

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОМАГНИТНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ Ni_3Fe МЕТОДОМ СИНТЕЗА ГОРЕНИЕМ РАСТВОРОВ

Н.Г. АМИРХАНЫАН¹, Е.Г. ГРИГОРЯН¹, М.К. ЗАКАРЯН¹,
А.С. ХАРАТЯН¹, А.Т. ГЮЛАСАРЯН², А.Б. АРУТЮНЯН^{1*}

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА, Ереван, Армения

²Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: arkadi@ichph.sci.am

(Поступила в редакцию 17 мая 2023 г.)

Интерметаллическое соединение Ni_3Fe получено методом синтеза горением растворов (СГР), основанным на нагреве водного раствора, содержащего нитраты соответствующих металлов и гексаметилентертамин (ГМТА) в среде азота. Определены пределы осуществления самораспространяющейся реакции в системе нитраты металлов–ГМТА в зависимости от количества последнего в реагирующей смеси (n). Установлено, что изменением величины n можно регулировать фазовый состав и микроструктуру получаемых продуктов процесса СГР. Рентгенофазовым анализом показано, что при $n = 6$ получается однофазный целевой продукт Ni_3Fe , а электронно-микроскопические исследования свидетельствуют, что полученный продукт характеризуется ярко выраженной пористой структурой, обусловленной обильным газовыделением по ходу СГР. По результатам термогравиметрического анализа как индивидуальных соединений, так и смеси реагентов (нитратов железа и никеля с ГМТА) обсуждается возможный механизм образования целевого интерметаллического соединения Ni_3Fe . Исследованы магнитные характеристики синтезированного вещества.

1. Введение

Сплавы и интерметаллические соединения на основе железа и никеля в силу каталитической активности и уникальных свойств многофункциональности представляют большой интерес с точки зрения науки о новых материалах, в результате чего продолжают интенсивные фундаментальные и прикладные исследования этих соединений [1–12]. Быстроразвивающейся сферой применения, в частности, наноразмерного Ni_3Fe является катализ, где это вещество рассматривается в качестве замены дорогостоящих металлов в разработке бифункциональных электрокатализаторов в электролизерах для реакций выделения водорода и кислорода при расщеплении воды [1–4], а также в реакции восстановления и выделения кислорода в цинк-воздушных батареях [5–8].

Другой важный аспект исследований системы железо–никель связан с интересными магнитными свойствами сплавов и интерметаллического соединения Ni_3Fe . Магнитомягкие сплавы на основе Fe–Ni обладают высокой магнитной проницаемостью, электропроводимостью и хорошими показателями

механических свойств [9–12]. Из-за высоких показателей магнитной проницаемости интерметаллическое соединение Ni_3Fe находит свое применение в слабых магнитных полях, в создании магнитных сенсоров, трансформаторов, в деталях электродвигателей и т.д. [12].

В работе [11] интерметаллическое соединение Ni_3Fe получено с помощью длительного (десять часов) механического перемешивания порошков железа и карбонила никеля в планетарной мельнице, с последующей термической обработкой при 330°C в течение часа. Ввиду длительности и энергоемкости вышеописанного процесса поиск более простых и производительных методов получения этого соединения является актуальной задачей.

В основе предлагаемого в настоящей работе метода синтеза горением растворов (СГР) лежит экзотермическая самораспространяющаяся реакция, которая протекает в насыщенном растворе металлсодержащего окислителя (как правило, нитрата металла) и горючего, какими являются водорастворимые органические соединения: амины, кислоты, аминокислоты и т.д. [13, 14]. При нагреве подобного раствора до определенной температуры (в среднем не превышающей $650\text{--}700\text{ K}$), происходит разложение компонентов системы (нитратов и органического горючего), а также инициируется самораспространяющаяся экзотермическая реакция, сопровождающаяся выделением большого количества газообразных продуктов. Главные особенности данного метода, заключаются в следующем: а) исходные вещества перемешиваются в растворе на молекулярном уровне, что благоприятствует получению гомогенного продукта; б) сам процесс СГР простой в реализации и его длительность не превышает несколько минут; в) выделение большого количества газообразных продуктов позволяет в качестве твердых продуктов реакции получать наноразмерные материалы [15–17]. Получаемые продукты, как правило, представляют собой оксиды металлов [18, 19] или их смеси, а при достаточном количестве горючего возможно и восстановление соответствующих металлов [20–22].

Целью настоящей работы являлось изучение возможности одностадийного синтеза мелкодисперсного порошка интерметаллического соединения Ni_3Fe с помощью одного из современных и эффективных методов получения многокомпонентных материалов – синтезом при горении растворов [13, 14], а также исследование некоторых физико-химических характеристик полученного материала.

2. Методика эксперимента

Для получения интерметаллического соединения Ni_3Fe в экспериментах использовались следующие реагенты: гексагидрат нитрата никеля (II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ГГНН, Alfa Aesar 98%), нонагидрат нитрата железа (III) ($(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, НГНЖ, Alfa Aesar 98%) и гексаметиленetetрамин ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, ГМТА, Sigma, 99%). Синтез проводился в среде азота (чистота 99.97%), чтобы исключить возможное окисление получаемого продукта.

Для реализации процесса СГР в вышеуказанной системе исходные нитраты металлов (НГНЖ и ГГНН) были предварительно переведены в состояние насыщенных растворов путем растворения последних в минимальном количестве дистиллированной воды, обеспечивающем их полное растворение.

Синтез проводился в кварцевом стакане посредством нагрева

предварительно приготовленных и заранее перемешанных насыщенных растворов НГНЖ и ГГНН с ГМТА. В процессе нагрева измерение температуры проводилось с помощью хромель-алюмелевых термопар. Температурно-временные профили регистрировались с помощью автоматизированной системы сбора данных (частота измерений составляла 100 замеров в секунду).

Состав и микроструктура продуктов горения исследовались с помощью рентгенофазового анализа (диффрактометр MiniFlex 600, Rigaku, Japan) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Prisma E (TermoFisher Scientific) с возможностью энергодисперсионного анализа элементов. Термогравиметрические исследования как отдельных реагентов, так и механической смеси реагентов проводились с помощью термического анализатора TGA 8000 (Perkin Elmer).

Магнитные характеристики образца измерялись с помощью вибрационного магнитометра (VSM 220, China) в диапазоне полей до 1.5 Тесла. Измерения проводились при комнатной температуре. Экспериментальная погрешность измерения намагниченности образца не превышала $0.5 \text{ Ам}^2/\text{кг}$.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Синтез

Исходя из соотношения никеля и железа в интерметаллическом соединении Ni_3Fe , мольное соотношение между кристаллогидратами нитратов никеля и железа в приготовленном растворе было выбрано как 3:1. Эксперименты проводились с различными составами реакционной смеси (раствора) $3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - n\text{ГМТА}$, в зависимости от величины n (моли горючего-восстановителя). Установлены концентрационные пределы горения (рис.1). Согласно приведенным на рис.1 данным, СГР в системе $3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - n\text{ГМТА}$ реализуется в интервале значений $n = 1-12$ моль. Ниже значения $n = 1$ отсутствие горения обусловлено недостатком горючего-восстановителя для реализации самораспространения экзотермического взаимодействия (нижний предел горения). При значениях $n > 1$ температура протекания самораспространяющейся реакции превышает значение 1300 К. Дальнейшее увеличение величины n снижает температуру горения (до $\sim 600 \text{ К}$), и при $n > 12$ регистрируется верхний предел горения по концентрации ГМТА.

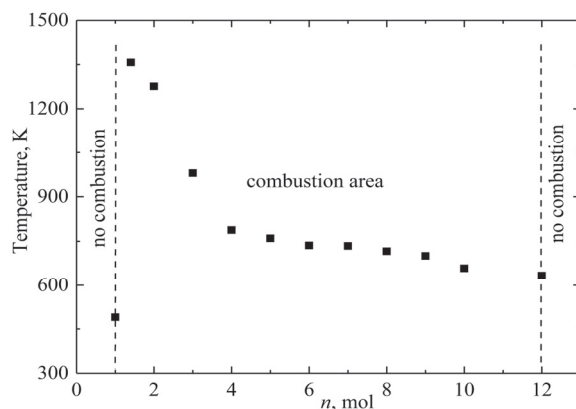


Рис.1. Концентрационные пределы горения в зависимости от величины n .

3.2. Рентгенофазовый анализ

Для установления оптимального состава реакционной смеси, приводящего к образованию целевого соединения Ni_3Fe , проведен рентгенофазовый анализ продуктов реакции (рис.2). Из приведенных на рис.2 данных следует, что однофазный продукт, содержащий единственное соединение Ni_3Fe , образуется при значении $n = 6$. Следует также отметить, что при $n = 4$, наряду с Ni_3Fe зарегистрирована фаза антиперовскита Ni_3FeN , получение которого представляет самостоятельный интерес [23].

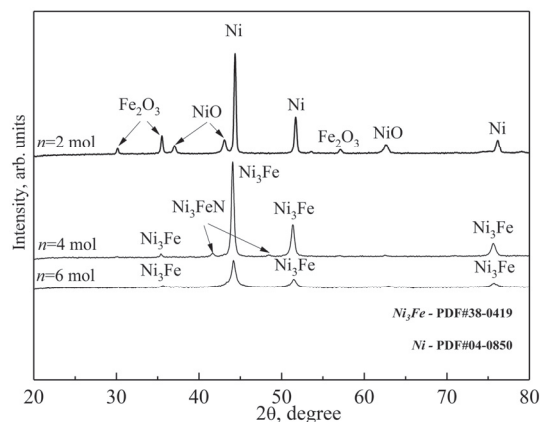


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы продуктов СГР в системе ГГНН–НГНЖ– n ГМТА при $n = 2, 4$ и 6 моль.

3.3. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Снимок, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис.3) указывает на пористую структуру продукта превращения, а по данным локального рентгеноспектрального анализа атомное соотношение элементов составляет $\text{Ni}:\text{Fe} \approx 2.7:1$. Такое соотношение, согласно равновесной фазовой диаграмме системы железо–никель [24], соответствует области существования однофазного интерметаллического соединения Ni_3Fe . Из приведенных данных также следует, что в условиях проведения экспериментов образовавшийся продукт представляет собой агломерат, включающий более мелкие частицы микронного размера (рис.3а). Этот факт, по-видимому, связан с малой скоростью охлаждения продукта по ходу СГР, в результате чего при достаточно высоких температурах мелкие частицы успевают срашиваться. Так, средняя скорость охлаждения, рассчитанная из приведенной на рис.4 термограммы в области быстрого охлаждения (от 740 до 460 К), составляет приблизительно 25 градусов в секунду. Для сравнения отметим, что при получении наноразмерных (порядка 15 нм) частиц сплава Fe–Ni при СГР той же системы ГГНН–НГНЖ–ГМТА, измеренная в работе [22] скорость охлаждения составляла 170 градусов в секунду.

3.4. Термогравиметрический анализ

Возможный механизм превращений в процессе СГР был исследован с помощью термогравиметрического (ТГ) анализа (данные приведены на рис.5),

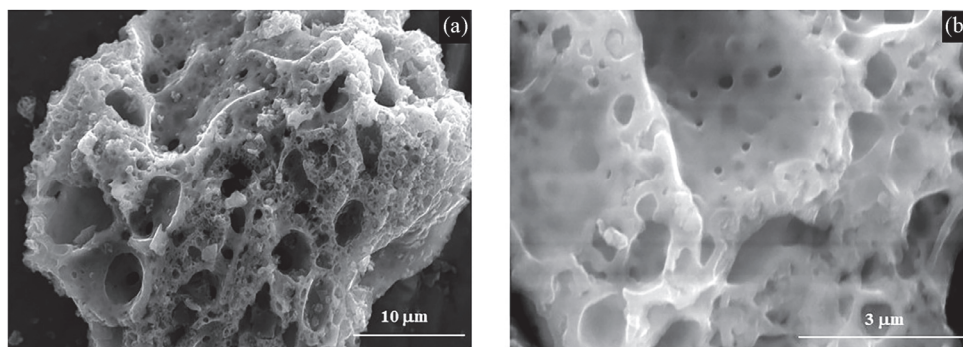


Рис.3. СЭМ-изображения полученного материала.

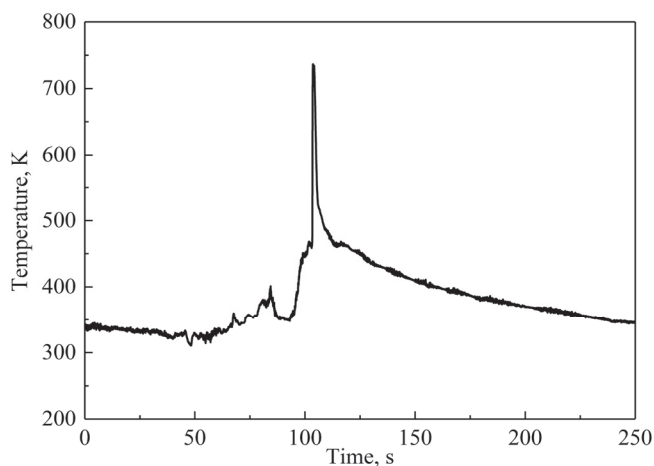


Рис.4. Характерная картина изменения температуры во времени при горении смеси ЗГНН–НГНЖ–6ГМТА.

обеспечивающего контролируемый нагрев реагентов в более мягких и управляемых условиях.

Согласно ТГ кривой, нагрев ГМТА в среде азота (рис.5, кривая 1) сопровождается разложением в температурном интервале от 413 до 513 К, в результате чего ГМТА полностью превращается в газообразные продукты, на что указывают также результаты работ [25, 26].

Процесс разложения НГНЖ в аналогичных условиях начинается при температуре 323 К, характеризуется двумя стадиями и приводит к образованию оксида железа (III) при температуре 473 К (рис.5, кривая 2).

При нагреве ГГНН, начиная с 403 К наблюдается ряд последовательных стадий, сопровождающихся потерей массы образца (рис.5, кривая 3). Согласно литературным данным [25, 27], этим превращениям соответствует стадийная дегидратация ГГНН до образования $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с последующим разложением последнего до формирования оксида NiO в температурном интервале 583–653 К.

Согласно приведенным данным, интенсивное превращение в реакционной смеси протекает в температурном интервале 483–493 К (рис.5, кривая 4). Из приведенных выше результатов ТГ анализа следует, что при этом в системе

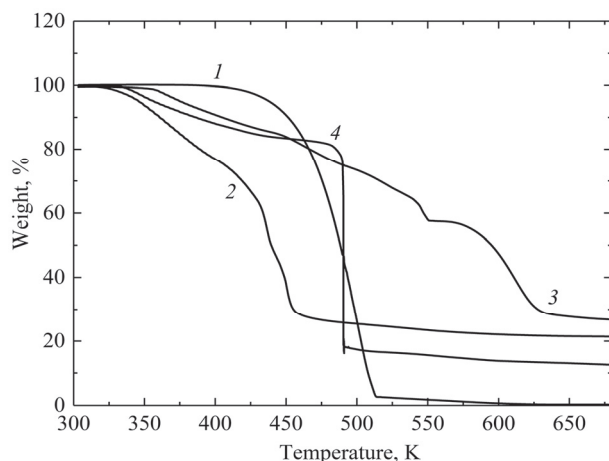


Рис.5. Рентгеновские дифрактограммы продуктов СР в системе ГГНН–НГНЖ–*n*ГМТА при *n* = 2, 4 и 6 моль.

присутствуют: оксид железа (III), образовавшийся разложением НГНЖ, частично обезвоженный ГГНН и продукты разложения ГМТА. Таким образом, формирование фазы Ni_3Fe происходит предположительно посредством взаимодействия между вышеуказанными веществами. Данное предположение в определенной степени согласуется с механизмом, предложенным в работе [25], где изучено взаимодействие в двухкомпонентной системе ГГНН–ГМТА. В то же время в работе [22] предлагается иной механизм образования сплава $\gamma\text{-FeNi}$ в системе ГГНН–НГНЖ–ГМТА, согласно которому между компонентами в системах металлсодержащий окислитель (в данном случае – нитраты) и горючее (ГМТА), возможно образование координационных комплексных соединений. В процессе разложения эти соединения высвобождают металлы, прямым взаимодействием которых формируется целевой продукт – сплав $\gamma\text{-FeNi}$.

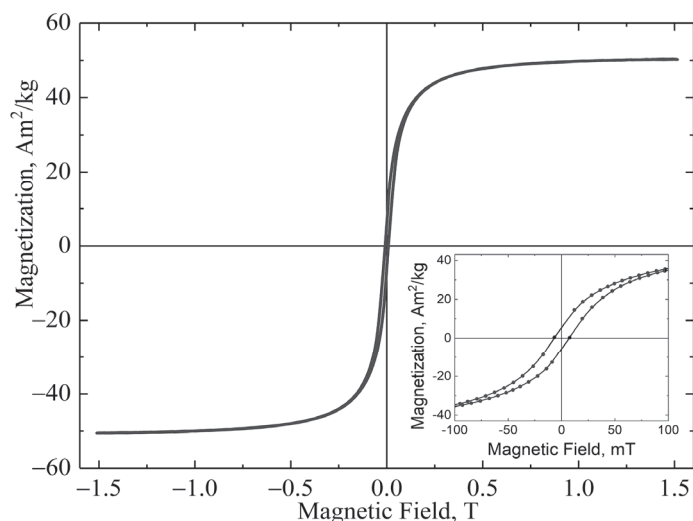


Рис.6. Зависимость намагниченности от магнитного поля и петля гистерезиса (вставка) образца Ni_3Fe при комнатной температуре.

3.5. Измерение намагниченности

Намагниченность порошка образца измерена при комнатной температуре (рис.6), откуда следует, что намагниченность достигает насыщения при значениях внешнего поля, превышающих значение 1 Тесла. Намагниченность насыщения составляет примерно 50 ± 0.5 Ам²/кг. Полученная величина меньше, чем известные в литературе значения для отдельно взятых никеля и железа: 55.1 и 217.6 Ам²/кг, соответственно [28]. Этот факт, согласно результатам [29], можно связать со способом получения соединения Ni₃Fe и особенностью его кристаллической структуры. Измеренная коэрцитивная сила (H_c) образца при комнатной температуре составляет около 7 мТ. Форма петли магнитного гистерезиса (см. вставку на рис.6) указывает на ферромагнитное состояние исследуемого образца, а с учетом также величины коэрцитивной силы, синтезированное вещество может быть отнесено к магнитомягким материалам.

4. Заключение

Предложен простой способ получения интерметаллического соединения Ni₃Fe на основе синтеза горением растворов, содержащих нитраты соответствующих металлов и органический восстановитель (гексаметиленetetрамин). Определены пределы горения по концентрациям реагентов, позволяющим осуществить процесс в контролируемых условиях и синтезировать однофазный целевой продукт. Основываясь на данных термогравиметрических исследований, обсужден вероятный механизм формирования конечного интерметаллического соединения. Измерения магнитных характеристик синтезированного материала позволяют заключить, что получено ферромагнитное вещество, обладающее свойствами магнитомягкого материала.

М. Закарян и Н. Амирханян выражают благодарность Фонду «Инкубатор предприятий» (“Enterprise Incubator” Foundation) за поддержку.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научных проектов № 21Т-1D227 и 1-6/23-I/IPR.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Guo, H. Meng, J. Jin, J. Mi. J. Mater. Chem. A, **11**, 6452 (2023).
2. Zh. Li, X. Wu, X. Jiang, B. Shen, Zh. Teng, D. Sun, G. Fu, Y. Tang. Adv. Powder Mat., **1**, 100020 (2022).
3. G. Wei, Y. Shen, X. Zhao, Y. Wang, W. Zhang, C. An. Adv. Funct. Mater., **32**, 2109709 (2022).
4. Y. Wang, Y. Shang, Zh Cao. Chem. Eng. J., **439**, 135722 (2022).
5. J. Tan, T. Thomas, J. Liu, L. Yang, L. Pan, R. Cao, H. Shen, J. Wang, J. Liu, M. Yang. Chem. Eng. J., **395**, 125151 (2020).
6. H. Gong, X. Zheng, K. Zeng, B. Yang, X. Liang, L. Li, Y. Tao, R. Yang. Carbon, **174**, 475 (2021).
7. Ch. Lai, J. Wang, W. Lei, C. Xuan, W. Xiao, T. Zhao, T. Huang, L. Chen, Y. Zhu, D. Wang. ACS Appl. Mater. Interfaces, **10**, 38093 (2018).
8. Z. Li, H. Jang, D. Qin, X. Jiang, X. Ji, G. Kim, L. Zhang, X. Liu, J. Cho. J. Mater. Chem. A, **9**, 4043 (2021).
9. A.K. Mazeeva, M.V. Staritsyn, V.V. Bobyr, S.A. Manninen, P.A. Kuznetsov, V.N. Klimov, J. Alloys Compd., **814**, 152315 (2020).

10. **I. Chicinas, O. Geoffroy, O. Isnard, V. Pop.** *J. Magn. Magn. Mater.*, **290-291**, 1531 (2005).
11. **I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, M. Le Breton, J.M. Juraszek.** *J. Alloys Compd.*, **352**, 34 (2003).
12. **J.M.D. Coey.** *J. Alloys Compd.*, **326**, 2 (2001).
13. **S.T. Aruna, A.S. Mukasyan.** *Solid State Mater. Sci.*, **12**, 44 (2008).
14. **K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani.** *Solid State Mater. Sci.*, **6**, 507 (2002).
15. **Kh.V. Manukyan, A. Cross, S. Roslyakov, S. Rouvimov, A.S. Rogachev, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan.** *J. Phys. Chem. C*, **117**, 24417 (2013).
16. **A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, Kh.V. Manukyan.** *Chem. Rev.*, **23**, 14493 (2016).
17. **A. Khort, S. Roslyakov, P. Loginov.** *Nano-Structures & Nano-Objects*, **26**, 10072 (2021).
18. **K. Deshpande, A.S. Mukasyan, A. Varma.** *Chem. Mater.*, **16**, 4896 (2004).
19. **E. Carlos, R. Martins, E. Fortunato, R. Branquinho.** *Chem. Eur. J.*, **26**, 9099 (2020).
20. **P. Erri, J. Nader, A. Varma.** *Adv. Mater.*, **20**, 1243 (2008).
21. **A. Kumar, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan.** *AIChE J.*, **57**, 3473 (2011).
22. **Z. Yermekova, S. I. Roslyakov, D.Y. Kovalev, V. Danghyan, A.S. Mukasyan.** *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **94**, 310 (2020).
23. **Sh. Zhao, M. Li, M. Han, D. Xu, J. Yang, Y. Lin, N. Shi, Y. Lu, R. Yang, B. Liu, Zh. Dai, J. Baoet.** *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1706018 (2018).
24. **G. Cacciamani, J. De Keyzer, R. Ferro, U.E. Klotz, J. Lacaze, P. Wollants.** *Intermetallics*, **14**, 1312 (2006).
25. **E.A. Gusev, S.V. Dalidovich, L.I. Krasovskaya.** *Thermochim. Acta*, **93**, 21 (1985).
26. **A.S. Arzumanyan, N.G. Amirkhanyan, Y.G. Grigoryan, S.L. Kharatyan.** *Russ. J. Phys. Chem. B.*, **17**, 122 (2023).
27. **W. Brockner, C. Ehrhardt, M. Gjikaj.** *Thermochim. Acta*, **456**, 64 (2007).
28. **J. Crangle, G.M. Goodman.** *Math. Phys. Sci.*, **321**, 477 (1971).
29. **M. Wack, M. Volk, Q. Wei, H. Lühr, J. Wicht, S.A. Gilder, M. Holschneider.** *Astrophys. Space Sci. Lib.*, **448**, 383 (2018).

PREPARATION OF THE FERROMAGNETIC INTERMETALLIC
COMPOUND Ni₃Fe BY SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS

N.H. AMIRKHANYAN, Y.G. GRIGORYAN, M.K. ZAKARYAN,
A.S. KHARATYAN, H.T. GYULASARYAN, A.B. HARUTYUNYAN

The intermetallic compound Ni₃Fe was obtained using the solution combustion synthesis (SCS) method, based on heating an aqueous solution containing nitrates of the corresponding metals and hexamethylenetetramine (HMTA) in a nitrogen atmosphere. The limits for the implementation of a self-propagating reaction in the metal nitrates - HMTA system were determined depending on the amount of HMTA in the reacting mixture (*n*). It has been established that by changing the value of *n* it is possible to control phase composition and microstructure of the obtained products of the SCS. X-ray examinations have shown that at *n*=6, a single-phase target product Ni₃Fe is obtained, and electron microscopic studies indicated that the product is characterized by a pronounced porous structure, due to abundant gas evolution during the SCS process. Based on thermogravimetric analyses of both the individual compounds and the mixture of reagents (iron and nickel nitrates with HMTA), a possible mechanism for the formation of the target Ni₃Fe intermetallic compound is discussed. The magnetic characteristics of the synthesized substance have been studied.