

546

Δ 50

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

ДЯЧЬ НАХЛЯ АЛИ

УДК 546.145.2-546.74

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

(специальность - 02.00.01 - неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 1992

Работа выполнена в Белорусском государственном университете.

Научные руководители: академик АН Беларуси, доктор химических наук, профессор СВИРИЦОВ В.В.

кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
ШЕВЧЕНКО Г.П.

Официальные оппоненты: профессор, доктор химических наук

БАШКИРОВ Л.А.

доктор химических наук
КОБЕЦ Л.В.

Ведущая организация: Институт физико-органической химии АН Беларуси, г. Минск

Защита диссертации состоится "23" апреля 1992 года в 14⁰⁰ часов на заседании специализированного совета К 056.01.04 при Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова (220050, Минск, ул. Свердлова, 13^а, корп. 4), аудитория 240.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ им. С.М.Кирова.

Автореферат разослан "11" апреля 1992 года.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат технических наук Слав С.А.ГАЙЛЕВИЧ

Актуальность темы. В течение более 20 лет на кафедре неорганической химии и в Институте физико-химических проблем Белорусского университета ведутся исследования процессов химического осаждения металлов из водных растворов. Эти процессы представляют собой реакции восстановления комплексов ионов многих металлов – никеля, кобальта, меди, серебра, висмута и др. различными восстановителями. Были исследованы кинетические закономерности этих реакций, их механизм и возможности использования для получения фотографических изображений, для получения покрытий различного назначения, а также для решения задач селективного осаждения металлических пленок в виде рисунков различной конфигурации.

Данная работа начинает новый цикл исследований в области процессов химического осаждения металлов, ставящий целью выявление возможностей получения высокодисперсных металлов с использованием реакций химического осаждения и разработку конкретных методик их получения с заданными размерами частиц. Основным объектом исследования был выбран процесс химического осаждения высокодисперсного никеля.

Интерес к процессу химического осаждения никеля обусловлен тем, что он может быть использован для получения катализаторов – "высокодисперсный никель – носитель". Кроме того, данные о характере формирования высокодисперсных металлов при протекании реакций в растворе необходимы для дальнейшей разработки технологии получения сплавов типа Ni – Co, обладающих полезными магнитными свойствами.

В качестве восстановителя было решено использовать комплексы $Ti(III)$. Возможность их применения для химического осаждения меди и висмута была установлена ранее. Сопоставив константы нестойкости и редокс-потенциалы различных комплексов никеля и титана (III) на стадии планирования данной работы, мы пришли к выводу, что существует принципиальная возможность протекания реакции восстановления комплексов никеля (II) некоторыми комплексами $Ti(III)$. Специально поставленные опыты показали, что реакция может действительно протекать и притом при комнатной температуре в слабнокислой и щелочной средах с образованием, как и следовало ожидать, высокодисперсного металла. Специфика химического состава реагентов – отсутствие в комплексах прочно связанных с атомами металлов атомов других элементов – указывала

на то, что продукт восстановления никеля (II) должен представлять собой чистый металл. Заметим, что при использовании типичных восстановителей, широко используемых для химического восстановления никеля (II), борогидрида и гипофосфита, как правило, образуется не чистый металл, а содержащий соответственно бор или фосфор, что обуславливает аморфную структуру продукта. Однако для нашего исследования было предпочтительнее получать чистый никель, что обеспечивается использованием в качестве восстановителя комплексов металлов переменной валентности.

Цель работы заключалась в исследовании препаративных особенностей реакции химического осаждения никеля из растворов, содержащих в качестве восстановителя комплексы T_i (III), которая ранее вообще не изучалась.

Научная новизна работы определяется следующими основными результатами, впервые полученными автором диссертации.

Установлена возможность осуществления реакции восстановления ионов никеля редокс-парой T_i^{3+}/T_i^{4+} в растворах, содержащих ряд лигандов ацидного типа.

Выявлены факторы, влияющие на скорость данной реакции, а также структуру, размеры и форму образующихся частиц высокодисперсного никеля. Установлены основные препаративные особенности реакции.

Методами электронной микроскопии и рентгенографии установлено, что размеры частиц никеля в малой степени зависят от pH раствора, концентрации основных компонентов и существенно зависят от химической природы лигандов ионов Ni (II). Минимальные размеры частиц практически монодисперсного продукта в зависимости от условий осаждения лежат в пределах 100–300 Å.

Показана принципиальная возможность получения тонких пленок никеля на активированной поверхности.

Установлено, что процесс осаждения никеля комплексами T_i (III) сопровождается реакцией восстановления воды до водорода, катализируемой частицами образовавшегося никеля, что влияет на его выход.

Показано, что при сопоставимых условиях осаждения наиболее легко формируются осадки никеля из растворов с комплексами T_i (III) по сравнению с гипофосфитными, борогидридными и гидразиновыми растворами. При этом формируется высокодисперсный ни-

кель с размерами частиц в 2-5 раз меньшими, чем из растворов с другими восстановителями.

Практическое значение данной работы заключается в выявлении основных препаративных возможностей не изучавшейся ранее реакции восстановления ионов Ni^{2+} комплексами T^{3+} (Ш), которая может оказаться перспективной для получения высокодисперсных порошков никеля, не содержащих примесей, с регулируемыми размерами и формой частиц.

Апробация работы. По теме диссертационной работы опубликовано 2 статьи, 2 тезиса докладов на Всесоюзной и республиканской конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, результатов эксперимента и их обсуждения, рассмотренных в четырех главах, заключения и выводов. Работа изложена на 184 страницах и включает 41 рисунок, 24 таблицы и 127 наименований литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Рассмотренные в литературном обзоре сведения по химическому восстановлению металлов достаточно обширны, тем не менее до настоящего времени многое в природе явлений, лежащих в основе этих процессов, остается неясным. Так, прогнозирование характера протекания реакций осаждения, их скорости, а также условий, при которых могут формироваться твердые продукты в необходимом состоянии (пленки, порошки разной дисперсности и т.д.) затруднительно или даже невозможно. Трудности прогнозирования связаны в значительной мере с отсутствием прямой связи между известными с учетом литературных данных термодинамическими характеристиками процесса и кинетическими параметрами. Последние зависят от природы лигандов, наличия или отсутствия ингибиторов, вызывающих уменьшение каталитической активности твердого продукта, на поверхности которого происходит реакция восстановления ионов металла. Кроме того, до сих пор практически не разработаны подходы, касающиеся путей регулирования дисперсности и других свойств порошков, осаждаемых из растворов. Следует также подчеркнуть, что сведения о реакции восстановления никеля редокс-парой $\text{T}^{5+} / \text{T}^{4+}$ в литературе отсутствуют.

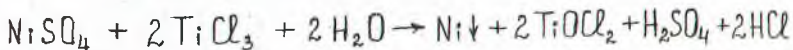
природы лигандов, связывающих ионы Ni(II) и Ti(III) в комплексы.

Сопоставление данных по величине ΔE для растворов различного состава с данными по скорости реакции показало, что соответствия между этими параметрами можно ожидать только в случае, если растворы отличаются лишь по концентрации реагентов и pH. Замена лиганда или добавление другого лиганда приводит к изменению кинетических условий проведения реакции, в результате чего соответствие между скоростью и ΔE перестает наблюдаться.

Препаративные условия протекания реакции. Установлено, что реакция протекает в слабокислой (pH \approx 5-6) или слабощелочной средах (pH \approx 8,0-9,5) при комнатной температуре. Наибольшая скорость процесса наблюдается в растворах, содержащих аммиачные или аминные комплексы Ni(II) и цитратные комплексы Ti(III). В отсутствие аммиака (аминов) реакция кинетически заторможена. При использовании вместо цитрата других лигандов для ионов Ti(III) скорость процесса либо очень мала (нитрилтриацетат, трилон Б, диэтилтриаминпентаацетат), либо процесс вообще не протекает (NaF, оксалат, тартрат) из-за значительного гидролиза ионов Ti(III) в щелочной среде в присутствии последних лигандов.

Скорость осаждения никеля значительно увеличивается с ростом pH растворов и концентрации основных компонентов и мало изменяется с температурой. Процесс сопровождается реакцией восстановления воды до водорода, катализируемой частицами образующегося высокодисперсного никеля. Причину образования водорода, сопутствующего исследуемой реакции, можно объяснить известным фактом о каталитическом действии многих металлов и в том числе никеля на сильно кинетически заторможенную реакцию восстановления воды многими восстановителями, которые термодинамически склонны к участию в этой реакции. Скорость этой реакции зависит (растет) от pH, состава растворов и количества катализатора. Непроизводительный расход восстановителя на эту реакцию в зависимости от условий проведения основного процесса лежит в пределах 25-30%.

В процессе восстановления Ni(II) трехвалентным титаном согласно стехиометрическому уравнению



наблюдается уменьшение pH раствора (на 1,0-1,5), что вызывает

замедление реакции. Поэтому для проведения процесса в оптимальном режиме (получение большого выхода никеля) необходимо использовать буферизирующие добавки. Как установлено в работе, буферизирующие добавки не только увеличивают буферную емкость раствора, но и выполняют функцию комплексообразующих агентов. Проведение процесса при $\text{pH} > 9,5$ нежелательно, во-первых, из-за интенсивного выделения H_2 , и, во-вторых, из-за протекания гидролиза ионов T_i (Ш).

Влияние природы лигандов на скорость процесса. Скорость восстановления комплексов Ni (П) цитратными комплексами T_i (Ш) (соотношение T_i (Ш) : $\text{Cit}^4 = 1:1$) в значительной степени зависит от концентрации аммиака в растворе и растет с увеличением соотношения $C_{\text{NH}_3} : C_{\text{Ni}^{2+}}$ в пределах от 2 до 20 (табл. 2, рис. 1). Дальнейшее увеличение мольного соотношения не влияет на скорость реакции.

Наблюдаемые зависимости скорости восстановления никеля в объеме раствора от концентрации аммиака, во-видимому, обусловлены изменением состава аммиачных комплексов Ni (П) в растворе с увеличением в нем содержания аммиака.

Скорость осаждения никеля из растворов, содержащих в качестве лигандов ионов Ni^{2+} амины, возрастает в ряду этилендиамин (ЭДА) < моноэтаноламин < NH_3 при мольном соотношении указанных лигандов и ионов $\text{Ni}^{2+} > 5,0$, что находится в хорошем согласии с величинами $K_{\text{уст}}$ этих лигандов с Ni^{2+} , которые уменьшаются в указанном ряду. Введение аминов в аммиачные растворы никеля в соотношении амин : NH_3 : $\text{Ni}^{2+} = 1:10:1$ приводит к уменьшению скорости процесса. В присутствии аммиака скорость процесса возрастает в ряду ЭДА < МЭА < ТЭА (табл. 3).

Установлено, что в качестве дополнительного лиганда ионов Ni^{2+} в растворе, содержащем аммиак или амины, могут быть использованы соединения ацидного типа. В присутствии аммиака рост скорости восстановления никеля (мольное соотношение $C_{\text{Ni}^{2+}} : C_{\text{L}} : C_{\text{NH}_3} = 1:1:10$) наблюдается в ряду трилон Б < тартрат < нитрилтриуксусная кислота < оксалат < пирофосфат < малоновая кислота < цитрат < глицин < ацетат. С увеличением концентрации лигандов ацидного типа для обоих ионов скорость реакции уменьшается, а величина индукционного периода растет. Как нами установлено, использование второго лиганда необходимо для получения порошков

Таблица 2

Влияние аммиака на скорость восстановления никеля

Мольное соотношение $C_{NH_3} : C_{Ni^{2+}}$!	Скорость* U , мин ⁻¹	! Индукционный период, мин
1,0	!	—	Образуются осадки
2,0	!	1,5	2,5
3,0	!	2,7	0
5,0	!	8,0	0
10,0	!	14,0	0
15,0	!	15,0	0

*Скорость процесса оценивалась на прямолинейном участке кинетической кривой и рассчитывалась как тангенс угла наклона:

$$U = \Delta \alpha / \Delta t, \text{ мин}^{-1}.$$

различной дисперсности. Наблюдаемая кинетическая заторможенность восстановления $Ni(II)$ комплексами $Ti(III)$ в присутствии лигандов ацидного типа (цитрат, трилон Б, НТА и др.) можно объяснить затрудненностью взаимодействия между собой ацидных комплексов $Ni(II)$ и $Ti(III)$ из-за их одинакового по знаку заряда (ацидные комплексы $Ni(II)$ и $Ti(III)$ в щелочной среде имеют отрицательный заряд) и, вследствие этого, существенным уменьшением вероятности образования ионных пар восстановитель – восстанавливаемый ион, в которых происходит перенос электрона. Наличие одноименных зарядов у иона восстановителя и окислителя вызывает кинетические затруднения и для протекания каталитической реакции, осуществляемой путем переноса электрона от $Ti(III)$ к образовавшейся частице никеля и от нее к комплексу никеля.

Высокую скорость осаждения никеля, достигаемую в растворах, содержащих аммиачные (или аминные) комплексы $Ni(II)$, можно объяснить легкостью взаимодействия разноименнозаряженных комплексов $Ni(II)$ и $Ti(III)$ (комплексы $Ni(II)$ с NH_3 и аминами имеют положительный заряд, а цитратные с $Ti(III)$ – отрицательный).

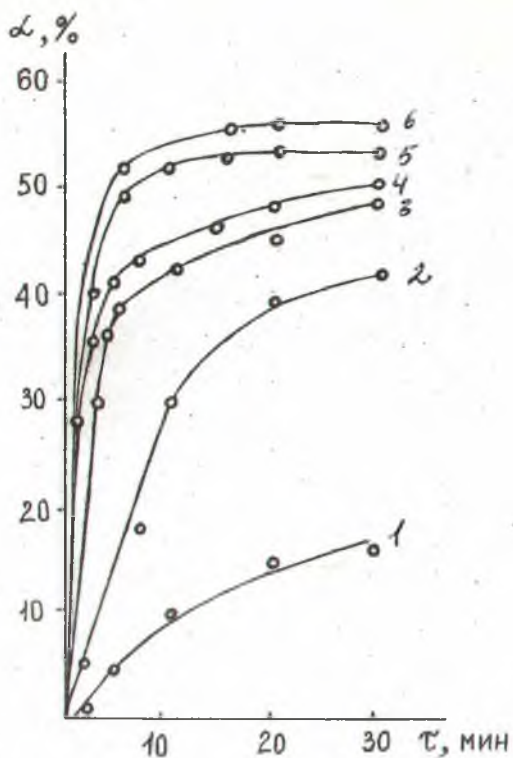


Рис. I. Кинетические кривые восстановления ионов Ni^{2+} комплексами Ti^{3+} в зависимости от мольного отношения $C_{NH_3} : C_{Ni^{2+}}$: 1 - 2,0; 2 - 3,0; 3 - 5,0; 4 - 10,0; 5 - 15,0; 6 - 20,0; $C_{Ni^{2+}} = 0,025$ моль/л, $C_{Ti^{3+}} = 0,05$ моль/л, $C_{Cit} = 0,05$ моль/л, $pH = 8,0$.

Таблица 3
Влияние концентрации аминов на скорость восстановления
никеля

Лиганд	Мольное соотношение	Скорость V , мин ⁻¹	Индукционный период, мин
ЭДА	1,0	3,0	0
	3,0	6,0	0
	5,0	5,0	7,0
	10,0	1,25	8,0
МЭА	1,0	-	Образуются осадки
	5,0	10,0	0
	10,0	4,3	0
ЭДА, NH ₃	1:10:1	3,3	0
МЭА, NH ₃	1:10:1	4,4	0
	3:10:1	3,0	0
ТЭА, NH ₃	1:10:1	12,0	0

Кинетические зависимости. Процесс восстановления ионов Ni(II) комплексами Ti(III) характеризуется наличием индукционного периода, в течение которого создаются условия для образования никеля в объеме раствора. Длительность индукционного периода зависит от целого ряда факторов, таких как состав раствора, химическая природа лигандов для ионов Ni(II) и Ti(III), их концентрация, pH растворов. После окончания индукционного периода практически сразу процесс протекает с высокой скоростью, которая достаточно быстро (через 5-10 мин) начинает заметно уменьшаться, и такое уменьшение наблюдается даже в тех случаях, когда степень превращения невелика (15-20%).

Наличие после индукционного периода максимальной скорости реакции, в то время как для автокаталитических реакций (а такой характер имеет и изучавшаяся в данной работе реакция) обычно вслед за окончанием индукционного периода наблюдается период нарастания скорости, может быть обусловлено следующим. Можно предположить, что после образования начального центра реакции - кластера Ni_n реакция протекает быстро вплоть до достижения час-

тицей конечного размера, после чего реакция на поверхности данной частицы прекращается, а продолжается за счет появления новых частиц восстанавливаемого металла. Причина прекращения реакции на поверхности частицы не вполне ясна, однако можно полагать, что она связана с протеканием поверхностного окисления этих частиц никеля (пассивации). Если это предположение действительно справедливо, то можно думать, что пассивация является фактором, оказывающим существенное влияние на размер частиц, и именно она является причиной того, что частицы никеля, формирующиеся в процессе данной реакции, монодисперсны (об этом далее).

Быстрое же уменьшение скорости реакции может быть обусловлено следующими причинами: во-первых, снижением pH в процессе реакции; во-вторых, протеканием одновременно с восстановлением ионов Ni^{2+} реакции восстановления воды, катализируемой частицами формирующегося в объеме раствора никеля, в которой расходуется восстановитель и, в-третьих, образованием в процессе реакции окисленной формы восстановителя, в результате чего величина редокс-потенциала пары Ti^{3+} / Ti^{4+} смещается в область анодных значений, а величина ΔE при этом уменьшается.

В зависимости от условий проведения процесса восстановления $Ni(II)$ комплексами $Ti(III)$ каждая из названных причин может оказывать большее или меньшее влияние на скорость процесса, но, по-видимому, в реальных условиях наблюдается одновременное влияние всех перечисленных факторов.

Структура и свойства порошков никеля. Рентгенографическое исследование показало, что продуктом восстановления $Ni(II)$ комплексами $Ti(III)$ независимо от условий получения является поликристаллический никель с типичной для него гранецентрированной кубической решеткой. Рассчитанная величина параметра решетки a для разных образцов близка к справочной, что свидетельствует об отсутствии в решетке никеля дефектов примесного происхождения и существенных микроискажений. Образцы никеля, полученные из растворов, в котором мольное соотношение $C_{NH_3} : C_{Ni^{2+}} < 5,0$, наряду с фазой металлического никеля содержат примесь гидроксида никеля и основного сульфата никеля. При большем соотношении $C_{NH_3} : C_{Ni^{2+}} > 5,0$ формируются осадки, состоящие только из одной фазы - кристаллического никеля. Такого же типа осадки (т.е. состоящие только из фазы металлического никеля) формируются и из раство-

ров, отличающихся величиной рН среды, концентрациями основных компонентов и природой лигандов.

Методом аппроксимации были определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) в осаждаемых порошках (табл. 4). В качестве аппроксимирующих функций использовали функции Коши: $y = \frac{A}{1 + \alpha x^2}$ и Гаусса: $y = A e^{-\alpha x^2}$. При вычислениях на ЭВМ подбирались параметры A и α , обеспечивающие максимальное приближение теоретической кривой к экспериментальной. Для расчета размеров ОКР использовали формулу $\Delta \theta = \frac{K \lambda}{L \cos \theta}$, где $\Delta \theta$ - уширение линии, λ - длина волны рентгеновских лучей, L - линейный размер ОКР, K - константа Шеррера. Экспериментальные кривые дифракционного отражения лучше описываются функцией Коши.

При сопоставлении размеров ОКР различных образцов никеля (табл. 4) установлено, что эти величины являются для большинства образцов близкими и лежат в интервале 150-300 Å. Не представлялось возможным установить закономерного влияния условий получения образцов, в частности величины соотношения $C_{NH_3} : C_{Ni^{2+}}$, рН растворов и др. на дисперсность блоков. Существенное влияние на размер ОКР оказывает введение в раствор пирофосфата: размер ОКР возрастает ~ в 2 раза (от 160 Å до 300 Å).

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что образующийся никель состоит из высокодисперсных частиц округлой формы с размерами 100-300 Å. Размеры частиц в малой степени зависят от рН растворов, концентрации основных компонентов и существенно зависят от химической природы лигандов ионов Ni^{2+} . В присутствии пирофосфата размеры частиц в 2,5-3,0 раза, а в присутствии глицина в 1,5-2,0 раза больше, чем размеры частиц, осаждаемых из аммиачных комплексов Ni^{2+} . Особенностью осаждаемых порошков никеля комплексами $Ti(III)$ является склонность образующихся частиц к агрегированию и образованию цепочечных структур, беспорядочно ориентированных в пространстве, а также высокая монодисперсность частиц.

Получение Со-порошков. В работе изучена возможность использования комплексов $Ti(III)$ для восстановления кобальта.

Установлено, что эта реакция становится термодинамически возможной в присутствии ряда лигандов кислотного типа (цитрата, пирофосфата и др.). Как и в случае восстановления ионов Ni^{2+} , восстановление ионов Co^{2+} цитратными комплексами $Ti(III)$ ки-

нетически заторможено в растворах, не содержащих аммиака (или других аминов, например, глицина, ЭДА, ТЭА).

Осаждение кобальта из растворов, по составу аналогичных растворам осаждения никеля, протекает с заметной скоростью только в щелочной среде при $\text{pH} > 7,0$ и скорость процесса растет с увеличением pH . Вид кинетических кривых осаждения кобальта в объеме раствора такой же, как и наблюдаемый для осаждения никеля (см. рис. I).

Процесс восстановления ионов $\text{Co}(\text{II})$ комплексами $\text{T}_i(\text{III})$ также сопровождается выделением водорода. В результате реакции образуются черные порошки, представляющие собой, как показало рентгенографическое исследование, α -кобальт с примесью оксидов, образующихся, по-видимому, за счет окисления малых частиц металла на воздухе. Кобальтовые порошки представляют собой монодисперсные частицы округлой формы, связанные в конгломераты, образующие цепочечную структуру, аналогично порошкам Ni . Минимальные размеры частиц кобальта лежат в пределах 160–300 Å.

Влияние природы восстановителя. Известно, что природа восстановителя существенно влияет на кинетику образования и роста частиц металла в объеме раствора, а следовательно, и на его дисперсность. В связи с тем, что порошки никеля, осаждаемые из растворов комплексами $\text{T}_i(\text{III})$, ранее не изучались, были изучены в сравнительном плане фазовый состав, структура и морфология этих порошков с аналогичными параметрами порошков никеля, осаждаемыми при использовании для их получения известных водородосодержащих восстановителей: гипофосфита натрия, борогидрида натрия, гидразин-гидрата. При сопоставимых условиях осаждения из аммиачно-цитратных растворов никеля ($\text{pH} = 7,0$ и $9,0$, $t = 20^\circ\text{C}$, $\text{C}_{\text{Ni}^{2+}} : \text{C}_{\text{восст.}} = 1:2$) наиболее легко формируются осадки высокодисперсного никеля из растворов с комплексами $\text{T}_i(\text{III})$.

Рентгенографически установлено, что порошки никеля, осажденные из растворов, содержащих комплексы $\text{T}_i(\text{III})$ и гидразин, являются кристаллическими и содержат одну только фазу металлического никеля, а осажденные из борогидридного раствора представляют собой рентгеноаморфную фазу.

Для изучения возможных фазовых превращений, протекающих при нагревании в порошках никеля, полученных из растворов с разными восстановителями, и выяснения влияния природы восстановителя на эти превращения были сняты кривые ДСК со всех образцов как в

Таблица 4
Размеры ОКР образцов никеля

№ образца	Аппроксимация по			
	Коши		Гауссу	
	! % отклон.	! L ОКР, Å	! % отклон.	! L ОКР, Å
3	2,1	190	20,5	170
4	1,7	160	9,0	160
5	1,7	180	20,0	170
6	2,4	210	8,2	218
7	1,7	200	9,0	200
9	1,9	190	20,2	150
10	3,1	320	8,1	280
13	3,8	210	7,8	210
14	1,4	110	7,8	120
15	1,9	220	20,5	190

Примечание: Растворы, из которых осаждались указанные в таблице образцы никеля различались: 1) мольным соотношением $C_{NiH_3} : C_{Ni^{2+}}$ (образец № 3 - 5,0; № 4 - 10,0; № 5 - 20,0; № 6 - 30,0); 2) pH (образец № 7 - 6,0; № 8 - 7,0; № 9 - 9,0, $C_{NiH_3} : C_{Ni^{2+}} = 10,0$); 3) природой лиганда ионов Ni^{2+} (образец № 10 - пиррофосфат; № 11 - глицин; $C_{Ni^{2+}} : C_L = 1:1$); 4) концентрацией соли никеля (моль/л) (образец № 12 - 0,05; № 13 - 0,1 при $TiCl_3 = 0,05$); 5) концентрацией соли $TiCl_3$ (моль/л) (образец № 14 - 0,025; № 15 - 0,1 при $C_{Ni^{2+}} = 0,025$).

инертной, так и воздушной атмосфере. Определение природы фазовых превращений, наблюдаемых при термообработке образцов и их фазового состава проводили с помощью рентгенографического анализа.

Показано, что при термической обработке в инертной атмосфере образцов никеля, осажденных из растворов с комплексами $Ti(III)$ (образец № 1) и гидразином (образец № 2) наблюдается широкий экзoeffект в области с 250-300°C до ~ 600°C, который можно объяснить протеканием в этом интервале кристаллизационных процессов, приводящих к упорядочению решетки никеля. Для образца, полученного из борогидридного раствора (образец № 3) характерен четкий экзoeffект с максимумом при 490°C и небольшой экзoeffект с

максимумом при 430°C . Наблюдаемые эффекты можно отнести, как показало рентгенографическое исследование, к формированию фазы кристаллического никеля, которая образуется при температуре выше 300°C , а в интервале $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$ наблюдается упорядочение его кристаллической решетки.

Фазы боридов никеля (Ni_2B , Ni_3B) на рентгенограммах не обнаружено, возможно из малого содержания бора в порошках ($\sim 3,2\%$), хотя наличие экзoeffекта на ДСК с максимумом 430°C может быть связано с образованием этих фаз.

При термической обработке образцов № 1, № 2 на воздухе наблюдается небольшой экзoeffект в интервале $280\text{--}300^{\circ}\text{C}$ и значительный в области $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$. С учетом РГ исследования можно предположить, что первый незначительный экзoeffект обусловлен протеканием процессов упорядочения кристаллической решетки никеля, единственной фазы, которая фиксируется в этих образцах вплоть до температуры 300°C . При температуре 400° и выше появляется фаза NiO т.е. второй экзoeffект можно отнести к протеканию процесса окисления никеля в оксид. Отметим, что порошки никеля, осажденные из растворов комплексами $\text{Ti}(\text{III})$, окисляются с большей скоростью, чем полученные восстановлением гидразина.

Для порошков никеля, осажденных из борогидридного раствора (образец № 3) и прокаленных на воздухе, на кривых ДСК наблюдается один экзoeffект с максимумом 468°C , который можно отнести к протеканию кристаллизационных процессов, сопровождающихся образованием кристаллической фазы никеля и, возможно, боридов никеля, которые, как отмечалось выше, рентгенографически не фиксируются. Образование оксида никеля в образце № 3 обнаружено только после его нагревания выше 400°C , однако соответствующие ему дифракционные отражения настолько малы, что можно говорить только о примесном характере NiO в образце. Увеличение температуры прокаливания до 600°C не приводит к сколь-нибудь значительному увеличению фазы NiO .

Электронно-микроскопическое исследование порошков никеля, полученных из растворов с разными восстановителями показало, что независимо от природы восстановителя они состоят не из отдельных частиц, а из их агрегатов, причем размеры и форма агрегатов самые разные и, по-видимому, в значительной степени определяются условиями препарирования порошков. Тем не менее, можно четко сказать,

что природа восстановителя влияет на форму и размеры осаждаемых частиц. Так, из борогидридных растворов формируются порошки с размерами частиц в пределах 0,05–0,13 мкм, из растворов с комплексами $Ti(III)$ – 0,05–0,07 мкм, из растворов с гидразином – 0,2–0,3 мкм. Для порошков, полученных из растворов с комплексами $Ti(III)$, характерно образование агрегированными частицами длинных цепочек, беспорядочно ориентированных в пространстве, а также более высокая степень монодисперсности. Независимо от используемого восстановителя частицы никеля имеют округлую форму.

Существенно то обстоятельство, что такой высокодисперсный никель не подвергается в водной среде заметному окислению и не окисляется вплоть до температуры 300–350°C. Можно предполагать, что частицы никеля пассивируются в процессе их получения за счет взаимодействия с водой (возможно, в этом процессе участвует и кислород) и пассивирующая пленка предохраняет их от глубокого окисления.

Возможно, что эта пассивирующая пленка несет ответственность и за полезное качество получаемого высокодисперсного никеля – отсутствие у него склонности к проявлению пиррофорных свойств.

Получение Ni –покрытий. При получении порошков и пленок никеля из растворов с водородсодержащими восстановителями (борогидрид, гипофосфит, которые наиболее часто используются в растворах металлизации) формируется не чистый никель, а продукт совместного осаждения никеля с бором или фосфором, которые оказывают влияние на его физические и химические свойства, в частности на магнитные характеристики.

Как нами установлено, применение комплексов $Ti(III)$ в качестве восстановителя обеспечивает получение чистых никелевых порошков. В связи со сказанным получение беспримесных Ni –покрытий имеет практическое значение.

Для проведения данного исследования необходимо было выбрать такой состав раствора, в котором бы самопроизвольная (некаталитическая) реакция происходила с предельно малой скоростью и в объеме раствора не образовывался продукт в виде золя, катализирующего реакцию. В то же время каталитическое осаждение должно протекать с приемлемой для практики скоростью. Была установлена возможность получения Ni –покрытий на подложках, активированных частицами палладия, из раствора следующего состава (моль/л): $NiSO_4$ – 0,025,

$TiCl_3$ - 0,2, Na_3Cit - 0,14, NH_3 - 0,125, ДТФА - 0,04, $TiCl_4$ - 0,04, N - окись - 4 мл 20%-ного раствора, pH = 9,0. Раствор стабилен в течение 15 мин. Скорость осаждения никеля на Pd - центры существенно зависит от температуры процесса и соотношения $C_{NH_3} : C_{Ni^{2+}}$, и растет с их увеличением.

При температуре выше 60°C раствор нестабильный. Стабильность растворов при одинаковой температуре уменьшается с увеличением соотношения $C_{NH_3} : C_{Ni^{2+}}$ в интервале от 5,0 до 28,0.

Показана возможность получения блестящих тонких Ni - покрытий из растворов, содержащих кроме аммиака глицин, пирофосфат в качестве лигандов для ионов Ni^{2+} , а для ионов Ti^{3+} - цитрат и НТА.

Следует отметить, что условия восстановления Ni (II), использовавшиеся в работе, не обеспечивают возможности получения достаточно толстых пленок никеля из-за малой стабильности растворов (~ 10-15 мин) и низкой скорости процесса ($U \approx 0,4-0,5$ мкм/ч). Однако можно полагать, что использование подходов к повышению стабильности растворов химического осаждения металлов, разработанных в научном коллективе, в котором выполнялось данное диссертационное исследование, может позволить подобрать такие составы растворов, содержащих комплексы Ti (III) и Ni (II), которые могут оказаться достаточно стабильными и смогут обеспечить осаждение никеля с большей скоростью, чем наблюдавшаяся нами.

Этот вопрос требует специального исследования, выходящего за рамки цели данной работы.

Приведенные в настоящей работе результаты убедительно показывают перспективность использования для получения порошков высокодисперсного поликристаллического никеля (а также и кобальта), не содержащих примесей, такого нетрадиционного восстановителя как комплексные ионы Ti (III). Несомненно, что этот восстановитель может быть использован и для получения Ni - покрытий, о чем также свидетельствуют полученные в работе данные. Хотелось бы обратить внимание на тот факт, который может иметь принципиальное значение при практическом использовании исследовавшейся реакции, что восстанавливающий раствор, содержащий продукт окисления - ионы Ti (IV), после выделения никеля, может быть регенерирован за счет электрохимического восстановления до Ti (III) и таким образом использован в синтезе повторно.

ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность осуществления реакции восстановления ионов никеля редокс-парой Ti^{3+}/Ti^{4+} в растворах, содержащих ряд лигандов кислотного типа. Изучены кинетические закономерности данной реакции, приводящие к образованию никеля в объеме раствора в виде высокодисперсного порошка, роль различных факторов, влияющих на структуру и свойства порошков никеля. Установлены основные препаративные особенности реакции, ранее не изучавшейся.

2. Установлено, что реакция протекает в слабокислой ($pH \approx 5-6$) или слабощелочной средах ($pH \approx 8,0-9,5$) при комнатной температуре в растворах, содержащих аммиачные или аминные комплексы $Ni(II)$ и цитратные комплексы $Ti(III)$. В отсутствие аммиака (аминов) реакция кинетически заторможена. В качестве дополнительного лиганда для ионов Ni^{2+} , который вводится в раствор совместно с аммиаком или аминами (моноэтаноламин, триэтаноламин, этилендиамин), могут быть использованы соединения кислотного типа (пирофосфат, трилонат, цитрат, тартрат, нитрилотриацетат, малонат и др.). Использование второго лиганда диктуется необходимостью получения порошков различной дисперсности.

3. Изучено влияние концентрации отдельных компонентов, природы лигандов для ионов Ni^{2+} и ионов Ti^{3+} на величину индукционного периода и скорость процесса.

Скорость процесса значительно увеличивается с ростом pH растворов и концентрации основных компонентов и мало изменяется с температурой. В присутствии аммиака рост скорости восстановления никеля наблюдается в ряду трилон Б < тартрат < нитрилотриуксусная кислота < оксалат < пирофосфат < малоновая кислота < цитрат < глицин < ацетат. С увеличением концентрации лигандов кислотного типа для обоих ионов (Ni^{2+} и Ti^{3+}) скорость реакции уменьшается, и растет величина индукционного периода.

4. Установлено, что процесс осаждения никеля комплексами $Ti(III)$ сопровождается реакцией восстановления воды до водорода, катализируемой частицами образовавшегося никеля. Скорость этой реакции зависит (растет) от pH , состава растворов и концентрации катализатора. Непроизводительный расход восстановителя на эту реакцию в зависимости от условий проведения основного процесса лежит в пределах 20-40%.

5. Показано, что продуктом исследовавшейся реакции является поликристаллический никель с типичной для него гранецентрированной кубической решеткой, размеры частиц которого в малой степени зависят от pH растворов, концентрации основных компонентов и существенно зависят от химической природы лиганда ионов Ni^{2+} . В присутствии пирофосфата размеры частиц в 2,5–3,0 раза, а в присутствии глицина в 1,5–2 раза больше, чем размеры частиц, осаждаемых из аммиачных комплексов Ni^{2+} .

Особенностью осаждаемых порошков никеля комплексами $Ti(III)$ является склонность образующихся частиц к агрегированию и образованию цепочечных структур, беспорядочно ориентированных в пространстве, а также высокая монодисперсность частиц как в агрегатах, так и в цепочках.

6. Рентгенографическим методом определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) в осаждаемых порошках. Установлено, что размеры ОКР мало зависят от pH растворов, концентрации компонентов и лежат в пределах 160–220 Å. Для пирофосфатных растворов размер ОКР составляет ~ 300 Å.

7. Установлено влияние природы восстановителя на фазовый состав, размеры и форму частиц в осаждаемых порошках никеля. При сопоставимых условиях осаждения наиболее легко формируются осадки никеля из растворов с комплексами $Ti(III)$. Их отличает меньший (в 2–3 раза и в ~ 5 раз) размер частиц по сравнению с порошками, осаждаемыми соответственно из борогидридных и гидразиновых растворов, цепочечная структура и большая склонность к окислению.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Свиридов В.В., Шевченко Г.П., Дяб Н., Афанасьева Э.Н., Руткевич Д.Л. Восстановление ионов никеля в водном растворе комплексами $Ti(III)$ // Вестн. БГУ. Сер. П. – 1991, № 2. – С. 6–7.
2. Шевченко Г.П., Афанасьева Э.Н., Потапенко Л.Т., Дяб Н. Роль комплексобразования в процессах автокаталитического восстановления металлов из растворов с использованием редокс-пары Ti^{3+}/Ti^{4+} // Тез. докл. 17-ого всес. Чугаевского совещ. по химии комплексных соед. 29–31 мая 1990. – Минск. – С. 238.

3. Дзяб Н., Суша А. Исследование процесса восстановления Ni и Co комплексами Ti (Ш) // Тез. докл. 2-ой республ. конф. "Актуальные вопросы современной химии" молодых ученых и специалистов, аспирантов и студентов. 29-31 мая 1991. - Минск. - С. 51.
4. Шевченко Г.П., Свиридов В.В., Дзяб Н. Влияние природы лигандов на процесс восстановления никеля комплексами Ti (Ш) // Вестн. БГУ (в печати).

Подписано к печати 11.05.82. Формат 60x84/16.
Бумага № 3. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1.
Уч.-изд. л. 0,3.
Тираж 100 экз. Заказ № 263. Бесплатно.

Отпечатано на ротапринте БГУ.
220080, Минск, Бобруйская, 7.