

TERMIČNI RAZKROJ HIDRAZIDOKARBONATOV V REDUKTIVNI ATMOSFERI DO KOVINSKIH PRAHOV NIKLJA IN KOBALTA

TERMAL DECOMPOSITION OF HYDRAZIDOCARBONATES IN REDUCING ATMOSPHERE TO NICKEL AND COBALT POWDERS

Tanja Razpotnik, Barbara Novosel, Jadran Maček

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa – received: 2003-09-30; sprejem za objavo – accepted for publication: 2004-09-06

Kovinske prahove kobalta in niklja smo pripravili s termičnim razkrojem kovinskih hidrazidokarbonatov $[N_2H_5[M(N_2H_3COO)_3] \cdot H_2O]$ ($M = Ni, Co$), $Co(N_2H_3COO)_2$, $Ni(N_2H_3COO)_2 \cdot N_2H_4$) v dinamični reduktivni atmosferi. Pri izhodnih snoveh in produktih smo določili sestavo in lastnosti s kemijsko analizo z različnimi metodami termične analize (TG, EGA), z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM), z rentgensko analizo (XRD) in z metodo določitve specifične površine (BET). Vzorci v dinamični reduktivni atmosferi ($Ar/4\% H_2$), če jih primerjamo z inertno atmosfero, razpadejo v ožjem temperaturnem intervalu in so končani pri nižji temperaturi. Končni produkti termične obdelave v reduktivni atmosferi so v vseh primerih kovinski prahovi; pri $Ni(N_2H_3COO)_2 \cdot N_2H_4$ imajo primarna zrna produkta dimenzije okoli 50 nm in specifično površino $7,4 m^2/g$.

Ključne besede: hidrazidokarbonati, redukcija, kovinski prahovi, nanomateriali, nikelj, kobalt

Metal particles of cobalt and nickel were prepared with thermal decomposition of complex precursors $[N_2H_5[M(N_2H_3COO)_3] \cdot H_2O]$ ($M = Ni, Co$), $Co(N_2H_3COO)_2$, $Ni(N_2H_3COO)_2 \cdot N_2H_4$) in a dynamic reducing atmosphere. Composition and properties of the precursors and products were determined with chemical analysis, thermoanalytical methods (TG, EGA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and by specific surface area determination (BET). In a dynamic reducing atmosphere ($Ar/4\% H_2$), as compared to an inert one, the samples decompose in a narrower temperature interval and the decompositions are finished at lower temperatures. The end products of all samples after the thermal treatment in a reducing atmosphere are metal powders; in the case of $Ni(N_2H_3COO)_2 \cdot N_2H_4$ with primary grain size of 50 nm and specific surface area of $7,4 m^2/g$.

Key words: hydrazidocarbonates, reduction, metal powders, nanomaterials, nickel, cobalt

1 UVOD

Hiter razvoj področja kovinskih nanomaterialov in nanokompozitov je v zadnjih letih sprožil številne raziskave in razvoj postopkov za pripravo kovinskih prahov žlahtnih in drugih kovin, ki se uporabljajo v elektrotehniki, mikroelektroniki, tehnologiji visokotemperaturnih gorivnih celic (SOFC) ipd. Kovinski prahovi so pomembni tudi kot katalizatorji za pospeševanje in selektivno usmerjanje kemijskih reakcij¹. Danes so poznani številni procesi, s katerimi pripravljamo kovinske delce.

Med kemijske postopke za pripravo kovinskih prahov spadajo obarjanje, elektroliza, modificirani postopki redukcije ipd. (1). Eden od obetavnih postopkov sinteze novih kovinskih materialov nanodimenzij je tudi termični razpad ustreznih prekurzorjev. Izhodne spojine ali prekurzorje izberemo glede na sestavo in zahtevane lastnosti produkta. Potek termičnih razpadov hidrazidokarbonatov niklja, kobalta, železa in bakra v inertni atmosferi argona obravnava vrsta publikacij²⁻⁴.

V prispevku obravnavamo termične razkroje nikljevih in kobaltovih hidrazidokarbonatov v reduktivni atmosferi zmesi argona ($\phi = 0,96$) in vodika ($\phi = 0,04$).

Spremljali smo vpliv uporabljene atmosfere na lastnosti in karakteristike nastalega končnega produkta.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Podroben opis sintez hidrazinijevih(1+) trihidrazidokarbonatometalatov(II) hidratov je podan v publikacijah^{2,3}. Izhodni spojini za izbrani postopek sta bili vodni raztopini kobaltovega(II) klorida heksahidrata ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) ali nikljevega(II) sulfata(VI) heptahidrata ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$). Vsaki od raztopin smo dodali vodno raztopino hidrazina, nasičenega z ogljikovim dioksidom (molsko razmerje $M : N_2H_4 = 1:15$, $M = Ni, Co$). Iz reakcijske raztopine, ki smo jo pustili na zraku nekaj dni, je kristaliziral hidrazinijev(1+) trihidrazidokarbonat kobaltat(II) hidrat ($N_2H_5[Co(N_2H_3COO)_3] \cdot H_2O$) oziroma ekvivalentna nikljeva spojina. Pri raztapljanju obeh hidrazidokarbonatov hidratov v vroči destilirani vodi ($90\text{ }^\circ C$) poteče razpad kompleksnih spojin v kovinske hidrazidokarbonate. Pri tem nastaneta kobaltov dihidrazidokarbonat ($Co(N_2H_3COO)_2$) ali nikljev dihidrazidokarbonat hidrazin ($Ni(N_2H_3COO)_2 \cdot N_2H_4$).

Sestavo izhodnih snovi smo določili s kemijsko analizo. Vsebnost hidrazina smo določili s potenciometrično titracijo s kalijevim jodat(V) v kislem mediju⁵.

Vsebnost kovin smo določali z volumetrično titracijo z EDTA ⁶.

Termično obdelavo vzorcev smo izvedli na termoanalizatorju Netzsch STA 409 v dinamični inertni (argon 5,0) in redukivni atmosferi (argon ($\phi = 0,96$) – vodik ($\phi = 0,04$)). Zatehtali smo 50–60 mg ročno pomletega vzorca v 0,3-mililitrske korundne lončke. Segrevalna hitrost je bila v vseh primerih 4 K/min. Aparatura v povezavi z masnim spektrometrom Leybold-Heraeus Inficion Quadrex 200 sestavlja analizator za pline termičnega razkroja (EGA-analiza). Plinske produkte razpada vzorca smo z nosilnim plinom iz peči termoanalizatorja vodili preko ogrevane kovinske kapilare ($T = 473$ K) v masni spektrometer. Delovni tlak v masnem spektrometru je bil $3,3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Vzorce za EGA-analizo smo razredčili z α Al₂O₃ v obliki prahu (300 mg vzorca + 200 mg Al₂O₃) in zmes zatehtali v 3,4-mililitrske korundne lončke. Termični razpadi so potekali v atmosferi nosilnega plina argon ($\phi = 0,96$) – vodik ($\phi = 0,04$) v temperaturnem območju od 30 °C do 450 °C. Posneli smo tudi ničelno linijo ter jo odšteli od rezultatov meritev.

Morfologijo ter velikost delcev kovinskih prahov, nastalih po termičnem razpadu izhodnih snovi, smo ugotovili iz posnetkov, narejenih z elektronskim mikroskopom JOEL T-300. Kristalne faze, ki so nastale kot produkt termične obdelave, smo identificirali z rentgensko praškovo analizo. Meritve smo izvedli z uporabo sevanja CuK_α na difraktometru D4 Endeavor podjetja Bruker. Specifična površina kovinskih produktov po BET–metodi je bila določena na analizatorju Area Meter II podjetja Ströhlein.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Hidrazidokarbonate kobalta in niklja smo pripravili po postopkih, opisanih v eksperimentalnem delu. **Tabela 1** prikazuje računane in s kemijsko analizo dobljene vrednosti za vsebnost kovine in hidrazina v prekurzorju

Tabela 1: Kemijska analiza kovine in hidrazina v prekurzorjih ter njuno množinsko razmerje;

Vzorec [1]: N₂H₅[Co(N₂H₃COO)₃·H₂O

Vzorec [2]: N₂H₅[Ni(N₂H₃COO)₃·H₂O

Vzorec [3]: Co(N₂H₃COO)₂

Vzorec [4]: Ni(N₂H₃COO)₂·N₂H₄

Table 1: Chemical composition of metal and hydrazine in precursors and their molar ratio;

Sample [1]: N₂H₅[Co(N₂H₃COO)₃·H₂O

Sample [2]: N₂H₅[Ni(N₂H₃COO)₃·H₂O

Sample [3]: Co(N₂H₃COO)₂

Sample [4]: Ni(N₂H₃COO)₂·N₂H₄

Vzorec	Kovina		N ₂ H ₄		x _M : x _{N₂H₄}
	w _{rač.} /%	w _{dob.} /%	w _{rač.} /%	w _{dob.} /%	
[1]	17,59	17,6	38,21	38,1	1 : 4
[2]	17,54	17,5	38,24	38,2	1 : 4
[3]	28,20	27,8	30,63	30,1	1 : 2
[4]	24,38	23,9	39,88	39,3	1 : 3

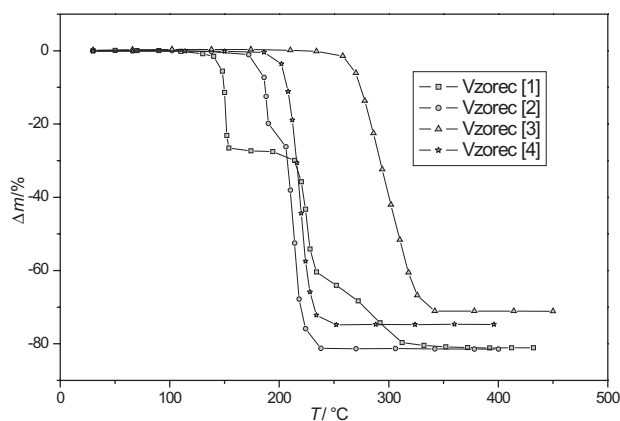


Diagram 1: Termični razpadi hidrazidokarbonatov v redukivni atmosferi

Graph 1: Thermal decomposition of hydrazidocarbonates in reducing atmosphere

ter njuno množinsko razmerje. Razmerje med kovino in hidrazinom v hidrazinijevih trihidrazidokarbonatometalatih(II) hidratih je 1 : 4, medtem ko je pri kobaltovem dihidrazidokarbonatu in nikljevem dihidrazidokarbonatu hidrazinu to razmerje 1 : 2 oziroma 1 : 3.

Termične lastnosti vzorcev [1], [2], [3] in [4] smo spremljali v atmosferi argona s prostorninskim deležem 4 % vodika. Primerjava dobljenih krivulj je podana v diagramu 1. Celotni izgubi mase pri vzorcih [1] in [2] sta si zelo podobni, v primeru kobaltove spojine je ta 81,2 % in nikljeve 81,4 %. Pri spojini [3] je izguba mase 71,1 % in [4] 74,7 %.

Termični razpadi vzorcev [1], [2] in [3] v inertni atmosferi so že bili objavljeni ^{3,4}, medtem ko podatkov o razpadih teh spojin v redukivni atmosferi v literaturi nismo našli. Primerjava rezultatov (**tabela 2**) je pokazala, da sta spojini [1] in [2] najmanj termično stabilni. V redukivni atmosferi vzorci začnejo razpadati pri višji temperaturi in razpadejo v ožjem temperaturnem intervalu. Izjema je le vzorec [4], ki prične razpadati pri nižji temperaturi, vendar razpad poteče v ožjem temperaturnem območju.

Tabela 2: Končne izgube mas ter začetne in končne temperature razpadov posameznih hidrazidokarbonatov

Table 2: Final weight loss and temperature interval of thermal decomposition of hydrazidocarbonates

Vzorec	Δm _{rač} /%	Inertna atmosfera			Reduktivna atmosfera		
		T _z /°C	T _k /°C	Δm _{dob} /%	T _z /°C	T _k /°C	Δm _{dob} /%
[1]	82,41	115*	438	80,2	134	340	81,2
[2]	82,46	130*	240	80,7	142	240	81,4
[3]	71,8	240*	408	69,2	255	354	71,1
[4]	75,62	200	342	73,6	180	246	74,7

* Podatki iz literature ^{3,4}

Za študij termičnih razpadov vzorcev v redukivni atmosferi smo uporabili EGA-metodo. Temperaturna območja nastajanja plinov so v **tabeli 3**. Grafična

predstavitve poteka EGA-meritev je prikazana za vzorec [1]. Njegov termični razpad poteče v med seboj ločenih stopnjah (**diagram 2**) pri drugih vzorcih pa se stopnje razpadov med seboj prekrivajo.

Tabela 3: Temperaturni intervali razvijajočih se plinov

Table 3: Temperature intervals of gases evolving during the decomposition

Vzorec	u	T_z /°C	T_k /°C	Vzorec	u	T_z /°C	T_k /°C
[1]	2	137	177	[2]	2	185	275
		206	245		17	185	275
		245	423		18	140	270
	17	164	369		20	185	240
	18	133	284		28	176	235
		326	417		44	180	240
	20	137	177	[4]	2	185	250
		206	245		17	191	250
		28	139		18	188	230
		44	143		20	187	233
			187		28	191	235
[3]	2	252	421		44	191	235
	17	245	395				
	18	357	432				
	20	241	357				
			357				
	28	245	384				
	44	245	384				

Legenda: H₂ (u = 2), NH₃ (u = 17), H₂O (u = 18), Ar²⁺ (u = 20), N₂ ali CO (u = 28), CO₂ (u = 44)

Na osnovi objavljenih rezultatov^{3,4} je znano, da razkroj vzorca [1] in [2] v inertni atmosferi poteka preko vmesne faze kovinskega hidrazidokarbonata hidrazina [M(N₂H₃COO)₂·N₂H₄]. Primerjava EGA–meritev v obeh atmosferah je pokazala, da se časovni profili razvijajočih se plinov razlikujejo. Pričakovane so razlike pri signalu za vodik, ki je bil v primeru reduktivne atmosfere v nosilnem plinu. S primerjavo odmikov od maksimalne amplitude za vodik (u = 2) in za Ar²⁺ ion (u = 20) smo

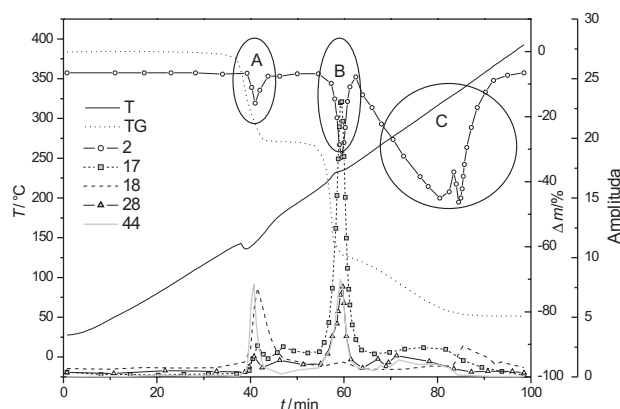
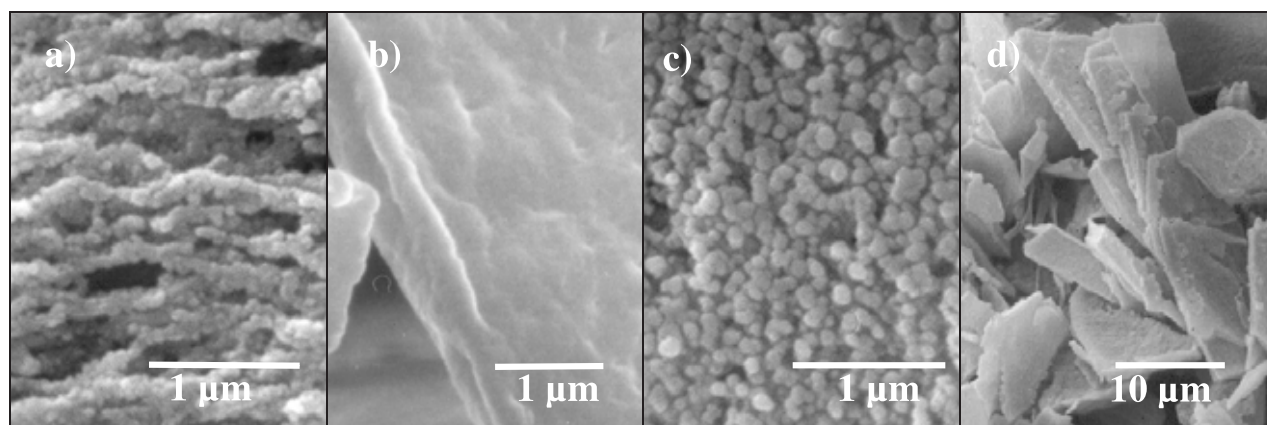


Diagram 2: EGA-analiza N₂H₅[Co(N₂H₃COO)₃]·H₂O v reduktivni atmosferi

Graph 2: EGA-analysis of N₂H₅[Co(N₂H₃COO)₃]·H₂O in reducing atmosphere

ugotovili, da do prvega (**diagram 2**, področje A) in deloma tudi do drugega (**diagram 2**, področje B) zmanjšanja deleža vodika pride tudi zaradi nastanka drugih plinskih produktov zaradi česar se parcialni tlak vodika v zmesi zmanjša. V zadnjem delu razpada pride do ponovnega znižanja relativne intenzitete za vodik (**diagram 2**, področje C). Možna razlaga opažanj bi bila, da se vodik porablja za reakcije s plinskimi komponentami termičnega razkroja ali da reagira z vzorcem, ki je nastal pri termičnem razpadu do 240 °C, česar pa z uporabljenimi metodami ne moremo nedvoumno pojasniti.

Rezultati termične analize v reduktivni atmosferi so pokazali, da vzorec [4] v primerjavi z drugimi tremi razpade v zelo ozkem temperaturnem intervalu ter da je ta razpad končan pri razmeroma nizki temperaturi (**tabela 2**). Termični razpad vzorca [4] smo zaradi primerjave izvedli tudi v inertni atmosferi. Meritve so pokazale, da se termični razkroj v reduktivni atmosferi konča pri temperaturi, ki je za 96 °C nižja kot v primeru inertne atmosfere (**tabela 2**). To znižanje končne tem-



Slika 1: SEM-posnetki kovinskega niklja, pripravljena v a) atmosferi Ar-H₂ pri $T_{končna} = 250$ °C, b) atmosferi Ar-H₂ pri $T_{končna} = 400$ °C, c) in d) atmosferi Ar pri $T_{končna} = 400$ °C

Figure 1: SEM pictures of nickel powder, prepared in a) Ar-H₂ atmosphere with $T_{end} = 250$ °C, b) Ar-H₂ atmosphere with $T_{end} = 400$ °C, c) and d) Ar atmosphere with $T_{end} = 400$ °C

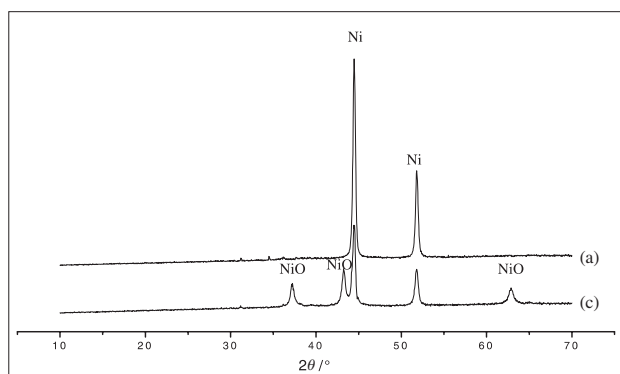


Diagram 3: Praškovni difraktogram produkta, pripravljenega iz vzorca [4] v reduktivni (a) in v inertni atmosferi (c)

Graph 3: X-ray diffraction patterns of powder prepared from sample [4] in reducing (a) and in inert (c) atmosphere

perature razkroja je pomembno zaradi sintranja nastalih produktov pri višjih temperaturah. Vzorce produktov, dobljenih po termičnih razpadih v obeh atmosferah smo posneli z elektronskim mikroskopom JOEL T-300. Iz posnetkov smo ugotovili, da primarna zrna sestavljajo aglomerate v obliki ploščic (**slika 1, d**). V reduktivni atmosferi ($T_k = 250\text{ }^\circ\text{C}$) je velikost primarnih zrn okoli 50 nm (**slika 1, a**) in v inertni atmosferi ($T_k = 400\text{ }^\circ\text{C}$) okoli 100 nm (**slika 1, c**). Pri isti končni temperaturi, tj. $400\text{ }^\circ\text{C}$ v reduktivni atmosferi zaradi sintranja produkta ne opazimo več posameznih primarnih zrn (**slika 1, b**). Srednja velikost kristalitov, izračunana s Scherrerjevo formulo iz širine difrakcijskih črt (**diagram 3**), je bila za vzorec **a** (**slika 1**) 17 nm in za vzorec **c** (**slika 1**) 19 nm.

Specifična površina kovinskih prahov, pripravljenih v reduktivni atmosferi je bila $7,4\text{ m}^2/\text{g}$ (**slika 1**, vzorec **a**), medtem ko je bila vrednost za vzorec, pripravljen v inertni atmosferi (**slika 1**, vzorec **c**), $6,9\text{ m}^2/\text{g}$. Višje končne temperature redukcij v mešanici argona in vodika so vodile do intenzivnega sintranja in zmanjšanja specifične površine vzorca do $1,6\text{ m}^2/\text{g}$ (**slika 1**, vzorec **b**).

Literatura ³ navaja, da so kovinski produkti pripravljani iz vzorcev [1], [2] in [3] v inertni atmosferi ali v vakuumu piroforni, medtem ko podatkov o pirofornosti produktov, pripravljenih v reduktivni atmosferi v literaturi nismo našli. Z rentgensko praškovno analizo pro-

duktov, pripravljenih iz vzorca [4] v inertni atmosferi (**diagram 3**), smo poleg kovine identificirali še kovinski oksid. Oksid je lahko posledica nepopolne redukcije ali sekundarne oksidacije vzorca zaradi njegove visoke reaktivnosti. V produktih, pripravljenih v atmosferi $\phi = 0,96$ argona in $\phi = 0,04$ vodika kovinskega oksida nismo zaznali. Z uporabo reduktivne atmosfere smo zmanjšali oziroma preprečili oksidacijo produktov.

4 SKLEPI

Termične razpade nikljevih in kobaltovih hidrazidokarbonatov smo izvedli v reduktivni (zmesi argona in vodika) in inertni (čisti argon) atmosferi. EGA-meritve so pokazale, da med razpadom v reduktivni atmosferi pride do porabe vodika, ki je bil v nosilnem plinu.

Primerjava termičnega razpada nikljevega dihidrazidokarbonata hidrazina v reduktivni in inertni atmosferi pokaže, da le-ta v reduktivni atmosferi poteče pri približno $100\text{ }^\circ\text{C}$ nižji temperaturi. V kovinskih produktih, pripravljenih v reduktivni atmosferi, z XRD-analizo nismo identificirali kovinskih oksidov. Njihova specifična površina je v primerjavi s produkti, pripravljenimi v inertni atmosferi, večja in je okoli $7,4\text{ m}^2/\text{g}$. Velikost primarnih zrn v produktu, pripravljenem v reduktivni atmosferi, je okoli 50 nm.

5 LITERATURA

- ¹ Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed., Wiley-VCH, Weinheim Germany, 1999 Electronic Release
- ² J. Slivnik, A. Rihar, B. Sedej, Über Synthesen der Verbindung von Mn, Fe, Ni, Cu und Zn mit Hydrazidokohlensäure, Montash. Chem. 98 (1967), 200–203
- ³ J. Maček, A. Rahten, Thermal properties of hydrazido-carbonates of cobalt and nickel in an inert atmosphere, Thermochemica Acta, 144 (1989), 257–266
- ⁴ J. Maček, R. Hrovat, B. Novosel, Preparation of reactive metal powders by thermal decomposition of hydrozidocarbonates, J. of Therm. Analysis, 40 (1993), 335
- ⁵ W. R. Mc Bride, R. A. Henry, S. Skolnik, Anal. Chem., 23 (1951), 890
- ⁶ H. A. Flaschka, EDTA Titrations, 2nd Ed. Pergamon Press, London, 1964, 83