

УДК 548.736.14:548.4:546.73:548.312.6

СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОБАЛЬТА, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИЗ ОКСИДОВ Co_3O_4 © 2008 С.В. Черепанова^{1*}, О.А. Булавченко¹, С.В. Цыбуля^{1,2}¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 18 июля 2007 г.

Методом рентгеновской дифракции исследован металлический кобальт, полученный путем восстановления нанокристаллических частиц Co_3O_4 . Частицы металлического кобальта имеют высокую концентрацию дефектов упаковки, т.е. нарушения последовательности упаковки слоев *ABABAB...*, что проявляется на рентгеновских дифракционных картинах как анизотропное уширение дифракционных пиков. Проведено моделирование дифракционных картин α -Co с различной концентрацией дефектов упаковки.

Ключевые слова: дефекты упаковки, моделирование, рентгенография *in situ*.

ВВЕДЕНИЕ

Нарушения кристаллической структуры различного рода в металлах являются предметом многочисленных исследований, причем, по-видимому, исторически именно металлический кобальт является первым объектом, в котором экспериментально обнаружены дефекты упаковки [1]. Для массивного кобальта известны две кристаллические модификации: α -Co, имеющий структуру гексагональной плотнейшей упаковки (ГПУ), и β -Co с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой. α -Co является стабильным при комнатной температуре. Вследствие незначительной разницы в величинах свободной энергии и структурного сходства обеих фаз в структуре каждой модификации легко образуются дефекты плотнейшей упаковки — случайным образом распределенные по объему кристалла нарушения в наложении слоев. Возможно формирование и более сложных дефектных состояний — когерентных гетерогенных систем, представляющих собой совокупность чередующихся когерентно связанных по плоскости плотнейшей упаковки микродоменов различной структуры (микровключений одной фазы в матрицу другой), описанных нами в работе [2].

Нарушение регулярного порядка в чередовании слоев приводит к специфическим дифракционным эффектам, таким как уширение и/или смещение дифракционных пиков с определенными индексами [3], появление максимумов диффузного рассеяния [2] и т.д. Качественный анализ типа нарушений и количественная оценка концентрации планарных дефектов могут быть выполнены с использованием метода моделирования дифракционных картин для одномерно разупорядоченных структур [4].

В настоящей работе проведено исследование структуры частиц металлического кобальта, формирующихся в процессе восстановления нанокристаллических образцов оксида Co_3O_4 . Интерес к этим модельным системам возник в связи с изучением особенностей формирования и активации кобальтсодержащих катализаторов, используемых в ряде химических процессов, и, в частности, для осуществления синтеза Фишера—Тропша [5].

* E-mail: svch@catalysis.ru

В силу того, что высокодисперсные частицы кобальта реокисляются на воздухе, дифракционный эксперимент был выполнен в условиях *in situ*.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Рентгеновские дифракционные исследования *in situ* проводились на дифрактометре D-500 Siemens (излучение $\text{CuK}\alpha$), оборудованном высокотемпературной камерой-реактором [6], в которой образцы были восстановлены водородом при температуре 210 °С. Дифракционные картины были получены после охлаждения образцов сканированием по точкам в интервале углов $2\theta = 40\text{—}80^\circ$ с шагом $0,05^\circ$ и временем накопления в каждой точке 5 с.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН

Моделирование дифракционных картин проведено по программе [3], реализующей метод построения полного профиля рентгеновских дифракционных картин для высокодисперсных и частично разупорядоченных объектов. Рентгеновские дифракционные картины рассчитываются на основе статистической модели одномерно- (1D) разупорядоченного кристалла. При расчетах используется тот факт, что область рассеяния от двумерно- (2D) периодического слоя локализована вдоль стержней, проходящих через узлы 2D периодической обратной решетки, которые определяются целыми числами h и k . Такая же локализация области рассеяния сохраняется и для 1D разупорядоченного кристалла. Модель 1D разупорядоченного кристалла задается как статистическая последовательность 2D периодических слоев различных типов [7, 8].

В качестве правила для генерирования статистической последовательности слоев возможно использование цепи Маркова (ЦМ) n -го порядка. Нулевой порядок ЦМ означает совершенно случайную последовательность слоев. Чтобы задать ближний порядок в чередовании слоев или в способах их наложения, используют ЦМ с порядком, большим нуля [7, 8]. Фактор ближнего порядка *в чередовании слоев* $S = 1$ означает, что появление каждого типа слоя зависит от того, каким был предыдущий слой; $S = 2$ означает, что появление каждого слоя зависит от того, какими были два предыдущих слоя и т.д. Фактор ближнего порядка *в способах наложения слоев* [8] $G = 1$ означает, что появление каждого способа наложения в паре смежных слоев зависит от того, каким был способ наложения в предыдущей паре слоев; $G = 2$ означает, что появление каждого способа наложения в паре смежных слоев зависит от того, какими были способы наложения в двух предыдущих парах слоев. От значений S и G зависит набор вероятностных параметров. В случае $S = 0$ задаются лишь вероятности W_i появления каждого типа слоя i . При $S = 1$ кроме W_i необходимо задать условные вероятности P_{ij} следования каждого типа слоя j за каждым типом слоя i . В случае $G = 0$ задаются вероятности W_l^{ij} появления каждого способа наложения l в каждой паре смежных слоев ij . При $G = 1$ кроме W_l^{ij} необходимо задать условные вероятности P_{lm}^{ijk} следования каждого способа наложения m в паре смежных слоев jk за способом наложения l в паре смежных слоев ij .

Использование ЦМ в качестве правила для генерирования последовательности слоев позволяет использовать для расчета распределения интенсивности матричный формализм, предложенный в работе [4]. Оптимизируемыми параметрами модели являются количество и размеры слоев, а также значения вероятностных параметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве исходных были использованы три образца Co_3O_4 , которые восстанавливались водородом непосредственно в рентгеновской камере в описанных выше условиях. Первый образец получен из $\text{Co}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ разложением на воздухе при $T = 300$ °С, средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанный по формуле Шеррера, составляет 14 нм. Второй образец получен из первого прокаливанием на воздухе при $T = 500$ °С в течение 4 ч, средний размер ОКР составляет 31 нм. Третий образец — реактив марки ЧДА, имеет средний размер

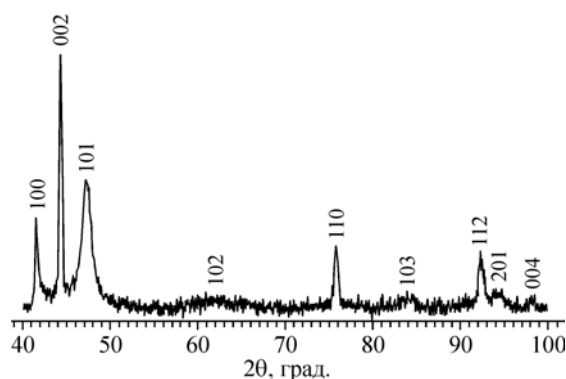


Рис. 1. Типичная дифракционная картина металлического кобальта, восстановленного из нанокристаллических образцов Co_3O_4

33 нм. Дифракционные картины всех трех образцов после восстановления оказались сходными, характерными для металлического кобальта с ГПУ структурой, однако с резко выраженной анизотропией уширения пиков. На рис. 1 представлена типичная экспериментальная рентгенограмма образцов после восстановления. Можно видеть, что рефлекс 101 уширен по сравнению с рефлексами 100, 002, 110, 112, а рефлексы 102 и 103 сильно размыты и практически отсутствуют. Было сделано предположение, что это является следствием высокой концентрации дефектов упаковки (ДУ), которую мы попытались оценить путем моделирования дифракционных картин.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН

В таблице представлены параметры модели для идеальной ГЦК структуры в направлении плотнейшей упаковки, для идеальной ГП упаковки и ГПУ, содержащей ДУ.

ГЦК структура в направлении плотнейшей упаковки может быть представлена как чередование трех слоев $ABCABC\dots$. Каждый последующий слой может быть получен из предыдущего смещением на один и тот же вектор (либо на вектор $\mathbf{T}_1 = (2/3, 1/3)$, либо на вектор $\mathbf{T}_2 = (1/3, 2/3)$). Для определенности примем, что $B = A + \mathbf{T}_1$, $C = B + \mathbf{T}_1$, $A = C + \mathbf{T}_1$. Таким образом, для задания модели ГЦК структуры в направлении плотнейшей упаковки достаточно задать один тип слоя и один способ наложения этого слоя на себя (см. таблицу).

ГПУ структура может быть представлена как чередование двух слоев $ABAB\dots$, где $B = A + \mathbf{T}_1$, а $A = B + \mathbf{T}_2$. То есть каждый последующий слой получается из предыдущего поочередным смещением то на вектор $\mathbf{T}_1 = (2/3, 1/3)$, то на вектор $\mathbf{T}_2 = (1/3, 2/3)$. Таким образом, для задания модели ГПУ решетки достаточно задать один тип слоя и два способа наложения этого слоя на себя (см. таблицу). Очевидно, что способ наложения в каждой паре слоев зависит от того, какой способ наложения был в предыдущей паре, поэтому фактор ближнего порядка $G = 1$.

Параметры моделей для идеальных ГЦК и ГПУ структур, а также ГПУ структуры, содержащей ДУ с концентрацией α

Параметр	ГЦК	ГПУ	ГПУ с ДУ
Фактор ближнего порядка в чередовании слоев, S	0	0	0
Количество типов слоев, R	1	1	1
Фактор ближнего порядка в наложении слоев, G	0	1	1
Количество способов наложения друг на друга, M	1	2	2
I способ наложения, \mathbf{T}_1	$(2/3, 1/3)$	$(2/3, 1/3)$	$(2/3, 1/3)$
II способ наложения, \mathbf{T}_2	—	$(1/3, 2/3)$	$(1/3, 2/3)$
Вероятность \mathbf{T}_1 , W_1	1	0,5	0,5
Вероятность \mathbf{T}_2 , W_2	—	0,5	0,5
Условная вероятность следования \mathbf{T}_1 за \mathbf{T}_1 , P_{11}^{111}	1	0	α
Условная вероятность следования \mathbf{T}_2 за \mathbf{T}_1 , P_{12}^{111}	—	1	$1 - \alpha$
Условная вероятность следования \mathbf{T}_1 за \mathbf{T}_2 , P_{21}^{111}	—	1	$1 - \alpha$
Условная вероятность следования \mathbf{T}_2 за \mathbf{T}_2 , P_{22}^{111}	—	0	α

Появление ДУ в ГПУ структуре означает, что за одним способом наложения в паре слоев может следовать тот же способ наложения в последующей паре слоев, т.е. за T_1 может следовать T_1 и за T_2 может следовать T_2 . То есть в отличие от совершенной ГПУ, в которой параметры условной вероятности следования одного способа наложения за тем же способом наложения $P_{ii} = 0$, в ГПУ, содержащей дефекты упаковки, $P_{ii} = \alpha$, где α — вероятность ДУ (см. таблицу). Слой задавался с помощью параметров 2D элементарной гексагональной ячейки $a = b = 0,25$ нм и толщины слоя $0,203$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Модельные дифракционные картины показаны на рис. 2. Для всех моделей количество слоев равнялось 50, что соответствует приблизительно 10 нм. Форма слоя задавалась как круг диаметром 10 нм.

Видно, что с увеличением концентрации ДУ пики ГПУ 002, 110, 112 и 004 остаются без изменений. В то же время пики 100, 101, 102, 103 и 201 с увеличением концентрации ДУ становятся шире. Причем отмечается анизотропное уширение пиков, т.е. зависящее от кристаллографического направления. Так, пик 100 уширяется в меньшей степени по сравнению с пиками 102 и 103. Для размера 10 нм пики 102 и 103 превращаются в очень широкие гало (т.е. практически исчезают) при концентрациях ДУ 0,2 (см. рис. 2, *з*) и 0,3 (см. рис. 2, *д*).

Сравнение дифракционных картин для моделей ГПУ с дефектами упаковки (см. рис. 2, *в*, *з*, *д*) с модельной дифракционной картиной для идеальной ГЦК структуры (см. рис. 2, *а*) показывает, что с увеличением концентрации ДУ не изменяются те дифракционные пики, которые совпадают по положению с пиками ГЦК структуры. Именно эти пики могут быть использованы для определения средних размеров ОКР в образцах со структурой ГПУ, имеющих дефекты упаковки.

По экспериментальным дифракционным данным с использованием формулы Шеррера был определен средний размер ОКР, который оказался приблизительно равным 20 нм. Дифракционная картина, рассчитанная для ГПУ структуры с этим средним размером кристаллитов, хорошо соответствует экспериментальной в области пиков 002, 110 и 112 (рис. 3, *а*). Остальные рассчитанные пики существенно уже экспериментальных. Введение ДУ с концентрацией $\alpha = 0,2$ позволило нам добиться хорошего соответствия рассчитанной рентгенограммы с экспериментальной (см. рис. 3, *б*).

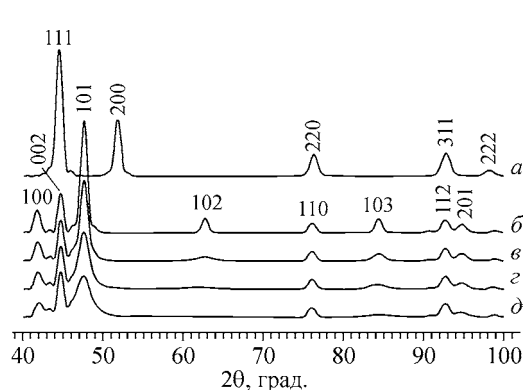


Рис. 2. Дифракционные картины, рассчитанные для идеальной ГЦК структуры — *а*; идеальной ГПУ структуры — *б*; ГПУ структуры с концентрацией ДУ $\alpha = 0,1$ — *в*, $\alpha = 0,2$ — *з*; $\alpha = 0,3$ — *д*. Наличие сателлитных максимумов вблизи наиболее сильных рефлексов, в том числе для случая идеальных упаковок (*а*) и (*б*), обусловлено тем, что при расчетах использовалось монодисперсное распределение частиц по размерам

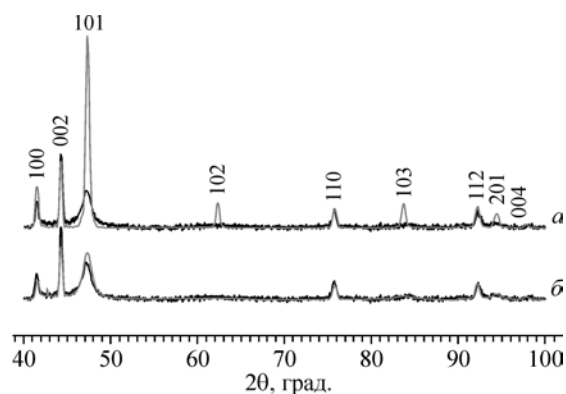


Рис. 3. Экспериментальная рентгенограмма (черная) и дифракционные картины (серые), рассчитанные для идеальной ГПУ структуры — *а*, ГПУ структуры с концентрацией ДУ $\alpha = 0,2$ — *б*

ВЫВОДЫ

В результате восстановления нанокристаллических образцов Co_3O_4 с размерами ОКР от 14 до 33 нм получаются частицы металлического кобальта с ГПУ структурой и размерами ОКР ~20 нм. Дифракционные картины, полученные *in situ*, имеют некоторые особенности. Во-первых, пик 101 очень сильно уширен по сравнению с пиками 100, 002, 110 и 112. Во-вторых, пики 102 и 103 представлены на экспериментальных рентгенограммах в виде очень широких гало, т.е. практически отсутствуют. Моделирование рентгеновских дифракционных картин показало, что такие дифракционные эффекты характерны для ГПУ структуры с концентрацией дефектов упаковки около 20 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilson A.J.C. // Proc. Roy. Soc. – 1942. – **A180**. – P. 277.
2. Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Хасин А.А. и др. // Докл. РАН. – 1999. – **366**, № 2. – С. 216.
3. Cherepanova S.V., Tsybulya S.V. // Materials Science Forum. – 2004. – **443**, N 4. – P. 87.
4. Kakinoki J., Komura Y. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1952. – **7**. – P. 30.
5. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
6. Vishnevskii A.L., Molchanov V.V., Kriger T.A., Plyasova L.M. In: Intern. Conf. On Powder Diffraction and Crystal Chemistry – St. Petersburg, 1994. – P. 206.
7. Drits V.A., Tchoubar C. X-ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures. – Berlin: Springer Verlag, 1990.
8. Сахаров Б.А., Наумов А.С., Дриц В.А. // Докл. АН СССР. – 1982. – **265**, № 4. – С. 871.