

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

## Структура частиц металлического кобальта, формирующихся при восстановлении микросфер $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученных методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей

А. А. Новакова<sup>1,a</sup>, А. В. Должикова<sup>1,b</sup>, Н. В. Шатрова<sup>2</sup>, В. В. Левина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технический университет (МИСиС).

Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4.

E-mail: <sup>a</sup>novakova.alla@gmail.com, <sup>b</sup>dol\_nas@mail.ru

Статья поступила 02.09.2016, подписана в печать 17.11.2016.

Методом рентгеновской дифракции исследован процесс восстановления сферических частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученных методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей (ПУЗА), до чистого кобальта. Восстановление проводилось в атмосфере водорода при температурах 200–350 °С. Был проведен фазовый анализ восстановленных частиц, который показал их неоднородность (сосуществование  $\alpha$ -Co и  $\beta$ -Co). Обнаружено увеличение содержания фазы  $\beta$ -Co в образцах при повышении температуры отжига.

*Ключевые слова:* пиролиз ультразвуковых аэрозолей, сферические частицы,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha$ -Co,  $\beta$ -Co.

УДК: 539. PACS: 68.37.Nk, 61.43.Gt.

### Введение

Методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей [1] при температуре 1000 °С из 10 %-го раствора нитрата кобальта ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) были получены микросферы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  со средним диаметром 3 мкм. Эти микросферы составлены из частиц, размер которых не превышает 30 нм (рис. 1).

Затем эти сферические частицы восстанавливались в атмосфере водорода при температурах 200, 220, 240, 300 и 350 °С. Следует отметить, что в процессе восстановления микросферы претерпевали деформации и разломы, но в большинстве своем сохраняли сферическую морфологию (рис. 2).

В нашей работе мы исследовали полученную структуру восстановленных образцов кобальта при разных температурах.

Известно, что для массивного кобальта существуют две кристаллические модификации:  $\alpha$ -Co, имеющий структуру гексагональной плотнейшей упаковки (ГПУ) (рис. 3, а), и  $\beta$ -Co с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой (рис. 3, б).

$\alpha$ -Co стабилен при комнатной температуре [3],  $\beta$ -Co формируется при температурах выше 450 °С для массивного образца [4]. В структуре каждой из этих модификаций легко образуются дефекты плотнейшей упаковки: случайным образом распределенные по объему кристалла нарушения в наложении

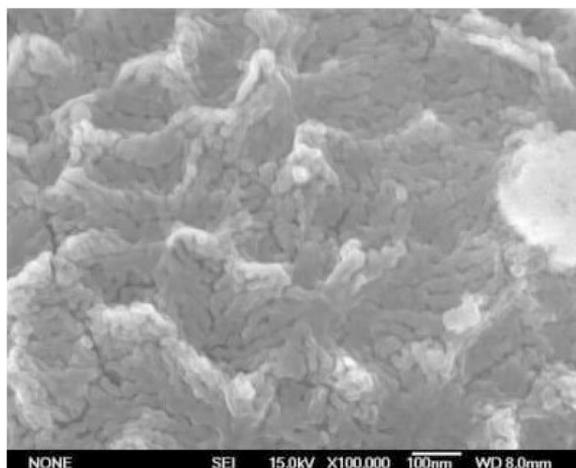
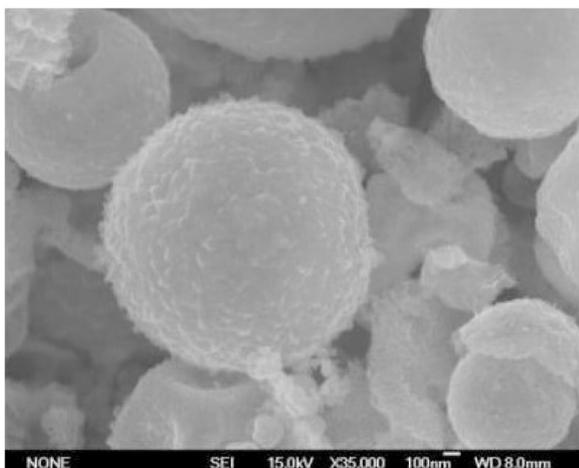


Рис. 1. Микрофотографии микросфер  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученные на электронном сканирующем микроскопе [1]: а — структура микросфер; б — наночастицы, составляющие стенки микросфер

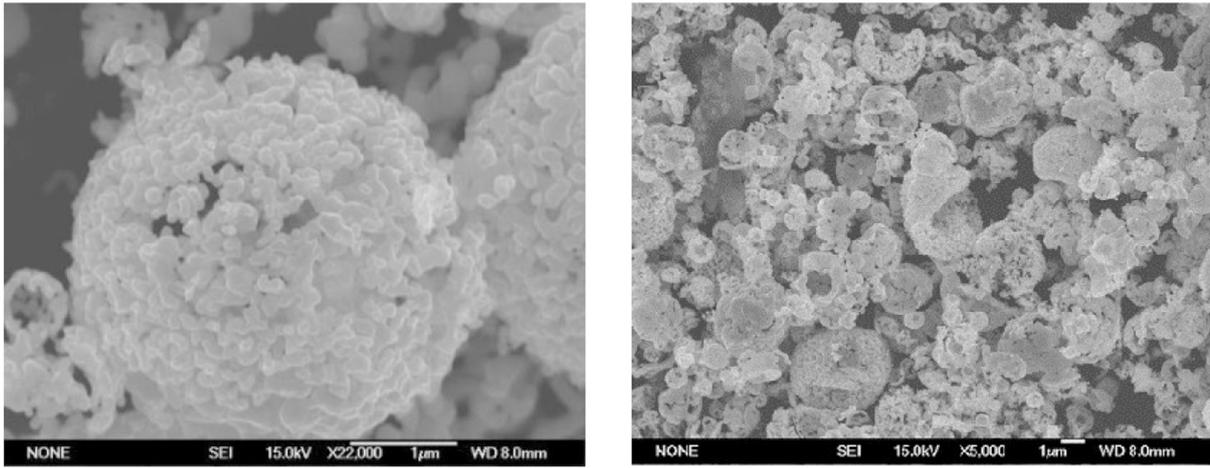


Рис. 2. Микрофотографии микросфер после восстановления при температуре 300°C [1]: а — увеличение в 22 000 раз, микросфера после восстановления; б — увеличение в 5 000 раз, общий вид восстановленного порошка

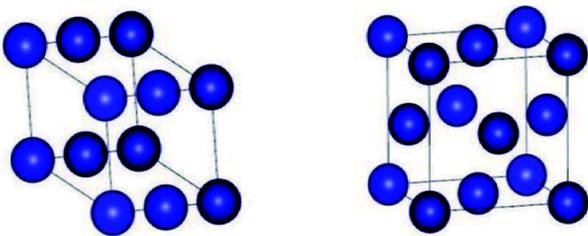


Рис. 3. Структуры двух модификаций кобальта: а —  $\alpha$ -Co, б —  $\beta$ -Co [2]

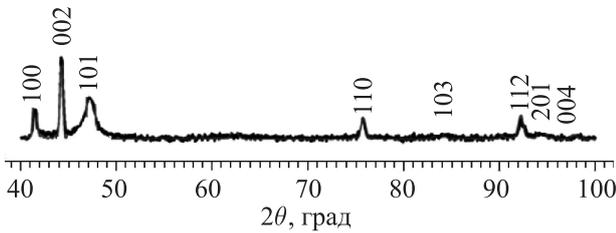


Рис. 4. Дифракционная картина чистого  $\alpha$ -Co

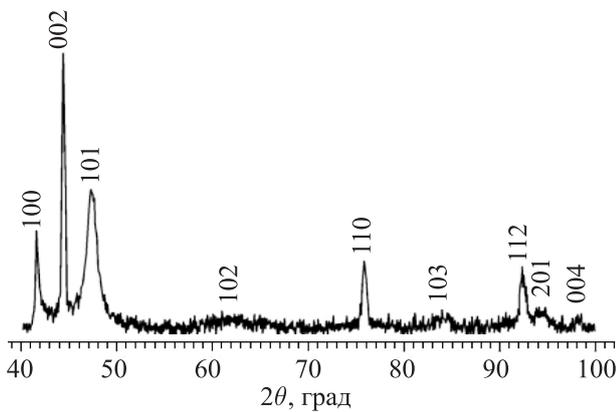


Рис. 5. Типичная дифракционная картина металлического кобальта, восстановленного из нанокристаллических образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [3]. Рефлексы даны для  $\alpha$ -Co

слоев. Нарушение регулярного порядка в чередовании слоев приводит к специфическим дифракционным эффектам, таким как уширение и/или

смещение дифракционных пиков с определенными индексами [5].

На рис. 5 представлена экспериментальная рентгенограмма образца Co, восстановленного из  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $t = 1000^\circ\text{C}$ ), полученная в работе [3].

Из сравнения этих дифрактограмм видно, что в рентгенограмме кобальта, полученного восстановлением из  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , рефлекс 101 уширен по сравнению с рефлексами 100, 002, 110, 112, а рефлексы 102 и 103 сильно размыты и практически отсутствуют. В работе [5] было сделано предположение, что это является следствием высокой концентрации дефектов упаковки в этих направлениях. Кроме того, обращает на себя внимание высокая интенсивность рефлекса 002. Авторы статьи [5] провели моделирование структуры Co, полученной при восстановлении, и объяснили увеличение интенсивности рефлекса 002 чередованием слоев  $\alpha$ -Co и  $\beta$ -Co в направлении [002].

Нашей задачей было проанализировать зависимость содержания фазы  $\beta$ -Co в исследуемых восстановленных образцах сферических частиц Co от температуры отжига.

### 1. Методика эксперимента

В работе исследуется восстановление сферических частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в атмосфере водорода до Co при температурах 200, 220, 240, 300, 350°C, что существенно ниже температуры 450°C, при которой формируется фаза  $\beta$ -Co.

Рентгеновские дифракционные исследования проводились на дифрактометре PANanalytical Empyrian (излучение  $\text{Cu}_{K\alpha}$ ) в диапазоне углов  $2\theta = 0-100^\circ$ .

На рис. 6 представлены дифрактограммы исходного образца сферических частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и образца, восстановленного при температуре 200°C.

При температуре 200°C произошло неполное восстановление, о чем свидетельствует наличие на дифрактограмме кобальта самого интенсивного пика  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на угле  $2\theta = 36.74^\circ$ .

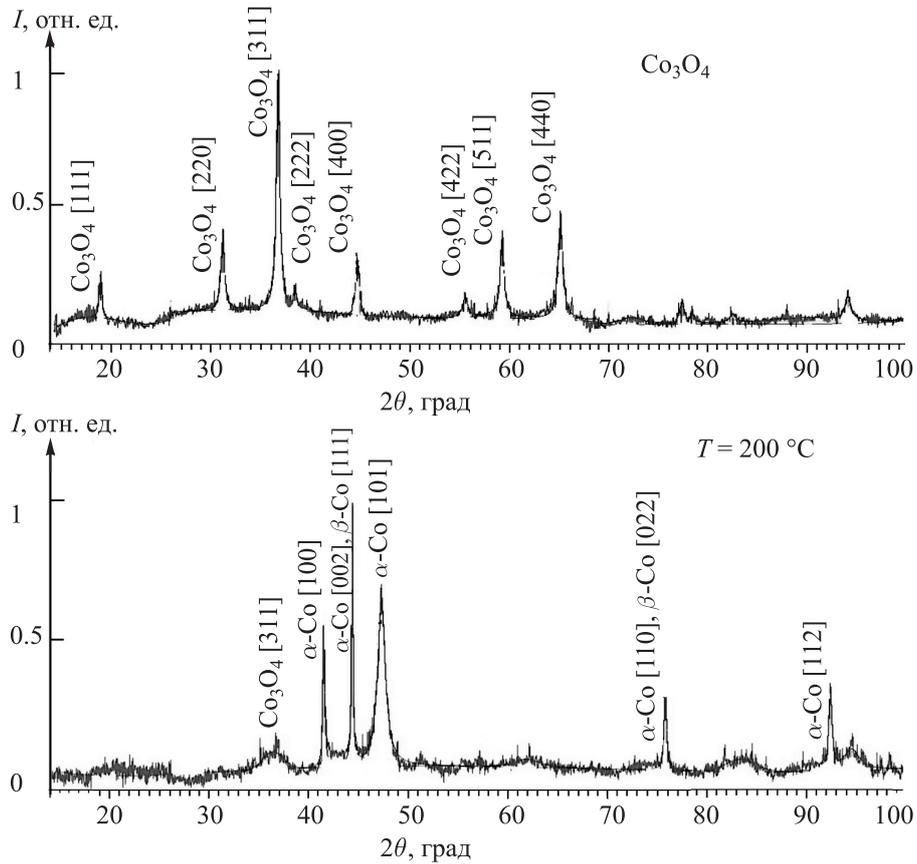


Рис. 6. Сравнительная дифрактограмма частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и восстановленного образца при температуре  $200^\circ\text{C}$

Дифрактограммы образцов, восстановленных при более высоких температурах, представлены на рис. 7.

Для того чтобы определить количество фазы  $\beta$ -Co, мы проанализировали соотношение интенсивностей двух пиков: первого пика с индексом 100, соответствующего чистому  $\alpha$ -Co, и второго пика, который на самом деле представляет собой сумму рефлексов [002] от  $\alpha$ -Co и [111] от  $\beta$ -Co [3]. Из рентгенограмм видно, что с ростом температуры восстановления интенсивность первого пика не меняется, а интенсивность второго пика увеличивается. Это свидетельствует о том, что количество  $\beta$ -фазы растет. Из соотношения интенсивностей были получены количественные характеристики  $\beta$ -фазы во всех исследованных образцах.

## 2. Экспериментальные результаты и выводы

По экспериментальным дифракционным данным была построена кривая зависимости концентрации  $\beta$ -фазы от температуры отжига, представленная на рис. 8.

Как видно из графика (рис. 8), с ростом температуры от  $200$  до  $240^\circ\text{C}$  количество  $\beta$ -фазы составляет  $20\%$  и в пределах ошибки не увеличивается. В интервале температур от  $240$  до  $350^\circ\text{C}$  наблюдается увеличение содержания  $\beta$ -фазы до  $30\%$ .

Очень интересным фактом является то, что  $\beta$ -фаза наблюдается уже при температуре  $200^\circ\text{C}$ , когда процесс восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$  прошел не полностью. По всей вероятности, образование  $\beta$ -фазы в этом случае происходит на частицах, находящихся на поверхности сферы (рис. 1), а не до конца восстановленные частицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  находятся в более глубоких слоях.

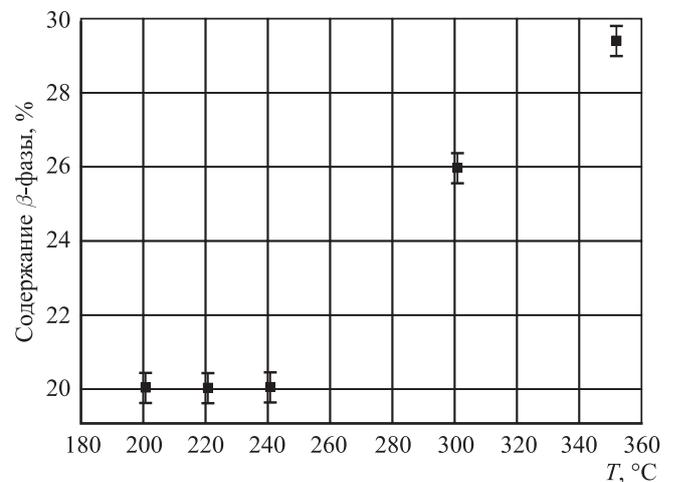


Рис. 8. График зависимости процентного содержания фазы  $\beta$ -Co от температуры восстановления

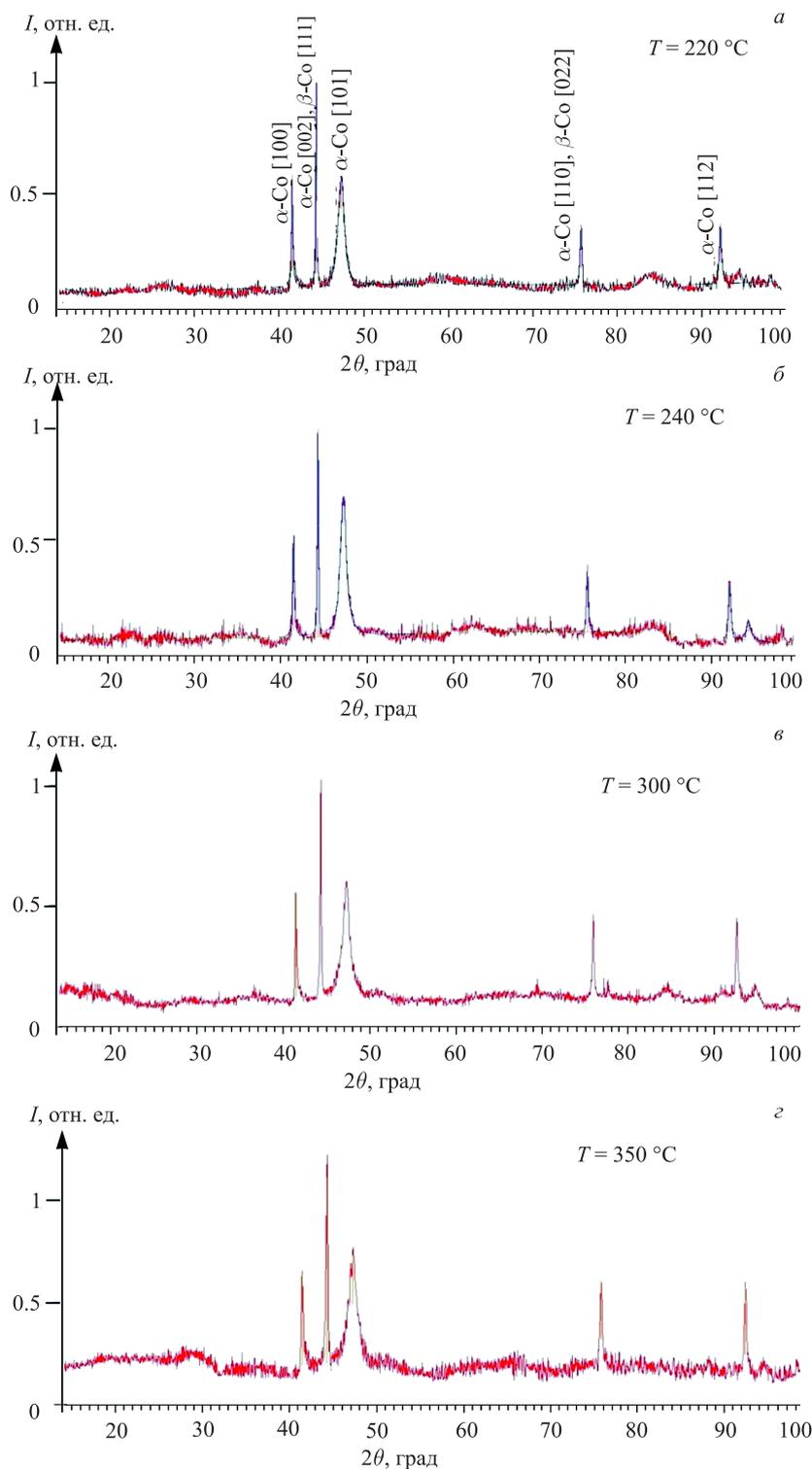


Рис. 7. Дифрактограммы частиц кобальта, восстановленных при температурах: а —  $220^\circ\text{C}$ , б —  $240^\circ\text{C}$ , в —  $300^\circ\text{C}$ , з —  $350^\circ\text{C}$

**Список литературы**

1. Yudin A., Shatrova N., Khaidarov B. и др. // J. of Aerosol Science. 2016. **98**. P. 30.
2. Программа 3D-моделирования Vesta. <http://jp-minerals.org/vesta/en/download.html>
3. Черепанова С.В., Булавченко О.А., Цыбуля С.В. // Журн. структ. химии 2008. **49**, № 3. С. 530.
4. Dinega D.P., Bawendi M.G. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. **38**, N 12. P. 1788.
5. Cherepanova S.V., Tsybulua C.B. // Materials of Science Forum. 2004. **443**, N 4. P. 87.

**The structure of the cobalt metal particles formed in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  reduction microspheres produced by ultrasonic spray pyrolysis****A. A. Novakova<sup>1,a</sup>, A. V. Dolzhikova<sup>1,b</sup>, N. V. Shatrova<sup>2</sup>, V. V. Levina<sup>2</sup>**<sup>1</sup> *Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*<sup>2</sup> *The National University of Science and technology MISiS, Moscow 119049, Russia.**E-mail: <sup>a</sup> novakova.alla@gmail.com, <sup>b</sup> dol\_nas@mail.ru.*

The process of the reduction spherical  $\text{Co}_3\text{O}_4$  particles to metallic Co in a continuous  $\text{H}_2$  flow at the temperature interval (200–350 °C) was studied using the XRD method. The phase analysis of the reduced particles showed their non-single state (the coexistence of  $\alpha$ -Co and  $\beta$ -Co). The  $\beta$ -Co concentration increases with an increase in the reduction temperature.

*Keywords:* ultrasonic spray pyrolysis, spherical particles,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha$ -Co,  $\beta$ -Co.

PACS: 68.37.Hk, 61.43.Gt.

*Received 2 September 2016.*English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2017. **72**, No. 4. Pp. 364–368.**Сведения об авторах**

1. Новакова Алла Андреевна — доктор физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник; e-mail: novakova.alla@gmail.com.
2. Должикова Анастасия Владимировна — магистрант; e-mail: dol\_nas@mail.ru.
3. Шатрова Надежда Викторовна — преподаватель МИСиС.
4. Левина Вера Васильевна — профессор МИСиС.