

УДК 546.73

В. А. Литвин, М. О. Митник,
Я. Д. Король, Р. Л. Галаган**ДИФРАКТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ
НАНОЧАСТИНОК ЗАЛІЗА ТА КОБАЛЬТУ У СКЛАДІ МЕТАЛ-КАРБОНОВИХ
НАНОКОМПОЗИТІВ**

Формування наночастинок заліза та кобальту в процесі одержання метал-карбонівих наноконпозитів при використанні у ролі металовмісних прекурсорів синтетичних фульватів та синтетичних гуматів цих металів характеризується рядом особливостей. Відомо, що при кімнатній температурі залізо має об'ємно-центровану кубічну решітку (ОЦК). Однак, для наночастинок цього металу, що формуються в умовах піролізу ферум(II) фульвату у атмосфері H_2 , стійкою модифікацією є форма з гранецентрованою кубічною решіткою (ГЦК). Форма з ОЦК решіткою також присутня, але її вміст не перевищує 10 % від вмісту ГЦК форми.

У ферум-карбонівому наноконпозиті, одержаному піролізом ферум(II) гумату у атмосфері H_2 форми ГЦК і ОЦК присутні у приблизно однакових кількостях. В обох випадках на дифрактограмах наноконпозитів фіксується рефлекс (002) від графіто-подібної фази (ГПФ) невідомої природи.

На дифрактограмах наноконпозитів, які добували піролізом кобальт(II) фульвату та кобальт(II) гумату у водневій атмосфері фіксуються лише рефлекси від ГЦК решітки, яка за кімнатної температури не властива для

металічного кобальту. При температурі нижчій за 457 °С кобальт зазнає поліморфного перетворення мартенситного типу, формуючи структуру з гексагональною щільною упаковкою.

Така поведінка нанокристалічного кобальту може бути пояснена тим, що в процесі формування нанокристалів з атомів розміри кристалітів залишаються менші від критичного розміру зародка, необхідного для початку росту гексагональної фази. Для випадку ферум-карбонowego нанокмползиту, одержаного з ферум(II) фульвату, критичний розмір в умовах піролізу досягається у значної частини зародків.

Ключові слова: синтетичні фульвати, синтетичні гумати, кобальт-карбоніві нанокмползиту, ферум-карбоніві нанокмползиту, рентгенівська дифрактометрія.

Вступ

Металічні наночастинки у карбонівих матрицях привертають увагу насамперед своїми каталітичними властивостями, які залежать від кристалічної структури металу. Для нанорозмірних систем стійкість різних кристалічних форм залежить від розміру кристалітів. Для металічного кобальту в роботах [1,2] було відмічено, що зменшення величини кристалітів до нанорозміру внаслідок пластичної деформації перешкоджає переходу високотемпературної ГЦК-фази у низькотемпературну гексагональну фазу. Зміна відношення кількості поверхневих атомів до їх загальної кількості при переході до нанокристалічного стану впливає також на температуру фазових переходів, магнітні та електричні властивості матеріалів.

Метою роботи було з'ясування відносної стійкості форм кристалічної структури наночастинок заліза та кобальту у метал-карбонівих нанокмползитах, одержаних піролізом синтетичних фульватів та синтетичних гуматів Кобальту і Феруму у відновлюючій атмосфері H_2 .

Матеріали та методика дослідження

Попередниками у синтезі метал-карбонівих нанокмползитів були синтетичні ферум(II) фульват, кобальт(II) гумат та ферум(II) фульват і ферум(II) гумат. Для одержання фульватів металів використовували фульвокислоту, синтезовану *ex tempore* з пірокатехіну масою 2.2 г за методикою, описаною у роботі [3]. До розчину фульвокислоти об'ємом 100 см³, попередньо нейтралізованого до рН = 11, додавали 20 см³ 1 М розчину солі відповідного металу. Осад, що випав, промивали декантациєю, центрифугували при 3000 об/хв і висушували при 120 °С.

Гумати металів одержували з гумінової кислоти, синтезованої за методикою, описаною в роботі [4]. Суспензію 2.0 г синтетичної гумінової кислоти у 100 см³ води, нейтралізували лугом до значення рН = 11. До одержаного розчину додавали 20 см³ 1 М розчину солі відповідного металу і проводили кінцеві операції як і при синтезі фульватів.

Піроліз гуматів і фульватів проводили у трубчастій печі при температурі 1000 ± 50 °С при постійному пропусканні H_2 . Час піролізу в усіх випадках складав 10 хв з моменту досягнення номінальної температури. Охолодження печі до кімнатної температури також проводилось при пропусканні водню.

Порошкоподібні продукти піролізу (метал-карбоніві нанокмползиту) використовували для приготування зразків для дифрактометричного дослідження. Густу пасту, виготовлену шляхом змішування порошку з розведеною полівінілацетатною емульсією, наносили тонким шаром на скляну пластинку і висушували при кімнатній температурі. Дифрактограми знімали у випромінюванні $Fe_{K\alpha}$.

Результати та їх обговорення

Дифрактограми ферум-карбонічних і кобальт-карбонічних наноконкомпозитів подано на рис. 1 і на рис. 2. Відомо, що при кімнатній температурі залізо має об'ємно-центровану кубічну решітку (ОЦК). Однак, для наночастинок цього металу, що формуються в умовах піролізу ферум(II) фульвату у атмосфері H_2 , стійкою модифікацією є форма з гранецентрованою кубічною решіткою (ГЦК). Форма з ОЦК решіткою також присутня, але її вміст не перевищує 10 % від вмісту ГЦК форми.

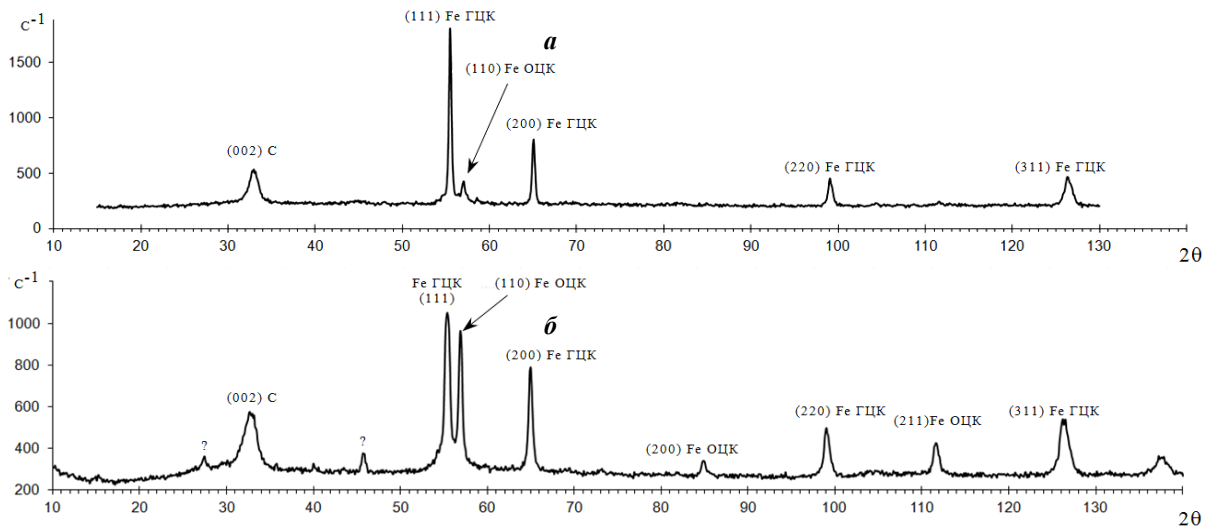


Рис. 1. Дифрактограми ферум-карбонічних наноконкомпозитів, одержаних:
а) з ферум(II) фульвату, б) з ферум(II) гумату

На дифрактограмах кобальт-карбонічних наноконкомпозитів, одержаних як з фульвату, так і з гумату Кобальту(II), фіксуються виключно рефлекси ГЦК-фази. Ця фаза за кімнатної температури не властива для металічного кобальту. При температурі нижчій за $457\text{ }^\circ\text{C}$ кобальт зазнає поліморфного перетворення мартенситного типу, формуючи структуру з гексагональною щільною упаковкою.

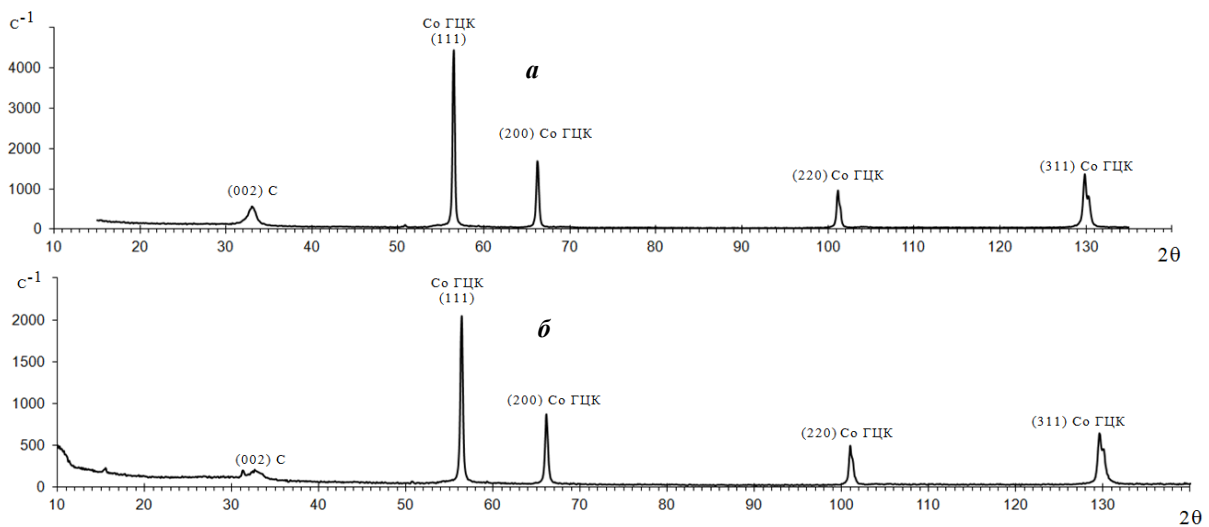


Рис. 2. Дифрактограми кобальт-карбонічних наноконкомпозитів, одержаних:
а) з кобальт(II) фульвату, б) з кобальт(II) гумату

Розміри L областей когерентного розсіяння (ОКР) визначалися за шириною ліній на дифрактограмах (β), яка дорівнює різниці між загальною B та інструментальною шириною b , тобто $\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$. У загальному випадку при обчисленні розміру ОКР враховуються мікронапруги кристалічної ґратки згідно з формулою:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} + 4\varepsilon \cdot \text{tg } \theta,$$

де L – розмір ОКР, Å; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, Å; β – ширина лінії на половині висоти, радіани; θ – кут падіння променя на зразок; ε – мікронапруги кристалічної ґратки.

У нашій роботі другий доданок не враховувався, оскільки при формуванні металічної частинки «знизу вгору» немає причин для виникнення пластичної деформації. Одержані дані узагальнені в таблиці 1.

Таблиця 1

Типи ґратки і розміри ОКР синтезованих наноккомпозитів

Наноккомпозит	Кристалічна ґратка	Розмір ОКР, нм
Ферум-карбонівий з ферум(II) фульвату	ГЦК	44
Ферум-карбонівий з ферум(II) гумату	ГЦК	19
Ферум-карбонівий з ферум(II) гумату	ОЦК	28
Кобальт-карбонівий з кобальт(II) фульвату	ГЦК	52
Кобальт-карбонівий з кобальт(II) гумату	ГЦК	48

Висновки

Проведено рентгено-дифрактометричне дослідження метал-карбонівих наноккомпозитів Феруму і Кобальту, одержаних піролізом гуматів та фульватів цих металів. З'ясовано, що для наночастинок кобальту перехід до низькотемпературної гексагональної модифікації повністю загальмований. Пояснення цього факту ми вбачаємо в тому, що на завершальній стадії синтезу розмір кристалітів кобальту є менший за критичний розмір зародка нової фази.

Наночастинки заліза у ферум-карбонівому наноккомпозиті, одержаного піролізом ферум(II) фульват, мають ГЦК структуру, з незначною домішкою ОЦК частинок, тоді як у наноккомпозиті, добутому піролізом ферум(II) гумату, частинки з ГЦК і ОЦК ґратками присутні у приблизно рівних кількостях.

Список використаної літератури

1. Альмухаметов Р. Ф. Исследование структурных превращений в пластически деформированном кобальте / Р. Ф. Альмухаметов, Л. А. Габдрахманова // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 1. – С. 7–9.
2. Валеев И. Ш. Термическое расширение кобальта в различных структурных состояниях / И. Ш. Валеев, В. И. Сергеев, Х. Я. Мулюков // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 3. – С. 558–561.
3. Патент України № 78162, МПК⁶ C07C 37/00 / Спосіб одержання синтетичних фульватів / Галаган Р. Л.; заявл. 02.12.2005, опубл. 15.02.2007, Бюл. № 2.
4. Патент України № 94989, МПК⁶ C08G 8/00 / Спосіб одержання синтетичних гумінових кислот та їх застосування у синтезі наночастинок срібла / Галаган Р. Л., Литвин В. А.; заявл. 07.09.2009, опубл. 11.05.2010, Бюл. № 12.

Одержано редакцією 25.02.2014

Прийнято до публікації 06.03.2014

Аннотация. Литвин В. А., Мытник Н. А., Король Я. Д., Галаган Р. Л. Дифрактометрическое исследование структурных особенностей наночастиц железа и кобальта в составе металл-углеродных наноккомпозитов. Формирование наночастиц железа и кобальта в процессе получения металл-углеродных

нанокмползтов при использовании в качестве металлосодержащих прекурсоров синтетических фульватов и синтетических гуматов этих металлов, характеризуется рядом особенностей. Известно, что при комнатной температуре железо имеет объемно-центрированную кубическую решетку (ОЦК). Однако, для наночастиц этого металла, что формируется в условиях пиролиза железо(II) фульвата в атмосфере H_2 , устойчивой модификацией является форма с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК). Форма с ОЦК решеткой также присутствует, но ее содержание не превышает 10 % от содержания ГЦК формы.

В феррум-углеродном нанокмползите, полученном пиролизом железо(II) гумата в атмосфере H_2 , формы ГЦК и ОЦК присутствуют в примерно одинаковых количествах. В обоих случаях на дифрактограммах нанокмползтов фиксируется рефлекс (002) от графитоподобной фазы (ГПФ) неизвестной природы.

На дифрактограммах нанокмползтов, полученных пиролизом кобальт(II) фульвата и кобальт(II) гумата в водородной атмосфере, фиксируются только рефлексы от ГЦК решетки, которая при комнатной температуре не свойственна для металлического кобальта. При температуре ниже 457 °C кобальт претерпевает полиморфное превращение мартенситного типа, формируя структуру с гексагональной плотной упаковкой.

Такое поведение нанокристаллического кобальта может быть объяснено тем, что в процессе формирования нанокристаллов из атомов, размеры кристаллитов остаются меньше критического размера зародыша необходимого для начала роста гексагональной фазы. Для случая жеозо-углеродного нанокмползта, полученного из железо(II) фульвата, критический размер в условиях пиролиза достигается у значительной части зародышей.

Ключевые слова: синтетические фульваты, синтетические гуматы, кобальт-углеродные нанокмползиты, железо-углеродные нанокмползиты, рентгеновская дифрактометрия.

Summary. Litvin V. A., Mytnik N. A., Korol J. D., Galagan R. L. **Diffraction study of the structural features of iron and cobalt nanoparticles as part of the metal-carbon nanocomposites.** Formation of iron and cobalt nanoparticles in the process of producing a metal-carbon nanocomposites for use as metal-containing precursors of synthetic humate and fulvates of these metals, characterized by several features. It is known that at room temperature, iron has a body-centered cubic lattice (bcc). However, nanoparticles of metal that formed under conditions of pyrolysis of ferrum(II) fulvates under H_2 , stable modification is a form with a face-centered cubic lattice (fcc). Form bcc lattice is also present, but its content does not exceed 10 % of the content of the fcc form.

In ferrum-carbon nanocomposite obtained by pyrolysis ferrum(II) humate under H_2 forms fcc and bcc are present in approximately equal amounts. In both cases, the diffraction patterns of nanocomposites fixed reflex (002) of graphite-like phase of unknown nature.

On the diffraction patterns of nanocomposites, prepared by pyrolysis of cobalt(II) fulvates and cobalt(II) humate in a hydrogen atmosphere are fixed only reflections from the fcc lattice, which at room temperature are not peculiar to metallic cobalt. At temperatures below 457°C the cobalt transformation of the martensitic type, forming a structure with hexagonal close packing.

This behavior of nanocrystalline cobalt can be explained by the fact that during the formation of the nanocrystal atoms the crystallite sizes are smaller than the critical size necessary for starting nucleus growth of the hexagonal phase. For the case of ferrum-carbon nanocomposite obtained from ferrum(II) fulvates, the critical size in pyrolysis conditions is achieved in a significant part of nucleus.

Keywords: synthetic fulvates, synthetic humates, cobalt-carbon nanocomposites, ferrum-carbon nanocomposites, X-ray diffraction.