

УДК 546.05

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДНО-НАТРИЕВОГО БАРЬЕРА НА РАЗМЕР И МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ СИНТЕЗИРУЕМОГО ОКСИДА КОБАЛЬТА

А.Ш. Халиуллина^{1,2}, В.Г. Васильев^{1,2}, Е.В. Владимирова^{1,2}, В.И. Пастухов^{2,3},
Е.С. Герасимова^{1,2}, Т.С. Карпова¹

¹ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»
620990, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

²ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина», 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

³ОАО «Институт реакторных материалов»
620000, Россия, Свердловская область, Заречный, А/Я 29
Adelia01@mail.ru

Аннотация: Методами термогидролиза с хлоридом натрия в качестве барьера и термическим разложением оксалата кобальта получены порошки оксида кобальта, состоящие из частиц различного размера и морфологии. Исследована зависимость размеров и морфологии частиц в полученных порошках от способа синтеза.

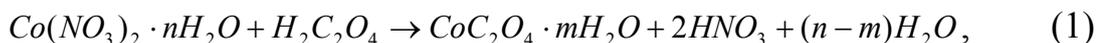
Ключевые слова: термогидролиз, барьер, хлорид натрия, оксалат кобальта, оксид кобальта, наночастицы, морфология.

Изучение процессов получения ультрадисперсных и наноструктурированных порошков металлов, простых и сложных оксидов, а также исследование их уникальных физических и химических свойств является перспективным направлением развития науки [1]. Известно, что при варьировании размера частиц расширяется область применения соединений в материаловедении, медицине, сельском хозяйстве, электротехнике, производстве стекол, керамики и других [2-4]. В настоящее время активно проводятся исследования каталитических свойств порошков оксидов и металлов. Мелкодисперсные и наноструктурированные прекурсоры применяют при создании твердых электролитов, которые являются компонентами твердооксидных топливных элементов, способных в оптимальных условиях работать длительное время без снижения производительности [5].

Для синтеза необходимых материалов разработано множество методов получения как простых, так и сложных оксидов металлов. Большинство методик получения таких соединений являются трудоемкими и требуют дорогостоящего оборудования. В настоящей работе в качестве простого, доступного и не требующего больших ресурсов энергии и трудозатрат предложен метод термогидролиза с барьером, ограничивающим рост размера частиц и их агломерацию, а также моделирующий морфологию. Метод термогидролиза с барьером основывается на одновременном воздействии водяного пара и температуры на реагенты, представленные в виде солей металлов и соли

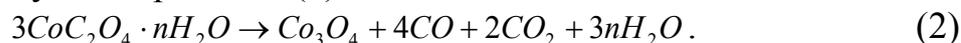
барьера. В качестве солей-реагентов могут выступать хлориды, фториды, формиаты, оксалаты и другие соли летучих кислот. Их смешивают в определенном соотношении с хлоридом натрия, выступающим в качестве барьера. Соли-реагенты способны под действием водяного пара и температуры подвергаться гидролизу с образованием соответствующих оксидов металлов. При правильно подобранных режимах реакции, полученные оксиды будут обладать высокой химической активностью и находиться в нано- и ультрадисперсном состоянии, а хлорид натрия будет препятствовать агломерации образующихся наночастиц.

Для синтеза нанопорошка оксида кобальта использовали оксалат кобальта, полученный с помощью обменной реакции в растворе между нитратом кобальта и щавелевой кислотой, взятой с избытком в 50%, с добавлением раствора хлорида натрия. Исходные реагенты для получения оксалата кобальта были взяты в стехиометрическом соотношении по реакции 1:



где $m \leq n$.

Соотношение хлорида натрия к оксалату кобальта составляло 2:1 по массе. Полученный раствор высушивали до образования кристаллического осадка, а затем перетирали в агатовой ступке до получения гомогенной массы. Полученный однородный порошок оксалата кобальта с хлоридом натрия помещали в кварцевую трубу и нагревали с произвольной скоростью до 250, 300 и 350 °С с одновременной подачей водяного пара с выдержкой в течение 3 часов. Отходящие газы пропускали через емкость с водой и измеряли электропроводность образующегося раствора через промежутки времени 10÷15 минут. Отсутствие изменений электропроводности свидетельствовало о том, что реакция прошла в полном объеме. Итоговое уравнение термогидролиза оксалата кобальта протекает по следующей реакции (2):



Второй способ получения оксида кобальта заключался в следующем: приготовленный оксалат кобальта, описанный выше, помещали в тигель и разлагали в печи при температурах 300 и 350 °С в течение 2 часов.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствовали о том, что продуктом реакций как в первом, так и во втором случае являлся оксид кобальта Co_3O_4 .

Контроль над рентгенофазовым составом образцов проводился на дифрактометре ДРОН – 2 в монохроматическом CuK_α излучении ($\lambda = 0,15418 \text{ нм}$) при комнатной температуре. Сканирование проводилось в интервале 2θ (от 20° до 80°).

Для идентификации полученного состава использовалась база данных рентгенограмм *JCPDS-ICDD*. Морфологию и размер частиц исследовали на растровом электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMU во вторичных электронах для получения топографического контраста и на растровом электронном микроскопе *JEOL-6390LA*.

В данной работе приведены результаты получения нанопорошков оксида кобальта на воздухе тремя методами: термогидролиза, термогидролиза с барьером из хлорида натрия и разложения оксалатов при трех различных температурах процессов.

У всех синтезированных образцов определен фазовый состав и дисперсия частиц по размерам. Результаты исследований приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Данные размера и морфологии частиц в зависимости от метода получения

Метод синтеза	Температура синтеза, °C	Средний размер частиц, нм	Морфология частиц
Термическое разложение оксалата	300	400	Игольчатые пластины
Термическое разложение оксалата	350	500	Игольчатые пластины
Термогидролиз с <i>NaCl</i> , в качестве барьера	250	70	Сферическая
Термогидролиз с <i>NaCl</i> , в качестве барьера	300	90	Сферическая
Термогидролиз с <i>NaCl</i> , в качестве барьера	350	100	Сферическая
Термогидролиз без участия <i>NaCl</i>	350	1000	Монокристаллическая

Установлено, что порошок оксида кобальта, полученный методом разложения оксалатов при 300 и 350 °C, имеет широкое распределением по размерам.

Особенностью морфологии образца оксида кобальта, полученного при 350 °C, является игольчатая-пластинчатая форма зерна с широким распределением по размерам (см. рис. 1). Ширина пластин имеет размер от нескольких десятков нм до нескольких мкм, причем пластины не агломерированы. Термогидролиз проводили при температурах 250, 300 и 350 °C.

Рентгенограммы для Co_3O_4 , синтезированные методом термогидролиза при 300 и 250 °C представлены на рис. 2.

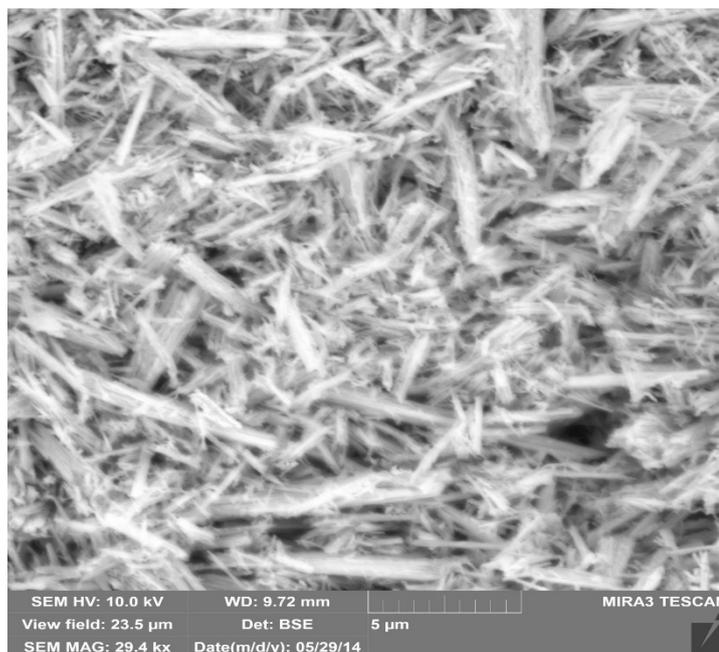


Рис.1. Порошок Co_3O_4 , полученный термическим разложением оксалата кобальта.

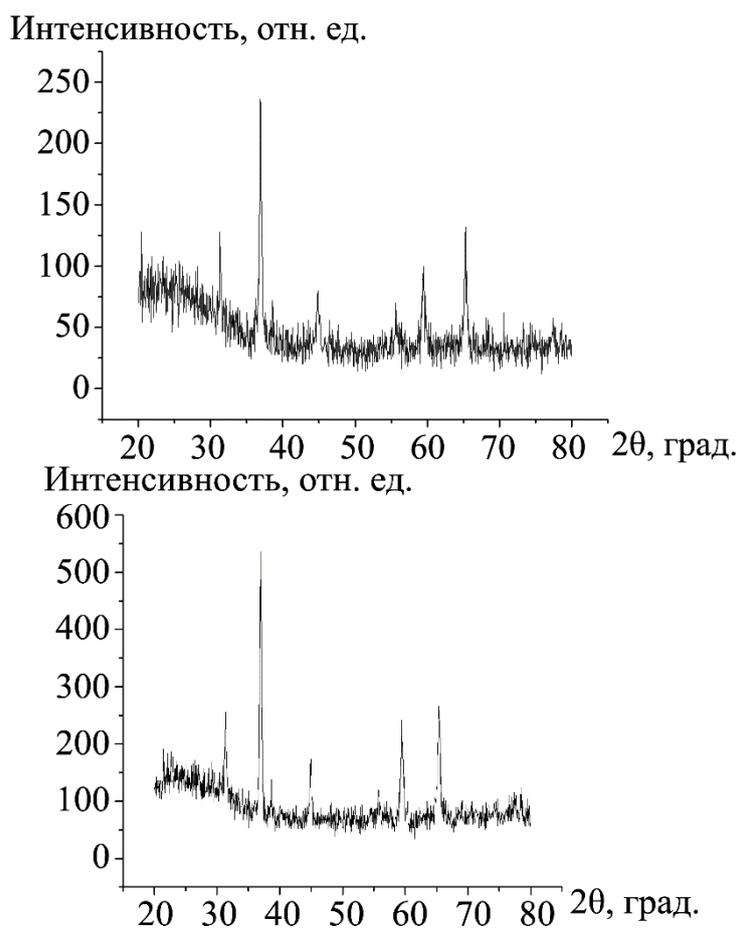


Рис. 2. Рентгенограммы порошка оксида кобальта (Co_3O_4), синтезированного термогидролизом оксалата кобальта с поваренной солью: верхний рисунок – при температуре $300^\circ C$, нижний рисунок – при температуре $250^\circ C$.

Методом термогидролиза с барьером, в качестве которого использовался хлорид натрия, удалось получить наноразмерные частицы. На микрофотографии (см. рис. 3), частицы отличаются однородностью в отличие от частиц, полученных термическим разложением оксалатов рис. 1 и термогидролизом без использования барьера (см. рис. 4).

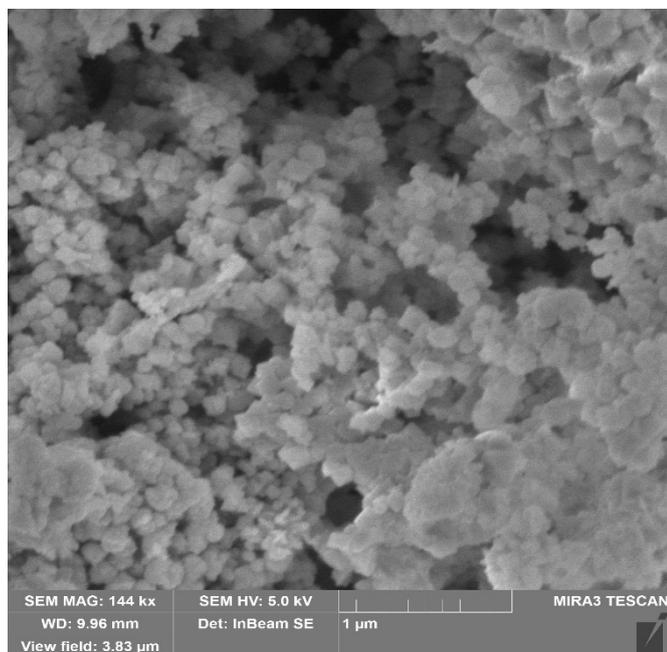


Рис. 3. Частицы Co_3O_4 , полученные термогидролизом с использованием $NaCl$ в качестве барьера при $300^\circ C$.

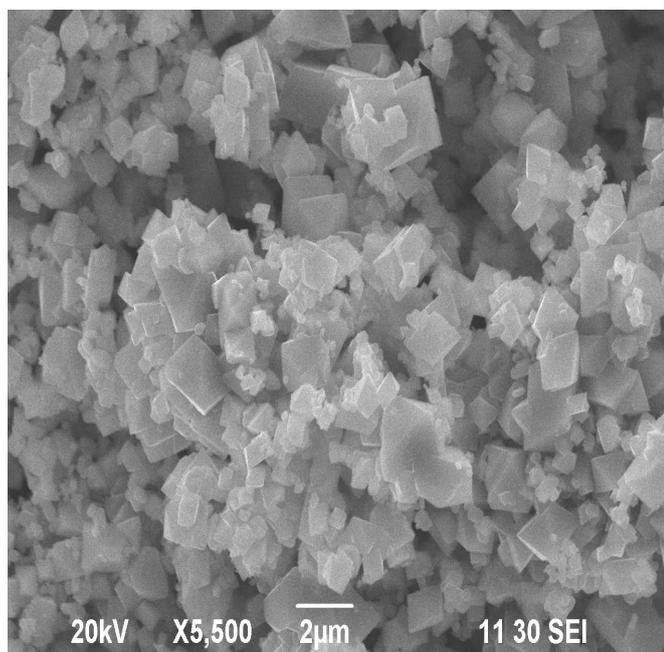


Рис. 4. Частицы Co_3O_4 , полученные термогидролизом без использования $NaCl$ в качестве барьера.

Особенностями морфологии порошка, полученного методом термогидролиза с хлоридом натрия, используемым в качестве барьера, блокирующего рост частиц, является сферическая форма кристаллитов с узкой дисперсией по размерам. Частицы агломерированы слабо и имеют средний размер порядка 100 нм.

Таким образом, сравнительный анализ трех способов получения порошка оксида металла показывает предпочтительность метода термогидролиза с хлоридом натрия в качестве барьера. Основным преимуществом данного метода является однородность синтезированного порошка по форме, а также его принадлежность к классу наноразмерных материалов.

Библиографический список:

1. **Tang, Z.** Nano science and technology: novel structures and phenomena / Z. Tang, P. Sheng. – New York: Taylor and Francis. – 2003. – 272 p.
2. **Губин, С.П.** Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии. – 2005. – № 6. – С. 539-574.
3. **Shull, R.D.** Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles / R.D Shull // IEEE Transactions on Magnetism. – 1993. – V. 29. – I. 6. – P. 2614-2615.
4. **Баранов, Д.А.** Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза / Д.А. Баранов, С.П. Губин // Радиотехника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2009. – Т. 1. – № 1-2. – С. 129-147.
5. **Бронин, Д.И.** Применение наноматериалов в высокотемпературной электрохимии твердых электролитов / Д.И. Бронин, Б.Л. Кузин, Н.М. Богданович, И.Ю. Ярославцев, С.М. Береснев // Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech-08»: Сборник тезисов докладов, Москва (3-5 декабря 2008). – 2008. – Т. 2. – С. 4-6.