А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков, Е. В. Петрова,
Л. Р. Бурганова, А. Р. Камалиева

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ В РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСПЕРСНОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЫ

Ключевые слова: железо, алюминий, наноразмерная структура, химический синтез, искровое плазменное спекание.

Предложен новый универсальный метод получения наноматериалов, основанный на использовании алюминиевой матрицы с определенной дефектностью и пористостью поверхностного слоя в качестве твердофазного нанореактора на начальной стадии выделения металлов. Это позволяет создавать наноматериалы, обладающие уникальным комплексом функциональных свойств.

Keywords: iron, aluminum, nanosized structure, chemical synthesis, spark plasma sintering.

The new universal method of the nanomaterials obtaining, based on the use of an aluminum matrix with a certain deficiency and porosity of a blanket as the solid-phase nanoreactor at an initial stage of allocation of metals is offered. It allows to design the nanomaterials with an unique complex of functional properties.

Одно из важнейших направлений химического синтеза современных материалов связано с решением проблемы получения микро- и наноразмерных структур с заданными характеристиками [1]. Дополнительной проблемой является необходимость получения совокупности разных по кристаллическим параметрам и соотношению фаз. Для решения этой проблемы широко применяют подход, связанный с получением нанокompозитных материалов, в том числе микро- и наночастиц, заключенных в единую матрицу [2]. Это позволяет преодолеть агрегацию частиц, обеспечить их защиту от внешних воздействий (например, от окисления кислородом воздуха).

В последние годы наблюдается возросший интерес к синтезу микро- и наноструктурированных материалов, обладающих рядом улучшенных свойств [3]. Примером могут служить материалы на основе интерметаллидов элементов семейства железа и алюминия, которые обладают повышенными физико-химическими и физико-механическими характеристиками. Одним из перспективных подходов к получению таких материалов является синтез их микро- и наноразмерных прекурсоров в жидких средах. Например, темплатный синтез наноразмерных систем, предложенный японскими учеными Н. Masuda и К. Fukuda в 1995 г. [4], основан на использовании пористого анодного оксида алюминия, являющегося одним из самоорганизующихся неорганических структур. Таким методом получают наноразмерные металлы в виде точек и нитей. Тем не менее, этот метод непригоден для получения прекурсоров компактных материалов из-за необходимости удаления большого объема матрицы, сравнимого с количеством синтезированных частиц.

В этой связи интерес представляют дисперсные матрицы, несущие на поверхности частиц естественный оксид алюминия, обладающий дефектностью и сложной системой наноразмерных пор [5]. Такая структура может являться исходной для получения с ее помощью наноразмерных прекурсоров сплавов p- и d- элементов.

Основной метод синтеза нанокompозитов включает получение кристаллических структур определенной морфологии и состава при использовании дисперсной алюминиевой матрицы. В последнее время, как правило, используют метод синтеза в коллоидных нанореакторах или пористых неорганических структурах (например, слоистых гидроксидах) [6]. Этот подход не позволяет в полной мере исключить процессы агрегации частиц. Существенным недостатком метода также является трудности при химическом синтезе нанокompозитов с упорядоченным расположением фаз в матрице, что существенно ограничивает получение материалов с уникальными свойствами. В связи с этим особый интерес представляет разработка методов формирования нанокompозитов, образованных с использованием дискретных пространственно-упорядоченных структур.

Одним из решений данной проблемы является предложенный в работе [7] метод получения полиметаллических систем, основанный на формировании металлических наноструктур в ходе редокс-процессов, протекающих на дисперсной алюминиевой матрице. В этом случае матрица содержит дефекты и поры в поверхностном оксидном слое, которые являются местами формирования зародышей новой фазы. Дисперсность алюминиевой фазы определяет степень дефектности поверхностного слоя и его пористость. Другими словами, стенки пор и размеры дефектов оксидного слоя ограничивают на начальном этапе зону протекания реакции, т.е. выступают в роли твердофазных нанореакторов. Очевидно, что используя дисперсную алюминиевую матрицу с разными размерами частиц и, соответственно, дефектностью и пористостью оксидного слоя, можно осуществлять синтез наноструктур с различной морфологией. Если частицы матрицы характеризуются малым разбросом размеров и имеют поверхностный слой с тождественным набором дефектов, то появляется возможность получения пространственно-упорядоченных нанокompозитов. Предлагаемый подход позволяет контролировать параметры наноструктурированной матрицы на

стадии формирования и, возможно, управлять этими параметрами в процессе эксплуатации материала.

Цель исследования состоит в разработке фундаментальных основ формирования пространственно-упорядоченных наноструктур и нанокомпозитов на базе дисперсной алюминиевой матрицы.

Для достижения этой цели решаются следующие задачи:

- установление закономерностей редокс-процессов, протекающих при контакте дисперсной алюминиевой матрицы, имеющей слой естественного оксида на поверхности, с водным раствором, содержащим ионы металлов семейства железа и других p, d-металлов;

- синтез нанокомпозитов методами формирования полиметаллических систем на основе дисперсных алюминиевых матриц;

- выявление влияния структуры матрицы, ее размера, количества реагентов и параметров химического формирования полиметаллических систем на состав, распределение по размерам, морфологию и анизотропию формирующихся наноструктур;

- установление корреляции между структурой нанокомпозитов и их свойствами;

- выявление взаимосвязи свойств композитов со структурой и составом полиметаллических систем, а также условиями их формирования.

Для решения поставленных задач в качестве объектов исследования были выбраны ряд дисперсных алюминиевых матриц с усредненными размерами частиц в диапазоне 10-100 мкм, и синтезируемые на их основе бинарная система железо-алюминий, а также полученные на базе последней многокомпонентные системы, содержащие Al, Fe, Co, Ni, Pt, Pd и др. элементы [8]. Это связано с большой практической значимостью этих материалов.

Для получения нанокомпозитов был предложен и реализован новый метод синтеза, основанный на использовании в качестве матрицы дисперсного алюминия. Частицы алюминия являются микрореактором, а поверхностный оксид на этих частицах на начальном этапе редокс-процесса является нанореактором, что позволяет контролируемо и с высоким выходом получать композиты на основе низкоразмерных наноструктур с широким набором характерных размеров и физических параметров.

В результате разработан новый метод синтеза, основанный на получении наноструктур в матрице дисперсного алюминия путем выделения переходных металлов. Этот метод сочетает простоту химических способов матричной изоляции с возможностью получения пространственно-упорядоченных наноструктур. Преимущества предложенного и успешно реализованного метода синтеза в твердофазных нанореакторах:

- контроль размера и формы частиц в нано- и микродиапазоне (1-200 нм, 1-100 мкм);

- управление анизотропией частиц;

- способность аккумуляции значительных объемов водорода;

- защита полученных наноструктур от окисления;

- получение объемных материалов на основе наноструктурированных полиметаллических систем.

Предложен новый подход к созданию нанокомпозитов с заданным содержанием нанофазы, основанный на использовании алюминиевой матрицы с контролируемым размером частиц. Варьирование размера частиц позволяет управлять кинетикой процесса, и тем самым задавать соотношение фаз в нанокристаллическом состоянии. На базе такого подхода получены различные классы наноструктурированных композиционных материалов.

Показано, что изменение размерности матрицы позволяет не только контролировать содержание нанофаз в композите, но и управлять размером и морфологией образующихся в ходе синтеза в матрице наноструктур.

Установлено, что варьирование диаметра частиц и исходных параметров химического процесса позволяет управлять анизотропией получаемых в ходе синтеза наноструктур. Данный метод был с успехом использован для получения магнитных нанокомпозитов на основе металлических наноструктур. На примере формирования содержащего металлы триады железа и алюминий нанокомпозита, было предположено, что катионы металлов разряжаются на начальном этапе в дефектных местах и порах естественной пленки оксида на поверхности алюминия в присутствии хлорид-ионов, оказывающих активирующее действие.

Впервые разработаны методы получения нанокомпозитов Al-Fe, Al-Fe-Co, Al-Fe-Ni с регулируемым содержанием алюминия (до 50 % мас.) [9]. Полученные нанокомпозиты обладают высокой физико-механической прочностью и микротвердостью, а также определенными магнитными и каталитическими свойствами [10].

Предложен новый метод получения наноразмерных полиметаллических систем на основе дисперсного алюминия, заключающийся в восстановлении металлов на начальном этапе процесса в порах и дефектах оксидной пленки из раствора их комплексов. Такой подход позволяет получить нанокомпозиты на основе металлов в единой матрице, что обеспечивает совместное присутствие элементных металлов и их пространственное упорядочение в материале.

Центральное место в исследовании процессов получения прекурсоров занимает реакция взаимодействия ионов железа(III) с алюминиевой матрицей при различных условиях. Следует заметить, что такой процесс исследовался Ригелем и Шварцем в 1952 году при использовании алюминия в качестве редутора с последующим определением железа(II), на основании чего было сделано заключение о протекании реакции в направлении образования только железа(II) [11]. Исследования американских специалистов Li W., Cochell T., Manthiram A. [12], опубликованные в 2013 году, практически подтвердили результаты 1952 г.

Согласно теоретическим сведениям, восстановление железа(III) алюминием до металлического состояния термодинамически возможно, поскольку равновесный потенциал реакции окисления алюминия отрицательнее потенциала восстановления ионов железа [13]. Однако наличие фазовой оксидной пленки на алюминии и высокое перенапряжение восстановления ионов железа существенно осложняют процесс [14]. Результатом является также изменение состава жидкой фазы и образование в ней гетерополиядерных и моноядерных комплексов железа и алюминия.

В результате редокс-процесса на частицах дисперсного алюминия формируются зародыши элементного железа, а превращение всех устойчивых редокс-форм железа в общем виде может быть представлено в соответствии с предложенной схемой возможных маршрутов реакций [15].

Для выявления макроскопического механизма редокс-процессов с участием ионов железа(III) использовали метод относительной селективности, согласно которому для дискриминации параллельного или последовательного путей образования продуктов реакции находили значение относительной селективности при малом времени реакции [15]. Расчет по экспериментальным данным показал, что для случая взаимодействия плоского алюминиевого образца с раствором хлорида железа(III) относительная селективность отлична от нуля, что является признаком параллельного протекания реакций. Аналогичный расчет относительной селективности, проведенный для случая взаимодействия железа(III) с дисперсным алюминием с удельной поверхностью порядка $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ показал, что она стремится к нулю, что является признаком последовательных реакций. Анализ экспериментальных данных, полученных методом относительной селективности при различных условиях проведения процесса, показал, что все они могут быть описаны параллельной или последовательной схемой протекания реакций. В этой связи была предложена единая схема реакций, протекающих при взаимодействии ионов железа(III) как с компактной, так и дисперсной алюминиевой матрицей, учитывающая оба пути образования железа(0), а также соответствующие кинетические уравнения [7,15].

Параметры процесса осаждения железа(0) зависят от условий его протекания. Установлено, что уменьшение размера частиц алюминия, присутствие в растворе хлорид-ионов, рост концентрации железа(III) и температуры, а также снижение pH приводит к росту значений констант скорости и увеличению степени превращения [16].

Анализ характерных зависимостей взаимодействия дисперсного алюминия с раствором железа(III) в присутствии хлорид-ионов позволил выделить четыре брутто-стадии процесса:

I – стадия инициирования окисления и ионизации алюминия, предполагающая, в том числе, образование растворимых поверхностных хлоридных комплексов [7,13];

II – стадия образования первичных зародышей металлической фазы;

III – основной этап, сопровождающийся саморазогревом суспензии, характеризующийся сопряженными процессами ионизации алюминия с последующей гидратацией его ионов и выделением фазы элементного металла и водорода;

IV – период установления динамического гетерофазного равновесия.

Наблюдаемые процессы можно объяснить с позиций различного строения и физико-химических свойств поверхностных оксидных слоев компактного и дисперсного алюминия, которые различаются толщиной, структурой, дефектностью и фазовым составом [17].

Однако данный подход не учитывает морфологию поверхности основы, которая является важным фактором кинетики гетерогенных реакций. Для проверки возможности описания изучаемого процесса с позиций топохимических реакций было проведено сравнение известных математических моделей кинетики этих реакций посредством критерия Фишера. Математические выражения соответствуют кинетическим уравнениям гетерогенных реакций и классифицированы по характеру зависимости и кинетике протекания реакции. Сравнение представленных вариантов показало, что наиболее адекватно среди известных кинетических уравнений гетерогенных реакций характер экспериментальной зависимости описывает уравнение Аврамы-Ерофеева, которое относится к уравнениям сигмоидного типа [18].

Тем не менее, для описания кинетики осаждения железа(0) на дисперсном алюминии с позиций гетерогенных процессов, за основу принята модель Дельмона [19], учитывающая нуклеацию на поверхности твердого тела, которая дает отклонение того же порядка, что и уравнение Аврамы-Ерофеева. Она имеет ряд преимуществ перед последним, поскольку параметры модели могут быть однозначно трактованы, и, следовательно, могут быть изменены. Последнее особенно важно при выборе управляющих воздействий на процесс, в конечном итоге повышающих его эффективность.

При исследовании кинетических закономерностей гетерогенных процессов возникает задача учета изменения поверхности реагирующих частиц. Для ее решения удобны принципы фрактальной геометрии. Будучи количественной интегральной характеристикой структуры объекта, фрактальная размерность позволяет находить площадь поверхности с заданным уровнем приближения, что дает возможность использовать эту величину в кинетическом анализе.

В соответствии с теорией Дельмона зависимость между степенью превращения α и приведенным временем τ выражается классическим уравнением Дельмона [19]. В работе представлено уравнение Дельмона, модифицированное посредством введения фрактальной размерности.

Следует отметить, что основные закономерности гетерогенных процессов, протекающих без изменения фрактальной структуры,

исследуются достаточно часто. Меньше внимания уделяется влиянию геометрической неоднородности на кинетические характеристики. Учитывая, что поверхность твердого тела имеет высокую степень самоподобия, которая и определяется элементами фрактальной геометрии, было предложено использовать величину фрактальной размерности для отражения состояния поверхности. Для учета изменения фрактальной размерности реагирующих частиц нами предложено константу D в модифицированном уравнении Дельмона заменить временной функцией D_t [20].

Для определения фрактальной размерности поверхности частиц использовали термодинамический метод, предложенный Неймарком [21]. Метод позволяет находить фрактальную размерность поверхности, исходя из экспериментальных кривых вдавливания ртути. Расчет по уравнению Неймарка показал, что для характерных микрочастиц алюминия усредненная фрактальная размерность равна 2.04, что соответствует гладкой поверхности. Для железоалюминиевых частиц фрактальная размерность составляет порядка 2.87, что характерно для развитых поверхностей, обладающих сложным рельефом. Такой результат обусловлен сложным многостадийным процессом, сопровождающимся ионизацией алюминия в хлоридсодержащей среде, сопряженными реакциями выделения элементарного железа и водорода. Наибольшее значение фрактальной размерности равно трем имеют частицы железа, полученные путем дополнительной обработки железоалюминиевых систем раствором гидроксида натрия. Такое значение свойственно максимально неровным и пористым объектам, что и подтверждается результатами микроскопических измерений и данными порометрии [22].

Решение уравнения для случая изменения D_t по четырем возможным зависимостям было проведено с помощью программного пакета Maple. Установлено, что наиболее хорошо расчетная кривая совпадает с данными эксперимента при учете линейной зависимости изменения фрактальной размерности во времени, т.е. уравнение адекватно описывает процесс восстановления железа(III) до железа(0) [22].

Для определения модели нуклеации и роста зародышей, исследовали интегральные зависимости плотности тока от времени, а для их описания использовали приведенные безразмерные величины. Согласно имеющимся представлениям, разработанным Исаевым и Барабошкиным, описанный процесс относится к таковым, протекающим в условиях непрерывной нуклеации, кинетического роста зародышей при использовании дисперсного алюминия и диффузионного – для компактного [23]. При этом протекает сопряженная реакция выделения водорода, скорость которой, как показывают измерения, на три порядка ниже скорости осаждения элементарного железа. Очевидно, что процесс протекает в условиях катодного контроля, обусловленного стадийностью разряда ионов железа.

Учитывая неоднородность оксидной пленки на алюминии, а также значительные микронапряжения,

обусловленные, в том числе, и лапласовым давлением на поверхность частицы, можно представить, что локальные участки поверхности обладают малой толщиной и электрическим сопротивлением и на этих участках протекает катодный процесс. Есть также мнение, что процесс растворения инициируется в порах и трещинах за счет взаимодействия агрессивных анионов с поверхностью металла, а оксидная пленка является инертной и разрушается из-за подповерхностной деструкции. В любом случае локализованный характер процесса связывают с неоднородностью и дефектностью пленки порождающей неравномерное распределение тока по поверхности, при этом электрохимическая стадия является определяющей. Электрохимическая стадия трактуется как протекающая при определенном потенциале, достижение которого необходимо для образования и последующей ионизации адсорбционного комплекса. Поскольку реальная поверхность гидроксидирована, то комплекс образуется вследствие вытеснения хлоридом гидроксида с поверхности металла [24].

Характер изменения потенциала платинового электрода, погруженного в реакционную смесь, содержащую ионы железа(III) и суспендированный алюминий, различается в зависимости от степени дисперсности алюминия и состава среды. Установлено, что оптимальным является, как и было показано методами формальной кинетики, использование дисперсного алюминия с размером частиц порядка 85 мкм и раствора хлорида железа(III) [25]. Насыщение водородом электролита и осадка создает восстановительную среду, позволяющую проводить синтез без дополнительной операции по удалению из электролита растворенного кислорода.

При сравнении электрохимического поведения компактного и дисперсного алюминия выявлено, что коррозионный потенциал компактного алюминия по мере повышения концентрации раствора смещается в сторону отрицательных значений, что указывает на облегчение процесса активации алюминия. В концентрированном растворе наблюдается дрейф потенциала в область положительных значений, что вызвано блокированием части поверхности алюминиевой основы осадком элементарного железа [26].

Можно отметить, что катодное восстановление железа лимитируется диффузией, в то время как анодный процесс ионизации алюминия протекает исключительно в кинетической области. На коррозионных диаграммах при потенциалах, соответствующих выделению элементарного железа имеет место интенсивное выделение водорода, которое не позволяет проследить стадийность, хорошо иллюстрируемую кинетическими кривыми.

Тем не менее, используя метод циклической вольтамперометрии с разной скоростью развертки потенциала синхронизированной со скоростью самих реакций, удалось получить некоторое представление о стадиях исследуемого процесса. Анализ циклических вольтамперограмм, снятых на платиновом электроде в растворе хлорида железа(III) показал, что в данном

случае имеют место реакции, протекание которых отражено характерными участками зависимостей [26].

Для определения природы стадии восстановления ионов железа(III) до железа(II) использовали параметр, называемый критерием Семерано. Расчет показал, что его величина $\geq 0,5$, следовательно, процесс восстановления железа(III) до железа(II) контролируется кинетикой химической реакции.

Изучение совместного восстановления двойных систем Fe(III)-Ni(II) и Fe(III)-Co(II) в водном растворе на алюминиевой дисперсной основе показало, что общий вид температурной зависимости также носит экстремальный характер - имеет место резкий рост температуры реакционной смеси вплоть до максимума, аналогичный восстановлению ионов железа(III) [27].

Проведенные эксперименты позволяют предположить, что также как и в случае системы Fe-Co, реакции восстановления Fe(III) и Ni(II) при их совместном присутствии в растворе являются сопряженными, когда последовательно протекающие реакции восстановления ионов железа инициируют реакции восстановления ионов никеля и кобальта. Одновременно с соосаждением металлов имеет место выделение водорода.

Методом снятия парциальных поляризационных кривых показано, что совместное выделение Fe-Ni и Fe-Co в области рабочих плотностей тока происходит со сверхполяризацией по сравнению с осаждением железа [27,28]. Поляризационная кривая совместного разряда ионов находится ниже поляризационной кривой осаждения элементного железа, что свидетельствует о преимущественном осаждении железа и сопутствующем выделении никеля и кобальта. Катодное восстановление ионов металлов лимитируется диффузией, в то время как анодный процесс ионизации алюминия протекает в кинетической области, что подтверждается и кинетическими кривыми полученными путем измерения остаточного количества ионов того или иного металла.

Результаты исследования совместного выделения металлического железа, никеля и кобальта показали, что реакции восстановления Fe(III), Ni(II) и Co(II) являются сопряженными, т.е. последовательные реакции с ионами железа инициируют реакции с ионами кобальта $Co(II) \rightarrow Co(0)$ и никеля $Ni(II) \rightarrow Ni(0)$ [29]. Как показали эксперименты, сопряженные реакции восстановления этих ионов могут быть вполне удовлетворительно описаны кинетическими уравнениями первого порядка.

Совместное осаждение трех металлов Fe, Ni, Co носит еще более сложный характер и определяется как состоянием поверхности дисперсного алюминия, так и концентрацией ионов этих металлов в растворе. Железо и кобальт осаждаются примерно с одинаковой скоростью, а никель с существенно меньшей [30]. В трехкомпонентных растворах происходит практически синхронное осаждение железа и кобальта, однако степень выделения кобальта выше.

Замедление восстановления ионов никеля при совместном осаждении с железом и кобальтом объясняется повышенной адсорбцией гидроксидных соединений на поверхности сплава по сравнению с выделением индивидуальных металлов. Наблюдаемое торможение скорости восстановления ионов никеля указывает на отсутствие облегчения разряда ионов за счет сплавообразования. Задержка скорости разряда ионов при совместном восстановлении может быть в значительной степени связана с изменением концентрации разряжающихся ионов в двойном электрическом слое.

При синтезе других систем на основе железа наблюдалась картина подобная осаждению железа(0): общий вид температурной зависимости носит экстремальный характер - имеет место резкий рост температуры реакционной смеси вплоть до максимума, потенциал платинового электрода достигает значительных отрицательных величин, что, по всей видимости, указывает на достижение высоких степеней осаждения металлов. Можно предположить, по аналогии с предыдущими рассмотренными случаями, что при совместном выделении этих металлов в процессе контактного обмена происходит электролитическое сплавообразование.

Как показали исследования процессов, протекающих в хлоридсодержащих средах при контакте ионов металлов семейства железа и алюминия, поверхность частиц осадка металлов покрыта сферолитами различных размеров, которые в свою очередь несут на себе наноразмерные зародыши сферической формы, что в целом указывает на возможность синтеза наночастиц путем контактного обмена.

С целью уменьшения размеров частиц осадков железа к исходному раствору, содержащему ионы железа(III), добавляли растворы, содержащие ионы палладия и платины, имеющих малое перенапряжение выделения водорода [13]. Накопление водорода в осадке, содержащем платиноиды, вызывает образование внутренних полостей и гидридов металлов, что в конечном итоге приводит к разрушению осадка за счет т.н. гидридного диспергирования [31].

Получаемые осадки α -железа содержат наночастицы размером порядка 100 нм, однако наблюдается сильная тенденция к образованию крупных агломератов различного размера до 6 мкм, что объясняется, в том числе и высокой намагнитченностью образцов. Во всех исследованных образцах основной фазой является α -железо [32]. Практически аналогичные результаты были получены для кобальта и никеля.

По данным рентгенофазового анализа, основной фазой дисперсного образца, полученного из раствора никеля(II), является элементный никель. У всех исследуемых образцов, полученных из растворов кобальта(II), в качестве основной фазы обнаружен элементный кобальт, представленный двумя кристаллическими полиморфными модификациями: гексагональной и кубической [28,29].

Оптимальным представляется получение компактных образцов из синтезированных

вышеописанным способом образцов прекурсоров интерметаллических систем искровым плазменным спеканием (SPS) [33]. Искровое плазменное спекание основано на технологии высокоскоростного прессования-спекания дисперсных материалов. Идея этого процесса заключается в сочетании прессования с интенсивным электрическим разрядом в течение нескольких миллисекунд. Основным преимуществом SPS-компактирования является очень высокая скорость нагрева и короткие циклы спекания, которые позволяют консолидировать порошки без роста частиц и нарушения наноструктуры. Высокая температура искровой плазмы активизирует спекание, устраняя адсорбированные газы и примеси, присутствующие на поверхности частиц. При прохождении электрического тока через дисперсный образец в процессе SPS происходит консолидация отдельных частиц, что может быть проиллюстрировано наглядной качественной моделью массопереноса при искровом плазменном спекании двух частиц материала. Формирование соединительного участка - перемычки между частицами происходит путем массопереноса вещества вследствие испарения, кристаллизации, объемной, поверхностной и зернограничной диффузии. По данным рентгенофазового анализа установлено, что полученные на SPS-установке образцы содержат интерметаллические фазы.

Для исследования возможности эффективного дезагрегирования дисперсных образцов, состоящих из наночастиц кобальта, полученных электрохимическим методом, их поверхность подвергалась плазмохимической модификации высокочастотным разрядом. Образец, полученный путем модификации исходного наноразмерного кобальта ВЧ разрядом, отличается наличием тонкозернистой структуры, склонной к образованию разветвленных цепочек с размером частиц порядка 15 нм. Дифрактограмма образца, подвергнутого модификации ВЧ разрядом, практически совпадает с дифрактограммой исходного образца, что косвенно свидетельствует об отсутствии фазового превращения.

Для исследования магнитных свойств синтезированные наноразмерные частицы системы Fe-Al с разным содержанием элементов использовали для получения компактных образцов, затем измеряли частотную зависимость их магнитной проницаемости в диапазоне 30 кГц - 1 МГц. В результате исследования образцов нанодисперсной системы Fe-Al с варьируемым содержанием алюминия, установлено, что они могут применяться при создании магнитодиэлектриков для относительно низких частот (600 кГц) [10].

Полученные электрохимическим методом системы могут использоваться при изготовлении материалов на основе интерметаллидов. Также данный метод может использоваться для генерации водорода и в качестве основы катализаторов, например, для окисления CO [34]. Прикладной аспект данного подхода заключается в получении дисперсных прекурсоров материалов в жидкой фазе, без распыления в окружающей среде, что

обуславливает экологичность и энергоэффективность предлагаемых технологий.

Таким образом, в настоящей работе предложен новый универсальный метод получения наноматериалов, основанный на использовании алюминиевой матрицы с определенной дефектностью и пористостью поверхностного слоя в качестве твердофазного нанореактора на начальной стадии выделения металлов. Данный подход позволяет получать широкий класс композитов на основе микро- и наночастиц с определенными размерами, морфологией, анизотропией. При этом матрица оказывает стабилизирующее действие, аккумулируя водород и защищая наноструктуру от окисления. Это позволяет создавать наноматериалы, обладающие уникальным комплексом функциональных свойств, характерных для организованных массивов упорядоченных частиц и компактных материалов.

Кроме того, нанокompозиты на основе Al-Fe-M проявляют высокую каталитическую активность в реакциях конверсии CO. Нанокompозиты Al-Fe-Pd имеют каталитическую активность, сравнимую с активностью металлической платины («платиновой черни») в реакциях окисления оксида углерода, что свидетельствует о перспективности использования таких нанокompозитов в качестве катализаторов дожига выхлопных и промышленных газов.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по госконтракту 16.740.11.0643.

Литература

1. Roduner E. Nanoscopic Materials: Size-dependent Phenomena. RSC Publishing, 2006. 286 p.
2. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. 2009. Т.78, №9. С.867.
3. Третьяков Ю.Д. // Вестник РАН. 2007. Т.77, №1. С.3.
4. Masuda H., Fukuda K. // Science. 1995. V.268, №6. P.711.
5. Локенбах А.К., Запорина Н.А., Лепинь Л.К. // Известия АН Латв. ССР: Сер. хим. 1981. №1. С.45.
6. Суздаев И.П. // Успехи химии. 2009. Т.78, №3. С.266.
7. Дресвянников А.Ф., Григорьева И.О., Колпаков М.Е. Физикохимия наноструктурированных алюминийсодержащих материалов. Казань: Изд-во «Наука» АН РТ, 2007. 358 с.
8. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
9. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // Защита металлов. 2008. Т.44, №1. С.49.
10. Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф., Доронин В.Н. и др. // Вестник Каз. технол. ун-та. 2010. №8. С.468.
11. Riegel E.R., Schwartz R.D. // Analytical Chemistry. 1952. V.24, №11. P.1803.
12. Li W., Cochell T., Manthiram A. // Scientific Reports. 2013. №3. P.1.
13. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия. 1981. 488 с.
14. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985. 88 с.

15. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // Журн. физ. химии. 2003. Т.77, №5. С.807.
16. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // Журн. прикл. химии. 2002. Т.75, №10. С.1602.
17. Жилинский В.В., Локенбах А.К., Лепинь Л.К. // Известия АН Латв. ССР: Сер. хим. 1986. №2. С.157.
18. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика). М.: Наука, 1980. 324 с.
19. Delmon B. Introduction a la Cinetique Heterogene. Paris: Editions Technip, 1969. 550 p.
20. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // Журн. общей химии. 2005. Т.75, №2. С.177.
21. Неймарк А.В. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т.51, №10. С.535.
22. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // Журн. физ. химии. 2006. Т.80, №2. С.321.
23. Исаев В.А., Барабошкин А.Н. // Электрохимия. 1985. Т.21, №7. С.960.
24. Бартенева О.И., Бартенев В.В., Григорьев В.П. // Электрохимия. 1999. Т.35, №11. С.1337.
25. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Ившин Я.В. и др. // Защита металлов. 2005. Т.41, №6. С.646.
26. Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф. // Вестник Каз. технол. ун-та. 2011. №5. С.292.
27. Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф. // Вестник Каз. технол. ун-та. 2011. №11. С.173.
28. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Лапина О.А. и др. // Вестник Каз. технол. ун-та. 2005. №2. С.70.
29. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Пронина Е.В. // Журн. прикл. химии. 2008. Т.81, №11. С.1761.
30. Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф., Пронина Е.В. и др. // Вестник Каз. технол. ун-та. 2009. №2. С.111.
31. Дресвянников А.Ф., Ситников С.Ю. Материалы – аккумуляторы водорода. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2005. 172 с.
32. Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф., Пронина Е.В. и др. // Вестник Каз. технол. ун-та. 2008. №6. С.31.
33. Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В. и др. // Вестник Каз. технол. ун-та. 2010. №5. С.85.
34. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. – М.: Химия, 1990. 272 с.

© **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ; **М. Е. Колпаков** - канд. хим. наук, доц. той же кафедры; **Е. В. Петрова** - канд. хим. наук, доц. той же кафедры; **Л. Р. Бурганова** – асп. той же кафедры; **А. Р. Камалиева** – студ. КНИТУ.