

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

**Бухтияров В.К., Манорик П.А., Ильин В.Г., Ермохина Н.И., Коржак А.В.,
Кучмий С.Я., Павлюков А.А.⁽¹⁾, Цивилицин В.Ю.⁽¹⁾, Опанасенко О.С.⁽¹⁾, Бондар И.Б.^{(1)*}**

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины,

Проспект Науки 31, Киев, 03039 Украина

⁽¹⁾Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,

ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

* Факс: 38 (044) 4243061 E-mail: ibond@ipms.kiev.ua

Введение

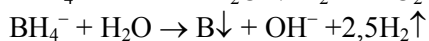
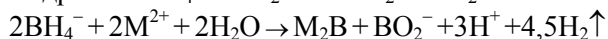
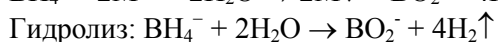
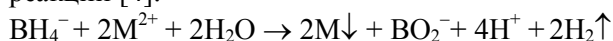
Интерес к развитию методов синтеза наночастиц металлов и сплавов постоянно растет, что обусловлено их уникальными свойствами и возможностью применения в качестве функциональных материалов, в том числе катализаторов, магнитных материалов, магнитных жидкостей [1, 2, 3].

Результаты и обсуждение

Порошки синтезировали в стеклянном реакторе в атмосфере аргона, восстанавливая соль металла (смесь солей металлов) боргидридом натрия в водном растворе, контролируя кислотность реакционной смеси на рН-метре. Температура проведения синтеза - 10 - 25 °С.

Известно, что водные растворы боргидрида натрия имеют щелочную реакцию. При добавлении раствора боргидрида натрия к раствору соли кобальта(II) рН водной среды увеличивается.

В ходе синтеза порошков металла протекают реакции [4]:



(Тут M^{2+} - Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}).

Протекание побочных реакций приводит к излишнему расходу тетрагидробората, а также к появлению примесей боридов и бора. Восстановительная активность тетрагидроборатных растворов возрастает с повышением их кислотности. Это связано с ускорением реакции гидролиза BH_4^- иона и образованием промежуточных частиц – как молекулярных [B_2H_6 , BH_2OH , $\text{BH}(\text{OH})_2$], так и ионных [BH_3OH^- , $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{BH}(\text{OH})_3^-$]. Эти частицы являются еще более сильными восстановителями, чем BH_4^- ион. В момент

полного восстановления ионов металла из раствора (спектрофотометрический контроль) наблюдается существенное повышение рН. Таким образом, проведение синтеза порошков металлов при контроле рН раствора позволяет добиться полного извлечения металла из раствора и избежать излишних затрат боргидрида натрия.

Порошки от раствора отделяли или центрифугированием или декантацией (порошки кобальта или железа удерживали в реакторе магнитом), промывали 2-3 раза водой, потом 2-3 раза изопропанолом или метанолом, сушили в эксикаторе над КОН в атмосфере аргона.

Показано, что из растворов соединений кобальта (II), никеля (II), железа (II), неодима (III) восстановлением боргидридом натрия можно с высоким выходом получить аморфные порошки, которые содержат соответствующие металлы или их соединения с бором и (или) с кислородом, перспективные для изготовления магнитов системы Fe-Nd-B.

Определена устойчивость синтезированных порошков к окислению на воздухе и гидролизу. Рентгенофазовым анализом охарактеризованы кристаллические фазы, образующиеся при нагревании этих порошков в интервале температур 300 - 1000 °С.

Боргидрид натрия эффективно восстанавливает ионы Ni^{2+} , предварительно адсорбированные из водного раствора соли никеля суспензией мезопористого оксида титана (IV). Обычно применяли 2 – 6 кратный избыток восстановителя. Синтез проводили при 20 °С. Порошок мезопористого оксида титана с нанесенным на него металлическим никелем отделяли от раствора декантацией (в отделенном растворе выявлены лишь следы Ni^{2+} , что свидетельствует о практически количественном связывании ионов никеля

образцом TiO_2), промывали до нейтральной реакции промывных вод, а потом использовали для проведения фотохимических экспериментов.

Для определения фотохимической активности дегазированную этанольную суспензию образца (0,05 г TiO_2 с нанесенным никелем в 10 мл этанола, содержащем 2 моль/л воды) облучали светом лампы ДРШ-1000 через светофильтр УФС-2 ($\lambda = 365$ нм, интенсивность света $I = 2,6 \cdot 10^{-6}$ Н кв./мин) при температуре 40°C. Во время облучения систему перемешивали с помощью магнитной мешалки. При облучении суспензия приобретала синеватую окраску, которая обусловлена

образованием Ti^{3+} ($\text{Ti}^{4+} \xrightarrow{h\nu} \text{Ti}^{3+}$) и наблюдалось выделение молекулярного водорода с постоянной скоростью. Водород определяли хроматографически. Система работала стабильно и выделяла водород с квантовым выходом $\gamma(\text{H}_2) = 0,1 - 0,5$. Изучено влияние на квантовый выход водорода концентрации нанесенного никеля, температуры, содержания воды в спиртовом растворе, способа нанесения металла.

Полученные образцы TiO_2 , содержащие металлический никель, показали каталитическую активность в модельной фотохимической реакции выделения водорода из водного этанола (2 моль/л воды в этаноле), сравнимую с каталитической активностью исходных образцов TiO_2 (без никеля) в присутствия известного катализатора темновой стадии образования молекулярного водорода - металлического палладия, нанесенного на

силикагель Pd/SiO_2 (0,02 г Pd/SiO_2 , содержание Pd 0,2% от массы SiO_2).

Такие системы перспективны как фотокатализаторы разложения органических веществ, загрязняющих окружающую среду [5].

Выводы

Показана перспективность использования гидридов металлов для получения наноразмерных порошков металлов и сплавов, в том числе фотокатализаторов окисления органических веществ.

Литература

1. Manorik P.A., Pavlyukov A.A., Tsivilitsin V.Y., Opanasenko O.S., Bondar I.B., Bukhtiyarov V.K., Demeshko S.V., Phedorenko M.A., Trotsuk I.V. Role of metals hydrides at producing of magnetic materials based on Nd-Fe-B system. In: Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides. - The NATO Science series. 2002. II: Mathematics, Physics and Chemistry. V.82, p.303 – 308.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000 - 672 с.
3. Gutfleisch O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes, J. Phys. D -Appl. Phys., 2000, V.33, № 17, p. R157 - R172.
4. Dragieva I., Stoeva S., Stoimenov P., Pavlikianov E., Klabunde K. Complex formation in solutions for chemical synthesis of nanoscaled particles prepared by borohydride reduction process, Nanostructured materials, 1999, V.12, p.267-270.