

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.92:546.74

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАТИНО-НИКЕЛЕВЫХ ПОРОШКОВ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2025 г. О. В. Белоусов^{a, b}, Н. В. Белоусова^b, Р. В. Борисов^{a, b, *}, А. М. Жижаев^a

^aИнститут химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

^bСибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: romu_boris@list.ru

Поступила в редакцию 12.11.2024 г.

После доработки 17.12.2024 г.

Принята к публикации 19.12.2024 г.

Изучены процессы совместного восстановления гидразингидратом комплексных соединений никеля и платины из аммиачно-щелочных водных растворов в гидротермальных автоклавных условиях. Установлено, что количественное осаждение никеля и платины происходит при температуре 110°C в течение 1 ч. Все образующиеся при восстановлении фазы формируются в ГЦК-решетке и обладают ферромагнитными свойствами. Методом рентгенофазового анализа доказано формирование твердых никель-платиновых растворов замещения. Мольное соотношение никеля к платине варьировали от 16 : 1 до 0.5 : 1, при этом во всех случаях фиксировали формирование двух фаз твердого никель-платинового раствора замещения: фазы переменного состава, зависящего от исходного мольного соотношения никеля и платины, с параметром решетки 3.622–3.772 Å, что соответствует 25–62 ат. % платины; и фазы, обогащенной по платине (90–95 ат. %), практически неизменного состава с параметром 3.885–3.901 Å. При соотношениях от 16 : 1 до 1 : 1 помимо двух фаз твердого раствора четко регистрируется фаза никеля с параметром кристаллической решетки 3.527 Å. Когда исходное соотношение никеля к платине составляет 0.5 : 1, индивидуальная фаза металлического никеля не регистрируется. Установлено, что в гидротермальных условиях никель в растворе 1 М соляной кислоты растворяется, а твердые растворы химически и структурно устойчивы.

Ключевые слова: платина, никель, биметаллы, высокодисперсные порошки, твердые растворы, гидротермальный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X25040029, EDN: ASSZAN

ВВЕДЕНИЕ

Разработка экологически безопасных методов получения новых функциональных металлических материалов с высокой добавленной стоимостью на основе цветных и благородных металлов с заданным строением, химическим составом и структурными характеристиками является важной задачей в современном материаловедении [1–5].

Широкое практическое применение в самых разных областях находят би- и полиметаллические материалы, преимущества которых, по сравнению с монометаллическими материалами, обусловлены проявлением синергетических эффектов [6]. Кроме того, использование таких металлических порошков, как никель, железо, кобальт, ограничено их невысокой химической стойкостью к процессам окисления кислородом воздуха [7, 8]. Модифицирование поверхности

этих металлов химически инертными благородными элементами – золотом, серебром, палладием, платиной, родием – позволяет избежать процессов окисления цветных металлов при снижении стоимости конечных материалов ввиду уменьшения расхода благородных металлов [9–11]. Би- и полиметаллические системы применяются во многих областях: для создания магнитных сенсоров, систем записи и хранения информации [12, 13], в каталитических процессах органического синтеза и переработки нефтепродуктов [10, 14–16], в биологии и медицине (например, для адресной доставки лекарств и в качестве контрастных веществ при диагностической визуализации и др. [17–20]), в электрохимии и электронике [21–23].

Система Ni–Pt представляет интерес для получения частиц со структурой ферромагнитное ядро никеля–инертная оболочка платины.

Согласно диаграммам состояния, в кристаллизующемся из расплава сплошном твердом растворе с ГЦК-решеткой происходит упорядочение с разделением на три интерметаллидные фазы, области гомогенности которых с понижением температуры стремятся к стехиометрическим составам Ni_3Pt , $\text{Ni}-\text{Pt}$ и NiPt_3 [24, 25]. Этот факт может указывать на некоторые сложности в формировании оболочки из металлической платины. Скорее всего, верхние слои будут представлять собой твердый раствор.

Спектр методов синтеза биметаллических систем $\text{Ni}-\text{Pt}$, как и других материалов на основе цветных металлов, достаточно широк: совместное осаждение из газовой фазы, совместное осаждение из растворов, золь-гель процесс, синтез в обратных мицеллах, термическое разложение двойных комплексных солей, разложение соединений в матрицах, цементация и другие способы [26–42].

Наиболее часто используются методы химического восстановления из растворов соответствующих комплексных соединений. Синтез, как правило, проводят в открытых системах с использованием таких восстановителей, как боргидриды, гипофосфиты, гидразины, и стабилизирующих агентов. В частности, никель в виде наночастиц может быть синтезирован в присутствии поликарилатов натрия восстановлением солей гидразингидратом [26, 29], тетрагидроборатом натрия [28, 35] или их смесью [41]. Варьируя концентрацию и тип стабилизатора, восстановитель, температуру процесса, можно получить частицы металла необходимого размера и формы [39]. Синтез наночастиц $\text{Ni}-\text{Pt}$ с использованием тройных систем ПАВ детально рассмотрен в работе [39]. Адсорбционная и адгезионная прочность ПАВ с разными функциональными группами на растущих гранях кристаллов различна, поэтому, регулируя координацию ПАВ с ионами металлов перед восстановлением и последующую кинетику роста, можно получить кристаллы различной формы.

Реакции восстановления до металла – зачастую кинетически заторможенные процессы, интенсифицировать которые можно в закрытых системах. Проведение процессов в автоклавах позволяет эффективно использовать реагенты, существенно не превышая при этом стехиометрические соотношения, стандартизировать условия экспериментов и, что наиболее важно, снизить негативную нагрузку на окружающую среду в случае масштабирования процессов для промышленного получения порошков металлов

[27, 29, 30, 42]. Так, в работах [27, 29, 42] предложены способы гидротермального синтеза металлических нанопорошков никеля, кобальта и биметаллических систем $\text{Ni}-\text{Pd}$ в автоклавах с выходом металла, близким к стехиометрическому. Авторы исключили использование стабилизаторов, а в качестве восстановителя применяли гидразингидрат, который, в отличие от тетрагидробората натрия, не приводит к загрязнению продуктов соединениями бора.

Цель настоящей работы – разработка методов получения биметаллических частиц $\text{Ni}-\text{Pt}$ высокой степени чистоты, без загрязнения стабилизирующими агентами и побочными продуктами синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “х. ч.”, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (ОАО “Красцветмет”), соляную кислоту “ос. ч. 20-4”, аммиак водный “ос. ч. 23-5”, гидроксид натрия “х. ч.”, 64%-ный $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “х. ч.”, аргон газообразный (сорт высший). Эксперименты проводили в лабораторных фторопластовых и кварцевых автоклавах объемом 32 и 45 cm^3 соответственно. Конструкция автоклавной установки описана в работах [27, 29, 42, 43].

Синтез материалов осуществляли восстановлением комплексных соединений платины и никеля гидразингидратом в аммиачно-щелочных растворах при температуре 110°C, как и в методике получения никеля, детально изложенной в работе [29].

Навески комплексных соединений никеля и платины (в заданном мольном соотношении металлов от 16 : 1 до 0.5 : 1) помещали во фторопластовую пробирку и растворяли в водном растворе, содержащем 0.06 моль гидроксида аммония и 0.006 моль гидроксида натрия. Далее вносили 0.003 или 0.006 моль гидразингидрата, удаляли воздух продувкой аргоном, герметизировали автоклав и помещали в нагретый до требуемой температуры терmostat на заданное время с постоянным перемешиванием в вертикальной плоскости. После эксперимента автоклав разбирали, жидкую фазу отбирали на анализ, а твердую многократно промывали дистиллированной водой, сушили при 100°C и взвешивали. Во всех опытах материальный баланс составляли по содержанию никеля и платины в жидкой и твердой фазах.

Изучение устойчивости синтезированных материалов проводили в растворах соляной кислоты по следующей схеме. В кварцевый автоклав

вливали 30 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 1 моль/л. Во фторопластовую чашечку, закрепленную на внутренней поверхности крышки автоклава, помещали навеску материала (обычно 200 мг). Через раствор с помощью капилляра в течение 1 ч пропускали аргон. Барботирование и герметизацию автоклава осуществляли в боксе, заполненном аргоном. Затем автоклав в вертикальном положении вставляли в отверстие вала воздушного термостата, нагреветого до 70°C. После прогрева реактора до необходимой температуры (40 мин) включали перемешивание, обеспечивая смешение твердой фазы и раствора. После термостатирования автоклав охлаждали и разбирали. Раствор отбирали для анализа, а осадок промывали деионизованной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и сушили при температуре 100°C под вакуумом.

Рентгеновские дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов 2θ от 30° до 90° с шагом 0.02° на дифрактометре ДРОН-3М (Россия) с использованием CuK_α -излучения с накоплением в точке 5 с.

Исследование морфологических особенностей частиц проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе TM4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 70 (Bruker, Германия) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Методом рентгеноспектрального микроанализа оценивали равномерность распределения элементов.

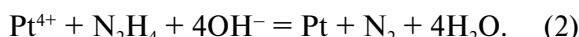
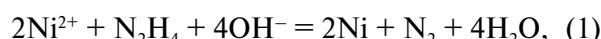
Содержание ионов никеля и платины в растворах определяли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре AAnalyst-400 (Perkin Elmer, США) и спектрофотометрии на спектрофотометре AvaSpec2048L (Avantes, Нидерланды) в 1 см кварцевых кюветах.

Таблица 1. Условия проведения опытов и глубина восстановления никеля и платины

№ опыта	τ, мин	Исходные данные		После опыта	
		$n_{\text{Ni}} : n_{\text{Pt}}$	$\gamma = n_{\text{N}_2\text{H}_4} / (n_{\text{Ni}} + n_{\text{Pt}})$	% восстановления	
1	60	16/1	2.8	99.6	99.7
2	30	8/1	2.8	98.0	99.3
3	60	8/1	2.8	99.8	99.9
4	60	4/1	2.5	99.7	100
5	60	2/1	1.0	52.3	93.3
6	180	2/1	1.0	59.7	93.3
7	60	2/1	2.1	85.6	95.6
8	60	1/1	3.0	100	100
9	60	1/2	4.0	100	100

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно термодинамическим оценкам, из щелочных растворов с помощью гидразина можно восстановить до металла как платину, так и никель. Схематично процессы восстановления никеля и платины представлены соответственно уравнениями (1) и (2):



При температуре 110°C (в течение 1 ч) и отношении числа молей гидразина ($n_{\text{N}_2\text{H}_4}$) к сумме молей никеля и платины ($n_{\text{Ni}} + n_{\text{Pt}}$) – $n_{\text{N}_2\text{H}_4} / (n_{\text{Ni}} + n_{\text{Pt}})$, обозначенном γ , больше 2.5 наблюдается количественное восстановление платины и никеля (табл. 1). И хотя при $\gamma = 1$ количество гидразиногидрата, согласно стехиометрии реакций (1) и (2), является достаточным, количество восстановившегося никеля составляет ~50%, а платины – порядка 93%. Повышение времени взаимодействия до 180 мин не приводит к изменению глубины восстановления ни платины, ни никеля, фазовый состав также остается постоянным. Это, по-видимому, обусловлено разной устойчивостью образующихся гидразиновых комплексов соответствующих металлов. В случае никеля данная ситуация наблюдалась в работе [44]. Следует отметить, что с ростом температуры устойчивость гидразиновых комплексов падает.

Мольное соотношение $n_{\text{Ni}} : n_{\text{Pt}}$ варьировали от 16 : 1 до 0.5 : 1, при этом во всех случаях фиксировали образование двух твердых растворов замещения Pt–Ni с разными параметрами кристаллической решетки. Фазу, обогащенную по платине, обозначим как α -фазу; ее количество закономерно увеличивается с 2%

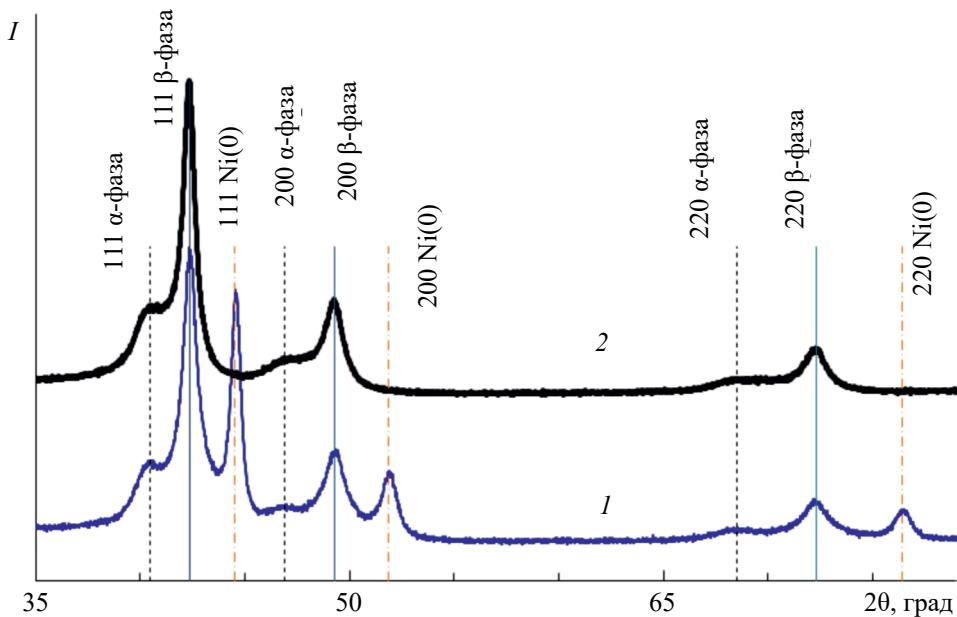


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм образца 4: 1 – синтезированный в течение 1 ч при температуре 110°C, мольное соотношение $n_{\text{Ni}} : n_{\text{Pt}} = 4 : 1$; 2 – материал после обработки твердой фазы 1 M соляной кислотой.

при соотношениях 16 : 1 и 8 : 1 до 45% при соотношении 0.5 : 1, а состав остается практически неизменным, на уровне 90–95 ат. % Pt. В ходе экспериментов (независимо от исходного соотношения) в количестве от 15 до 75% регистрируется еще один твердый раствор, который определим как β -фазу, состав которой зависит от исходного мольного соотношения никеля к платине.

При мольном соотношении $n_{\text{Ni}} : n_{\text{Pt}} = 4 : 1$ на рентгенограмме 1 (рис. 1) четко регистрируются фазы металлического никеля с параметром кристаллической решетки 3.524 Å (44%) и двух твердых никель-платиновых растворов замещения: β -фазы с параметром $a = 3.700$ Å (45%) и α -фазы с $a = 3.885$ Å (11%).

Металлические платина и никель кристаллизуются в кубической гранецентрированной решетке. Различие их параметров и атомных радиусов составляет ~10%, что находится в соответствии с эмпирическим правилом Юм-Розери о возможности образования твердых растворов замещения. Действительно, согласно имеющимся в литературе диаграммам состояния [24, 25], платина и никель образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Через 60 мин при температуре 110°C и соотношении 8 : 1 четко фиксируются две основные фазы, а именно: 68% металлического никеля и

~30% β -фазы состава 2 : 1. В осадке незначительно, но отчетливо регистрируется α -фаза. Изменение соотношения до 16 : 1 закономерно приводит к росту фазы металлического никеля до 85%. При этом никель и платина восстанавливаются из раствора практически количественно. При наличии в системе платины уже в течение 30 мин происходит восстановление ~95% как платины, так и никеля. Если платина в системе отсутствует, то за 30 мин фаза металлического никеля не образуется, через 60 мин глубина его восстановления превышает 90%. По-видимому, образование платины(0) катализирует восстановление никеля: ранее в работе [44] указывалось на возможность автокаталитического разложения гидразиновых комплексов никеля.

Состав α -фазы, обогащенной по платине, примерно одинаковый во всех случаях, независимо от исходного мольного соотношения. В качестве одной из причин ее образования может быть диффузия атомов никеля по дефектам и дислокациям восстановленной платины [43].

Параметр решетки β -фазы уменьшается с ростом соотношения $n_{\text{Ni}} : n_{\text{Pt}}$, причем если мольное отношение представить в логарифмическом виде, то эта зависимость хорошо аппроксимируется уравнением прямой линии с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.98$ (рис. 2). Полученные данные легко объясняются тем, что в описываемых случаях процесс формирования твердых

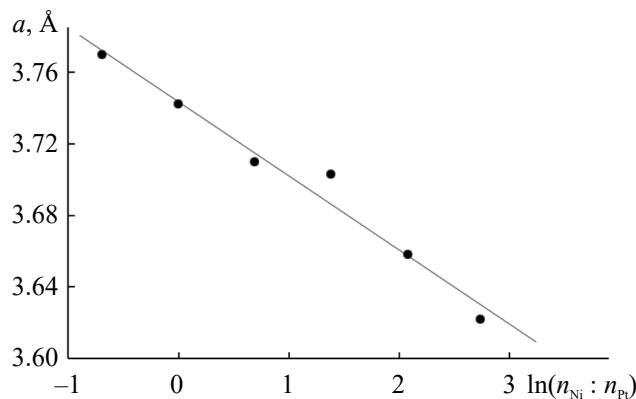


Рис. 2. Зависимость параметра кристаллической решетки β -фазы от логарифма мольного соотношения Ni : Pt.

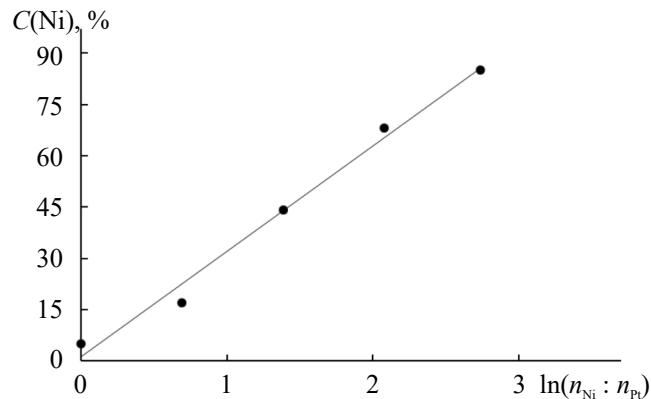
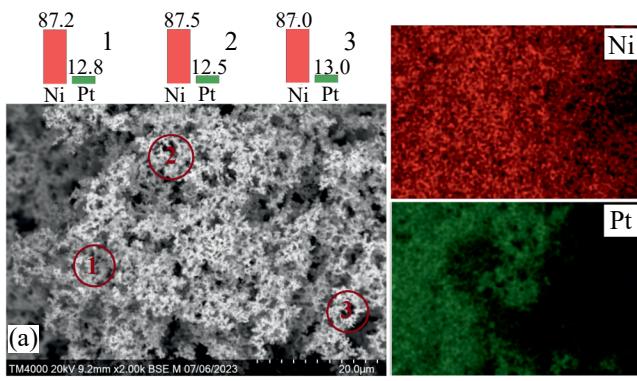
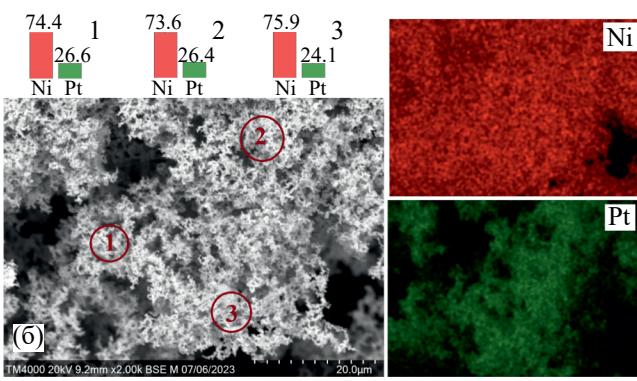


Рис. 3. Зависимость количества фазы Ni(0) в твердой фазе от логарифма мольного соотношения Ni : Pt.



TM4000 20kV 9.2mm x2.00k BSE M 07/06/2023

Рис. 4. СЭМ-изображение, карты распределения элементов и атомное соотношение Ni : Pt в разных точках: а – образец 4; б – образец 7.



TM4000 20kV 9.2mm x2.00k BSE M 07/06/2023

растворов обусловлен совместным осаждением никеля и платины. С изменением исходного мольного соотношения компонентов изменяется и скорость восстановления никеля и платины в полном соответствии с точки зрения формальной кинетики. Таким образом, варьируя мольное соотношение соединений исходных металлов, можно в широких пределах варьировать состав твердого никель-платинового раствора замещения.

Помимо уменьшения параметра кристаллической решетки β -фазы с ростом мольного соотношения никеля к платине происходит увеличение количества фазы металлического никеля (рис. 3). При малом соотношении (0.5 : 1) фаза Ni(0) не регистрируется, в осадке идентифицируются два твердых раствора: α - и β -фазы с параметрами решетки 3.901 и 3.772 Å соответственно.

В ряду напряжений никель стоит левее водорода, поэтому термодинамически он способен растворяться в кислотах, также нет и кинетических

трудностей процесса растворения. Полученные трехфазные биметаллические никель-платиновые порошки при 70°C в закрытых системах обрабатывали в течение 1 ч 1 М раствором соляной кислоты, при этом фаза металлического никеля растворялась полностью, а вот параметры α - и β -фаз оставались неизменными (рис. 1, рентгенограмме 2). Кроме того, результаты химического анализа показывают отсутствие платины в растворе. Таким образом, никель-платиновые твердые растворы замещения – α - и β -фазы – химически и структурно устойчивы в растворе 1 М соляной кислоты.

Электронно-микроскопические исследования типичных образцов (4, 7, табл. 1) показали (рис. 4), что материалы с соотношениями 4 : 1 и 2 : 1 состоят из сферических частиц, агрегированных в цепочки. Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, никель и платина распределены равномерно, и усредненное по совокупности точек атомное соотношение составляет 6.8 : 1 и 3 : 1 соответственно. После обработки материала (образец 4) в 1 М соляной кислоте

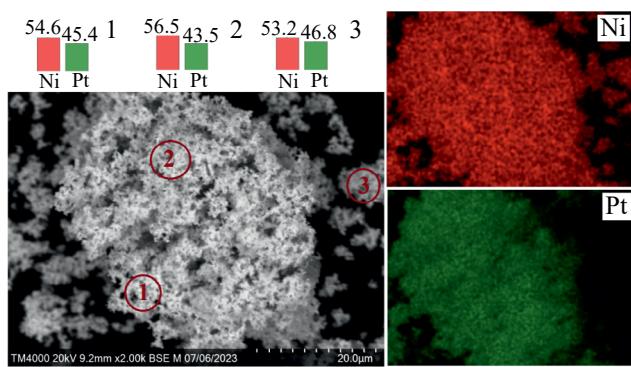


Рис. 5. СЭМ-изображение материала Ni, Pt, образца 4 после обработки в 1 М HCl.

по указанной в экспериментальной части методике соотношение никеля и платины (рис. 5) составило 1.2 : 1, что связано с растворением фазы металлического никеля. При этом заметного изменения морфологии образца не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при совместном восстановлении комплексных соединений платины и никеля из аммиачно-щелочных водных растворов гидразингидратом в гидротермальных условиях при 110°C количественное восстановление происходит в течение 1 ч. Образующиеся фазы формируются в ГЦК-решетке и обладают ферромагнитными свойствами. Методом рентгенофазового анализа доказано образование твердых никель-платиновых растворов замещения. Установлено, что их состав можно варьировать в широком интервале, изменяя мольное соотношение исходных металлов. Показано, что никель-платиновые твердые растворы замещения (α - и β -фазы) химически и структурно устойчивы в растворе 1 М соляной кислоты.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект № FWES-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Behera A., Mittu B., Padhi S. et al. // Micro and Nano Technologies. 2020. P. 639.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821354-4.00025-X>
2. Zhou M., Li C., Fang J. // Chem. Rev. 2020. V. 121. № 2. P. 736.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00436>
3. Ali S., Sharma A.S., Ahmad W. et al. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2021. V. 51. № 5. P. 454.
<https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1743964>
4. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 4. P. 2373.
<https://doi.org/10.1021/cr100449n>
5. Mazhar T., Shrivastava V., Tomar R.S. // J. Pharm. Sci. Research. 2017. V. 9. № 2. P. 102.
6. Wang C., Dragoe D., Colbeau-Justin C. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. V. 15. № 36. P. 42637.
<https://doi.org/10.1021/acsami.3c08842>
7. Соловьева А.Ю., Еременко Н.К., Образцова И.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 416.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X18040049>
8. Schnedlitz M., Fernandez-Perea R., Knez D. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 32. P. 20037.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05765>
9. Chen Y., Yang F., Dai Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 5. P. 1645.
<https://doi.org/10.1021/jp709886y>
10. Chen Y., Liang Z., Yang F. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 49. P. 24073.
<https://doi.org/10.1021/jp207828n>
11. Nadeem M., Yasin G., Bhatti M.H. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 402. P. 34.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.006>
12. Eiler K., Fornell J., Navarro-Senent C. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 14. P. 7749.
<https://doi.org/10.1039/C9NR10757F>
13. Nair K.G., Vishnuraj R., Pullithadathil B. // ACS Appl. Electron. Mater. 2021. V. 3. № 4. P. 1621.
<https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c01103>
14. Li Y.J., Dong K., Ma X.K. et al. // Sep. Purif. Technol. 2023. V. 315. P. 123631.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123631>
15. Руднева Ю.В., Коренев С.В. // Журн. неорган. химии. 2024. Т. 69. № 8. С. 1181.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X24080112>
16. Бумагин Н.А. // Журн. общей химии. 2023. Т. 93. № 2. С. 332.
<https://doi.org/10.1134/S1070363223020147>
17. Shamsabadi A., Haghghi T., Carvalho S. et al. // Adv. Mater. 2023. V. 36. № 10. P. 2300184.
<https://doi.org/10.1002/adma.202300184>
18. Da Silva C.M., Amara H., Fossard F. et al. // Nanoscale. 2022. V. 14. № 27. P. 9832.
<https://doi.org/10.1039/D2NR02478K>
19. Peng C., Pang R., Li J. et al. // Adv. Mater. 2023. V. 36. № 10. P. 2211724.
<https://doi.org/10.1002/adma.202211724>
20. Рашидова С.Ш., Вахидова Н.Р., Алексеева О.В. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 67. № 12. С. 1851.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601146>

21. Godínez-Salomón F., Hallen-López M., Solorza-Feria O. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. № 19. P. 14902. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.157>
22. Zhao Y., Yang X., Tian J. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. № 8. P. 3249. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.112>
23. Wang R., Wang H., Luo F. et al. // Electrochim. Energy Rev. 2018. V. 1. P. 324. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0013-0>
24. Dahmani C.E., Cadeville M.C., Sanchez J.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 11. P. 1208. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.1208>
25. Федоров П.П., Попов А.А., Шубин Ю.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1805. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600748>
26. Логутенко О.А., Титков А.И., Воробьев А.М. и др. // Журн. общей химии. 2018. Т. 88. № 2. С. 311.
27. Борисов Р.В., Белоусов О.В., Лихацкий М.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 11. С. 1537. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600573>
28. Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Bogomyakov A.S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 124. № 1. P. 1008. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07897>
29. Белоусов О.В., Борисов Р.В., Белоусова Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1380. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21100032>
30. Фесик Е.В., Бусланова Т.М., Мельникова Т.И. др. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 12. С. 1363. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18120035>
31. Pinchuit S., Phuruangrat A., Wannapop S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67 (Suppl. 2). P. S199. <https://doi.org/10.1134/S0036023622602148>
32. Симоненко Т.Л., Дудорова Д.А., Симоненко Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1849. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601591>
33. Поляков Е.В., Цуканов Р.Р., Булдакова Л.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 852. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22060204>
34. Васильченко Д.Б., Комаров В.Ю., Ткачев С.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1707. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601018>
35. Воробьев А.М., Титков А.И., Логутенко О.А. // Журн. общей химии. 2022. Т. 92. № 3. С. 484. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22030106>
36. Тупикова Е.Н., Платонов И.А., Бондарева О.С. и др. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 803. <https://doi.org/10.31857/S0453881121060186>
37. Wang Y., Yan R., Xiang Q. et al. // Chem. Select. 2023. V. 8. № 41. P. e202303718. <https://doi.org/10.1002/slct.202303718>
38. Wang K., Wang Y., Geng S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. № 22. P. 2113399. <https://doi.org/10.1002/adfm.202113399>
39. Leteba G.M., Mitchell D.R., Levecque P.B. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 6. P. 5718. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00915>
40. Liu X., Xu G., Chen Y. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 7619. <https://doi.org/10.1038/srep07619>
41. Li Y.J., Dong K., Ma X.K. et al. // Sep. Purif. Technol. 2023. V. 315. P. 123631. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123631>
42. Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2023. Т. 29. № 5. С. 15. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-15-24>
43. Belousov O.V., Belousova N.V., Sirotina A.V. et al. // Langmuir. 2011. V. 27. № 18. P. 11697. <https://doi.org/10.1021/la202686x>
44. Конин Г.А., Большаков А.М., Хмелевская Л.В. // Коорд. химия. 1996. Т. 22. № 12. С. 928.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF BIMETALLIC PLATINUM-NICKEL POWDERS AND THEIR STRUCTURAL CHARACTERISTICS

O. V. Belousov^{a, b}, N. V. Belousova^b, R. V. Borisov^{a, b, *}, A. M. Zhizhaev^a

^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036 Russia

^bSiberian Federal University, Svobodny Ave., 79, Krasnoyarsk, 660041 Russia

*e-mail: roma_boris@list.ru

The processes of combined reduction of platinum and nickel complex compounds from ammonia-alkaline aqueous solutions with hydrazine hydrate under hydrothermal autoclave conditions are studied. It was established that quantitative precipitation of nickel and platinum occurred within 1 hour at a temperature of 110°C. All phases formed during the reduction had the fcc lattices and exhibited ferromagnetic properties. X-ray phase analysis has proven the formation of solid platinum-nickel substitution solutions. The molar ratio of nickel to platinum was varied from 16/1 to 0.5/1, and in all cases the formation of two phases of the solid nickel-platinum substitution solution was found out: one of variable composition depending on the initial molar ratio of nickel and platinum, with a lattice parameter of 3.622–3.772 Å, which corresponds to 25–62 at. % of platinum; and the second one, enriched in platinum, of practically unchanged composition (90–95 at. %) with a parameter of 3.885–3.901 Å. At ratios from 16/1 to 1/1, in addition to two phases of the solid solution, a nickel phase with a crystal lattice parameter of 3.527 Å was clearly recorded. When the initial ratio of nickel to platinum was 0.5/1, an individual phase of metallic nickel was not detected. It was found that under hydrothermal conditions, nickel dissolved in a solution of 1 M hydrochloric acid, and solid solutions were chemically and structurally stable.

Keywords: platinum, nickel, bimetals, highly dispersed powders, solid solutions, hydrothermal synthesis