

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.49 + 541.64 + 543.226

КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
НАНОЧАСТИЦАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОЛИЗОМ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ Co(II), Ni(II), Zn(II)

© 2020 г. Л. И. Юданова^{a,*}, В. А. Логвиненко^{a,b}, А. В. Ищенко^{b,c}, Н. А. Рудина^b

^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

^b Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^c Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

*e-mail: judanova@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 08.11.2019 г.

После доработки 05.03.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Проведено сравнение рентгенофазовых и термоаналитических характеристик твердых растворов состава $[(Co_xNi_{1-x})(H_2O)_4(C_4H_3O_4)_2]$, $[(Co_xZn_{1-x})(H_2O)_4(C_4H_3O_4)_2]$, $[(Ni_xZn_{1-x})(H_2O)_4(C_4H_3O_4)_2]$ ($0 < x < 1$). Процесс разложения твердых растворов, как и компонентов их составляющих, при нагревании до 500°C в токе He условно разделен на три стадии. Установлено, что продуктами термолиза твердых растворов являются биметаллические наночастицы Co/Ni, Co/ZnO, Ni/Zn соответственно, внедренные в полимерную матрицу композитов. Показано, что распад твердых растворов при термическом разложении на кривой Кюри при фазовом переходе II рода с образованием двухфазной области, обнаруженный в биметаллических наночастицах Co/Ni, – квантово-размерный эффект. Разложение твердого раствора $[(Co_{0.1}Zn_{0.9})(H_2O)_4(C_4H_3O_4)_2]$ приводит к выделению атомов Co ($d = 2.5 \text{ \AA}$), внедренных в каналы структуры ZnO, которые выступают катализатором роста “нашкетки” углеродных нанотрубок (УНТ) на поверхности композита при температуре $\leq 500^\circ\text{C}$, что также является следствием квантово-размерного эффекта. Сделан вывод, что использование подобного катализатора при выращивании УНТ может привести к значительному снижению энергоёмкости процесса.

Ключевые слова: квантово-размерный эффект, термическое разложение, твердые растворы, малеаты, наночастицы, переходные металлы, нанотрубки, композиты металл/полимер, катализаторы

DOI: 10.31857/S0044453720100325

Создание новых конструкционных материалов, содержащих металлические и биметаллические наноразмерные частицы (НРЧ), которые могут применяться, в частности, для эффективной защиты от электромагнитного излучения, в том числе и биологических объектов, в катализе, для создания конденсированного металлизированного топлива, требует разработки новых способов получения, как индивидуальных частиц, так и композитов, содержащих НРЧ металлов [1–5].

Эффективный способ получения НРЧ – термическое разложение солей карбоновых непредельных (акриловой, малеиновой) и ароматических (орто- и терефталевой) кислот переходных металлов Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). В качестве примера можно привести термическое разложение в токе He при нагревании до 500°C солей малеиновой $[M(H_2O)_n(C_4H_2O_4)](H_2O)_m$ ($n = 1, 2; m = 0, 1$), $[M(H_2O)_4(C_4H_3O_4)_2]$ ($M = Fe(II),$

Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) и орто-фталевой $[M(H_2O)_n(C_8H_4O_4)](H_2O)_m$ ($n = 1, 2; m = 0–2$); $[M(H_2O)_6(C_8H_5O_4)_2]$ ($M = Fe(II), Co(II), Ni(II), [Cu(H_2O)_2(C_8H_5O_4)_2]$ кислот [1, 4, 6, 7].

Средний размер наночастиц металлов, полученных термическим разложением малеатов или орто-фталатов переходных металлов, внедренных в полимерную матрицу и находящихся дополнительно в полимерной или графеновой оболочке композитов, увеличивается от 3.5 до 5 нм (Co) и от 4.5 до 7 нм (Ni) при переходе от малеатов ко фталатам. При термолизе соединений меди в полимерную матрицу композитов внедрены сферические конгломераты (50–200 нм), содержащие сферические НРЧ меди без оболочки, средний размер которых увеличивается от 7.5 до 50 нм. Диаметр металлических НРЧ Fe, вокруг которых наблюдается некоторое уплотнение полимерной матрицы, при переходе от малеата ко фталату из-

меняется от 150 до 175 нм [6]. При термоллизе малеатов Zn(II) обнаружена оксидная фаза, восстановление которой до металла начинается при 675°C. НРЧ ZnO овальной формы размером 13.5 × 40 нм внедрены в полимерную матрицу [7].

Поскольку размер металлических НРЧ, полученных разложением малеатов переходных металлов, меньше, чем аналогичных орто-фталатов, предпочтительнее выбрать их в качестве прекурсоров при синтезе наночастиц. Термическое разложение твердых растворов в системах кислых малеатов Fe(II), Co(II) и Ni(II) приводит к образованию биметаллических НРЧ, внедренных в полимерную матрицу композитов. Например, термоллизом твердых растворов в системе кислых малеатов Co(II)–Ni(II) получены наночастицы Co/Ni, диаметр которых не превышает 25 нм [8].

На примере этой системы показано, что в биметаллических НРЧ возможно проявление квантово-размерного эффекта, связанного с квантованием энергии носителей заряда. Наличие такого эффекта возможно, когда один из геометрических размеров частиц становится соизмеримым с длиной волны де Бройля электрона ($\lambda = 1.67 \times 10^{-10} \text{ м} = 0.167 \text{ нм}$) [9–11].

Цель настоящей работы – изучение изменения термодинамических и кинетических характеристик вследствие квантово-размерного эффекта в биметаллических наночастицах, полученных термическим разложением твердых растворов в системах кислых малеатов: Co(II)–Ni(II), Co(II)–Zn(II), Ni(II)–Zn(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы твердых растворов в бинарных системах кислых солей 1) Co(II)–Ni(II); 2) Co(II)–Zn(II); 3) Ni(II)–Zn(II) получали методом кристаллизации из водных растворов [9] во всем концентрационном интервале с шагом изменения содержания компонентов 10 мол. %. Выход продуктов составил 90–95%. Определение содержания металлов в твердых растворах проводили методами комплексонометрического титрования и атомно-абсорбционным на АА-спектрофотометре Z-8000. Элементный анализ на содержание углерода и водорода выполняли на СНН-анализаторе (серия Euro EA 3000) на образцах выборочно. При точности определения в обоих случаях $\pm 0.5 \text{ мас. \%}$ соотношение элементов в этих образцах соответствует расчетному. Состав твердых растворов отвечает формулам $[(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$, $[(\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$, $[(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ ($0 < x < 1$).

Изучение термического разложения образцов твердых растворов проводили в токе He (60 см³/мин) на С-дериватографе (МОМ, Венгрия) методами: термогравиметрического (ТГ), диффе-

ренциально-термического (ДТА) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) анализа. Нагревание образцов состава $[(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ осуществляли до температур 500, 850 и 1200°C, $[(\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ и $[(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ – до 500 и 800°C (точность измерения температуры $\pm 10 \text{ К}$) при скорости нагрева 2 К/мин. Массу образцов изменяли от 20 до 50 мг при точности определения потери массы – $\pm 0.1\%$ (в соответствии с паспортом дериватографа).

Рентгенографическое исследование твердых растворов, а также продуктов их термического разложения на различных стадиях этого процесса проводили на дифрактометрах ДРОН-УМ1, Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, комнатная температура).

Композиты, полученные при термическом разложении твердых растворов, исследовали методом электронной сканирующей микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JSM-6460LV (JEOL-Япония) и методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением по решетке 1.4 Å. Обработку проводили в программе DigitalMicrograph (Gatan) методом фурье-анализа (FFT) с выявлением периодического мотива изображения кристаллической структуры.

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ элементного состава образцов (ЭДРМА) проводили на спектрометре “Phoenix” с Si(Li) детектором и разрешением по энергии $\sim 130 \text{ эВ}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительным этапом изучения процесса термического разложения служил синтез твердых растворов в системах кислых малеатов: Co(II)–Ni(II) (I), Co(II)–Zn(II) (II), Ni(II)–Zn(II) (III). Кислые малеаты состава $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (M = Co(II), Ni(II), Zn(II)), являющиеся компонентами в этих системах, кристаллизуются в триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 1$). В данной работе установлено образование непрерывного ряда однофазных твердых растворов замещения одного катиона на другой в системах: $[(\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$, $[(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ ($0 < x < 1$), как и в изученной ранее системе $[(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ [8]. Подтверждением служит линейная зависимость (правило Ретгерса) изменения объемов элементарных ячеек от состава: $V_x = xV_1 + (1-x)V_2$, где V_1 и V_2 – объемы ячеек исходных компонентов (рис. 1а).

Процесс термического разложения твердых растворов, как и составляющих их компонентов, условно можно разделить на три стадии. Показа-

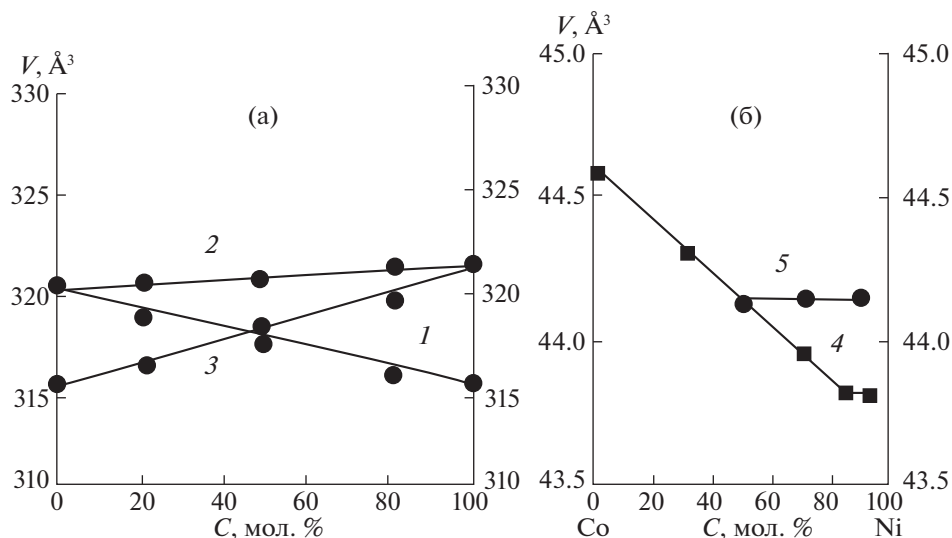


Рис. 1. Зависимости изменения объема элементарной ячейки твердых растворов $[(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (1), $[(\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (2), $[(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (3) при комнатной температуре (а) и $\text{Co}_x/\text{Ni}_{1-x}$ в биметаллических НРЧ при температурах 500 (4) и 850°C (5) (б) от состава.

но, что кинетически менее устойчивый компонент твердого раствора снижает его температуру разложения (рис. 2). Например, если на третьей стадии температура начала декарбоксилирования кислотных малеатов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ уменьшается в ряду: Zn (375°C) > Co (350°C) > Ni (300°C), то в ряду твердых растворов состава $[(\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$, $[(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$, $[(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ ($x = 0.5$) температура начала разложения также уменьшается и составляет 365, 320 и 315°C соответственно.

Дегидратация в образцах твердых растворов, как и в кислотных малеатах $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, проходит в две ступени, на каждой из которых отщепляются по две молекулы воды. На второй стадии разложения всех твердых растворов происходит элиминирование половины бималеат-анионов. В качестве примера показано, что потеря массы, рассчитанная по кривой ТГ при разложении твердых растворов $[(\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$, $[(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$, $[(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ ($x = 0.5$), составляет 30.5, 30.8 и 30.7% и практически равна расчетной (31.6, 31.9 и 31.6% соответственно).

На третьей стадии декарбоксилирования процессы разложения твердых растворов кардинально отличаются. Можно указать две причины такого различия. По-видимому, одна из причин при термолизе $[(\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ и $[(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ ($0 < x < 1$) – изомеризация *цис*-формы (малеата) в *транс*- (фумарат), которая сопровождается экзотермическим эффектом на кривых ДТА. Подобный эффект обнару-

жен при нагревании малеатов $\text{Zn}(\text{II})$ в токе He и в вакууме [7, 12]. В то же время на кривых ДТА твердого раствора $[(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$, как и составляющих его компонентов, такой эффект отсутствует. Вторая причина может быть связана с кинетическими характеристиками процесса. Косвенное подтверждение этого, как показано в [13], – отличие в составе и строении биметаллических НРЧ. Продуктами разложения твердых растворов $[(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ и $[(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ являются наночастицы Co/Ni или Ni/Zn соответственно. Тогда как как при разложении твердого раствора $[(\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ образуются биметаллические НРЧ (Co/ZnO) и металлические Co .

Следует отметить корреляцию термогравиметрических характеристик процесса разложения твердых растворов состава $[(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (I), $[(\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (II), $[(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (III) с результатами исследования строения и состава НРЧ, полученных их термолизом.

Методом РФА установлено, что наночастицы $\text{Co}_x/\text{Ni}_{1-x}$, полученные разложением системы I, являются твердыми растворами, кристаллизующимися в структуре с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$), как и компоненты, а именно, металлические β - Co и Ni – их составляющие.

При элементном анализе композитов, полученных разложением твердых растворов в системе I при $x = 0.1, 0.5$ и 0.9 , соответственно, найдено, %: C 28.0, 29.5, 30.7; H 1.0, 1.3, 1.7; Co 7.0,

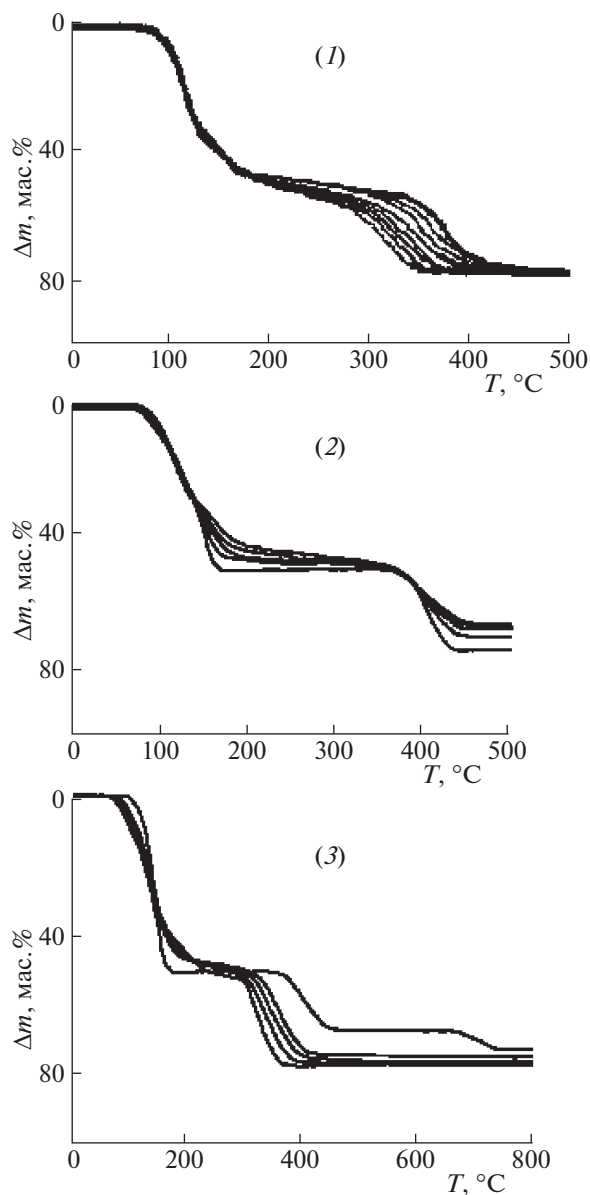


Рис. 2. Термогравиметрические кривые процесса разложения твердых растворов $[(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (1), $[(\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (2), $[(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (3) ($0 \leq x \leq 1$).

34.85, 60,3; Ni 64.0, 34.3, 7.0. Рассчитанное (по остатку) количество кислорода указывает на его отсутствие в первом образце и присутствие в виде примеси во втором и третьем: 0.05 и 0.1%.

Зависимости изменения объема (V) элементарной ячейки от значения x в твердых растворах $\text{Co}_x/\text{Ni}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) в биметаллических НРЧ, получаемых разложением образцов в системе I, имеют перегиб, свидетельствующий о распаде твердых растворов (правило Ретгерса). При нагревании образцов до 500°C распад происходит

при $x = 0.12$, до 850°C – при $x = 0.5$ (рис. 16). Температура точек распада соответствует температуре Кюри для этого состава (согласно фазовой диаграмме системы Co–Ni [14]).

Методом ПЭМ установлено, что при нагревании образцов до 500°C средний размер наночастиц составляет 15 нм, до 850°C – 25 нм, до 1200°C – 250 нм (рис. 3). НРЧ внедрены в полимерную матрицу и дополнительно находятся в графитизированной оболочке.

Можно предположить, что в структуре твердых растворов $\text{Co}_x/\text{Ni}_{1-x}$ ниже точки Кюри атомы кобальта и никеля располагаются в узлах решетки упорядоченно, выше точки Кюри – хаотично. Перестройка атомов в структуре сопровождается сдвигом кристаллической решетки, который приводит к замене всех атомов Co на Ni и наоборот. Уменьшение размеров частиц кобальта и никеля сопровождается увеличением вектора сдвига и образованием двух независимых решеток, в результате чего происходит распад твердых растворов. Существование двухфазной области, обнаруженной в твердых растворах $\text{Co}_x/\text{Ni}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) выше температуры Кюри, по-видимому, является следствием квантово-размерного эффекта.

Образование двух видов CN_x -нанотрубок с диаметром и толщиной стенок 15–30 нм и 5–7 нм или 60–90 нм и 20–35 нм [15] соответственно при выращивании их методом CVD с использованием в качестве катализатора биметаллических частиц состава $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$, получаемых разложением твердого раствора в системе I с таким же соотношением компонентов, также можно объяснить проявлением квантово-размерного эффекта.

В композитах, полученных разложением твердых растворов в системе II ($x = 0.1, 0.7, 0.8, 0.9$), найдено, %: C 28.8, 37.1, 38.3, 39.3; H 1.6, 1.9, 2.2, 2.2; Co 5.8, 38.5, 44.3, 50.6; Zn 51.8, 18.0, 12.3, 6.2. Рассчитанное количество кислорода в твердых продуктах указывает на наличие в них оксида цинка. При термоллизе образцов с таким же соотношением компонентов в системе III в композитах найдено, %: C 31.1, 30.8, 30.8, 30.6; H 1.0, 1.0, 1.0, 1.0; Ni 6.2, 46.2, 53.5, 60.9; Zn 61.7, 22.0, 14.9, 7.5. Кислород в образцах не обнаружен. Оксид цинка отсутствует также [7].

На дифрактограммах композитов, полученных разложением образцов $[(\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ ($x = 0.1, 0.7$ и 0.9) при нагревании до 500°C , обнаружены рефлексы двух фаз: β -модификации Co с кубической гранцентрированной решеткой (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$, $a = 3.544(3) \text{ \AA}$), интенсивность которых уменьшается по мере возрастания x , и оксида Zn, кристаллизующегося в гексагональной структуре типа вюрцита (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$, $Z = 2$, $a = 3.250(3) \text{ \AA}$, $c = 5.207(3) \text{ \AA}$).

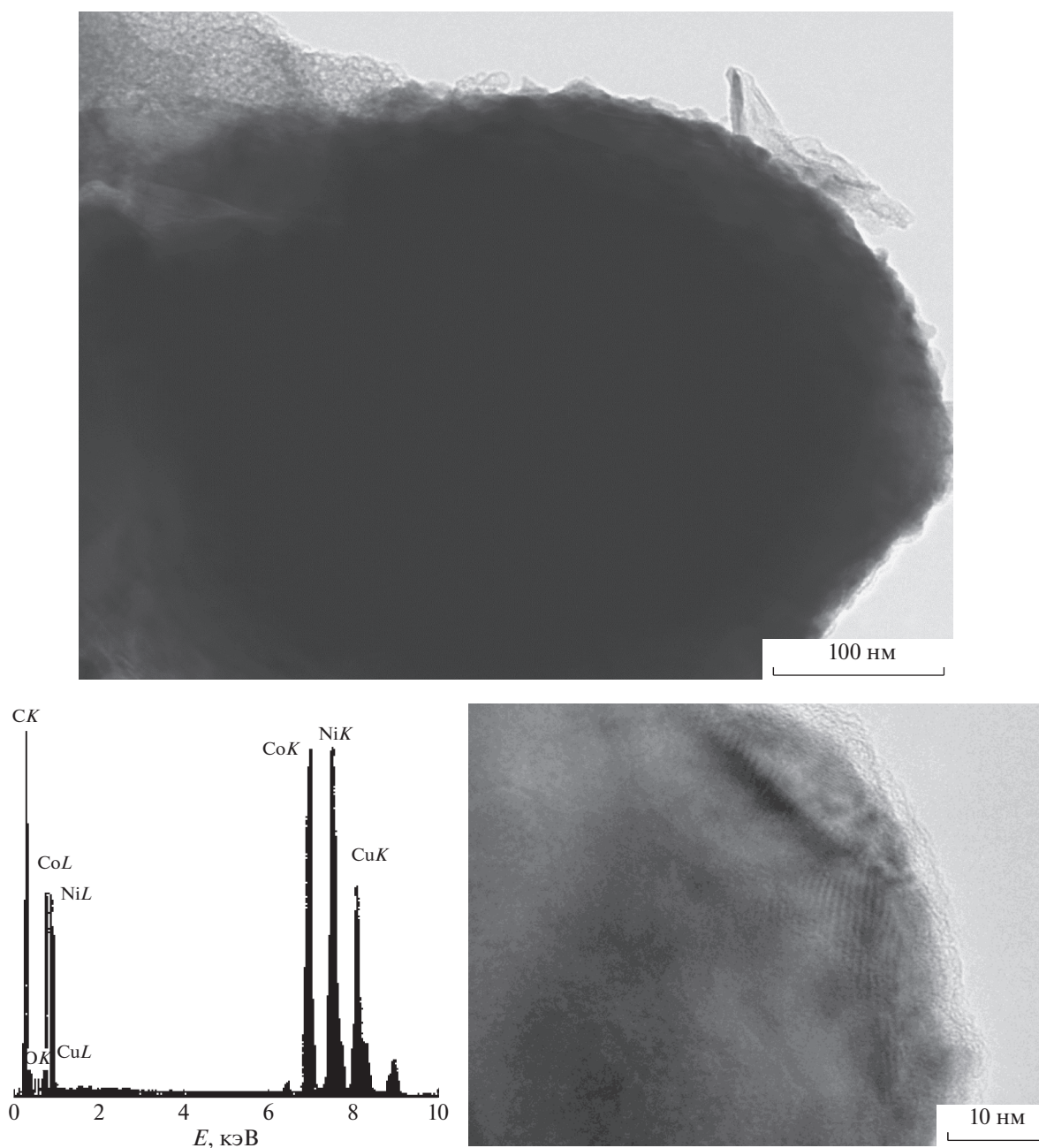


Рис. 3. ПЭМ-изображение и рентгеновский спектр композита, полученного разложением твердого раствора состава $[(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ при нагревании до 1200°C .

В полимерную матрицу композита, полученного разложением твердого раствора состава $[(\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$, внедрены, в основном, кобальт-цинковые НРЧ размером 15×40 нм (равным размеру частиц ZnO при термоллизе $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ [7]) с незначительной примесью наночастиц металлического Co диаметром $3\text{--}5$ нм, дополнительно находящихся в полимерной оболочке с неупорядоченными слоями. При сравнении микрофотографий композитов видно,

что размер наночастиц, как $(\text{Co}\backslash\text{ZnO})$, так и Co практически не изменяется во всем интервале концентраций ($0.1 \leq x \leq 0.9$) (рис. 4, 5). Полимерная оболочка вокруг НРЧ, как $(\text{Co}\backslash\text{ZnO})$, так и ZnO отсутствует.

В [7] показано, что атомы Co , внедренные в матрицу ZnO , полученные разложением $[(\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$, служат катализаторами самопроизвольного роста “наношетки”, из однородных углеродных трубок, что является

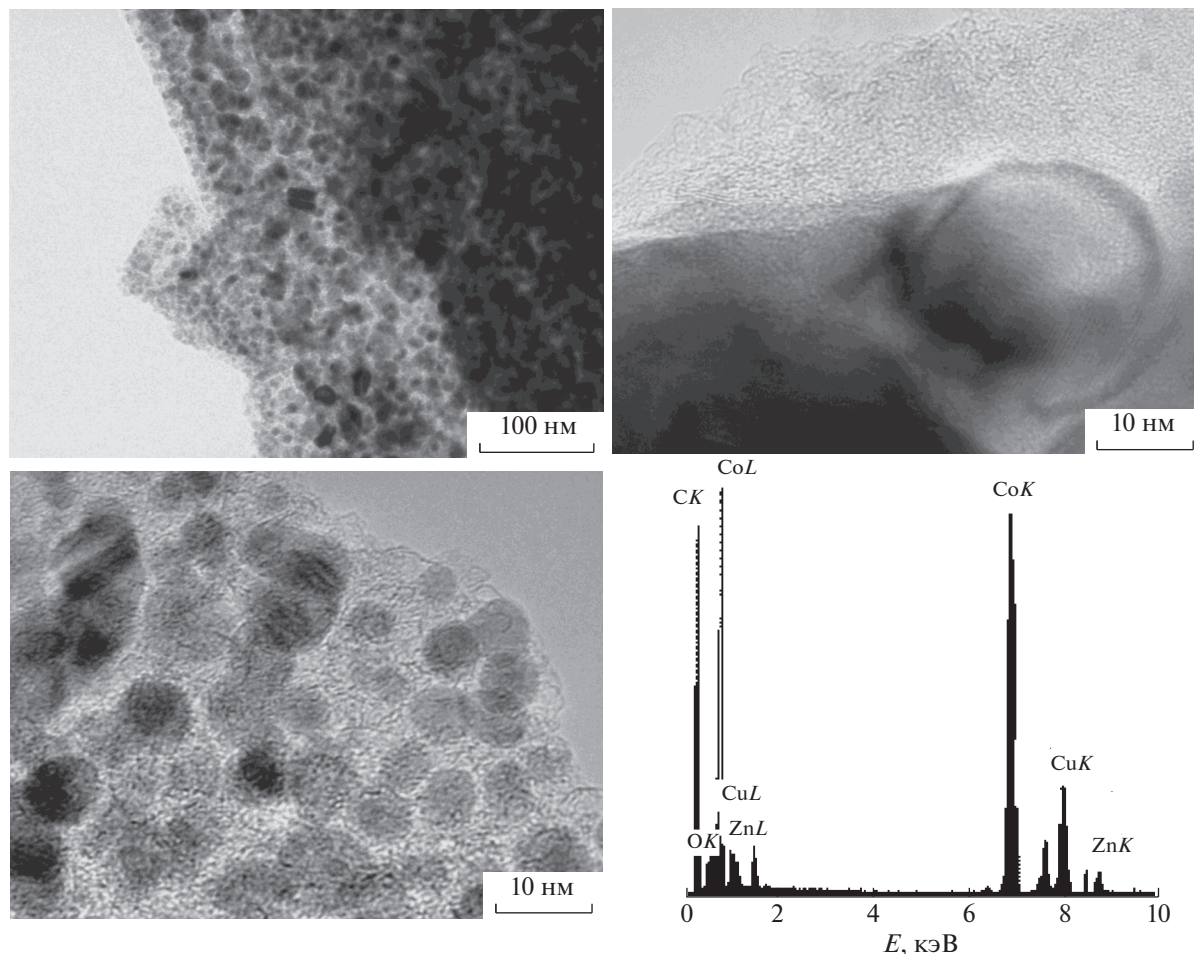


Рис. 4. Микрофотографии и рентгеновский спектр композита, полученного разложением $[(\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ при нагревании до 500°C .

следствием квантово-размерного эффекта. На поверхности композитов, полученных разложением твердых растворов при $x = 0.7, 0.8$ и 0.9 , видны отдельные углеродные волокна, “наношетка” из углеродных трубок не наблюдается. Объяснение можно найти в том, что в этом случае каналы структуры ZnO со встроенными цепочками атомов Co , которые служат катализаторами роста “наношети”, перекрыты НРЧ металлического кобальта.

В образцах, полученных разложением твердых растворов в системе III, присутствует только биметаллическая фаза $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}$, состав и строение которой достаточно сложны, что хорошо согласуется с результатами исследования фазовой диаграммы системы металлов [14]. В [7] показано, что дифрактограмма биметаллической фазы состава $(\text{Ni}_{0.1}\text{Zn}_{0.9})$, полученная разложением твердого раствора кислых малеатов с таким же соотношением металлов, может быть проиндексирована в рамках моноклинной структуры (пр. гр.

$C2/m, Z = 2$). Тогда как на дифрактограммах фаз состава $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}$ ($0.72 < x < 1$) присутствуют рефлексы твердых растворов замещения на основе гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки металлического никеля (пр. гр. $Fm\bar{3}m, Z = 4, a_{\text{Ni}} = a = 3.525(3) \text{ \AA}$).

Методом ПЭМ установлено, что биметаллические НРЧ состава $(\text{Ni}_{0.1}\text{Zn}_{0.9})$, имеющие овальную форму с размерами $50\text{--}120 \times 150\text{--}300 \text{ нм}$, внедрены в полимерную матрицу композита. Средний диаметр сферических наночастиц $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}$ ($x = 0.9$ и 0.8), увеличивается от 6.5 до 10 нм соответственно. Частицы внедрены в полимерную матрицу композитов, вокруг них видны углеродные слои, по морфологии близкие к графеновым, количество которых изменяется от 3 до 8 [7]. (Для сравнения средний диаметр НРЧ никеля, полученных разложением $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ – 4.5 нм , вокруг каждой частицы находится от двух до пяти графеновых слоев.)

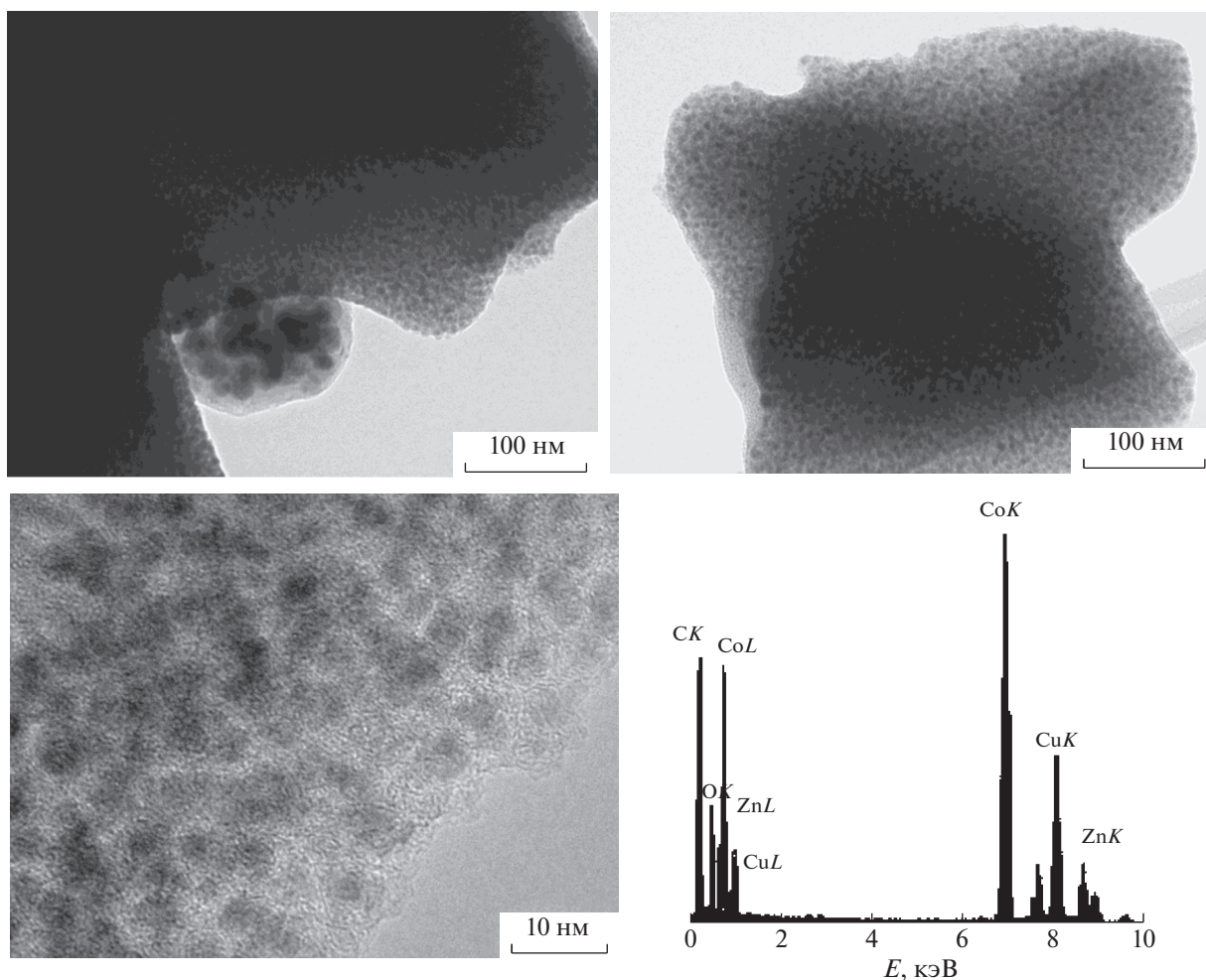


Рис. 5. Микрофотографии и рентгеновский спектр композита, полученного разложением $[(\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ при нагревании до 500°C .

Следует отметить, что образование биметаллических НРЧ $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}$ при термолизе твердых растворов в системе III заканчивается до температуры 420°C . При термическом разложении кислого малеата $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ восстановление образующейся первоначально оксидной фазы до Zn при нагревании в атмосфере He происходит в интервале температур $675\text{--}740^\circ\text{C}$.

Методом ЭДРМА в спектре композита, полученного разложением твердого раствора состава $[(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$, обнаружены, в основном, рефлексы CK , CoL , CoK , NiL , NiK . Присутствие слабых рефлексов OK может быть связано, как с наличием примеси оксидов Co, образующихся при распаде твердых растворов металлов, так и с окислением углеродных групп, находящихся на поверхности полимерной матрицы (рис. 3).

При термолизе $[(\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ ($x = 0.1, 0.7, 0.9$) в спектрах композитов обнаруже-

ны рефлексы CK , CoL , CoK , ZnL , ZnK и OK , интенсивность последних возрастает при уменьшении x (рис. 4, 5).

В рентгеновских спектрах композитов, полученных разложением $[(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ ($x = 0.1, 0.8, 0.9$), присутствуют рефлексы CK , NiL , NiK , ZnL , ZnK . Обнаруженные в спектрах всех композитов линии CuL , CuK относятся к медной подложке, на которую нанесены образцы.

Исследование проявления квантово-размерного эффекта в биметаллических наночастицах при термолизе твердых растворов солей малеиновой кислоты Co(II) , Ni(II) , Zn(II) позволяет предложить новый способ синтеза однородных углеродных нанотрубок с использованием в качестве катализатора атомов Co ($d = 2.50 \text{ \AA}$), внедренных в каналы структуры ZnO и полученных разложением $[(\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$. Использование подобного катализатора может привести к значительному снижению энергоемкости процес-

са, поскольку синтез заканчивается до температуры 500°C, что на 350°C ниже, чем при выращивании углеродных азотсодержащих CN_x -нанотрубок методом CVD с использованием в качестве катализатора НРЧ Со, полученных разложением кислого малеата $[Co(H_2O)_4(C_4H_3O_4)_2]$ [15].

Авторы выражают глубокую благодарность Н.Ф. Бейзель, А.П. Зубаревой и О.С. Кошечевой – за проведение элементного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Potogailo A.D., Kestelman V.N.* Metallopolymer Nanocomposites. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2005. 564 p.
2. *Фионов А.С.* // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т металлургии и материаловедения РАН, 2011. 24 с.
3. Nanoparticles and Catalysis / Ed. by *D. Astruc*. Weinheim: Wiley – VCH Verlag, 2008. 398 p.
4. *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.* Металлополимерные гибридные наноконпозиты. М.: Наука, 2015. 494 с.
5. *Федоров А.В., Шульгин А.В.* Моделирование физических и химических превращений в микро- и наночастицах металлов. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. 268 с.
6. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Шелудякова Л.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 7. С. 1053.
7. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Корольков И.В. и др.* // Там же. 2018. Т. 92. № 11. С. 1753.
8. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Шелудякова Л.А. и др.* // Там же. 2017. Т. 91. № 1. С. 136.
9. Физическая энциклопедия. Т. 2. Главный редактор А.М. Прохоров. М.: Сов. энциклопедия, 1990. С. 324–329.
10. *Васильев Р.Б., Дирин Д.Н.* Квантовые точки: синтез, свойства, применение. М.: Изд-во МГУ, 2007. 50 с.
11. *Chou Fang-Cheng* // Appl. Phys. Rev. 2019. V. 6. P. 011304; <https://doi.org/10.1063/1.5066031>
12. *Весновский Б.П.* // Журн. неорганической химии. 1976. Т. 21. № 10. С. 2651.
13. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Шелудякова Л.А. и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 7. С. 421.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник (Под общей ред. Н.П. Лякишева) Со–Ni. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. С. 283–284. Ni–Zn. М.: Машиностроение, 2001. Т. 3. Кн. 1. С. 669–671.
15. *Kudashov A.G., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 9048.