

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПО РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ ДАННЫМ

В.Г. Додонов, Р.П. Колмыков, В.М. Пугачев

Методами широко- и малоугловой рентгенографии исследована надатомная структура порошков нанодисперсного никеля, полученного химическим путем. Размеры наночастиц, определенные из малоуглового рассеяния, сопоставлены с размерами кристаллитов, рассчитанными по уширению дифракционного пика (111) никеля. Показано, что в некоторых случаях размеры кристаллитов, определенные по уширению дифракционных линий, не могут являться характеристикой дисперсности материала.

ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей, возникающей при исследовании нанодисперсных систем, является определение размеров входящих в их состав частиц. Один из эффективных методов анализа структуры таких объектов – рентгенографический. Наиболее известен и прост метод Селякова-Шеррера [1], основанный на измерении полуширины дифракционной линии. Более информативными (но и более трудоемкими) являются подходы, связанные с детальным анализом профиля дифракционного пика [2, 3]. Перечисленные методы позволяют оценивать размеры кристаллитов – областей когерентного рассеяния (ОКР), которые необязательно представляют собой отдельные наночастицы.

Альтернативный подход, дающий более широкую информацию о дисперсной структуре, основан на анализе профиля нулевого дифракционного пика (малоугловое рассеяние), который обусловлен, главным образом, размерами и характером взаимного расположения дифрагирующих частиц и не зависит от их атомной (кристаллической или аморфной) структуры. При этом часто представляет интерес не столько совпадение, сколько различие в результатах альтернативных методов определения структурных параметров, за которым могут скрываться особенности строения материала.

В течение последних лет в Кемеровском государственном университете активно ведется работа по получению, анализу и исследованию свойств нанопорошков никеля и ряда других переходных металлов. Для исследования этих весьма сложных, как по составу, так и по структуре, объектов необходимо применение всего арсенала рентгенографических, спектральных и других физических методов исследования. В настоящей работе рассмотрены некоторые результаты рентге-

нографического исследования дисперсной структуры образцов порошков нанодисперсного никеля, синтезированных по четырем вариантам, в различных условиях путем восстановления из водного раствора соли гидразингидратом. Заметим, что исследование влияния условий проведения синтеза на структуру и свойства получаемых нанопорошков, а также, выяснение причин возникающих в результате этого влияния структурных различий, выходят за рамки настоящей работы. Нашей главной задачей было наглядно показать, что в некоторых случаях размеры кристаллитов (ОКР), определенные по уширению дифракционных линий, не могут являться характеристикой дисперсности материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ультрадисперсных порошков (УДП) никеля были получены при жидкофазном химическом восстановлении солей никеля. Реакция синтеза проходит в сильнощелочных средах в реакторе сливного типа.

Интенсивность МУР для УДП никеля измеряли на малоугловом дифрактометре КРМ-1 в медном фильтрованном излучении (Cu-K α , Ni-фильтр) подсчетом импульсов в точках в интервале от 0.05° до 3° (по 2 θ). Образцы УДП наносили без прессования тонким слоем (не более 100 мкм) на лавсановое окошко кюветы. Плотность вещества на единицу поверхности оценивали по коэффициенту поглощения. В исследуемых образцах плотность не превышала 5-6 мг/см². Число импульсов, накапливаемых в каждой точке, не менее 4·10³, что соответствует относительной погрешности порядка 1.5%. Полученные кривые малоуглового рассеяния сглаживались и пересчитывались на точечную коллимацию. Профили дифракционных пиков (111) никеля в области больших углов рассеяния

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПО РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ ДАННЫМ

измеряли на дифрактометре ДРОН-2.0 также в медном излучении подсчетом импульсов в отдельных точках. По кривым интенсивности МУР на ЭВМ были рассчитаны массовые функции распределения неоднородностей по размерам $D_m(d)$. По профилям дифракционных пиков (111) никеля, исправленным на инструментальное уширение по методу Стокса [1], были рассчитаны функции распределения по размерам кристаллитов в предположении их сферической формы. Компьютерная обработка экспериментальных данных выполнена с использованием прикладных программ, разработанных авторами [3, 4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение функций распределения кристаллитов по размерам для исследуемых образцов УДП Ni не позволило выявить существенных различий (рисунок 1). Во всех случаях размеры кристаллитов не превосходят 20-30 нм, максимумы функций распределения практически совпадают (~6 нм). Таким образом, если судить по величине размеров ОКР, данные образцы довольно похожи. Следует заметить, что за последние три года в процессе оптимизации условий проведения синтеза нами было исследовано в общей сложности более ста различных образцов УДП никеля, полученных аналогичным способом. Варьировались такие параметры, как соотношение концентраций реагентов, интенсивность перемешивания, температура, присутствие стабилизаторов и ряд других. При этом, общее внешнее сходство профилей дифракционных пиков для большинства исследованных нами образцов, даже без проведения прецизионных измерений и сложных расчетов, позволяет предполагать, что изменение выше перечисленных условий проведения синтеза не очень сильно сказывается на величине размеров образующихся кристаллитов.

Таблица 1

Основные условия проведения синтеза
представленных образцов УДП никеля

образец УДП	NaOH, моль/л	N ₂ H ₄ , моль/л	NiCl ₂ , моль/л	ПАВ
УДП Ni-1	0,2	0,4	0,15	+
УДП Ni-2	0,2	0,4	0,75	-
УДП Ni-3	0,2	0,4	0,15	-
УДП Ni-4	0,4	0,8	0,3	-

Вместе с тем, функции распределения частиц по размерам, полученные по результатам МУР (рисунок 2), для всех исследуе-

мых образцов резко отличаются от функций распределения по размерам ОКР. Примечательно, что для образцов УДП Ni-1, 2, 3 первый максимум функции распределения по размерам наночастиц неплохо совпадает с «кристаллитным» (рисунок 1, 2), что позволяет предполагать, что именно отдельные нанокристаллиты лежат в основе дисперсной структуры данных образцов.

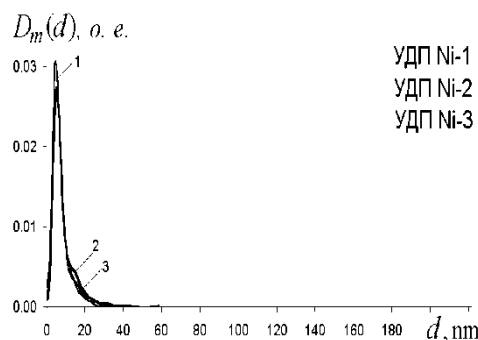


Рисунок 1. Функции распределения по размерам кристаллитов, рассчитанные по профилю дифракционного рефлекса (111) для трех различных образцов УДП никеля

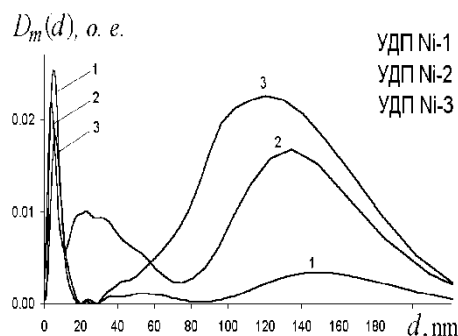


Рисунок 2. Функции распределения по размерам частиц, рассчитанные по данным МУР для тех же образцов УДП Ni (функции нормированы на интенсивность первичного пучка, площади под кривыми пропорциональны массе рассеивающего вещества в первичном пучке)

Необычным исключением является образец варианта Ni-4 (рисунок 3). В таких образцах по данным МУР вообще не удается выявить неоднородности, которые, согласно выше изложенному могли бы соответствовать отдельным блокам ОКР.

Как видно из рисунка 3, распределение по размерам наночастиц в данном образце (кривая 2) ничего общего не имеет с распределением по размерам кристаллитов (кривая 1). При этом функция распределения по размерам ОКР для данного образца практически не отличается от функций для образцов, показанных на рисунке 1. По видимому, образ-

цы Ni-4 (в отличие от трех предыдущих вариантов) содержат *только* монолитные поликристаллические конгломераты, средний размер которых на порядок больше, чем размер ОКР и составляет в среднем 60-80 нм.

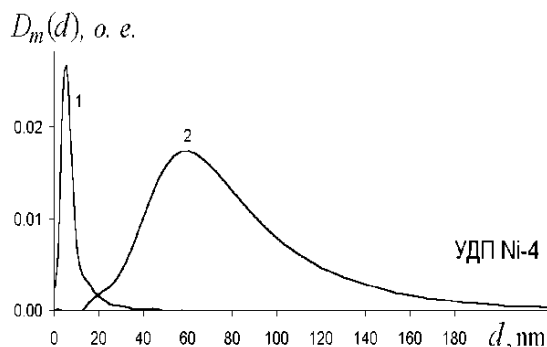


Рисунок 3. Сравнение функции распределения по размерам ОКР (кривая 1) с функцией распределения по размерам наночастиц (кривая 2) для образца Ni-4 (для наглядности кривая 2 приведена в другом масштабе по оси ординат)

Напротив, образец Ni-1, вероятно, содержит наибольшее количество отдельных нанокристаллитов из всех рассмотренных здесь образцов (рисунок 2, кривая 1), что в данном случае, очевидно, объясняется добавлением поверхностно-активного стабилизатора в процессе синтеза. Наблюдаемые на кривой распределения пологие максимумы в области наибольших размеров для образца Ni-1 могут иметь агрегационную природу.

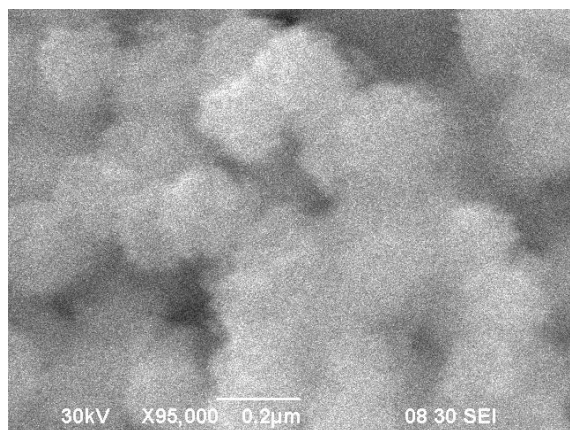


Рисунок 4. Электронно-микроскопическая фотография образца ультрадисперсного порошка никеля, синтезированного по типу Ni-3

Полученные рентгенографические данные неплохо согласуются с данными по электронной микроскопии. На рисунке 4 приведена типичная микрофотография наночастиц никеля. Размеры рыхлых скоплений составляют 150-200 нм, что соответствует второму широкому максимуму на функциях распределения по размерам наночастиц никеля (рисунок 2, УДП Ni-3). Размеры неоднородностей, соответствующих первому пику функций распределения, в силу ограниченных возможностей растровой электронной микроскопии на фотографиях зафиксировать не удастся.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рентгенографическое определение размеров ОКР в некоторых случаях может давать совершенно неверное представление о размерах наночастиц в системе (в рассмотренном выше случае с образцом Ni-4 величины отличаются на порядок). Представленные результаты наглядно демонстрируют эффективность, важность и необходимость совместного использования широкоугольной и малоугловой дифрактометрии при анализе дисперсной структуры подобных объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961, с. 392, 576.
2. Мороз Э.М. Рентгенографическое исследование носителей и нанесенных металлических катализаторов // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 2. С. 356-381.
3. Додонов В.Г., Пугачев В.М. Использование ненулевых дифракционных рефлексов для анализа дисперсности продуктов твердофазных реакций // VI Международная конференция «Радиационные гетерогенные процессы». Тез. докл. – Россия. Кемерово, 1995. – Т. 2. – С. 153-154.
4. Dodonov V.G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data // Z. Kristallogr. Suppl. 1991. No 4. P. 102.