

Priprava nikljevih prahov v različnih reakcijskih medijih

Preparation of Nickel Powders in Different Reaction Media

J. Maček¹, A. Degen, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Nikljeve kovinske prahove s povprečno velikostjo pod enim mikrometrom smo pripravili z redukcijo nikljevih soli s hidrazinom kot reducentom v vodnem in nevodnih medijih. Z izbiro reakcijskih medijev (voda, etilen glikol, di- in trietanolamin) smo spreminjali povprečno velikost delcev ter druge značilnosti nikljevega prahu. Na potek redukcije/precipitacije in lastnosti končnega produkta smo vplivali tudi s spremembo koncentracije reaktantov, temperaturo reakcijske zmesi ter z izbiro izhodnih nikljevih soli. Produkte, t.j. nikljeve prahove z velikostjo od 0,1 do 1,25 µm in čistostjo 99,8%, smo analizirali s kemijsko analizo in vrstično elektronsko mikroskopijo.

Ključne besede: nikljevi prahovi, redukcija, precipitacija

Nickel metal powders were prepared by the reduction of the nickel salts with hydrazine as a reducing agent in aqueous and nonaqueous media. By the selection of the reaction media (water, ethylene glycol, di- and triethanolamine) and reaction conditions, the particle size, size distribution and other characteristics of nickel powders were determined. The course of the nickel metal powder reduction/precipitation and properties of the final product were also influenced by changing the concentration of the reactants, temperature of the reaction mixture and by the selection of different nickel salt precursors. The products, e.g. nickel powders with average particle sizes from 0,1 to 1,25 µm and up to 99,8% purity, were characterised by chemical analysis and SEM.

Key words: nickel powders, reduction, precipitation

1 Uvod

Kovinski prahovi so iskani materiali za različne industrijske aplikacije. Z razvojem postopkov sinteze prahov in uvajanjem novih produktov se njihova uporaba širi na manj znane, vendar perspektivne tehnologije. Največji porabnik kovinskih prahov je t.i. praškovna metalurgija. Nikljeve kovinske prahove uporabljajo tudi v mikroelektroniki, pri pripravi sintranih magnetov, pri izdelavi specialne keramike, v SOFC tehnologiji¹. Nikelj se uporablja tudi kot katalizator v organskih sinteznih reakcijah alkilacije, aromatizacije, hidrogenacije ter v Fischer-Tropschevi sintezi².

Težnja pri raziskavah metod in procesov za pripravo kovinskih prahov gre v smeri vedno manjših delcev s še bolj definiranimi lastnostmi. Obstaja veliko fizikalnih in kemijskih metod za pripravo kovinskih prahov z dimenzijami pod enim mikrometrom³. Pri kemijskih metodah gre za uporabo kemijskih reakcij z redukcijo različnih izhodnih snovi do kovine. Pri tem dobimo kovinske prahove v elementarni obliki ali v obliki zlitin ter v kristalinični ali amorfni obliki. Z izbiro sistema in reakcijskih pogojev lahko vplivamo na lastnosti produkta, kot so: povprečna velikost in porazdelitev velikosti delcev, navidezna gostota, stisljivost, sinterabilnost...³.

Med kemijskimi metodami, ki so primerne za pripravo kovinskega niklja se najpogosteje uporabljajo redukcija kovinskega oksida z vodikom ali ogljikovim monoksidom ter razpad organokovinskih spojin (kovinski kelatni kompleksi) v reaktivnih medijih⁴.

Lastnosti nikljevega kovinskega prahu so v veliki meri odvisne od lastnosti vseh komponent v sistemu npr. izhodne soli kovine, reducenta ter topila kot tudi od reakcijskih pogojev. Za poskus smo izbrali različne nikljeve soli hidrate (klorid, sulfat, acetat) v vodnem in nevodnih medijih (etilen glikol, di- in trietanolamin). Kot reducent smo izbrali hidrazin zaradi njegovih dobrih redukcijskih lastnosti in ker njegovi reakcijski produkti ne kontaminirajo dobljenega produkta⁵.

2 Eksperimentalno delo

Nikljeve kovinske prahove smo pripravili z reakcijo nikljevih soli s hidrazinom kot reducentom v različnih topilih. Uporabili smo vodo, etilen glikol (EG), dietanolamin (DEA) in trietanolamin (TEA). V primeru uporabe topil DEA, TEA in vode smo kot izhodno snov uporabili $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, v primeru EG pa $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Reakcije so potekale v 500 mililitrskem steklenem Pyrex reaktorju, ki je bil opremljen z vodnim hladilnikom, mešalom in termometrom. Pred reakcijo smo nikljevo sol raztopili v ustreznem topilu. Za primerjalne poskuse v vodi smo za redukcijo uporabili 24% raztopino hidrazinijevega hidrata ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Brezvodno raztopino reducenta, t.j. hidrazina, pa smo pripravili s termičnim razkrojem trdne hidrazido-ogljikove kisline ($\text{N}_2\text{H}_3\text{COOH}$) v reakcijskem mediju⁵. Vse kemikalije so bile p.a. kvalitete. Raztopino nikljeve soli smo segreti do 185°C (vodno raztopino do 100°C) in vanjo dodali raztopino hidrazina v istem mediju.

S spreminjanjem reakcijskih pogojev (začetna koncentracija nikljevih (II) ionov, različni dodatki hidrazina) smo vplivali na lastnosti nikljevih prahov.

¹ Prof. Dr. Jadran MAČEK
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
1000 Ljubljana, Aškerčeva 5

Nekaj minut po dodatku reducenta se je iz raztopine izločil črno-siv prah kovinskega niklja. Produkt smo odfiltrirali, sprali z acetonom ter sušili v vakuumskem sušilniku pri sobni temperaturi. Produkta smo analizirali s klasično kemijsko analizo (volumetrična titracija z EDTA) in SEM.

3 Rezultati in diskusija

Redukcija raztopin nikljevih ionov je lahko ena od metod za pripravo nikljevih prahov z določenimi lastnostmi. Uporaba organskega reakcijskega medija v veliki meri vpliva na potek poskusov in spremembe v fizikalnih in kemijskih lastnosti končnih produktov reakcij. Zamenjavo vode z organskim medijem sta narekovala predvsem dva razloga:

- širitev operativnega temperaturnega intervala za redukcijo in
- uporaba bazičnega reakcijskega medija.

Najvišja temperatura, ki jo lahko dosežemo v sistemih, kjer uporabljamo vodo kot reakcijski medij in ne uporabljamo povišanih tlakov, je le 100°C. Temperaturno območje se pri uporabi EG, DEA in TEA dvigne na 197, 268 in 335°C. Višja reakcijska temperatura vpliva na hitrost reakcije redukcije⁶.

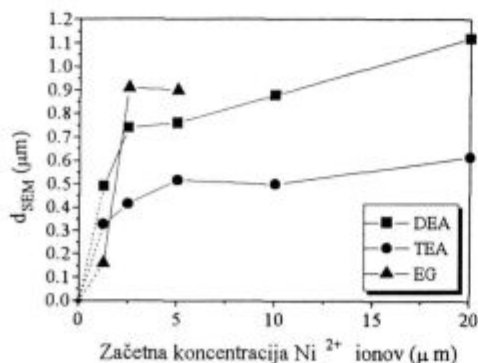
Reakcija med reducentom hidrazinom in kovinskimi ioni lahko poteče po naslednjih reakcijskih shemah⁵:



kjer pride do prenosa štirih, dveh ali enega elektrona. Kot je razvidno iz zgornjih reakcij, bodo te ugodneje potekale v bazičnem okolju, kar lahko zagotovimo z izbiro ustreznega organskega topila (pK_A).

Velikost in oblika delcev sta bila med ključnimi parametri, ki smo jih spremljali pri karakterizaciji produktov.

Na velikost primarnih nikljevih delcev smo vplivali s spreminjanjem začetne koncentracije nikljevih (II) ionov v raztopini od 1,25 do 20 g/l in enakim dodatkom hidrazina. Velikost primarnih delcev smo določali s SEM



Slika 1: Velikost delcev nikljevega prahu v odvisnosti od koncentracije raztopine

Figure 1: Size of the nickel powder particles vs. solution concentration

(Slika 1). Skupno reakcijam v vseh treh medijih je, da je velikost primarnih delcev v produktu funkcija uporabljene začetne koncentracije nikljevih ionov. Največja sprememba naklona krivulj, ki pomeni odvisnost velikosti delcev nikljevega prahu od začetne koncentracije nikljevih ionov, je opazna v koncentracijskem intervalu med 0 in 2,5 g/l. Nadaljnje povečanje koncentracije niklja ima bistveno manjši vpliv na povprečne velikosti primarnih delcev. Pri DEA dobimo prelom krivulj pri povprečni velikosti delcev 0,75, pri TEA 0,5 in pri EG 0,9 μm.

Velikost delcev niklja je močno povezana s potekom prve faze vseh precipitacijsko/kristalizacijskih procesov, t.j. nukleacije. V sistemu, kjer je na razpolago določena množina niklja se ob redukciji pojavijo kristalizacijska jedra in nanje se naloži preostala kovina do residualne koncentracije kovine⁷,

$$\frac{L_1}{L_2} = \sqrt[3]{\frac{N_2}{N_1}} \quad (4)$$

L_1 in L_2 pomenita velikost delcev produkta, N_1 in N_2 pa sta števili kristalizacijskih jeder. Število jeder je odvisno od sistema in pogojev. Reakcija redukcije niklja je pri dovolj visokih temperaturah reakcijskega medija razmeroma hitra. Redukcija v topilih DEA, TEA in EG poteče po nekaj minutah. Porazdelitev velikosti delcev, ocenjena na osnovi SEM, kaže na razmeroma enovite velikosti kovinskih delcev, kar je v skladu z LaMerovo teorijo⁸. Jedra nastanejo približno istočasno v ozkem časovnem intervalu (glede na celotni potek reakcije), nato pa zrastejo do končne velikosti delcev. Hitrost nukleacije je v določenem sistemu odvisna predvsem od začetne koncentracije oziroma začetnega prenasičenja⁹:

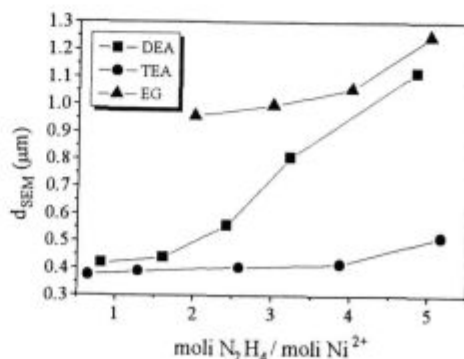
$$J = K_n c^n \quad (5)$$

J - hitrost nastajanja jeder (dN/dt)

c - koncentracija

K_n - konstanta, n - kinetični red nukleacije.

Pri intenzivnejši nukleaciji se kovina, ki se v sistemu reducira, porazdeli na večje število kristalizacijskih jeder, zato so njihove povprečne velikosti manjše. Ena od razlag lomljenja krivulj, ki kažejo odvisnost velikosti delcev od začetne koncentracije niklja, je da se s povi-



Slika 2: Velikost delcev nikljevega prahu v odvisnosti od dodatka reducenta

Figure 2: Size of the nickel powder particles vs. addition of reducing agent

šano izhodno koncentracijo kovine večja število jeder, ki glede na masno bilanco samega sistema omejuje končno velikost delcev. Upoštevati moramo, da lahko tako na število delcev v suspenziji kot tudi končno velikost produktov vplivajo tudi različni sekundarni procesi, predvsem aglomeracija delcev, zniževanje izkoristka redukcije kovine v bolj koncentriranih sistemih ipd.

Drugačne krivulje dobimo, če spreminjamo v reakcijski zmesi dodatke reducenta ob konstantni začetni koncentraciji nikljevih (II) ionov (5 g/l) (slika 2). Skupna značilnost za redukcijo v vseh treh reakcijskih medijih je, da povprečna velikost delcev s povišanim razmerjem reductent/kovina narašča. Pri nižjih prebitkih hidrazina dobimo pri DEA 0,4, TEA 0,35 in EG 0,95 μm velike primarne delce. Do večjega povečanja velikosti delcev pride pri DEA pri molskem razmerju reductent/kovina 2,5, ter 4 v primeru TEA in EG.

Pri večjem dodatku reducenta je izkoristek procesa boljši. Na jedra se iz raztopine naloži več kovine, kar je lahko razlog za povečevanje velikosti delcev z naraščajočimi presežki reducenta (izkoristek v DEA pri razmerju $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Ni}^{2+}$ 0,8 je 47,2%, pri razmerju 4 pa je 91,2%).

V naslednji seriji poskusov smo poskušali ugotoviti vpliv anionskega dela nikljevih soli na lastnosti produktov ter potek reakcije redukcije kovinskih ionov, ki je v literaturi že omenjen¹⁰. V ta namen smo uporabili soli $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v topilih DEA, TEA in vodi (tabela 1). Kot reductent smo v vseh primerih uporabili hidrazin v ustreznem topilu. Koncentracija kovinskih ionov (5 g/l) in dodatek reducenta (6,5 g/l) sta bila pri vseh poskusih konstantna. V vodi smo dobili kovinski nikelj le pri uporabi nikljevega (II) acetata, pri uporabi sulfata in klorida pa sta produkt trdna kompleksa s sestavo $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{SO}_4$ oz. $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{Cl}_2$, vijolične barve⁵.

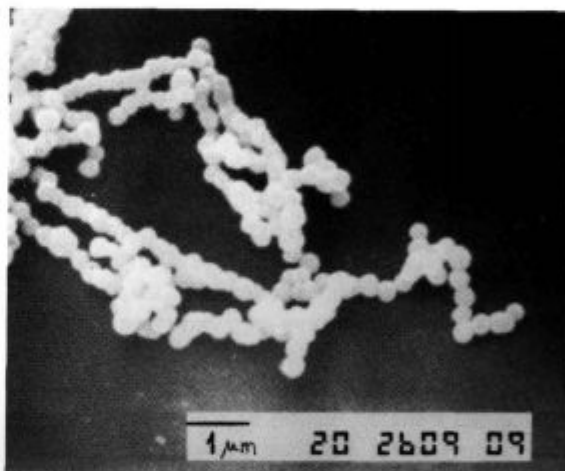
Tabela 1: Uporaba različnih nikljevih soli v DEA in TEA pri redukciji s hidrazinom

	Čistost niklja (%)		Izkoristek reakcije (%)		d_{SEM} (μm)	
	DEA	TEA	DEA	TEA	DEA	TEA
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	95,1	99,4	70,7	50,2	1,1	0,1
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	97,0	98,3	85,3	82,4	0,9	0,4
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	96,1	99,8	85,3	83,9	1,0	0,4

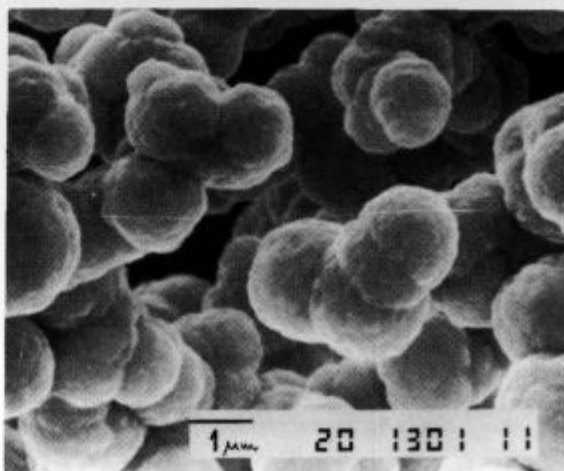
Uporaba različnih nikljevih soli (acetat, sulfat, klorid) v topilih DEA in TEA pokaže, da prisotnost različnih anionov vpliva na kemizme reakcij redukcije nikljevih (II) ionov s hidrazinom. Produkti, dobljeni v TEA, so zmeraj bolj čisti kot tisti v DEA. Čistost produktov lahko povežemo tudi z uspešnostjo spiranja končnih produktov. To lahko razložimo z večjo polarnostjo molekule TEA (3.57 D) v primerjavi z DEA (2.81 D)⁶. Z acetonom s površine nikljevih delcev bolje speremo bolj polarno topilo (TEA), ne moremo pa ga popolnoma odstraniti iz por v notranjosti zaradi površinske napetosti in viskoznosti preostalega reakcijskega medija. Etanolamine je

mogoče popolnoma odstraniti iz notranjih por produkta s segrevanjem v inertni atmosferi pri temperaturah, ki so nad vreliščem teh topil (268°C za DEA ter 335°C za TEA).

Izkoristek reakcije redukcije je zmeraj pri uporabi topila DEA. Izkoristek je najmanjši pri uporabi nikljevega (II) acetata hidrata kot izhodne spojine, pri uporabi klorida in sulfata pa sta izkoristka primerljiva. To lahko povežemo s tem, da pri nastanku kompleksov med etanolamini in nikljevi (II) ioni (koordinacijsko število $N=6$) nastopajo sterične ovire zaradi fizične velikosti ligandov. Stabilnost kompleksa med kovino in ligandom je odvisna od bazičnosti molekule liganda, od velikosti liganda, od nastanka vodikovih vezi...¹¹. DEA in TEA tvorita v raztopini topne komplekse, kjer nastopata lahko kot mono- ali bidentatna liganda^{12,13}. Te komplekse je mogoče izoboriti v metanolnem mediju v obliki $\text{Ni}(\text{DEA})_2\text{X}_2$ in $\text{Ni}(\text{TEA})_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, CH_3COO^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$). V tem primeru sta DEA in TEA tridentatna liganda¹⁴. Z dodatkom raztopine hidrazina pride do razbitja topnega kovinskega kompleksa oz. kelata z DEA in TEA ter nastanka bolj stabilnega topnega kompleksa s hidrazinom^{10,13,14}.



Slika 3: Nikljev prah pripravljen v TEA



Slika 4: Nikljev prah pripravljen v EG

Oblika delcev je razvidna s slik 3 in 4. V vseh primerih gre za sferične delce velikosti od 0,1 do 1,25 μm . Poleg velikosti se razlikujejo tudi v površinskih lastnostih. V DEA in TEA dobimo delce z bolj gladko površino, v EG pa je ta bolj hrapava. Hrapavost delcev lahko kaže na to, da so nastali z aglomeracijo manjših delcev. Nalaganje niklja na take aglomerate ni uspelo povsem zgladiti por med posameznimi primarnimi delci. Druga razlaga je, da je rast polikristaliničnih sferičnih delcev favorizirana v določenih smereh, kar prispeva k nastanku neravnin na površini delcev.

4 Sklep

Nikljeve kovinske prahove mikrometerskih dimenzij smo pripravili v različnih topilih z redukcijo raztopine nikljevih (II) ionov s hidrazinom kot reducentom. Z izbiro reakcijskih medijev in nikljevih (II) soli ter s spreminjanjem reakcijskih pogojev je bilo mogoče vplivati na velikost primarnih delcev kovinskega prahu v območju od 0,1 do 1,25 mikrometrov. Delci so sferične oblike, vsebnost niklja pa doseže 99,8% (nečistoče so ostanki reakcijskega medija).

5 Literatura

- ¹ H. D. Glicksman, *Production of Precious Metal Powders*, Metals Handbook, Vol. 7, Powder Metallurgy, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1984
- ² B. E. Leach, *Applied Industrial Catalysis*, Vol. 2, Academic Press Inc., London, 1986
- ³ ASM Handbook, *Powder Metallurgy*, Vol. 7, 9th Ed., The Materials Information Society, 1993
- ⁴ E. Matijević, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 15, 1985, 483-516
- ⁵ E. W. Schmidt, *Hydrazine and Its Derivatives*, John Wiley & Sons, New York, 1984
- ⁶ J. A. Riddick, *Organic Solvents-Physical Properties and Methods of Purification*, John Wiley & Sons, New York, 1986
- ⁷ J. Nyvlt, *The Kinetics of Industrial Crystalization*, Elsevier, Amsterdam, 1985
- ⁸ C. J. Brinker, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1990
- ⁹ O. Söhnel, *Precipitation*, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1992
- ¹⁰ E. Matijević, *CORRAK*, 36, 1980, 10, 522-530
- ¹¹ S. Patai, *The Chemistry of the Amino Group*, John Wiley & Sons, London, 1968
- ¹² C. Klixbull-Jørgensen, *Inorganic Complexes*, Academic Press, London, 1963
- ¹³ M. N. Hughes, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, 2788-2790
- ¹⁴ G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, Vol. XXXV, 1952, Fasc. IV, 159, 1291-1300