

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ И ЭКОЛОГИЯ

ӘӨЖ 544.478
МРНТИ 31.15.28

ЖОҒАРЫ КРИТИКАЛЫҚ СҮЙЫҚТЫҚТАРДЫ ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ МЕТАЛЛ НАНОБӨЛШЕКТЕРІ МЕН ОЛАРДЫҢ ҚҰЙМАЛАРЫН СИНТЕЗДЕУ

АЛТЫНБЕКОВА Д.Т.¹, МАСАЛИМОВА Б.К.¹, БЕСПАЛКО Ю.Н.²,
ВАЛЕЕВ К.Р.², САДЫКОВ В.А.^{2,3}

¹М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті

²Г.К. Боресков атындағы катализ институты, Ресей

³Новосібір мемлекеттік университеті, Ресей

Аңдатпа: Соңғы жылдары, протон өткізгіш оксидтер оларды әртүрлі электрохимиялық құрылғыларда (отын жасушалары, сепараторлар және сутегі датчиктері және т.б.) қолдану мүмкіндігіне байланысты қарқынды зерттелуде. Атап айтқанда, LaNbO_4 лантан ортониобаты - ABO_3 перовскит құрылымды, аралас ион-электрон өткізгіштігі және 700°C -тан жоғары температурада $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ протон өткізгіштікке, сонымен бірге, ылғалды және байытылған CO_2 ортасында жоғары тұрақтылық көрсетеді. Осы материалдар оттегі мен орташа температурада қатты оксидті отынның жасушаларын бөлуге арналған мембраналар құруға перспективті болып саналады. Алайда, зерттеулер лантан ортониобатының электронды өткізгіштік жеткіліксіз екендігін көрсетті. Бұл мәселені шешудің бір тәсілі – металдар мен олардың құймаларын пайдалана отырып, олардың негізінде нанокөмірдік материалдар жасау. Мұндай материалдардың құрамын, микроқұрылымын және құрылымын оңтайландыру отын жасушалары мен мембраналардың сипаттамаларын жақсартады. Зерттеуде алғаш рет металдардың нанобөлшектері және олардың NiCuO_x , CoCuO_x , NiCoAgO_x құймалары жоғары критикалық ортада изопропанол спиртінің қатысында синтезделініп алынды. Құймалардың морфологиясы мен бөлшектердің мөлшері JSM-6460 LV (JEOL, Жапон) электронды микроскоп әдісімен, ал құймалардың фазалық құрамы $\text{CuK}\alpha$ сәулесі бар BrukerAdvance D8 дифрактометрде зерттелді. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, жоғары критикалық спирттерді пайдалану, металдар мен құймаларды бір сатыда алуға мүмкіндік береді. ПЭМ мәліметтері бойынша, күйдірілгеннен кейін алынған ұнтақтар шамамен 25-45 нм болатын сфералық нанобөлшектер болып табылады. Алынған биметалдық ұнтақтар протон өткізетін мембраналар құру үшін композиттер дайындауға және ке-еукті субстратқа тұндыру үшін перспективті материалдар болып есептеледі.

Түйінді сөздер: ортониобат, нанобөлшектер, құймалар, протон өткізгіштік

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Аннотация: В последнее время протонпроводящие оксиды интенсивно исследуются в связи с возможностью их использования в различных электрохимических устройствах (топливных элементах, сепараторах и сенсорах водорода и др.). В частности, ортониобат лантан LaNbO_4 представляет собой перовскитную структуру ABO_3 с и обладает смешанной ионно-электронной проводимостью, которая имеет протонную проводимость порядка $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ См}^{-1}$ при температурах выше 700°C и высокую устойчивость во влажной и обогащенной CO_2 среде. Данные материалы являются перспективными

для создания мембран для сепарации кислорода и среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Но исследования показали, что орthonиобаты лантана обладают недостаточной электронной проводимостью. Одним из подходов решения данной проблемы является создание нанокompозитных материалов на их основе с использованием металлов и их сплавов. Оптимизация состава, микроструктуры и текстуры таких материалов позволят улучшить характеристики топливных элементов и мембран.

В работе впервые синтезированы наночастицы металлов и их сплавов NiCuO_x , CoCuO_x , NiCoAgO_x в присутствии изопропилового спирта в сверхкритической среде. Морфология и размер частиц сплавов были изучены с помощью электронной микроскопии JSM-6460 LV (JEOL, Япония), а фазовый состав был исследован на дифрактометре BrukerAdvance D8, используя $\text{CuK}\alpha$. Полученные результаты исследования показали, что с использованием сверхкритических спиртов можно получить металлы и сплавы в одну стадию. По данным ПЭМ полученные порошки после прокаливания являются почти сферическими наночастицами со средним размером 25-45 нм. Полученные биметаллические порошки являются перспективными материалами для приготовления композитов и нанесения на пористую подложку для создания протонпроводящих мембран.

Ключевые слова: орthonиобат, наночастицы, сплавы, протонная проводимость

SYNTHESIS OF METAL NANOPARTICLES AND THEIR ALLOYS USING SUPERCRITICAL FLUIDS

Abstract: Recently, proton-conducting oxides have been intensively studied in connection with the possibility of their use in various electrochemical devices (fuel cells, separators and hydrogen sensors, etc.). In particular, LaNbO_4 lanthanum orthoniobate is a perovskite ABO_3 structure and has a mixed ion-electron conductivity, which has a proton conductivity of the order of $10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at temperatures above 700°C and high stability in a humid and enriched CO_2 environment. These materials are promising for the creation of membranes for the separation of oxygen and medium temperature solid oxide fuel cells. But studies have shown that lanthanum orthoniobates have insufficient electronic conductivity. One approach to solving this problem is to create nanocomposite materials based on them using metals and their alloys. Optimization of the composition, microstructure and texture of such materials will improve the characteristics of fuel cells and membranes. In this work, nanoparticles of metals and their alloys NiCuO_x , CoCuO_x , NiCoAgO_x in the presence of isopropyl alcohol in a supercritical medium were first synthesized. The morphology and particle size of the alloys was studied using electron microscopy JSM-6460 LV (JEOL, Japan), and the phase composition was studied on a BrukerAdvance D8 diffractometer using $\text{CuK}\alpha$. The results of the study showed that using supercritical alcohols allows one to obtain metals and alloys in one stage. According to TEM, the obtained powders after calcination are almost spherical nanoparticles with an average size of 25-45 nm. The obtained bimetallic powders are promising materials for the preparation of composites and deposition on a porous substrate to create proton-conducting membranes.

Key words: orthoniobate, nanoparticles, alloys, proton conductivity

Соңғы жылдары, отын элементтеріне, сутегі датчиктеріне, сутегі электрохимиялық сорғыларына, электрохимиялық микрореакторларға және т.б. электролит материалдары ретінде қолданылуына байланысты протон өткізгіш күрделі оксидтер кеңінен зерттелуде [1,2]. Осы уақытқа дейін, ең көп зерт-

телген – бұл перовскит құрылымды (ABO_3) церконат немесе цирконат негізіндегі қосылыстар, бірақ олар көмірсутекті отынмен тікелей жұмыс жасауда бірнеше кемшіліктерге ие [3-7]. Себебі, цераттар катионы сілтілі жер метал элементінен құрылғандығына байланысты карбонизацияға төзімді емес, ал

BaZrO_3 негізіндегі электролиттер көміртектенуге қарсы жақсы химиялық тұрақтылықты көрсетеді, бірақ синтездеу барысында жоғары температураны талап етеді. Алайда, соңғы 10 жылдықта сутегін бөлу технологиясында жоғары температуралы протон және аралас ион-электрон өткізгіш наноккомпозиттерді пайдалану үлкен жетістіктерге жеткізетінін ғылыми зерттеулерден байқауға болады, соның бірі—жаңа наноккомпозит лантан ортониобаты LaNbO_4 .

Лантан ортониобаты LaNbO_4 бұл жоғары температуралы протон және ион-электрон өткізгіштік қасиеті бар ABO_3 перовскит құрылымды, 490-ден 525°C-қа дейінгі температурада фергусонит құрылымы бар моноклиндік фазадан, шеелит құрылымы бар тетрагональды фазаға [8], жоғары температурада 700°C протон өткізгіштігі $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ тең, ал ылғалды және байытылған CO_2 және H_2O орталарында жоғары тұрақтылыққа ие екендігін көрсететін наноккомпозит [9,10,11].

Жарияланған ғылыми зерттеулерге сүйенсек, лантан ортониобаттары негізінде алынған наноккомпозиттердің сутегіде немесе құрамында сутегі бар атмосферада 400-900°C температура аралығында протон өткізгіштік қасиеті жоғары екені анықталған. LaNbO_4 негізіндегі наноккомпозиттердің протон өткізгіштік қасиеттерін жоғарылату үшін А катионын стронций (Sr), церий (Ce), итербий (Yb), празеодий (Pr), молибден (Mo), магний (Mg), мыс (Cu) және кальций (Ca) сияқты металдармен допирлеу арқылы жақсартты [12, 13, 14, 15-20]. Осы аталған металдардың ішінде, басқа жүйелермен салыстырғанда ең жоғары протон өткізгіштік қасиетті кальций (Ca) металымен допирленген LaCaNbO_4 композиті көрсетті. Кальций (Ca) металымен допирленген лантан ортониобатының протон өткізгіштігі жоғары болу себебі, алынған композитіндегі оттегінің шоғырлануымен және тор параметрлерінің өзгеруімен түсіндіруге болады [16-18].

Сонымен бірге, қазіргі кезде осы аталған наноккомпозиттердің протон және ион-электрон өткізгіштік қасиеттерін жоғарылату

мақсатында нанокұймаларды пайдаланылуда. Мысалыға, никель–мыс NiCuO_x , кобальт–мыс CoCuO_x , никель–кобальт–күміс NiCoAgO_x сияқты құймалар. Алайда, соңғы уақыттарда бір ғана никель Ni бар композиттер жиі кездеседі, бірақ, мұндай композиттер көміртектенуге жиі ұшырайды, сол себепті бұл мәселемен күресу үшін никель (Ni) мөлшерін азайтуға және қатты оксидті отын ұяшығындағы тұрақтылығын жақсарту мақсатында, биметалды никель–мыс Ni-Cu, кобальт–мыс CoCu синтездеу үлкен сұранысқа ие. Себебі, мыс Cu бар анодтардың жарамдылығы жоғары электронды өткізгіштікке және диссоциациялануы үшін төменгі каталитикалық белсенділікке негізделген.

Бұл жұмыста, алғаш рет металдардың нанобөлшектері және олардың NiCuO_x , CoCuO_x , NiCoAgO_x құймалары сольвотермальды әдіспен жоғары критикалық ортада изопропанол спиртінің қатысында синтезделіп алынды. Ал нанокұймалардың физика-химиялық қасиеттері рентгонофазалық РФА және электронды микроскоп арқылы зерттелді.

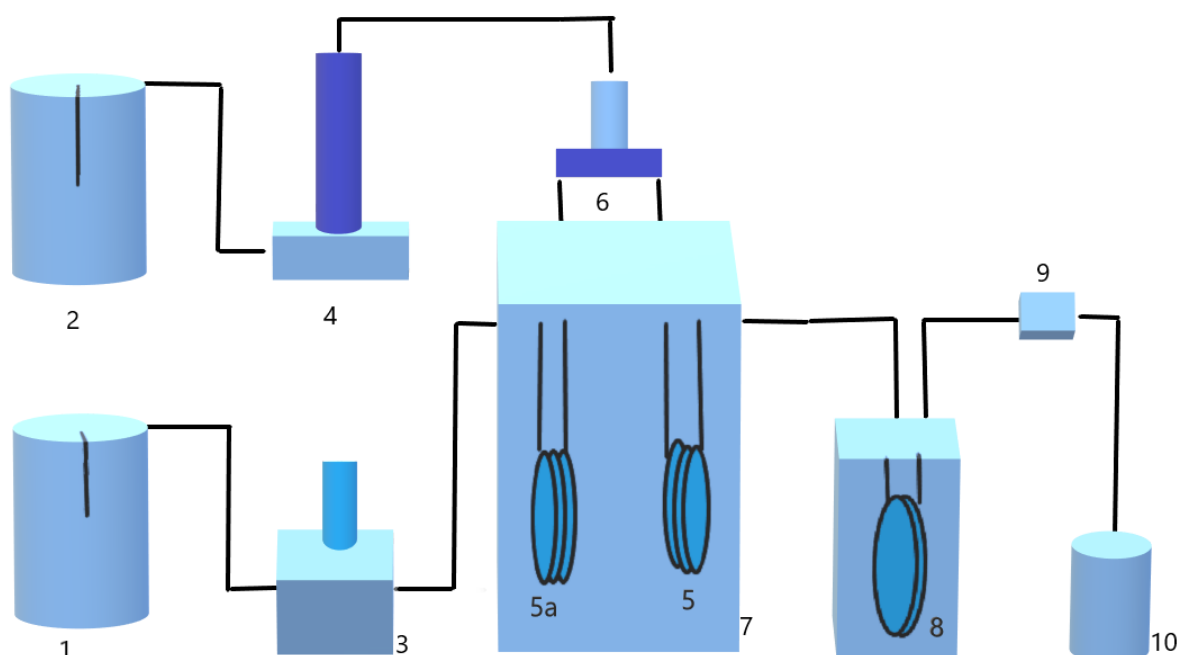
Эксперименттік бөлім

Нанокұймалар сольвотермальды әдіспен жоғары критикалық изопропанол спиртінің қатысында ағынды қондырғыда синтезделінді. Қондырғының сызбасы 1-суретте келтірілген. Бастапқы кристалды тұздарды изопропанол спирттерінде ерітіп, алынған ерітінділер бір табақшада араластырылды, бастапқы тұздардың мәліметтері 1-кестеде көрсетілген.

Алынған қоспалар шприц сорғымен 5 мл/мин жылдамдықпен араластырғышқа енгізілді. Алдын-ала ысытылған спиртті үздіксіз режимде 9 мл/мин аралығында плунжерлі насоспен араластырғышқа жіберілді. Синтез 400°C температурада, 120-140 атм қысымда жүргізілді. Реактордан шыққан өнімді жылуалмастырғышта суытылып, жинақтағышта жиналды. Алынған қоймалжың ерітіндіні тұндырып алу үшін декантациялау әдісі қолданылды. Енді осы бастапқы нанокұймаларды 500°C температурада 4 сағат аралығында күйдірілді.

1 кесте – Алынған наноқұймаларының бастапқы тұздарының мәліметтері

Наноқұйма	Бастапқы тұздар	Бастапқы тұздардың Мг г/моль	Арақатынасы	Еріткіш	Ерітіндінің жалпы көлемі, мл
NiCuO _x	Ni(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂	291,670 241,608	1,0:1,0	CH ₃ CH(OH)CH ₃	240
CoCuO _x	Co(NO ₃) ₃ Cu(NO ₃) ₂	197,562 241,608	1,0:1,0	CH ₃ CH(OH)CH ₃	240
NiCoAgO _x	Ni(NO ₃) ₂ Co(NO ₃) ₃ AgNO ₃	291,670 197,562 169,873	1,0:1,0	CH ₃ CH(OH)CH ₃	240



1 сурет – Жоғары критикалық синтездеудің зертханалық қондырғысы. 1 – спирт жинақтағышы, 2 – металл тұздары ерітінділері жинақтағышы, 3 – поршеньді насос, 4 – шприцті насос, 5 – реактор, 5a – спирттің ағынды қыздырғышы, 6 – араластырғыш, 7 – пеш, 8 – жылу алмастырғыш, 9 – кері қысым клапаны, 10 – алынған нанокомпозитті жинақтағыш контейнер

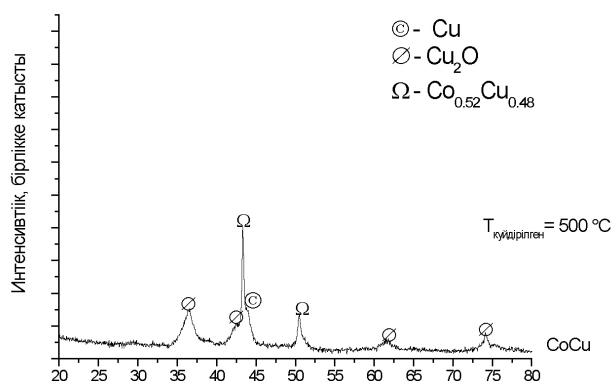
Алынған наноқұймалардың морфологиясы мен бөлшектердің ауқымы JSM-6460 LV (JEOL, Жапон) электронды микроскоп әдісімен, ал құймалардың фазалық құрамы CuKα сәулесі бар BrukerAdvance D8 дифрактометрде зерттелді. ПЭМ әдісімен жекелеген кристалдардағы электрондардың дифракциясын және дисперстелген бөлшектердің шоғырлануын көруге болады. Ал, рентгенофазалық РФА әдісі барлық фазалардың жалпы дифрактограммасын жазып көрсетеді.

Нәтижелер және талқылау

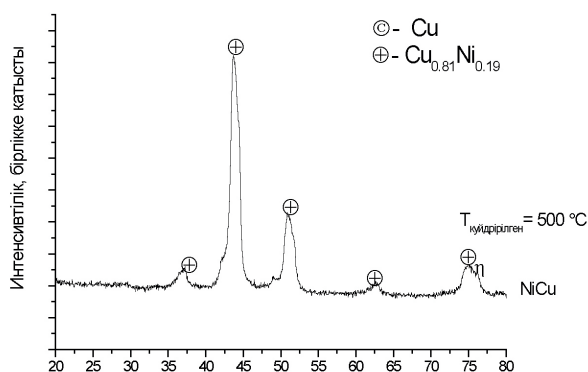
Жасалған жұмыстар барысында никель-мыс және кобальт-мыс, никель-кобальт-күміс құймалары ағынды реакторда металл нитраттары мен жоғары критикалық изопропанолдың өзара әрекеттесуі барысында жүргізілді. 500°C температурада күйдіріліп алынған құймалардың дифрактограммалары 2,3-суретте келтірілген.

Кобальт-мыс құймасының CoCu үлгісі, РФА мәліметтері бойынша, кобальт пен мыс

оксиді (I) бар $\text{Co}_{0,52}\text{Cu}_{0,48}$, ал никель-мыс үлгісі $\text{Ni}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$, никель және мыс оксиді (I) құрамды болғандығы анықталды.

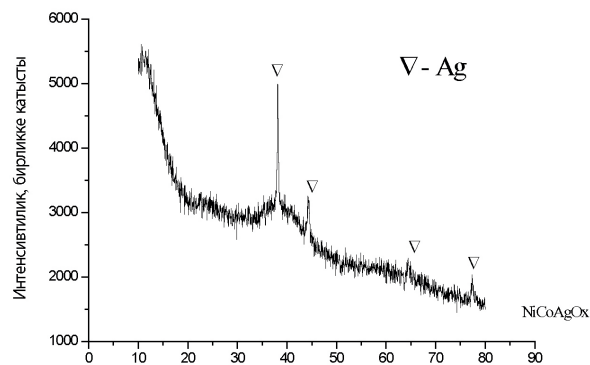


2 сурет – CoCu үлгісінің дифтограммасы



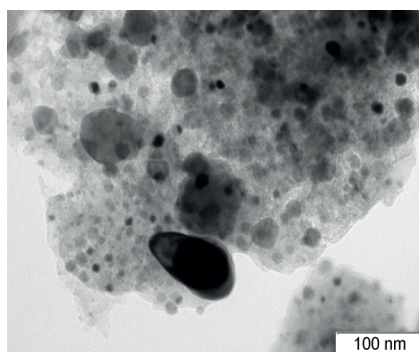
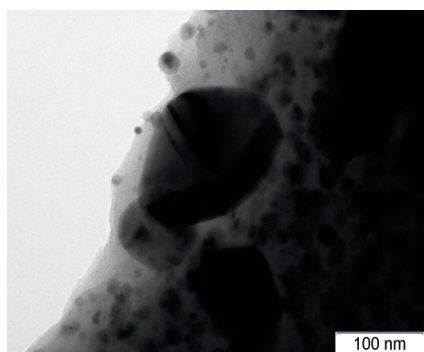
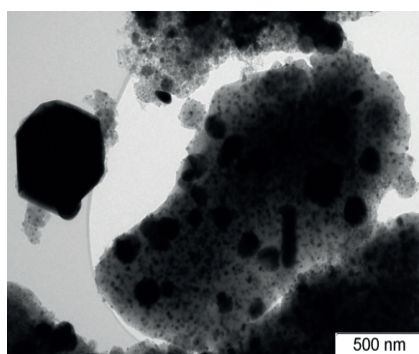
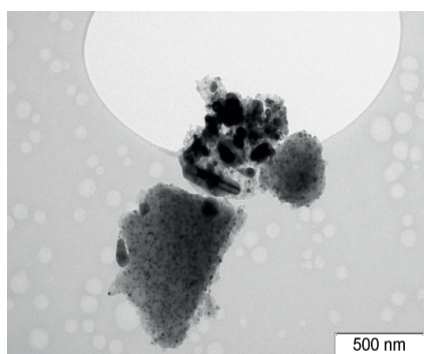
3 сурет – NiCu құйма үлгісінің дифтограммасы

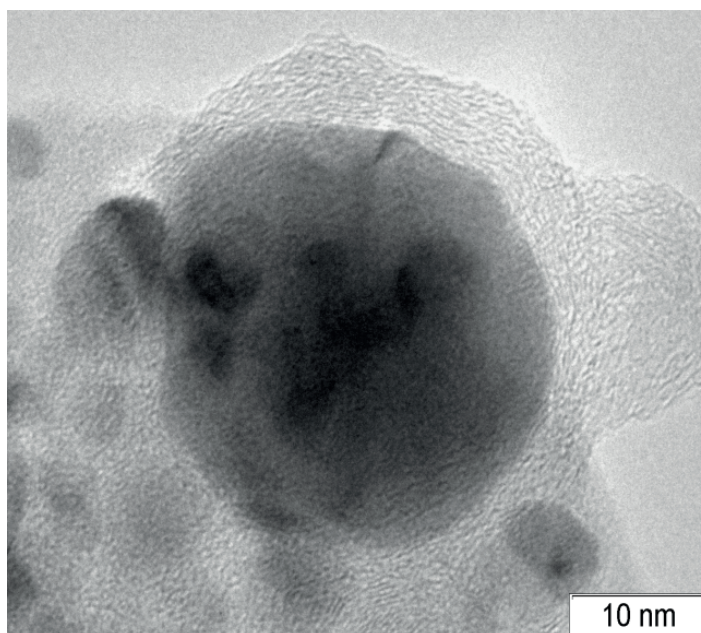
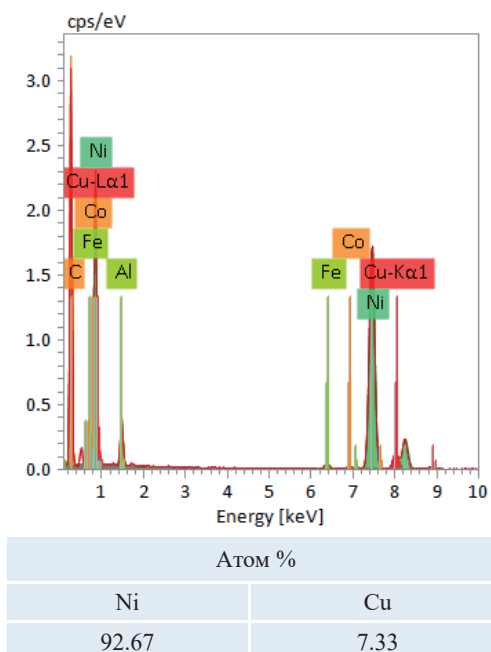
Никель-кобальт құймасынан нығыздалған жақсы нанобөлшек алу мақсатында, осы құймаға күміс нитраты AgNO_3 қосылды. NiCoAg құймасының бастапқы өнімнің құрамындағы күмісті Ag рентгенофазалық РФА зерттеулері арқылы көруге болады (сурет-4).



4 сурет – NiCoAg бастапқы үлгісінің дифтограммасы

Тәжірибе кезінде синтезделіп алынған NiCu құймасының үлгісі электронды микроскоп арқылы зерттелді. 5-а, б суреттерінде NiCu құймасының 10 нм аралығындағы бөлшектердің шоғырлануы байқалады. Сонымен бірге, NiCu құймасының қанша пайыздық мөлшерде екенін көре аламыз.

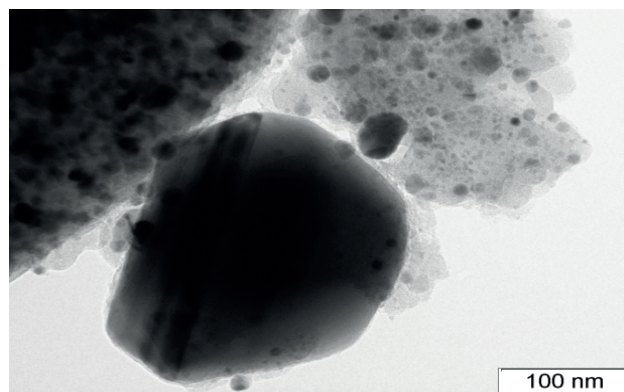
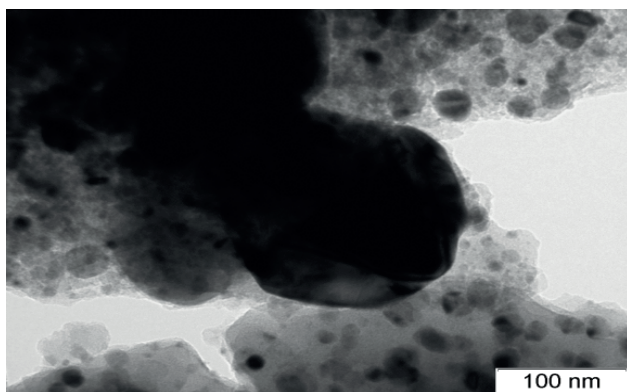
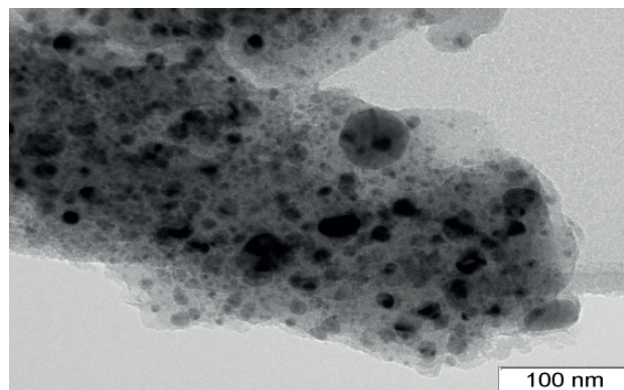
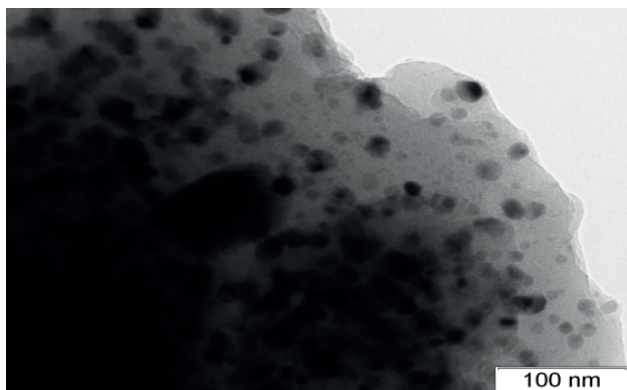




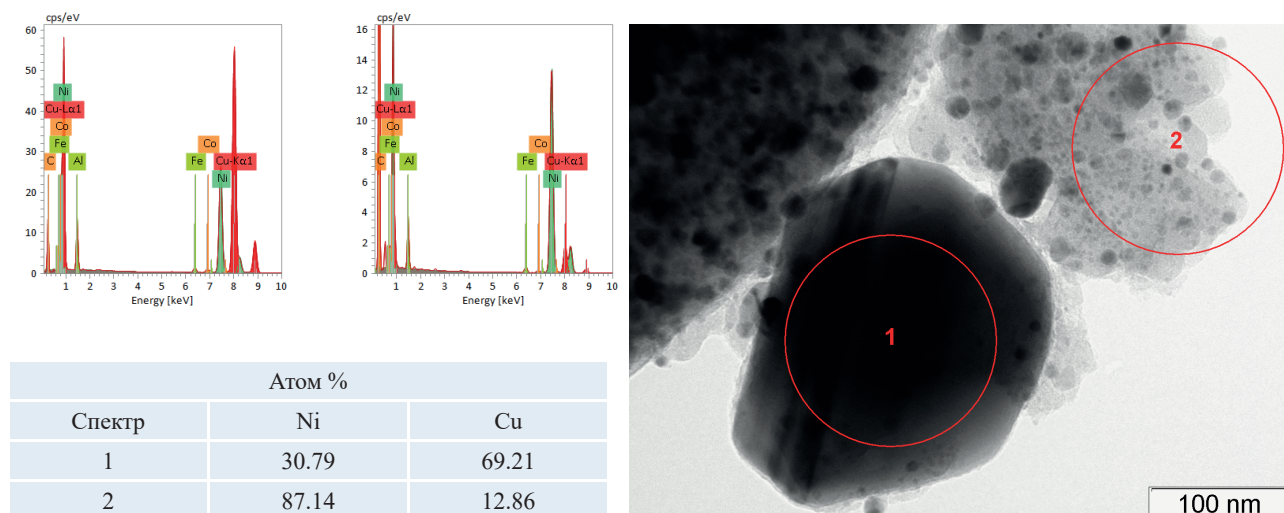
5-а, б сурет – NiCu құймасының 10 нм аралығындағы электрондық микроскоп нәтижесі

6-а, б суреттерде NiCu құймасының 500°C күйдірілген үлгісінің 100 нм-де спектрлердің пайыздық мөлшерлері анықталды. Никель Ni бірінші спектрде 30,79, ал екінші

спектрде 87,14. Керісінше, мыс Cu 1 спектрде 69,21, ал екінші спектрде 12,86 атомдық пайызды көрсетті.



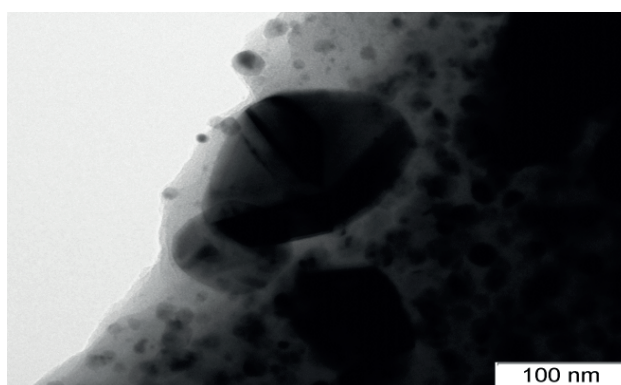
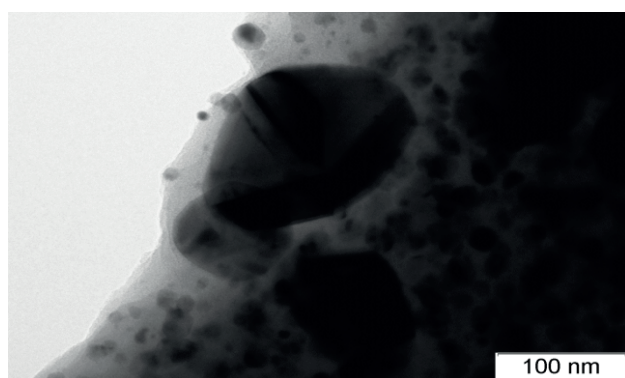
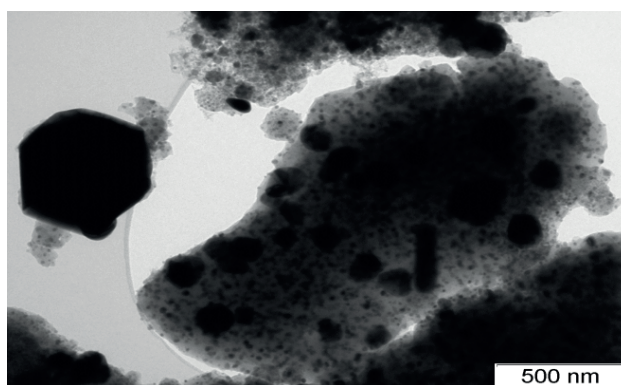
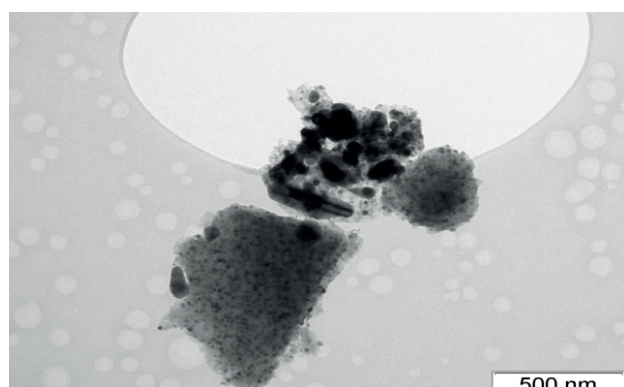
a



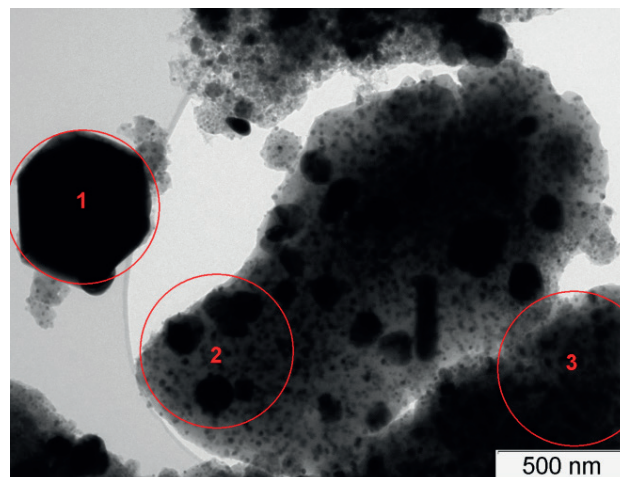
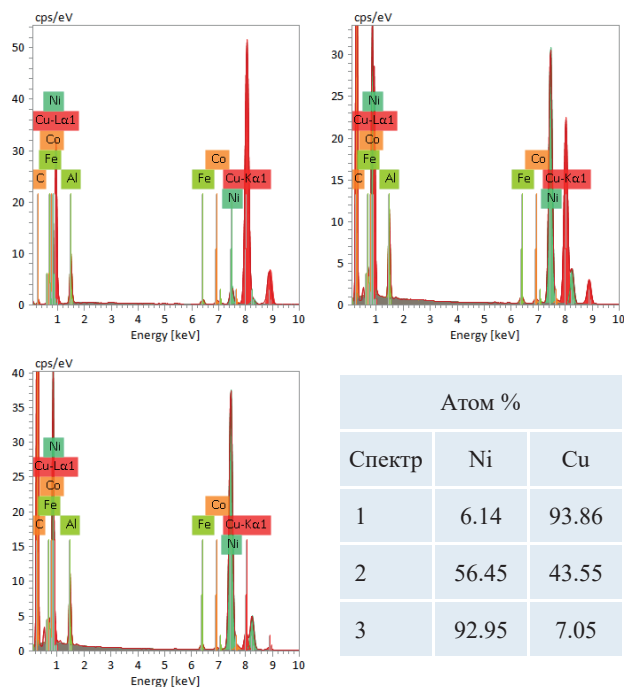
6-а, б сурет – NiCu құймасының 100 нм аралығындағы электрондық микроскоп нәтижесі

7-суреттерде NiCu құймасының 500 нм аралығындағы 3 спектрінің нәтижесі бейнеленген. Бұл жерде, NiCu құймасы бөлшектерінің қомақты шоғырлануын байқауға болады.

Электронды микроскоп арқылы зерттелген нәтижелерге қарап, никель мен мыстың пайыздық мөлшері олардың зерттеу спектрлеріне байланысты әркелкі екендігін көру мүмкіндігі туады.



a



7 сурет – NiCu құймасының 500 нм аралығындағы электрондық микроскоп нәтижесі

Қорытынды

Қорыта келе, бұл жұмыста алғаш рет металдардың нанобөлшектері және олардың NiCuO_x , CoCuO_x , NiCoAgO_x құймалары жоғары критикалық ортада изопропанол спиртінің қатысында синтезделініп алынды. Құймалардың морфологиясы мен бөлшектердің мөлшері JSM-6460 LV (JEOL, Жапон) электронды микроскоп әдісімен, ал құймалардың фазалық құрамы $\text{CuK}\alpha$ сәулесі бар BrukerAdvance D8 дифрактометрде зерттел-

ді. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, жоғары критикалық спирттерді пайдалану, металдар мен құймаларды бір сатыда алуға мүмкіндік береді. ПЭМ мәліметтері бойынша, күйдірілгеннен кейін алынған ұнтақтар шамамен 25-45 нм болатын сфералық нанобөлшектер болып саналады. Алынған биметалдық ұнтақтар протон өткізетін мембраналар құру кезінде композиттер дайындауға және кеуекті субстратқа тұндыру үшін перспективті материалдар болып табылатындығы анықталды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Malavasi L, Fisher CAJ, Islam MS. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. Chem Soc Rev 2010;39:4370–4387.
2. Phair JW, Badwal SPS. Review of proton conductors for hydrogen separation. Ionics 2006;12:103–115
3. Bonanos N. Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors. Solid State Ionics 1992;53–56:967–974.
4. Norby T. Proton conductivity in perovskite oxides. In: Ishihara T, editor. Perovskite oxide for solid oxide fuel cells. Springer; 2009. p. 217–241.
5. Bonanos N, Knight KS, Ellis B. Perovskite solid electrolytes: structure, transport properties and fuel cell applications. Solid State Ionics 1995;79:161–170.
6. Iwahara H, Uchida H, Ono K, Ogaki K. Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO_3 . J Electrochem Soc 1988;135:529–33.
7. Ryu KH, Haile SM. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO_3 – BaZrO_3 solid solutions. Solid State Ionics 1999;125:355–67.

8. J. Hou, Q. Chen, C. Gao, R. Dai, J. Zhang, Z. Wang, et al., Raman and luminescence studies on phase transition of EuNbO_4 under high pressure // *Rare Earths* 32 (2014) P.787–791, [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60141-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60141-1).
9. L. Bi, E. Fabbri, E. Traversa, Solid oxide fuel cells with proton-conducting $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$ electrolyte // *Electrochim. Acta* 260 (2018). P.748–754.
10. R. Haugrud, T. Norby, Proton conduction in rare earth ortho-niobates and ortho-tantalates//*Nat. Mater.* 5, (2006). P.193–196
11. Magraso A, Fontaine ML, Larring Y, Bredesen R, Syvertsen GE, LeinHL, et al. Development of proton conducting SOFCs based on LaNbO_4 electrolyte – status in Norway// *Fuel Cells* 11 (2011). pp.17–25.
12. Hang-Won Lee, Jeong-Hyun Park, Sahn Nahm, Dong-Wan Kim, Jae-Gwan Park. Low-temperature sintering of temperature-stable LaNbO_4 microwave dielectric ceramics. *Materials Research Bulletin* 45 (2010) pp. 21–24.
13. Harald Fjeld, Despoina Maria Kepaptsoglou, Reidar Haugrud, Truls Norby Harald Fjeld, Despoina Maria Kepaptsoglou, Reidar Haugrud, Truls Norby. Charge carriers in grain boundaries of 0.5% Sr-doped LaNbO_4 . *Solid State Ionics* 181 (2010) pp. 104–109.
14. Yong Cao, Bo Chi, Jian Pu, Li Jian. Effect of Ce and Yb co-doping on conductivity of LaNbO_4 . *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) pp. 1981–1988.
15. Mingming Li, Runping Wu, Lin Zhu, Jigui Cheng, Tao Hong, Chenxi Xu. Enhanced sinterability and conductivity of cobalt doped lanthanum niobate as electrolyte for proton-conducting solid oxide fuel cell. *Ceramics International* 145 (2019) pp. 573-578.
16. L. Hakimova, A. Kasyanova, A. Farlenkov, J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras. Effect of isovalent substitution of La^{3+} in Ca-doped LaNbO_4 on the thermal and electrical properties. *Ceramics International* 45 (2019) pp. 209 – 215.
17. Andrea Cavallaro, Cecilia Solís, Pablo R. Garcia, Belen Ballesteros, Jose M. Serra, Jose L. Santiso. Epitaxial films of the proton-conducting Ca-doped LaNbO_4 material and a study of their charge transport properties. *Solid State Ionics* 216 (2012) pp. 25–30.
18. V.A. Sadykov, Yu.N. Bepalko, A.V. Krasnov, P.I. Skriabin, A.I. Lukashevich, Yu.E. Fedorova, E.M. Sadovskaya, N.F. Ereemeev, T.A. Krieger, A.V. Ishchenko, V.D. Belyaev, N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, I.N. Skovorodin. Novel proton-conducting nanocomposites for hydrogen separation membranes. *Solid State Ionics* 322 (2018) pp. 69–78.
19. Kacper Dzierzgowski, Sebastian Wachowski, Weronika Gojtowska, Iga Lewandowska, Piotr Jasiński, Maria Gazda, Aleksandra Mielewczyk-Gryń. Praseodymium substituted lanthanum orthoniobate: Electrical and structural properties. *Ceramics International* 144 (2018) pp. 8210–8215.
20. João P.C. do Nascimento, Felipe F. do Carmo, Marcello X. Façanha, José E.V. de Moraes, Antonio J.M. Sales, Humberto D. de Andrade, Idalmir S. Queiroz Júnior, Antonio S.B. Sombra. Visible and near- infrared luminescent properties of $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lanthanum ortho-niobate phosphors. *Optical Materials* 97 (2019) pp. 109 -119.