ		Табличные данные	
	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %
1	4,96	100	4,76	68	4,73	100
2	3,62	22	3,88	42	3,60	30
3	2,97	87	2,93	100	2,95	50
4	2,65	38	2,63	25	2,65	30
5	1,88	36	1,87	20	1,89	18

Различия межплоскостных расстояний для оксалатов, обработанных УЗ, и исходных показывают, что при синтезе оксалата в ультразвуковом поле происходит незначительное изменение его кристаллической решетки. Отклонения положения рефлексов незначительно, но по интенсивности различие более значительно, что, вероятно, обусловлено неправильной формой кристаллов.

Выводы

1. Структура частиц продуктов разложения – металлов и их оксидов во многом повторяет структуру и размер частиц исходных оксалатов.

2. Состав и дисперсность продуктов разложения во многом зависит от среды, в которой происходит разложение: образцы порошков, полученных в атмосфере инерт-

ного газа, имели большую дисперсность и большее содержание металлической фазы в сравнении с образцами, полученными в среде собственных продуктов разложения.

3. Оксалаты, полученные при обработке ультразвуком, имеют более высокую термическую устойчивость и обладают увеличенной запасенной энергией.

Список литературы

1. Буланов В.Я. Диагностика металлических порошков. – М.: Наука, 1983. – 278 с.
2. Гусев А.И., Рампель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2001. – 548 с.
3. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуновский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
4. Ильин А.П., Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О., Толбанова Л.О. Проблемы диагностики нанопорошков и наноматериалов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 249 с.
5. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
6. Ныш Г.В., Митренин Ю.В. О механизме термического разложения оксалатов металлов и дикарбоксилатов меди // Совец. по кинетике и механизму хим. реакций в твердом теле: Тез. докл. – Новосибирск, 1977. – С. 107–110.
7. Malecka B., Malecki A., Drozd-Ciesla E. Some aspects of thermal decomposition of NiC₂O₄·2H₂O // Termochimica Acta. – 2007. – № 466. – P. 57–62.

References

1. Bulanov V.Ya. Diagnostika metallicheskih poroshkov. M.: Nauka, 1983. 278 p.
2. Gusev A.I., Rampel A.A. Nanokristallicheskie materialy. M.: Fizmatlit, 2001. 548 p.
3. Ilin A.P., Gromov A.A., Yablunovskiy G.V. Ob aktivnosti poroshkov alyuminiya. Fizika goreniya i vzryva. 2001. T. 37. no. 4. pp. 58–62.
4. Ilin A.P., Korshunov A.V., Perevezenceva D.O., Tolbanova L.O. Problemy diagnostiki nanoporoshkov i nanomaterialov. Tomsk: TPU, 2010. 249 p.
5. Morohov I.D., Trusov L.I., Chizhik S.P. Ultradispersnye metallicheskie sredy. M.: Atomizdat, 1977. 264 p.
6. Nysh G.V., Mitrenin Ju.V. O mehanizme termicheskogo razlozheniya oksalatov metallov i dikarboksilatov medi. Symp. Po kinetike i mehanizmu him. Reakciy v tverdom tele: Tez. dokl. Novosibirsk, 1977. pp. 107–110.
7. Malecka B., Malecki A., Drozd-Ciesla E. Some aspects of thermal decomposition of NiC₂O₄·2H₂O. Termochimica Acta. 2007. no. 466. pp. 57–62.

Рецензенты:

Хабас Т.А., д.т.н., профессор кафедры силикатов и наноматериалов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Коробочкин В.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 30.11.2012.