

УДК 661.8

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-278-285

О.Ю. Каменщиков, А.А. Кетов, В.С. Корзанов, М.П. Красновских

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**СИНТЕЗ ДИСПЕРСНОГО НИКЕЛЯ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ФОРМИАТА,
АЦЕТАТА И ОКСАЛАТА НИКЕЛЯ (II)**

Исследовано термическое разложение формиата, ацетата и оксалата никеля (II) методом синхронного термического анализа. Установлено, что во всех случаях в инертной атмосфере конечным продуктом является металлический никель. Термогравиметрический анализ, совмещенный с масс-спектроскопией позволил установить, что газообразными продуктами разложения являются оксид углерода (IV) и вода. Определены условия получения порошкообразного металлического никеля. Методом сканирующей электронной микроскопии определена дисперсность получаемого никеля. Показано, что полученный металлический никель обладает различной дисперсностью, зависящей от вида исходной соли.

Ключевые слова: термическое разложение; формиат никеля (II); ацетат никеля (II); оксалат никеля (II)

O.Y. Kamenshchikov, A.A. Ketov, V.S. Korzanov, M.P. Krasnovskikh

Perm State University, Russia, Perm

**SYNTHESIS OF DISPERSED NICKEL BY THERMAL DECOMPOSITION OF FORMATE,
ACETATE AND OXALATE OF NICKEL (II)**

The thermal decomposition of nickel (II) formate, acetate and oxalate by the synchronous thermal analysis method has been investigated. The metallic nickel as a final product in all cases in an inert atmosphere was established. Carbon oxide (IV) and water were found as products of the gaseous decomposition by the methods of thermogravimetric analysis combined with mass spectroscopy. The conditions for obtaining powdered metallic nickel were found. The dispersion of the obtained nickel was measured by the scanning electron microscopy. It is shown that the resulting metallic nickel has a different dispersion depending on the initial salt.

Keywords: thermal decomposition; nickel (II) formate; nickel (II) acetate; nickel (II) oxalate

Порошковые металлы, в частности никель, находят широкое применение в промышленности. Интерес к термическому разложению солей никеля (II) связан с тем, что метод позволяет получать порошок металла, минуя энергозатратные стадии высокотемпературного восстановления и сплавления металла. Отличительной особенностью термического разложения формиата, ацетата и оксалата никеля (II) является получение высокодисперсного порошка в инертной атмосфере. Поэтому исследование явлений, связанных с получением порошкового никеля термическими методами, представляет одну из актуальных задач химической технологии дисперсных металлов.

В представленной работе приведены результаты экспериментальных исследований методом синхронного термического анализа разложения формиата, ацетата и оксалата никеля (II) при температурах до 500°C. На основании анализа данных термогравиметрии и масс-спектропии предложены термические технологические режимы получения порошкового никеля из его солей. Образование металлического никеля подтверждено методом рентгенофазового анализа. Дисперсность полученного металла из различных солей определена методом сканирующей электронной микроскопии.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Порошки металлов находят широкое применение в химической технологии и материаловедении [1, 2]. Обычно порошок никеля получают разложением карбонила никеля и требования к нему регламентируются

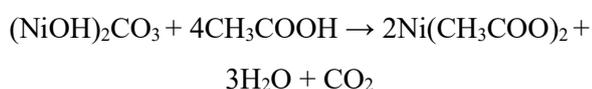
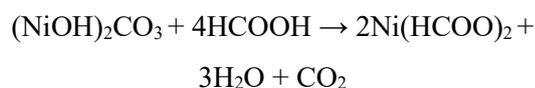
ГОСТ 9722-97 «Порошок никелевый. Технические условия». Этим же документом определяются значения насыпной плотности, размеров зерен, меры безопасности, контроля, транспортировки, другие параметры. Однако карбонильная технология отличается повышенными энергозатратами, экологической и пожарной опасностью, поэтому наряду с разложением карбонила никеля применяется термическое разложение солей в восстановительной атмосфере [3, 4]. Наиболее подходящими для этой цели можно считать соли органических кислот, но задача осложняется возможными побочными эффектами. Например, получение никеля при разложении комплексных с производными гидразина – семикарбазидом, аминокгуанидином и оксалилдигидразидом, приводит к высокой температуре процесса и способствует спеканию, оплавлению и частичному окислению металлического продукта [5]. Использование более тяжелых анионов может приводить к образованию металлического порошка с включениями углерода, как это зафиксировано для термического разложения тартрата никеля [6].

Поэтому для получения высокодисперсных порошков никеля следует применять такие соли органических кислот, термическое разложение которых происходит при минимально возможной температуре не только в восстановительной, но и в инертной атмосфере и, в то же время, продукты разложения удаляются в газовую фазу, не загрязняя порошок металла углеродом. Для этих целей известно применение таких солей, как формиат [7, 8], ацетат и оксалат [9]. Однако исследования не носят сис-

темного характера и не отвечают на вопросы о продуктах термического разложения, чистоте и дисперсности получаемого металла. Кроме того, исследования по получению дисперсных частиц переходных металлов методом термоллиза солей предельных и непредельных моно- и дикарбоновых кислот, в частности формиатов, оксалатов, малеатов, акрилатов этих металлов показывают невысокую воспроизводимость результатов и широкий разброс размеров получаемых частиц металлов [9].

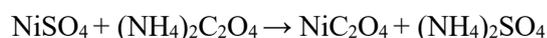
Исходя из вышеизложенного, в задачу данной работы входило изучение продуктов и условий термического разложения солей никеля (II) для получения мелкодисперсного металла с наибольшей дисперсностью и без примеси посторонних соединений для чего были выбраны наиболее низкомолекулярные анионы органических кислот формиат, ацетат и оксалат.

Формиат и ацетат никеля (II) готовили по стандартной методике путем растворения основного карбоната никеля (II) в муравьиной или уксусной кислотах при 80°C по уравнениям:



Полученные растворы упаривали и сушили при 90°C.

Оксалат никеля (II) получали обменной реакцией, осаждением оксалатом аммония из раствора сульфата никеля (II) по уравнению



Полученный осадок оксалата никеля (II) промывали дистиллированной водой и после фильтрации сушили в термостате при 90°C.

Термогравиметрический анализ, синхронизированный с масс-спектрометрией, проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter производства фирмы NETZSCH (Германия), позволяющего проводить термическое исследование образца с одновременной регистрацией термогравиметрических и калориметрических характеристик, при анализе газовых продуктов масс-спектроскопически на масс-спектрометре QMS 303 CF Aeolos того же производителя. Обработку полученных результатов осуществляли на соответствующем приборам программном обеспечении. Для создания инертной атмосферы использовался аргон газообразный высокой чистоты (ТУ 2114-002-49632579-2006, объемная доля аргона не менее 99,998 %, объемная доля кислорода не более 0,0002 %), скорость тока газа 20 мл/мин.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на установке ДРОН-2,0. Использовали Cu_K – излучение с монохроматором на первичном пучке. Подготовку образцов для съемки и обработку полученных рентгенограмм проводили по общепринятой методике [10]. Интенсивность отражений определяли прямым измерением высоты пиков на дифрактограмме. Абсолютная погрешность определения межплоскостных расстояний d составила не более 0,01 Å

Исследование структуры порошков проводили с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S-3400N.

Для исследования термического поведения формиата никеля (II) образец массой 5,64 мг нагревали со скоростью 10 градусов в минуту

в токе аргона. Результаты термогравиметрического анализа представлены на рис. 1.

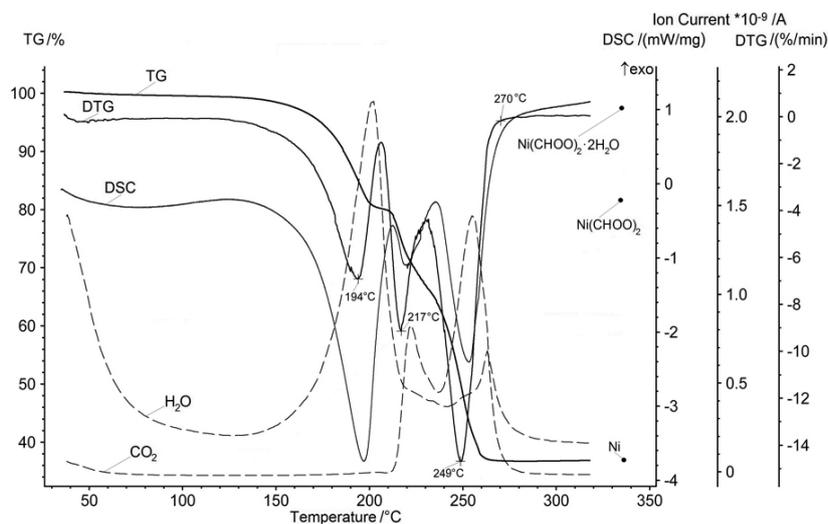


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа образца формиата никеля (II)

Рентгенофазовый анализ показал образование металлического никеля в конце процесса. Исходя из этого факта производился расчет молекулярных масс продуктов, показанный на рис. 1 соответствующим положением точек. Первый эндотермический эффект может быть отнесен к удалению кристаллизационной воды в результате чего получается безводный формиат никеля (II) из двуводного формиата никеля (II). Максимальная скорость процесса наблюдается при 194°C и этому процессу соответствует максимальная скорость выделения паров воды по данным масс-спектропии.

Дальнейшее термическое разложение безводного формиата никеля (II) протекает в

две стадии с максимальными скоростями разложения при 217 и 249°C. Несмотря на явное отличие в химизме этих стадий, выражающееся в образовании оксида углерода (IV) на обеих стадиях, а паров воды только на второй, не представляется возможным сделать предположения о механизме процесса в связи с фактическим слиянием этих этапов и сложностью выделения стабильной ступени индивидуального соединения. В результате термического разложения уже при 270°C получается чистый металлический порошок никеля.

Ацетат никеля исследовали в аналогичных условиях. Результаты представлены на рис. 2.

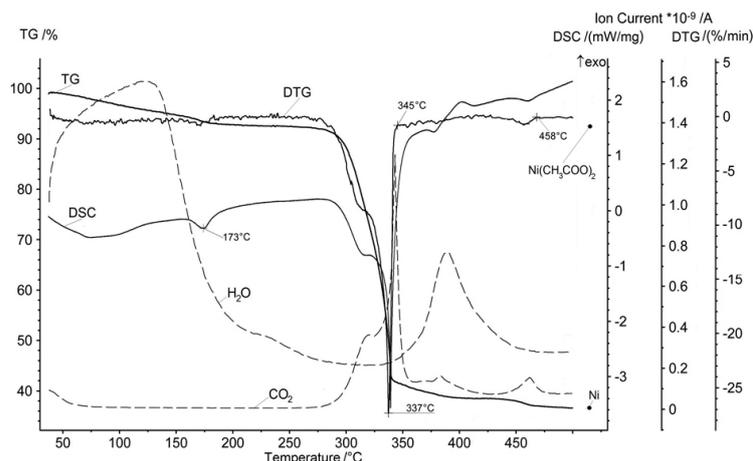


Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа образца ацетата никеля (II)

Для термического разложения ацетата никеля (II) характерно отсутствие выраженного стехиометрического кристаллогидрата. Однако не представляется возможным объяснить происхождение эндотермического пика при 173°C. Отсутствие эффекта изменения массы или образования газообразных продуктов при этой температуре позволяет предположить, что процесс связан с фазовым переходом ацетата никеля (II).

Процесс термического разложения ацетата никеля (II) протекает в две стадии, отличающиеся как по ширине температурного интервала, так и по продуктам. Если первая

стадия имеет максимальную скорость при 337°C, а при 345°C уже завершается и в этом процессе не происходит выделение паров воды, то вторая стадия растянута по температуре от упомянутых 345°C до 458°C и на протяжении всего этого процесса помимо образования оксида углерода (IV) наблюдается выделение паров воды.

Для исследования термического поведения оксалата никеля (II) образец массой 5,82 мг нагревали со скоростью 10 градусов в мин в токе аргона. Результаты термогравиметрического анализа представлены на рис. 3.

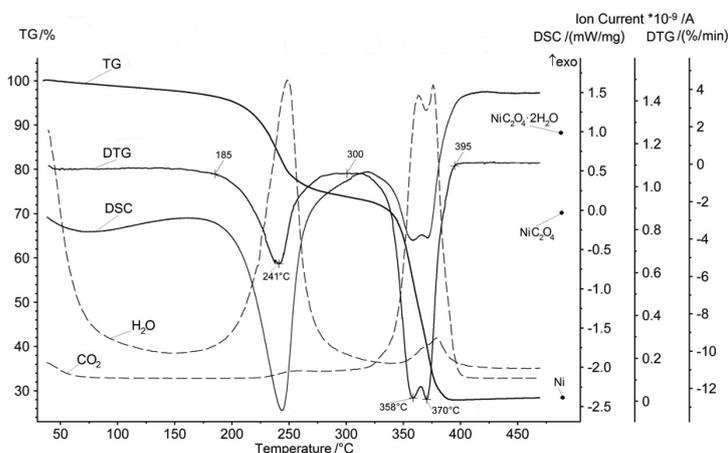


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа образца оксалата никеля (II)

Термическое разложение полученной соли имеет две выраженных стадии, первую из которых можно отнести к обезвоживанию двухводного оксалата никеля (II) в температурном интервале 185–300°C при максимуме скорости разложения при 241°C. При температуре близкой к 300°C безводный оксалат никеля образует стабильную ступень и может быть выделен количественно без риска дальнейшего разложения, что подтверждается отсутствием в этом интервале образования оксида углерода (IV). Термическое разложение безводного оксалата никеля (II) происходит в две практически неразделимых стадии с максимумами при 358°C и 370°C. Завершение процесса разложения оксалата никеля (II) и образование чистого металлического никеля происходит при 395°C.

Заключение

Исследованные соли никеля (II) при термическом разложении образуют порошок никеля различной дисперсности. На рис. 4 представлена микрофотография порошка никеля, полученного из оксалата никеля (II) в среде высококипящих углеводородов.

Аналогичные исследования порошков ацетата и формиата никеля (II) и графический анализ полученных снимков позволил определить средний размер частиц получаемого металла. Оказалось, что средний размер частиц никеля составляет для порошка, приготовленного из формиата никеля (II) 40 мкм, для ацетата никеля (II) – 30 мкм и для оксалата никеля (II) – 4 мкм.

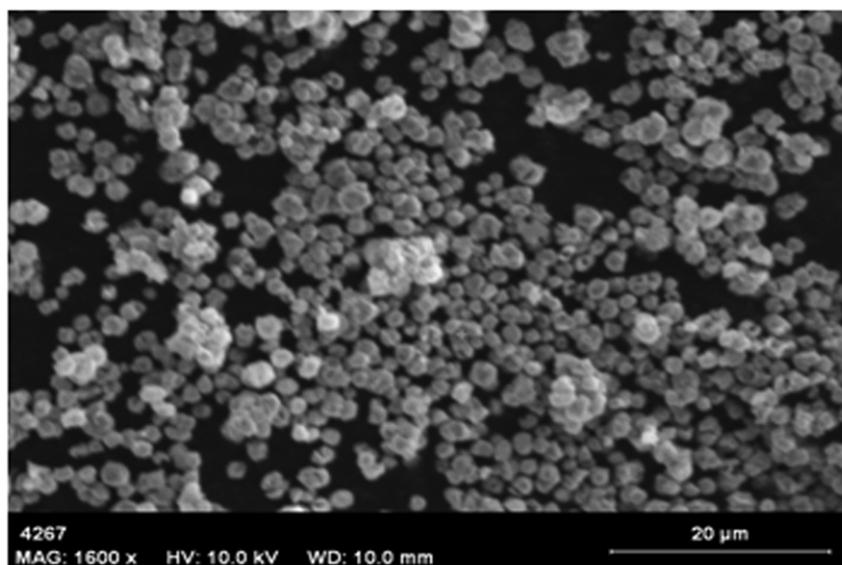


Рис. 4. Микрофотография порошка никеля, полученного термическим разложением оксалата никеля (II)

Получение металлического никеля из формиата никеля (II) термическим разложением в инертной атмосфере можно осуществить при температурах до 270°C. Для

полного термического разложения ацетата никеля (II) достаточно 458°C и для оксалата никеля (II) – 395°C. Порошок наиболее высокой дисперсности получается при

разложении оксалата никеля (II). Поэтому для получения высокодисперсного порошка металлического никеля термическим разложением в инертной среде следует отдать предпочтение оксалату никеля (II) вследствие простоты получения, наличия стабильного соединения безводного оксалата никеля (II), сравнительно невысокой температуры термического разложения и наивысшей дисперсности получаемого порошка металлического никеля.

Библиографический список

1. Бальшин М.Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972. 336 с.
2. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980. 496 с.
3. Химченко Ю.И., Хворов М.М., Чирков А.С. А.с. 1082567 СССР. МПК 22 F 9/30. Способ получения порошков меди и никеля. / Оpubл. 30.03.1984.
4. Соловьев Л.В., Башмаков И.А., Клевченя Д.И., Капуцкий Ф.Н. А.с. 1423285 СССР. МПК 22 F 9/16. Способ получения порошка никеля. / Оpubл. 15.09.1988.
5. Болдырев В.В., Тухтаев Р.К., Гаврилов А.И., и др. Горение комплексных соединений нитратов никеля и меди с замещенными гидразина как метод получения мелкодисперсных и пористых металлов // Журнал неорганической химии. 1998. Т. 43. № 3. С. 362–366.
6. Способ получения углеродных нанотрубок Рос. Федерация / Шляхова Е.В., Окотруб А.В., Юданов Н.Ф., Булушева Л.Г. №2397951. МПК С 01 В31/02, В 82 В3/00.. / Оpubл. 27.08.2010
7. Fox P.G., Ehretsmann J., Brown C.E. The development of internal structure during thermal decomposition: Nickel formate dehydrate // Journal of Catalysis. 1971. V. 20. P. 67–73.
8. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977. 261 с.
9. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 671 с.
10. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: МГУ, 1991. 256 с.

References

1. Balshin, M.Yu. (1972), *Nauchnyye osnovy poroshkovoy metallurgii i metallurgii volokna* [Scientific basis of powder metallurgy and fiber metallurgy], Metallurgiya, Moscow. (In Russ.).
2. Cypress, S.S. and Libenson, G.A. (1980), *Poroshkovaya metallurgiya* [Powder metallurgy], Metallurgiya, Moscow. (In Russ.).
3. Khimchenko, Yu.I., Khvorov, M.M. and Chirkov, A.S. (1984), *Sposob polucheniya poroshkov medi i nikelya* [Method for obtaining copper and nickel powders], USSR, Pat. 1082567.
4. Solov'yev, L.V., Bashmakov, I.A., Klevchenya, D.I. and Kaputskiy, F.N. (1988), *Sposob polucheniya poroshka nikelya* [Method for obtaining nickel powder.], USSR, Pat 1423285.
5. Boldyrev, V.V., Tukhtaev, R.K., Gavrilov, A.I., Larionov, S.V., Saveljeva, Z.A. and Lavrenova, L.G. (1998), "Combustion of complex compounds of nickel and copper nitrates with substituted hydrazine as a method for obtaining finely dispersed and porous metals", *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, vol. 43, no. 3, pp. 362–366.
6. Shlyakhova, Ye.V., Okotrub, A.V., Yudanov, N.F. and Bulusheva, L.G. (2000), *Sposob polucheniya uglerodnykh nanotrub* [Method for obtaining carbon nanotubes], Russia, Pat. 2397951.
7. Fox, P.G., Ehretsmann, J. and Brown, C.E. (2015), "The development of internal structure during thermal decomposition: Nickel formate dehydrate", *Journal of Catalysis*, vol. 20, pp. 67–73.
8. Morokhov, I.D., Trusov, L.I., and Chizhik, S.P. (1974), *Ul'tradispersnyye metallicheskiye*

sredy [Ultrafine metal media]. Atomizdat, Moscow. (In Russ.).

9. Pomogailo, A.D., Rozenberg, A.S. and Upland, I.E. (2000), *Nanochastitsy metallov v polimerakh* [Nanoparticles of metals in polymers] Chemistry, Moscow. (In Russ.).

10. Cowba, L.M. (1991), *Rentgenografiya v neorganicheskoy khimii* [Radiography in inorganic chemistry], Moscow State University, Moscow. (In Russ.).

Об авторах

О.Ю. Каменщиков
техник кафедры физической химии,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
kamskiy61@mail.ru;

А.А. Кетов
д.т.н., профессор кафедры охраны окружающей
среды
Пермский национальный исследовательский
политехнический университет,
614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29.
alexander_ketov@mail.ru;

В.С. Корзанов
к.х.н., доцент кафедры неорганической химии,
химической технологии и техносферной
безопасности,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
kor494@yandex.ru;

М.П. Красновских
инженер кафедры неорганической химии,
химической технологии и техносферной
безопасности,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
krasnovskih@yandex.ru

About the authors

O. Y. Kamenshchikov
technician, Department of physical chemistry,
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
kamskiy61@mail.ru;

A.A. Ketov
doctor of technical sciences, professor of
environmental safety department,
Perm National Research Polytechnic University,
Komsomolsky prospect, 29.
Russia, Perm, 614990
alexander_ketov@mail.ru;

V.S. Korzanov
candidate of chemical sciences, associate professor
of inorganic chemistry, technology and technosphere
safety department,
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
kor494@yandex.ru;

M.P. Krasnovskikh
engineer of inorganic chemistry, technology and
technosphere safety department,
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
krasnovskih@yandex.ru

Информация для цитирования

Каменщиков О.Ю., Кетов А.А., Корзанов В.С., Красновских М.П. Синтез дисперсного никеля термическим разложением формиата, ацетата и оксалата никеля (II) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 278–285. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-278-285.

Kamenshchikov O.Yu., Ketov A.A., Korzanov V.S., Krasnovskikh M.P. *Sintez dispersnogo nikelia termicheskim razlozheniem formiata, atsetata i oksalata nikelia (II)* [Synthesis of dispersed nickel by thermal decomposition of formate, acetate and oxalate of nickel (II)] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 278–285 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-278-285