

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **19563**

(13) **С1**

(46) **2015.10.30**

(51) МПК

C 23C 18/34 (2006.01)

(54)

**РАСТВОР ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА СПЛАВА НИКЕЛЬ-БОР**

(21) Номер заявки: а 20121419

(22) 2012.10.10

(43) 2014.06.30

(71) Заявители: Белорусский национальный технический университет; Государственное научное учреждение "Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси" (ВУ)

(72) Авторы: Якубовская Светлана Владимировна; Кульбицкая Людмила Викторовна; Корбит Александр Анатольевич; Будейко Николай Леонович (ВУ)

(73) Патентообладатели: Белорусский национальный технический университет; Государственное научное учреждение "Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси" (ВУ)

(56) РАКОВИЧ Е.В. и др. Неорганические материалы. - 2000. - Т. 36. - № 6. - С. 698-701.

SU 1595940 A1, 1990.

SU 1756378 A1, 1992.

ВУ 30 С1, 1994.

SU 1808881 A1, 1993.

SU 1723194 A1, 1992.

(57)

Раствор для химического осаждения высокодисперсного порошка сплава никель-бор, содержащий хлористый никель, гидроксид натрия, борогидрид натрия, цитрат натрия и воду, **отличающийся** тем, что дополнительно содержит глицин и 3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовую кислоту при следующем соотношении компонентов, г/л:

хлористый никель	20-30
гидроксид натрия	6-14
борогидрид натрия	5,4-8,1
цитрат натрия	18-27
глицин	5-9
3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовая кислота	0,10-0,25
вода	остальное.

Изобретение относится к области химического осаждения высокодисперсных порошков сплава никель-бор из водных растворов соли никеля борогидридом, которые могут быть использованы в качестве активных катализаторов гидрогенизации, изомеризации, перспективных заменителей благородных металлов в толстопленочных проводниковых элементах микросхем и других изделиях электроники, при получении композиционных покрытий.

Известен способ химического осаждения мелкодисперсного порошка сплава никель-бор путем смешения раствора хлорида никеля с двухкратным избытком раствора борогидрида натрия [1]. Во избежание гидролиза борогидрида, катализируемого образующимися дисперсными частицами, реакция проводится при предварительном охлаждении

растворов до 4-5 °С и энергичном перемешивании, при этом раствор борогидрида по каплям вводится в раствор соли никеля. Кроме того, осаждение порошка сплава никель-бор для снижения вероятности протекания гидролиза борогидрида проводится в сильнощелочной среде при $\text{pH} = 13$. Однако при условии соблюдения указанных режимов осаждения сплава удается замедлить скорость процесса гидролиза борогидрида, но не предотвратить его. В составе продукта восстановления, полученного по данному способу осаждения, обнаруживается ~ 10 мас. % бората натрия. Кроме того, конечный целевой продукт сильно загрязнен образующимся в условиях сильнощелочной среды гидроксидом никеля, до 40-45 % переходящего в твердую фазу никеля находится в виде его окисных соединений. Большой процент указанных примесей, входящих в состав осаждаемого по данному способу порошка сплава никель-бор в свою очередь отрицательно влияет на эксплуатационные характеристики сплава. В полученном при таких условиях синтезе сплаве никель-бор содержание бора не превышает ~ 13-18 мас. %. Между тем, исследования показали, что наличие бора в порошке никеля и увеличение его содержания до ~ 40-45 мас. % в сплаве позволяет увеличивать его микротвердость в ~ 2,5-3 раза, коррозионную стойкость ~ в 3-3,5 раза, износостойкость ~ в 4 раза, переходное электрическое сопротивление ~ в 10 раз, что дает возможность расширения областей его применения, а также стимулирует поиск условий его получения с большим содержанием бора.

Решению проблемы устранения образования гидроксида никеля в щелочной среде способствует связывание катионов никеля в исходном растворе в комплекс. В связи с этим наиболее целесообразным представляется осаждение порошкообразного никеля борогидридом из растворов его комплексных соединений. Однако в отличие от осаждения металлов в виде покрытий на предварительно активированную поверхность, катализирующую процесс восстановления (формирования зародышей восстанавливаемого металла), скорость осаждения металла в объеме раствора из его комплексного соединения существенно ниже и во многом определяется лигандным составом раствора. Так, природа лигандного состава раствора первостепенное влияние оказывает на скорость осаждения никеля и содержание бора в порошках, т.к. лиганды, связывающие ионы никеля, влияют не только на термодинамические характеристики системы (редокс-потенциалы комплексов никеля), но и на кинетические характеристики реакции (скорость разряда комплексных ионов). В частности, при исследовании осаждения порошка никель-бор из растворов, содержащих комплексообразователи было установлено, что из растворов с одиночными лигандами процесс восстановления идет с низкой скоростью, а при использовании комплексообразователей ацидного типа (цитрат, тартрат, пирофосфат), осаждение никеля практически не происходит. Таким образом, при разработке водных никелевых растворов для осаждения высокодисперсных порошков никель-бор борогидридом следует особое внимание уделять подбору оптимального лигандного состава, предпочтительно, смешанного.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является раствор для химического осаждения высокодисперсных порошков сплава никель-бор [2], содержащий смешанные аммиачно-цитратные лиганды, с раствором борогидрида натрия при соотношении $\text{Ni}^{2+}:\text{BH}_4^-$ - 1:1,4. Процесс осаждения проводят при $\text{pH} = 11$ и температуре 20 °С, медленно по каплям при интенсивном перемешивании приливая раствор восстановителя (борогидрида натрия) к никельсодержащему раствору, содержащему смешанные аммиачно-цитратные лиганды, при соотношении $\text{Ni}^{2+}:\text{BH}_4^- = 1:1,4$. Проведение процесса осаждения с использованием смешанных аммиачно-цитратных комплексов позволяет практически полностью исключить образование гидроксида никеля в щелочной среде. Кроме того, природа и соотношение концентраций указанных лигандов дает возможность получать порошки никель-бор с максимально достижимым содержанием бора в сплаве 37-37,5 мас. %. При этом, несмотря на то, что реакция восстановления из раствора такого состава протекает с более высокой скоростью, чем из растворов с одиночными лигандами (из цитратного раствора осаждение практически не

происходит, а из аммиачного продукт осаждается с низкой скоростью), тем не менее она остается низкой - после часового взаимодействия компонентов степень использования никеля не превышает 35-40 %. Кроме того, часть используемого борогидрида расходуется на реакцию гидролиза, что в свою очередь является одной из причин торможения основной реакции восстановления, а также способствует загрязнению целевого продукта образующимся в результате реакции гидролиза боратом натрия (содержание которого составляет ~ 17-25 мас. %), отрицательно влияющим на физико-технические характеристики сплава.

Согласно [2], увеличить содержание бора в осаждаемом порошке до 43 мас. % можно путем повышения рН растворов до 12 с одновременным снижением температуры реакционной среды до 5 °С. Проведение процесса в таких условиях дает возможность снижения гидролиза борогидрида. При этом содержание бората натрия в порошке не превышает 8-10 мас. %. Однако повышение рН раствора при осаждении сплава Ni-B выше 11-11,5 приводит к значительному снижению скорости восстановления никеля, что можно объяснить повышением окислительно-восстановительного потенциала борогидрида, приводящим к ухудшению его восстановительных свойств. При этом степень использования никеля снижается до 12-15 %. Кроме того, нужно отметить, что даже небольшой процент протекания реакции гидролиза способствует некоторому повышению рН среды в процессе реакции. С ростом рН активные в реакции восстановления аммиачно-никелевые комплексы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, в которых $n = 1-4$, переходят в малоактивную форму с $n = 5-6$, что также приводит к снижению скорости процесса.

В связи с этим поднимать рН никелевых растворов при осаждении Ni-B сплава выше 11-11,5 нецелесообразно, а в раствор предпочтительно дополнительно вводить буферизирующие добавки. Таким образом, возникает необходимость поиска других путей устранения, либо значительного снижения гидролиза борогидрида при одновременном увеличении скорости основной реакции восстановления никеля из растворов его комплексных соединений.

Задачей, решаемой изобретением, является увеличение скорости процесса осаждения порошка сплава никель-бор и содержания в нем бора, а также снижение степени гидролиза борогидрида.

Задача решается тем, что раствор для химического осаждения высокодисперсного порошка сплава никель-бор из раствора, содержащего хлористый никель, гидроксид натрия, борогидрид натрия, цитрат натрия и воду, дополнительно содержит глицин и 3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовую кислоту при следующем соотношении компонентов, г/л:

хлористый никель	20-30
гидроксид натрия	6-11
борогидрид натрия	5,4-8,1
цитрат натрия	18-27
глицин	5-9
3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовая кислота	0,10-0,25
вода	остальное.

Процесс проводят при температуре раствора 20 °С и рН = 11-11,5.

По предложенному способу в качестве второго лиганда вместо аммиака раствор содержит глицин, введение которого в указанных количествах дает возможность повысить скорость процесса осаждения порошка сплава никель-бор, этим увеличив степень использования никеля до 60-70 % при эксплуатации раствора в течение часа, а также получать сплав с содержанием бора до 43 мас. % без необходимости снижения температуры процесса и увеличения рН реакционной среды. При использовании глицина это достигается тем, что помимо комплексообразующей способности он обладает хорошим буферизирующим свойством, способствующим стабилизации щелочности раствора и этим поддержанию достаточно высокой скорости восстановительного процесса. Использование в качестве второго лиганда глицина в указанных количествах содействует увеличению

ВУ 19563 С1 2015.10.30

включаемого в состав сплава бора, что, вероятно, можно связать с повышением активности никеля в реакции каталитического распада восстановителя в данных условиях, приводящей к образованию бора. Кроме того, введение данной комплексообразующей добавки позволяет получать высокодисперсные порошки с более однородным размером частиц, что, очевидно, обусловлено ее поверхностно-активными свойствами.

Введение в раствор никелирования 3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовой кислоты в заявляемых количествах дает возможность значительного снижения гидролиза борогидрида натрия (содержание бората натрия в целевом продукте, осажденном из раствора никелирования с добавкой 3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовой кислоты, не превышает 7-8 мас. %) с соответствующим повышением скорости основной реакции. При этом существенно возрастает степень использования никеля, а в сплав переходит до 41-43 мас. % бора. Снижение скорости гидролиза борогидрида натрия в присутствии 3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовой кислоты, вероятно, связано с хемосорбционным механизмом действия данной добавки, относящейся к группе серо- и азотсодержащих стабилизирующих добавок. В результате хемосорбции на частицах металла она образует поверхностные комплексы, способствующие снижению каталитической активности осаждающегося никеля в реакции гидролиза борогидрида. Образуемые поверхностные соединения положительно влияют также и на способность осаждающегося твердого продукта катализировать процесс распада ионов ВН^{4+} на водород и бор, сопровождающийся включением последнего в решетку никеля.

При приготовлении раствора компоненты растворяют в дистиллированной воде в следующем порядке: цитрат натрия, глицин, гидроксид натрия до достижения $\text{pH} \sim 10$, никель хлористый, 3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовая кислота. Отдельно готовят раствор восстановителя, получаемый растворением борогидрида натрия в растворе гидроксида натрия ($\text{pH} \sim 13$). Раствор никелирования термостатируют при температуре 20°C , затем медленно при тщательном перемешивании вводят раствор восстановителя. При этом pH раствора составляет 11-11,5. После введения борогидрида процесс восстановления проводят в течение часа при интенсивном перемешивании, затем полученный порошок фильтруют, промывают в дистиллированной воде и сушат при температуре $40-50^\circ\text{C}$.

Пример 1 (по прототипу).

К 955 мл раствора, содержащего, г/л:

хлористый никель	25
цитрат натрия	46
гидроксид натрия	7,5
25 %-ный раствор аммиака	15.

охлажденного до температуры $4-5^\circ\text{C}$ медленно, по каплям при непрерывном перемешивании вводят 45 мл 10 %-ного раствора борогидрида натрия в 0,5 н. растворе гидроксида натрия.

Процесс протекает с низкой скоростью, в результате часового взаимодействия в состав твердого продукта из раствора переходит лишь 39 % никеля. Полученный порошок содержит 37,4 мас. % бора. Степень гидролиза борогидрида составляет $\sim 19\%$. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, при осаждении порошка Ni-B из данного раствора, в сплаве наряду с глобулами присутствуют частично ограниченные частицы неправильной формы, а также пластинчатые частицы. Преобладающей морфологической формой является пластинчатая. Размер частиц находится в диапазоне $0,19-0,45$ мкм. Из индивидуальных частиц формируются агломераты и конгломераты различных размеров.

Пример 2.

К 900 мл термостатированного при 20°C раствора, содержащего, г/л:

хлористый никель	22
гидроксид натрия	6,7
цитрат натрия	20
глицин	5,6

BY 19563 C1 2015.10.30

3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовая кислота 0,11
вода остальное,

медленно, при непрерывном перемешивании вводят 100 мл раствора восстановителя, содержащего 5,4 г борогидрида натрия (NaBH_4) и 2 г гидроксида натрия (0,5 н. раствор NaOH) рН полученного рабочего раствора находится в пределах 11-11,5.

Процесс протекает с достаточно высокой скоростью, в результате часового взаимодействия в состав твердого продукта из раствора переходит 62 % никеля. Степень гидролиза борогидрида составляет ~ 8 %. Полученный сплав содержит 41,9 мас. % бора. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, при осаждении порошка Ni-B из данного раствора, в сплаве присутствуют, в основном, продолговатые, частично ограниченные частицы, которые можно рассматривать как игольчатые. Диапазон размеров частиц составляет 0,21-0,28 мкм, что свидетельствует об их большей размерной однородности, чем порошка, осажденного по прототипу. Порошок сплава Ni-B, полученный в рассматриваемой системе, в меньшей степени склонен к агломерации, чем в цитратно-аммиачной.

Пример 3.

К 900 мл термостатированного при 20 °С раствора, содержащего, г/л:

хлористый никель	25
гидроксид натрия	9
цитрат натрия	22
глицин	7
3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовая кислота	0,17
вода	остальное,

медленно вводят 100 мл раствора восстановителя, содержащего 6,8 г борогидрида натрия (NaBH_4) и 2,5 г едкого натра (0,6 н. раствор NaOH) рН полученного рабочего раствора находится в пределах 11-11,5.

Процесс протекает с достаточно высокой скоростью, в результате часового взаимодействия в состав твердого продукта из раствора переходит 68 % никеля. Степень гидролиза борогидрида составляет ~ 8 %. Полученный сплав содержит 42,7 мас. % бора. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, микроструктура и морфологический состав порошка такой же, как у полученного по примеру 2. Диапазон размеров частиц составляет 0,25-0,31 мкм.

Пример 4.

К 900 мл термостатированного при 20 °С раствора, содержащего, г/л:

хлористый никель	30
гидроксид натрия	11
цитрат натрия	27
глицин	9
3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовая кислота	0,25
вода	остальное,

медленно вводят 100 мл раствора восстановителя, содержащего 8,1 г борогидрида натрия (NaBH_4) и 3 г едкого натра (0,75 н. раствор NaOH). рН полученного рабочего раствора находится в пределах 11-11,5.

Процесс протекает с достаточно высокой скоростью в результате часового взаимодействия в состав твердого продукта из раствора переходит 70 % никеля. Степень гидролиза борогидрида составляет ~ 7 %. Полученный сплав содержит 43 мас. % бора. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, микроструктура и морфологический состав порошка такой же, как у полученного по примеру 2. Диапазон размеров частиц составляет 0,28-0,35 мкм.

Пример 5.

К 900 мл термостатированного при 20 °С раствора, содержащего, г/л:

хлористый никель	20
------------------	----

ВУ 19563 С1 2015.10.30

гидроксид натрия	6
цитрат натрия	18
глицин	5
3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовая кислота	-
вода	остальное,

медленно вводят 100 мл раствора восстановителя, содержащего 5,4 г борогидрида натрия (NaBH_4) и 2 г едкого натра (0,5 н. раствор NaOH). pH полученного рабочего раствора находится в пределах 11-11,5.

В результате часового взаимодействия в состав твердого продукта из раствора переходит 50 % никеля. Степень гидролиза борогидрида составляет ~ 16 %. Полученный сплав содержит 39,8 мас. % бора. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, микроструктура и морфологический состав порошка близки к структуре сплава, полученного по примеру 2. Однако диапазон размеров индивидуальных частиц, более широкий (0,21-0,45 мкм.)

Кроме того, порошок сплава Ni-B, полученный без добавки стабилизатора, в большей степени склонен к агломерации, чем осажденный в присутствии алифатической серосодержащей аминокислоты. В составе порошка присутствуют конгломераты с размером 5-10 мкм.

При использовании цитрата натрия в количествах, меньших, чем в указанных интервалах для растворов никелирования с заданной концентрацией никеля (при условии сохранения постоянства концентраций других компонентов) получить устойчивые растворы без образования гидроксида никеля при заданной щелочности среды не удастся. Большее же его содержание в растворе (≥ 28 г/л) приводит к резкому снижению скорости процесса. Уменьшение содержания глицина в растворе никелирования (≤ 4 г/л) в сравнении с указанным приводит к получению порошков, содержащих примесь окисных соединений никеля, а также к снижению концентрации бора в целевом продукте. Кроме того, порошок осаждается агломерированным и менее однородным по гранулометрическому составу. Увеличение количества вводимого в раствор никелирования глицина в сравнении с указанным в растворе никелирования до ≥ 10 г/л способствует снижению скорости процесса. При введении в раствор никелирования гидроксида натрия в количествах, меньших в сравнении с указанным в интервалах для данной концентрации никеля происходит резкое увеличение гидролиза борогидрида до 20-30 %, влекущее загрязнение целевого продукта окисными соединениями никеля, и уменьшение скорости основной реакции. Использование гидроксида натрия в количествах больших предельно максимального из указанного интервала для данной концентрации никеля способствует повышению pH до уровня, при котором происходит повышение окислительно-восстановительного потенциала борогидрида, приводящее к ухудшению его восстановительных свойств и, соответственно, значительному снижению скорости восстановления никеля. Задаваемый интервал концентраций борогидрида натрия определяется выбранным соотношением в растворе $\text{Ni}^{2+}:[\text{BH}_4]^- = 1:1,7$. Использование борогидрида натрия в количествах, обеспечивающих более низкое соотношение этих компонентов способствует снижению скорости процесса восстановления и количеству включаемого в твердую фазу бора. Более высокая концентрация борогидрида натрия в растворе никелирования существенно не влияет на характеристики процесса, но приводит к непроизводительному его расходу.

Сравнительные данные порошков, полученных по примерам 2-4 и примеру 5, показывают, что введение добавки 3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовой кислоты в указанных интервалах концентраций дает возможность подавлять гидролиз борогидрида натрия, снижая его до 7-8 %, а также осаждать порошкообразные сплавы Ni-B высокой дисперсности и однородного гранулометрического состава. Помимо очевидного эффекта использования данной добавки в процессе получения порошка сплава Ni-B, оправданность ее выбора обусловлена еще и тем, что в сравнении с добавками этой же природы (серосо-

BY 19563 C1 2015.10.30

держашие соединения) она является наименее токсичной и доступной. Введение данного соединения в количествах меньших, чем в указанных интервалах, не обеспечивает в должной мере решения поставленных задач. Так, при использовании 3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовой кислоты в количестве $\leq 0,08$ г/л гидролиз борогидрида натрия составляет > 10 %, а качество порошка ниже (наблюдается некоторая агломерированность частиц). Увеличение количества вводимой 3,3'-дитио-бис-2-аминопропионовой кислоты в сравнении с максимальным пределом интервала, указанного в растворах никелирования не влияет на параметры процесса, за исключением небольшого снижения скорости восстановления, что делает это увеличение нецелесообразным.

Таким образом, предложенный способ химического осаждения высокодисперсного порошка сплава никель-бор позволяет достичь очевидный эффект: увеличить скорость процесса осаждения порошка сплава никель-бор однородного гранулометрического состава и содержания в нем бора, а также снизить степень гидролиза борогидрида натрия.

Источники информации:

1. Стерлядкина З.К., Мальцева Н.Н., Франгулян Г.Д. и др. О катализаторах, получаемых восстановлением солей металлов VIII группы борогидридом натрия // Известия АН СССР: Сер. хим. - 1972. - № 6. - С. 1240-1245.
2. Ракович Е.В., Свиридов В.В., Гаевская Т.В. Аморфные высокодисперсные порошки сплава Ni с В // Неорганические материалы. - 2000. - Т. 36.- № 6. - С. 698-701.