

И.В. Мацукевич¹
В. Фруз²

¹Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,

²Институт физической химии Румынской академии

ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Исследования в области синтеза и изучения свойств нанокпозиционных материалов на основе оксидов-носителей и наночастиц металлов начались около десяти лет назад и продолжают набирать свою популярность в настоящее время. Это связано в первую очередь с улучшенными каталитическими свойствами так называемых нуль-валентных металлов, пригодных для очистки водных сред от токсических примесей [1]. Преимущество нанокпозиционных материалов на основе оксида-носителя и металлических наночастиц в том, что они могут одновременно выполнять две функции – функции сорбента и катализатора. Синергия химических и физико-химических процессов, протекающих при контакте такого материала с очищаемой водной средой, позволяет достичь рекордно высокой степени очистки за очень короткое время контакта. Из-за высокой поверхностной энергии частицы металла агломерируют, что ведет к снижению их реакционной способности и, следовательно, каталитической активности. Использование матрицы-носителя с развитой поверхностью (например, SiO_2 [2], Fe_2O_3 [3], $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [4] и др.) позволяет оказывать влияние на рост и уменьшать размер кристаллитов металла.

Для синтеза пористых материалов на основе MgO и металлических наночастиц в качестве матрицы-носителя использовали порошки оксида магния, полученные методом осаждения и глицин-цитрат-нитратным методом по методикам, изложенным в работе [5], а их основные параметры приведены в таблице 1.

В первую очередь проводили синтез нуль-валентных наночастиц металлов методом прямого химического восстановления. Для этого готовили 0,02 М водные растворы нитратов, используя в качестве исходных реактивов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Раствор нитрата помещали в трёхгорлую колбу, в которую через подводной капилляр со шлифом подавался газообразный азот из баллона с азотом высокой чистоты (содержание O_2 составляло не более 0,001 об.%). После пропускания азота в течении 30 минут в колбу из капельной воронки подавали раствор NaBH_4 (ТУ 1-92-162-90, марка А) со скоростью 2–3 мл/мин при постоянном перемешивании на магнитной мешалке ИКА С-MAG HS-7, при этом боргидрид натрия брали с 50 %-ым мольным избытком (при объемном соотношении компонентов 1:1). После подачи в реактор всего объема раствора боргидрида натрия к образованной смеси добавляли спиртовую суспензию оксида магния, которую готовили с

использованием 96 %-ого этилового спирта, предварительно обезгаженного продувкой азотом, и с последующей обработкой этой спиртовой суспензии в ультразвуковой ванне с рабочей частотой $17 \pm 1,7$ кГц в течение 20 мин. Полученную смесь направляли также на ультразвуковую обработку в течение 30 мин, далее фильтровали и сушили на воздухе при температуре 200 °С в течении 3 часов. Затем полученные образцы подвергали тщательному перетиранию.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuK_α -излучение). Элементный анализ порошков проводили методом волнодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (WDXRF) на спектрометре Rigaku ZSX Primus II, оборудованном рентгеновской трубкой с Rh-анодом мощностью 4,0 кВт. Микроструктуру порошков исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Quanta 3D от компании FEG (США).

Таблица 1 – Размеры первичных частиц (t_1), размеры преобладающей фракции вторичных частиц (t_2^{Pr}), удельная поверхность (A_{BET}), общий объем пор ($V_{\text{sp des}}$), средний диаметр пор ($D_{\text{sp des}}$) и насыпная плотность ($\rho^{\text{нас.}}$, г/см³) оксида магния [5]

Метод получения оксида магния	t_1 , нм	t_2^{Pr} , нм	A_{BET} , м ² /г	$V_{\text{sp des}}$, см ³ /г	$D_{\text{sp des}}$, нм	$\rho^{\text{нас.}}$, г/см ³
Метод осаждения	11	260	124	1,038	35	0,469
Глицин-цитрат-нитратный метод	12	115	41,3	0,173	19	0,068

По результатам РФА установлено, что в случае использования в качестве матрицы-носителя оксида магния, полученного глицин-цитрат-нитратным методом, композиционные материалы представляли собой слабоокристаллизованный гидроксид магния с примесями металлов и их окислов. В то время как композиты на основе оксида магния, полученного методом осаждения, состояли из основной фазы MgO, фаз соответствующих металлов и их окислов. Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [5], в соответствии с которыми порошки MgO, синтезированные глицин-цитрат-нитратным методом, являются более высокодисперсными по сравнению с порошками оксида магния (таблица 1), полученными методом осаждения, и, следовательно, более реакционноспособными.

Из таблицы 2 видно, что композиционные материалы на основе MgO, полученного методом осаждения, проявляют большую стабильность к окислению кислородом воздуха. В соответствии с результатами РФА и анализа элементного состава пористых материалов на основе оксида магния можно предположить, что индивидуальные наночастицы металлов покрыты оксидной оболочкой.

Таблица 2 – Результаты элементного анализа методом волнодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии

Образец	Элементный состав, масс. %					
	Mg	O	Fe	Co	Ni	Cu
MgO''	47,61	52,39				
MgO*	46,50	53,50				
MgO''-Fe	28,34	57,83	13,83			
MgO*-Fe	25,67	60,19	14,14			
MgO''-Co	29,29	55,41		15,30		
MgO*-Co	27,61	60,13		12,27		
MgO''-Ni	33,10	52,87			14,03	
MgO*-Ni	28,72	59,51			11,77	
MgO''-Cu	30,51	51,71				17,78
MgO*-Cu	29,72	54,72				15,56

Примечание:

'' – порошок MgO, полученные методом осаждения,

* – порошок MgO, полученные глицин-цитрат-нитратным методом.

На микрофотографиях композиционных материалов MgO''-Cu и MgO*-Cu можно рассмотреть наночастицы меди размером 30–60 нм, которые собраны в более крупные агломераты, при этом их размеры практически не зависели от предыстории синтеза матрицы-носителя. Для композитов MgO''-Ni и MgO*-Ni размеры заметно отличались и составляли соответственно около 90 и 120 нм (рисунок).

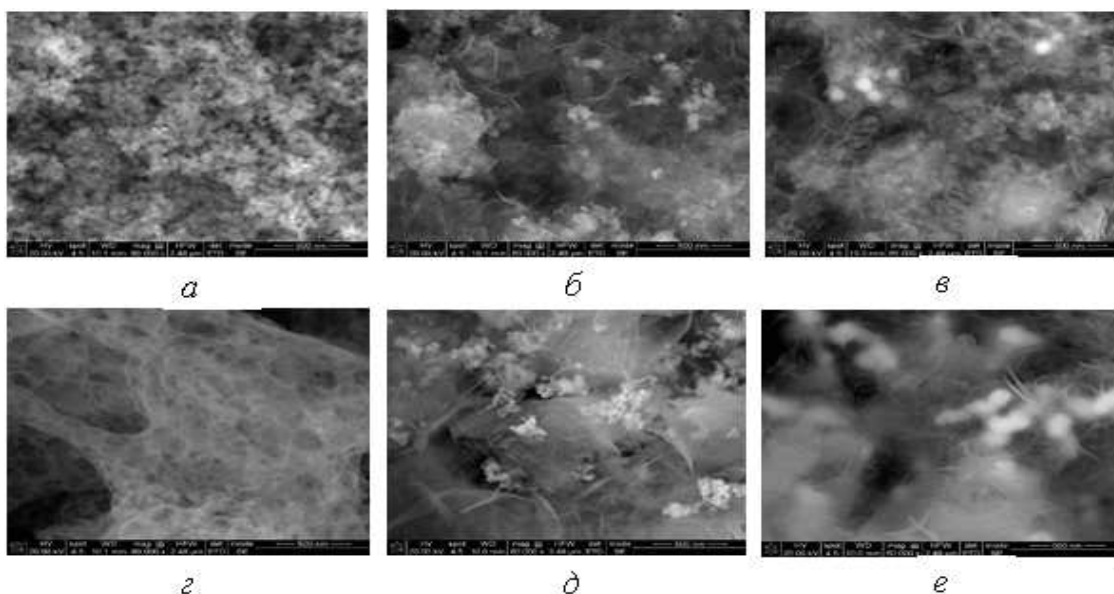


Рисунок 1 – Электронные микрофотографии оксида магния, полученного методом осаждения (а) и глицин-цитрат-нитратным методом (з), а также композиционных материалов на их основе MgO''-Cu (б),

ЛИТЕРАТУРА

1. Fajardo C., Gil-Diaz M., Costa G., Alonso J., Guerrero A.M., Nande M., Lobo M.C., Martin M. Residual impact of aged nZVI on heavy metal-polluted soils // Science of The Total Envir.. – 2015. – Vol. 535. – P. 79–84.
1. Liu W., Ma J., Sun S., Chen K. Gram-grade Cr (VI) adsorption on porous Fe@SiO₂ hierarchical microcapsules // J. of Water Process Engineering. – 2016. – Vol. 12. – Vol. 111–119.
2. Lv X., Jiang G., Xue X., Wu D., Sheng T., Sun C., Xu X. Fe₀-Fe₃O₄ Nanocomposites Embedded Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Beads for Chromium (VI) Removal // J. of Haz. Mater. – 2013. – Vol. 262. – P. 748–758.
3. Liu M., Wang Y., Chen L., Zhang Y., Lin Zh. Mg(OH)₂ Supported Nanoscale Zero Valent Iron Enhancing the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution // Appl. Mater. and Int.. – 2015. – Vol. 7. – P. 7961–7969.
4. Мацукевич И.В., Крутько Н.П., Овсеенко Л.В., Полховская О.В., Губицкий Д.В., Вашук В.В. Влияние метода получения на адсорбционные свойства наноструктурированного порошка оксида магния // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, №3. – С. 281–288.