

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К. БОРЕСКОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН**

Л.М. Плясова

**ВВЕДЕНИЕ В РЕНТГЕНОГРАФИЮ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

ISBN 978-5-9902557-1-5



**Новосибирск
2010 г.**

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К. БОРЕСКОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

Л.М. ПЛЯСОВА

**ВВЕДЕНИЕ В РЕНТГЕНОГРАФИЮ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Новосибирск

2010 г.

УДК 548.73+ 548.734.3

ББК 22.346

Научно-образовательное пособие создано в результате проведения НИР в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 гг., Государственный контракт № П253

Плясова Л. М.

Введение в рентгенографию катализаторов.

В пособии кратко изложен материал, необходимый для понимания методов рентгенографии, используемых для первичной характеристики фазового состава и дисперсности гетерогенных катализаторов, в том числе бифункциональных оксидных систем, а также дается понятие о возможностях прецизионных методов современной порошковой рентгенографии, необходимых при более детальном исследовании структурных характеристик катализаторов.

Для студентов, аспирантов и исследователей в области катализа, использующих физико-химические методы для характеристики гетерогенных катализаторов.
58 стр., 22 ил., 70 библиогр.

ISBN 978-5-9902557-1-5

Рецензент

д-р хим. наук, профессор В.В.Малахов

ISBN 978-5-9902557-1-5

© Плясова Л.М., 2010

© Институт катализа им. Г.К. Борескова, 2010

Введение

Рентгенографические методы широко используются в различных областях науки и техники и имеется достаточное количество монографий и учебников по физическим основам и по использованию рентгенографии для исследования минералов, металлов, полупроводников и других классов соединений [1-19]. В последнее время в связи с развитием нанотехнологий рентгенографические методы стали особенно востребованными.

Катализаторы, являясь неорганическими соединениями, представляют собой весьма специфический объект для рентгенографического исследования. Поэтому в лаборатории структурных методов Института катализа СО РАН рентгенография получила определенный методический уклон – это развитие методов, позволяющих получать структурные характеристики высокодисперсных (вплоть до аморфного состояния) равновесных и метастабильных фаз и их изменение под действием реакционной среды. В настоящем пособии для начального знакомства с рентгенографией катализаторов кратко изложен материал, необходимый для понимания методов рентгенографии, используемых для первичной характеристики фазового состава и дисперсности гетерогенных катализаторов. На этом этапе рентгенографического исследования также делается вывод о направлении дальнейших, более детальных структурных исследований прецизионными методами. Кратко изложены возможности прецизионных методов современной порошковой рентгенографии, используемых при исследовании катализаторов. Настоящее пособие составлено по материалам прочитанных автором лекций и проведения практических работ со студентами, проходящими дипломную и стажерскую практику в лаборатории структурных методов. Пособие рассчитано на студентов, аспирантов и исследователей в области катализа, использующих физико-химические методы для характеристики исследуемых катализаторов.

1. Общая характеристика рентгеновских методов

Явления дифракции и интерференции рентгеновских лучей на кристаллах открыли широкие возможности применения их для исследования структуры материалов. Причем, в общем случае рентгеновские методы применимы к исследованию вещества в любом агрегатном состоянии. Но от агрегатного состояния зависит содержание получаемой информации (см. табл. 1).

Таблица 1

Рентгеновские методы:		
Монокристаллы	Поликристаллы	Аморфные вещества, жидкости, расплавы
Атомная структура: симметрия и параметры элементарной ячейки, взаимное расположение атомов в пространстве с определением межатомных расстояний и валентных углов.	Качественный и количественный фазовый анализ, типы твердых растворов, границы растворимости, размер областей когерентного рассеяния, нарушения идеальной структуры, уточнение деталей атомных структур по заданным моделям.	Параметры ближнего порядка с определением межатомных расстояний и координационных чисел.

Для определения атомной структуры используют метод рентгеноструктурного анализа на монокристаллах с линейным размером в несколько десятых долей миллиметра. Методы исследования поликристаллических и аморфных материалов в виде порошков (с размером частиц или их агрегатов от нескольких микрон до нескольких нанометров) с использованием дифракции рентгеновских лучей называют рентгенографией (рентгенографией порошков).

Структурный и фазовый анализ монокристаллов и порошковых материалов можно проводить, используя также дифракцию электронов или нейтронов (электронография [20] и нейтронография [21]). Дифракция быстрых электронов используется для исследования структуры тонких пленок (толщиной $\sim 500-1000\text{\AA}$), дифракция медленных электронов дает информацию о структуре поверхностных слоёв толщиной в несколько ангстрем. Нейтронография обычно используется в сочетании с рентгеноструктурным анализом для уточнения координат легких атомов, разделения атомов с близкими атомными номерами или изотопов, для анализа магнитных структур и, как метод более специфичный и дорогостоящий, используется реже, чем рентгеновский, который в силу физических особенностей рентгеновского излучения более универсален и более широко используется во многих областях науки и техники, где требуется знание структурных характеристик материалов.

Рентгенографические методы порошка можно разделить *на стандартные (или рутинные) и специальные.*

Стандартными можно назвать методы, которые используются для общей характеристики материалов в любых отраслях науки и техники наряду с другими физико-химическими методами (ДТА и ДТГ, химанализ, электронная микроскопия обзорного характера, и т.д.). Эти методы хорошо разработаны теоретически, экспрессны, стандартны методически, автоматизированы на современных дифрактометрах. К стандартным можно отнести методы рентгеновского фазового анализа (качественного и полуколичественного) в тех случаях, когда исследователь имеет дело с ограниченным набором хорошо окристаллизованных фаз; методы определения параметров решетки для известных высокосимметричных структур; аппроксимационные методы определения размеров областей когерентного рассеяния по уравнению Селякова-Шеррера.

В последнее время в связи с развитием техники эксперимента, автоматизацией и компьютеризацией рентгеновских дифрактометров стали быстро развиваться специальные рентгенографические методы, которые дают информацию о порошковых материалах на атомном уровне – это методы прецизионной рентгенографии. Они разрабатываются специалистами в области рентгеноструктурного анализа и кристаллохимии с учетом специфики исследуемых материалов.

Так, для исследования структурных характеристик катализаторов в Институте катализа СО РАН развиваются специальные методы порошковой рентгенографии, отражающие специфику катализаторов как объектов рентгенографического исследования (высокая дисперсность вплоть до аморфизации, многокомпонентность, малые количества активного компонента, метастабильность и возможность обратимого взаимодействия с реакционными газами в условиях реакций).

В настоящем пособии изложены физические основы и практические рекомендации для выполнения рентгенографических работ методом порошка, которые широко используются для характеристики гетерогенных катализаторов на первом этапе их исследования.

2. Основные сведения по физике рентгеновских лучей

а) Природа рентгеновских лучей

Рентгеновские лучи – это электромагнитные колебания с длиной волны, меньше длины волны ультрафиолетовых лучей, но больше длины волны γ -лучей ($10 \text{ \AA} > \lambda_{\text{р.л}} > 0.01 \text{ \AA}$).

Межатомные расстояния в кристалле – величины того же порядка, и поэтому кристалл является для рентгеновских лучей своеобразной дифракционной решеткой.

Явления дифракции и интерференции рентгеновских лучей на кристаллах и открыли широкие возможности применения их для исследования структуры твердых тел.

Начало развитию рентгеноструктурного анализа положило открытие Лауэ в 1912 г., который показал, что рентгеновские лучи при прохождении сквозь кристалл дают дифракционные картины, зависящие от положения атомов в кристалле.

Рентгеновские лучи возникают при торможении быстролетящих электронов на атомах какого-либо материала. При этом большая часть энергии (до 99 %) их тратится на торможение, сопровождающееся выделением тепла, часть (~1%) – на возникновение рентгеновского излучения.

Рентгеновское излучение бывает двух видов: белое (тормозное или сплошное) и характеристическое.

б) Сплошной спектр рентгеновского излучения

При торможении в теле анода электрон, как заряженное тело, движущееся с ускорением, испускает квант энергии $h\nu$. Если вся энергия идет на образование кванта,

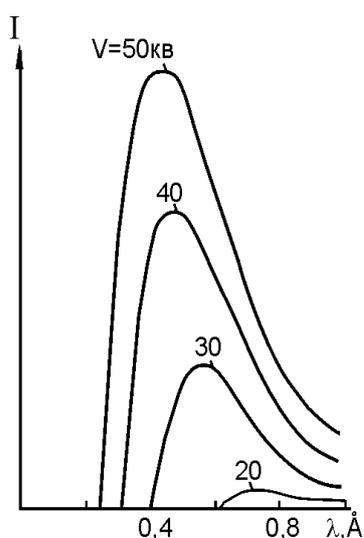


Рис. 1. Сплошной спектр рентгеновского излучения. Распределение интенсивности в зависимости от напряжения и длины волны.

то $h\nu = eV$, где V – разность потенциалов между электродами рентгеновской трубки в кв. Квант имеет для данной разности потенциалов максимальную частоту $\nu_0 = eV/h$ или минимальную длину волны $\lambda_0 = hc/eV = 12.35/V \text{ \AA}$, то есть минимальная длина волны тормозного рентгеновского излучения зависит лишь от ускоряющего напряжения V кв. Множество летящих тормозящихся электронов теряют различную часть своей энергии от 0 до eV и испускают кванты, дающие в совокупности непрерывное по длине волны рентгеновское

излучение, которое называют тормозным, сплошным или белым. Кривая распределения интенсивности тормозного излучения по длине волны (рис. 1) имеет максимум при $\lambda \approx 1.5\lambda_0$. С увеличением разности потенциалов между электродами интенсивность тормозного излучения растет, а максимум спектральной кривой и ее коротковолновая граница смещается в сторону малых длин волн.

в) Характеристическое рентгеновское излучение

Характеристическое излучение возникает при взаимодействии летящих электронов с веществом, а именно при выбивании электронов с внутренних оболочек атомов вещества (рис. 2). Чтобы появилось характеристическое излучение, необходимо приложить к трубке определенное напряжение, называемое потенциалом возбуждения, величина потенциала возбуждения зависит от материала анода.

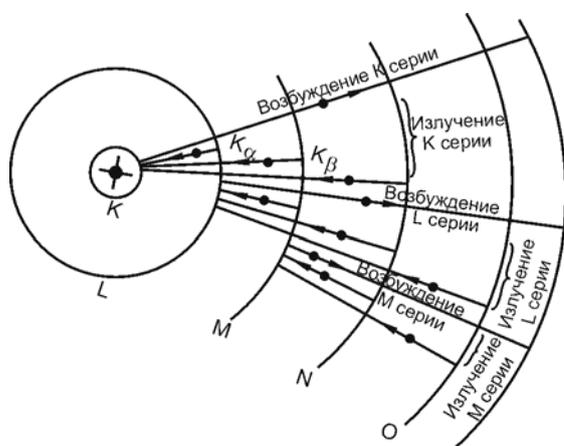


Рис. 2. Схема возбуждения характеристического излучения.

При этом напряжении энергия летящего электрона достаточна, чтобы выбить электрон из внутренней оболочки атома. Такой атом будет находиться в возбужденном состоянии. Чтобы перейти в стабильное состояние, электрон с более далекой оболочки должен перейти на освободившуюся, а избыток энергии выделиться в виде кванта рентгеновского излучения. Так как для каждого атома энергетические уровни вполне определенные, то длина волны характеристического излучения зависит только от материала анода и имеет вполне определенные спектральные характеристики. Причем переход электронов с L-оболочки вызывает появление K_{α_1} и K_{α_2} длин волн, т.к. в L-оболочке имеются два подуровня. Переход электронов с M-оболочки на K вызывает появление K_{β} - излучения.

Так как вероятность перехода с L-оболочки больше, чем с M, то и интенсивность K_{α} – линий больше, чем K_{β} . Если электроны выбиваются с более далеких от ядра оболочек, то возникает более длинноволновое излучение (видимый спектр). Таким образом, спектр рентгеновского излучения неоднороден и одновременно содержит

линии $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, K_{β} – излучения (остальные линии более слабые и сливаются с фоном) и непрерывный спектр, который создаёт фон на рентгенограмме.

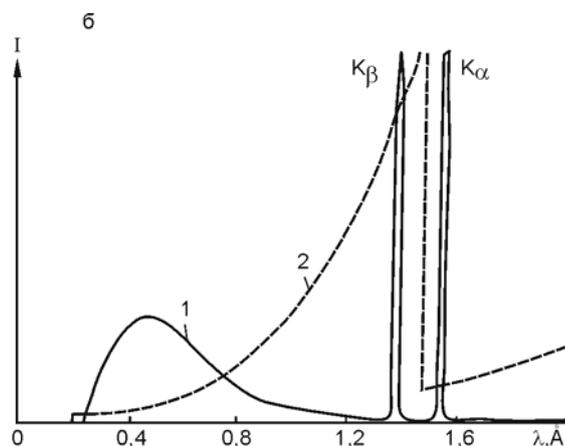


Рис. 3. Тормозное и характеристическое излучение Cu-анода ($V=50\text{кВ}$) (1), и зависимость массового коэффициента поглощения для Ni-фильтра от длины волны (2).

Линии $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ – излучения обычно сливаются вследствие малой разницы между ними и начинают разрешаться лишь на достаточно больших углах (конкретно разрешение дублета зависит от размера фокуса трубки, радиуса гониометра, дисперсности вещества). На практике обычно используют наиболее мощное K_{α} -излучение, а K_{β} отфильтровывают. Для ослабления K_{β} -излучения можно ставить фильтры из вещества, на один атомный номер меньше номера вещества анода. Такой фильтр поглощает излучение K_{β} – серии гораздо сильнее, чем K_{α} , т.к. его край полосы поглощения приходится между линиями K_{α} и K_{β} (рис. 3). Для получения более чистого монохроматического излучения используют кристаллы-монокроматоры, для чего используют кристаллы с высокой отражательной способностью (графит, германий, кварц и др.).

3. Элементы кристаллографии

Для проведения рентгенографического анализа необходимо иметь представление о симметрии в кристаллах и знать некоторые элементы кристаллографии.

Как было сказано выше, рентгеновские методы применимы в целом для изучения веществ любого агрегатного состояния. В целом, мы рассматриваем гетерогенные катализаторы в твердом состоянии, которое может быть кристаллическим или аморфным.

Признаками *кристаллического состояния* является регулярное (периодическое) расположение составляющих кристалл частиц (молекул, атомов, ионов), наличие плоских граней и прямых ребер. Для кристаллов характерна однородность и

анизотропия свойств, что является следствием упорядоченного расположения атомов относительно друг друга на неограниченном протяжении, т.е. наличием как ближнего, так и дальнего порядка.

В *аморфных* телах – упорядоченность сохраняется только в отношении расположения ближайших атомов (ближний порядок). На более далеких расстояниях порядок в расположении атомов отсутствует. Равноправность всех направлений в расположении атомов ведет к изотропности свойств аморфных веществ.

В последнее время выделяют *паракристаллическое состояние*, как промежуточное между аморфным и кристаллическим. Паракристалл – это «расстроенный» кристалл, в котором имеются локальные искажения решетки, и он описывается лишь среднестатистическими трансляциями $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ [22].

Решетка Бравэ. Для кристаллов характерна периодическая повторяемость в расположении атомов. Три вектора повторяемости, не лежащие в одной плоскости, дают возможность построить *пространственную решетку*. Для построения пространственной решетки надо знать расстояния $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (векторы трансляции по трем направлениям) и углы между ними α, β, γ . Числа трансляций m, n, p – соответствуют координатам узлов в пространственной решетке. Косоугольный параллелепипед, построенный на единичных векторах $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ называется *элементарной ячейкой*. Расположение атомов во всех элементарных ячейках данного вещества одинаково. Таких ячеек для каждого вещества может быть выбрано сколько угодно. Но из всего многообразия элементарных ячеек выбирается такая, которая удовлетворяла бы следующим требованиям:

- 1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии в расположении атомов,
- 2) объем элементарной ячейки данной симметрии должен быть наименьшим.

Вывод возможных типов пространственных решеток для разных сингоний (кристаллографических систем, отличающихся по форме элементарной ячейки) был сделан Бравэ. Существует 14 решеток Бравэ. Они разделяются на 7 сингоний, которые характеризуются следующими координатными системами:

- 1) кубическая $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, P, I, F;
- 2) тетрагональная $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, P, I;
- 3) гексагональная $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$, P;

- 4) тригональная (ромбоэдрическая) $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$, P;
- 5) ромбическая $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, P, I, C, F;
- 6) моноклинная $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$, P, C;
- 7) триклинная $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$, P,

где: P – ячейка примитивная, т.е. атомы расположены только в узлах решетки;

F – ячейка гранецентрированная, т.е. атомы расположены не только в узлах, но и в центрах граней;

I – ячейка объемноцентрированная с расположением атомов в узлах решетки и в центре;

A, B, C – бокоцентрированная ячейка, т.е. имеется дополнительный атом в центре грани, перпендикулярной соответствующей оси. Например, C – центрирована грань, перпендикулярная оси c .

Все остальные пространственные решетки сводятся к решеткам Бравэ.

Элементы симметрии. Пространственные группы.

В кристаллических телах атомы располагаются в соответствии с законами симметрии. Любое расположение атомов в кристалле можно описать одной из 230 пространственных групп симметрии. Эти 230 пространственных групп симметрии получены различным сочетанием элементов симметрии, были выведены русским кристаллографом Е.С.Федоровым и называются *федоровскими*.

Известны следующие операции симметрии: центр симметрии, плоскость симметрии, оси симметрии 1, 2, 3, 4, и 6 порядков. Трансляция также является элементом симметрии. Сочетание трансляции с осями дает винтовые оси $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$, а с плоскостью симметрии - плоскости скользящего отражения. Возможно несколько типов плоскостей скользящего отражения – a, b, c (отражение + перенос на $1/2$ трансляции вдоль осей x, y, z , соответственно); n (отражение + перенос на $1/2$ трансляции в диагональном направлении); d (отражение + перенос на $1/4$ трансляции в диагональном направлении). Комбинация поворотной оси с центром инверсии приводит к появлению инверсионной оси \overline{L}_n .

Комбинация элементов симметрии для данного кристалла определяет его пространственную группу.

Имеются "Интернациональные таблицы" [23], изданные Международным комитетом союза кристаллографов, в которых рассмотрены все 230 пространственных групп и указаны основные элементы симметрии, совместным действием которых можно получить полный набор элементов симметрии для данной группы.

Точки, получаемые размножением элементами симметрии, образуют правильную систему точек. Число этих точек называют *кратностью K*.

Индексы плоскости.

Положение грани кристалла или кристаллической плоскости может быть определено *тремя целыми числами* m, n, p . Выбираем точку O внутри кристалла за начало координат, а координатные оси x, y, z - параллельно ребрам кристалла. Пусть одна из граней отсекает от осей отрезки a, b, c и пусть эти отрезки (параметры) будут служить единицами измерения вдоль этих осей. Тогда измеренные в этих единицах отрезки, отсекаемые плоскостью ABC и будут выражены малыми целыми числами ma, nb, pc . Числа m, n, p определяют положение грани в пространстве и называются параметрами грани. А величины, обратные отрезкам, отсекаемым по осям координат $h=1/m, k=1/n, l=1/p$, называют индексами грани (hkl) или индексами плоскости – *Миллеровские индексы*.

Квадратичная форма.

Если провести в пространстве семейство параллельных плоскостей (hkl), то кратчайшее расстояние между двумя ближайшими параллельными плоскостями называется *межплоскостным расстоянием d*.

Межплоскостные расстояния d_{hkl} связаны с индексами плоскостей и параметрами элементарной ячейки *квадратичными формами*. Квадратичные формы для всех кристаллографических систем приведены в таблице 2, согласно [19]:

Таблица 2. Квадратичные формы

Система	$d^{-2} =$
Кубическая	$(h^2 + k^2 + l^2)a^{-2}$
Тетрагональная	$(h^2 + k^2)a^{-2} + l^2c^{-2}$
Гексагональная	$4(h^2 + hk + k^2)(3a^2)^{-1} + l^2c^{-2}$
Тригональная	$(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha) \{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)\}^{-1}$
Ромбическая	$h^2 a^{-2} + k^2 b^{-2} + l^2 c^{-2}$
Моноклинная	$[h^2 a^{-2} + l^2 c^{-2} - 2hl \cos \beta a^{-1} c^{-1}] \sin^{-2} \beta + k^2 b^{-2}$
Триклинная	$\left[\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \alpha} + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \gamma} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right] / (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$

Обратная решетка.

При рассмотрении дифракционных картин используют математическое понятие *обратной* решетки. Периодичность структуры кристалла отражается в периодичности расположения дифракционных отражений в пространстве. Структура кристалла и его дифракционная картина связаны как прямая и обратная решетки. Если исходная решетка построена на единичных векторах \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} то обратная решетка будет построена на векторах a^* , b^* , c^* , которые перпендикулярны координатным плоскостям исходной решетки и равны по величине $1/d_{100}$, $1/d_{010}$, $1/d_{001}$, где d_{100} , d_{010} , d_{001} - соответствующие межплоскостные расстояния.

Объем элементарной ячейки в обратном пространстве $V^*=1/V$.

Индексы узлов обратной решетки равны индексам плоскостей в прямой решетке. Соотношение между векторами прямой и обратной решетки следующее: скалярные произведения одноименных векторов равны единице, а разноименных равны нулю:

$$(\bar{a} \cdot a^*) = 1; (\bar{b} \cdot b^*) = 1; \dots (\bar{c} \cdot c^*) = 1; (\bar{a} \cdot b^*) = 0; (\bar{b} \cdot c^*) = 0; \dots (\bar{a} \cdot c^*) = 0.$$

Векторы прямой решетки связаны с векторами обратной решетки уравнениями:

$$\bar{a} = \bar{b}^* \times \bar{c}^* / V^*, \quad \bar{b} = \bar{c}^* \times \bar{a}^* / V^*, \quad \bar{c} = \bar{a}^* \times \bar{b}^* / V^*.$$

Если углы между векторами $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ прямые, то между $\bar{a}^*, \bar{b}^*, \bar{c}^*$ - также прямые, направления a и a^* , b и b^* , c и c^* совпадают, $a^* = 1/a$, $b^* = 1/b$, $c^* = 1/c$.

Отметим два свойства обратной решетки:

1. Радиус-вектор \bar{H} узла hkl обратной решетки перпендикулярен к плоскости прямой решетки.
2. По абсолютной величине $|\bar{H}_{hkl}|$ равен величине, обратной межплоскостному расстоянию плоскостей (hkl) прямой решетки: $|\bar{H}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$; $\bar{S} = \bar{S}_1 - \bar{S}_0$; $|\bar{S}| = 2 \sin \theta / \lambda = |\mathbf{H}_{hkl}|$. (Рис.4).

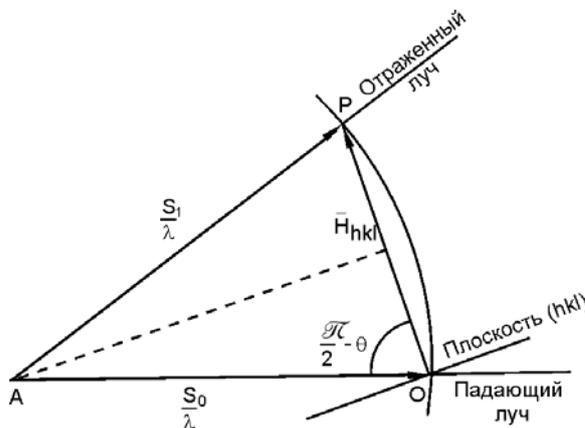


Рис. 4. Взаимное расположение отражающей плоскости (hkl) и вектора обратной решетки \mathbf{H}_{hkl} .

4. Основные уравнения дифракции рентгеновских лучей

Итак, применение рентгеновских лучей к исследованию материалов основано на том, что кристаллические вещества являются дифракционной решеткой для рентгеновских лучей. Направим на атомы, образующие в кристалле ряд с периодом "a", два когерентных луча M_1A_1 и M_2A_2 (рис.5). Они усилят друг друга, если разность хода равна целому числу длин волн: $A_1C_1 - A_2C_2 = n\lambda$, причем $A_1C_1 = a \cos\alpha$, $A_2C_2 = a \cos\alpha_0$, отсюда: $n\lambda = a(\cos\alpha - \cos\alpha_0)$.

При дифракции на трехмерной решетке это будет три аналогичных уравнения, которые называются уравнениями Лауэ.

$$\begin{aligned} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= H\lambda \text{ или } (\bar{a}s) = H\lambda; \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) &= K\lambda; \text{ (} \bar{b}s) = K\lambda; \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= L\lambda; \text{ (} \bar{c}s) = L\lambda. \end{aligned} \quad (1)$$

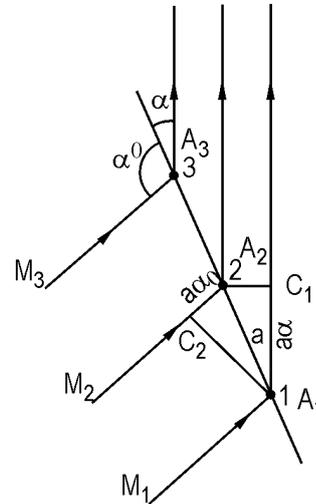


Рис. 5. К выводу уравнения дифракции рентгеновских лучей от атомного ряда.

Это значит, что все лучи, лежащие на конусе с раствором угла $\alpha(\beta, \gamma)$, будут усиливать друг друга. Пересечение трех конусов дает в трехмерном обратном пространстве точечную картину распределения максимумов интенсивности от отдельного кристалла. На рис.6 показано пересечение конусов отражения для двух пересекающихся атомных рядов. Анализируя точечную картину распределения интерференционных максимумов в обратном пространстве, можно определить атомную структуру кристалла. Этим и занимается рентгеноструктурный анализ монокристаллов.

Схема возникновения дифракционной картины от скопления кристаллов (порошка) описана на стр. 23. Выражение для усредненной интенсивности рассеяния волн в любой точке обратного пространства от порошка, состоящего из n кристалликов малого размера, согласно[15], выглядит следующим образом:

$$\bar{I}(\mathbf{n}) = n I_e F^2 \frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \Psi_2}{\sin^2 \Psi_2} \cdot \frac{\sin^2 N_3 \Psi_3}{\sin^2 \Psi_3} = I_e F^2 L^2 \mathbf{n} \quad (2),$$

где $\Psi_i = \pi/\lambda(\mathbf{sa}_i)$,

L^2 - интерференционная функция Лауэ, определяемая дифракцией рентгеновских лучей на пространственной решетке,

I_e – интенсивность рассеяния электроном,

F^2 – рассеивающая способность центра рассеяния.

Проанализируем полученное для интенсивности выражение, рассмотрев отдельно любой из сомножителей L^2 выражения (2).

Когда $\psi_1 = h\pi$, (где h - целое число или нуль), множитель $\frac{\sin^2 N_1 \psi_1}{\sin^2 \psi_1}$ достигает

максимума, равного по величине N_1^2 , называемого главным максимумом. При изменении ψ от $h\pi$ до $(h + \frac{1}{N_1})\pi$ значение

этого сомножителя меняется от N_1^2 до нуля. При значениях $\psi_1 = (h \pm 3/2N_1)\pi$, $\psi_1 = (h \pm 5/2N_1)\pi$ и т.д. этот сомножитель также достигает максимальных значений (побочные максимумы), которые составляют несколько процентов от интенсивности главного максимума. Если N_1 велико, то значение этого сомножителя ощутимо лишь при значениях ψ_1 , очень близких к $h\pi$. Отметим, что интенсивность главного максимума отличается от нуля не только точно в узле, но и в некоторой области вблизи этого узла, лежащей в пределах $h \pm 1/N_1$, $k \pm 1/N_2$, $l \pm 1/N_3$, откуда следует, что ширина интерференционной функции (а следовательно, и ширина дифракционного максимума) определяется размерами кристалла, то есть числом рассеивающих центров N_1, N_2, N_3 вдоль ребер кристалла. На анализе ширины дифракционных максимумов основаны методы определения дисперсности рентгенографическим методом, о чем будет сказано ниже.

Таким образом, интенсивность от кристалла(и от скопления кристаллов), является функцией периодической и максимальна при условии, что каждый из сомножителей интерференционной функции Лауэ одновременно достигает своего максимального значения : $I(\mathbf{n}) = \mathbf{nI_e F^2 N}$, где $\mathbf{N} = N_1 \times N_2 \times N_3$.

Для поликристаллов, учитывая все факторы, влияющие на интенсивность линий на рентгенограмме, что подробно рассмотрено в ряде монографий и учебников [2, 3, 14, 15, 19], можно записать сводную формулу интенсивности линий на рентгенограмме следующим образом:

$$I_{hkl} = K LPG |F|^2 e^{-2M} A(\mu) P_{hkl} \quad (3),$$

где : K – общий множитель для всех линий рентгенограммы,

LPG – угловой множитель, зависящий от геометрии съемки и от угла отражения,

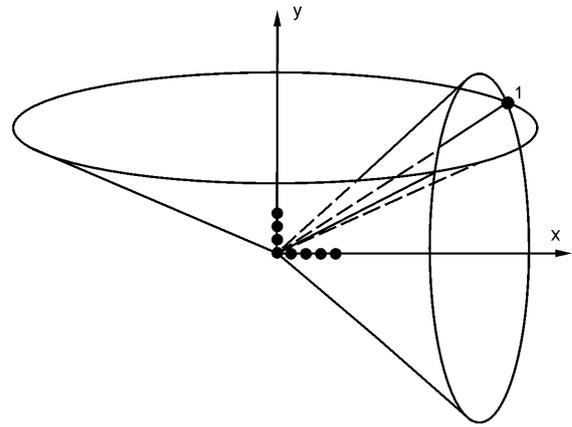


Рис. 6. К интерпретации уравнений Лауэ. Пересекающиеся дифракционные конусы для 2-х атомных рядов.

Так, для плоских образцов при съёмке в дифрактометре с монохроматором на отраженном пучке

$$LPG = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha}{\sin 2\theta \sin \theta} \quad (4),$$

где α – угол монохроматора,

$|F|^2$ – структурный фактор, зависящий от взаимного расположения атомов в элементарной ячейке,

$$F = \sum f_i e^{2\pi i(hix_i + kiy_i + liz_i)} \quad (5),$$

где f_i – рассеивающая способность i -го атома,

x_i, y_i, z_i – координаты i -го атома,

hkl – индексы интерференции,

e^{-2M} – температурный множитель, $M = 8/3\pi^2 \langle U^2 \rangle$, $\langle U^2 \rangle$ – среднеквадратичное смещение атома из положения равновесия за счет температуры,

P_{hkl} – множитель повторяемости, отражающий вероятность повторения плоскости (hkl) в кристалле,

$A(\mu)$ – фактор поглощения.

При съёмках на дифрактометре с фокусировкой по Бреггу-Брентано (см. стр.21) коэффициент поглощения рентгеновских лучей не зависит от угла дифракции и равен

$$A = \frac{1}{2\mu} \quad (\mu - \text{линейный коэффициент поглощения}).$$

К выводу закона Вульфа-Бреггов. Условия интерференции Лауэ (1) для любого из направлений, например $[\bar{a}]$, можно записать в виде: $(\bar{s}\bar{a}) = H\lambda$, или $sa\cos\alpha = nh\lambda$, где $H = nh$, n – порядок отражения. Так как $s = 2\sin\theta$, а $a\cos\alpha = dh$, то $2\sin\theta dh = nh\lambda$, откуда получаем:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (6)$$

Или, если трехмерную решетку представить как набор параллельных плоскостей на расстоянии d , от которых происходит "отражение" рентгеновских лучей (рис.7), то условие, при котором разность хода будет равна $n\lambda$, выразится так: $AB + BC = n\lambda$; $AB = BC = d\sin\theta$; откуда:

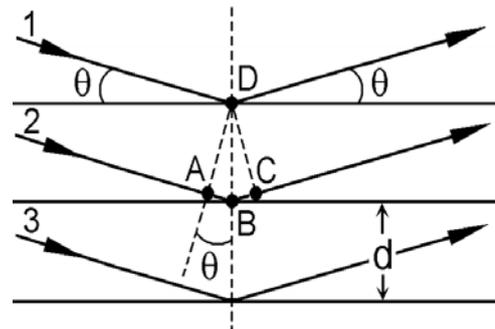


Рис. 7. К выводу закона Вульфа-Бреггов.

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (7).$$

Уравнения 6 и 7 выражают *основной закон дифракции рентгеновских лучей*, который был открыт выдающимся русским кристаллографом Г.В.Вульфом и одновременно и независимо от него английскими физиками – отцом и сыном Брэггами в 1913 году [24, 25] и называется **законом Вульфа-Бреггов: рассеяние рентгеновских лучей на кристаллах происходит избирательно и происходит только в тех случаях, если разность хода между лучами составляет целое число длин волн.**

Таким образом, при любом способе регистрации рентгенограмма характеризуется набором межплоскостных расстояний d_{hkl} (или углов 2θ) и их интенсивностью I_{hkl} . Межплоскостные расстояния определяют из уравнения Вульфа-Бреггов: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$, а интенсивность – по формуле (3). *Интенсивность линий зависит от рассеивающей способности атомов, находящихся в данной плоскости, и от их взаимного расположения. Любые отклонения от правильной периодичности атомной структуры отразятся на положении дифракционных линий, их интенсивности, профиле, уровне фона и т.д. Иными словами, рентгенограмма – это визитная карточка каждого вещества.*

5. Рентгеновская аппаратура и дифрактометрия

а) Аппаратура

Генераторами рентгеновского излучения являются рентгеновские трубки, которые представляют собой вакуумные сосуды с массивным анодом из соответствующего материала (обычно Cu, Fe, Co, Ni, Mo, W, Ag, Cr) и катода в виде вольфрамовой спирали.

Нить катода разогревается (появляется электронное облако), электроны ускоряются до определенных энергий высоким напряжением (20-50 кВ) и ударяются об анод. Возникшее рентгеновское излучение выходит через окна, сделанные из материала, содержащего легкие элементы, и слабопоглощающие рентгеновские лучи, попадает на образец, и отраженные лучи фиксируются определенным способом - на пленку (фото или иную, чувствительную к рентгеновскому излучению, например, Image Plate Detector), или с помощью сцинтиляционных, позиционно-чувствительных и др. детекторов [9].



ARLX'TRA (Швейцария)



Bruker D8 Advance (Германия)



Siefert XRD-3003 TT (Германия)



PANalytical (Philips Analytical) X'Pert PRO (Голландия)



Stoe (Германия)



Rigaku Ultima IV (Япония)

Рис. 8. Некоторые современные рентгеновские дифрактометры.

В настоящее время наиболее популярными рентгеновскими аппаратами, являются дифрактометры, выпускаемые фирмами Bruker (ранее - Siemens), Phillips, Stoe, Rigaku и другими. Некоторые из них представлены на рис. 8

Основными частями рентгеновского дифрактометра являются: рентгеновская трубка, генератор высокого напряжения, рентгеновский гониометр и электронные устройства для управления режимом работы трубки, гониометра, сбора и обработки данных. Современные дифрактометры автоматизированы и снабжены персональными компьютерами и набором соответствующих программ для обработки данных.

б) Геометрия съемки и устройство гониометра

В гониометрических устройствах применяется фокусировка по Бреггу-Брентано [3, 9], упрощенная схема которой показана на рис 9. Для соблюдения условий фокусировки при автоматической регистрации дифракционной картины угловая скорость вращения счетчика должна быть вдвое больше скорости вращения образца.

Горизонтальная расходимость пучка регулируется шириной щелей S1, S2, S3, а вертикальная – ограничением высоты щелей и применением щелей Соллера, представляющих собой стопку параллельных тонких металлических пластинок, расстояние между которыми определяет угол расходимости пучка. Детали, определяющие геометрию съемки (щелевые устройства, держатели образца и счетчик), устанавливаются на гониометрическом устройстве. Счетчик и столик держателей образца вращаются вокруг оси гониометра с различными угловыми скоростями с помощью синхронного электродвигателя через редуктор, обеспечивающий широкий набор скоростей движения.

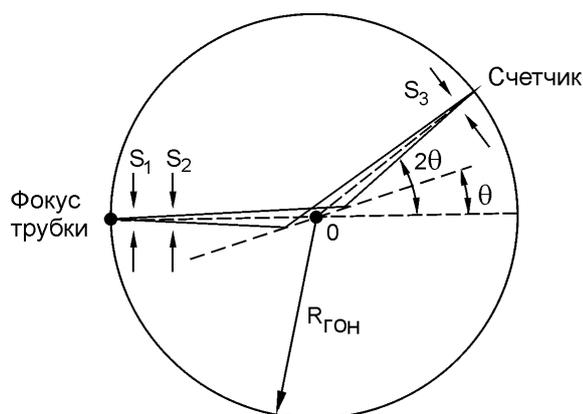


Рис. 9. Ход лучей при фокусировке по Бреггу-Брентано.

Вращение осуществляется как отдельно, так и совместно с соотношением скоростей 1:2. Гониометр – точный оптико-механический прибор, поэтому

неосторожное обращение, даже незначительные толчки и удары могут вывести его из строя, нарушить юстировку.

Суть юстировки прибора заключается в максимальном пропускании пучка рентгеновских лучей от фокуса трубки через самые узкие щели и ось гониометра при нулевом положении счетчика и равенстве расстояний «фокус трубки - ось гониометра - приемная щель счетчика». Достигается это поворотом гониометра относительно рентгеновской трубки, перемещением щелей и плоскости образца для совмещения с осью гониометра. Результатом юстировки является максимальная интенсивность отражений, минимальный фон и угловая точность во всем диапазоне регистрации. Этот кропотливый и трудоемкий процесс осуществляется квалифицированным персоналом. Соответствующие рекомендации для конкретного прибора даются в описаниях и инструкциях по эксплуатации дифрактометра.

Отраженные от исследуемого объекта лучи попадают в счетчик квантов. Возникающие в счетчике электрические импульсы либо предварительно усиливаются, либо непосредственно через катодный повторитель попадают на вход широкополосного усилителя. Усиленные импульсы попадают на дифференциальный дискриминатор, который пропускает импульсы с амплитудами, соответствующими квантам характеристического рентгеновского излучения, и формирует в строго одинаковые порции электричества. Сформированные импульсы регистрируются либо при непрерывном движении счетчика на ленту самописца, либо при ступенчатом перемещении детектора количество импульсов за данный промежуток времени заносится в память компьютера.

в) Получение рентгенограмм поликристаллов

Порошковые образцы для получения рентгенограмм могут быть приготовлены в виде столбиков (цилиндров) с диаметром не более 1мм или запрессованы в плоские кюветы в зависимости от типа дифрактометра.

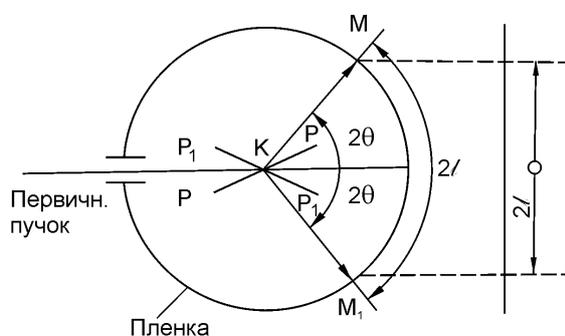


Рис. 10. Схема получения дебаеграммы.

На рис.10 показана схема получения порошковой рентгенограммы от цилиндрического образца. Первичный пучок рентгеновских лучей с длиной волны λ ,

падающая на образец, отражается от плоскости PP , находящейся в отражающем положении, и дает дифракционный луч KM . Так как в образце имеется множество плоскостей с различной ориентировкой, то среди них найдется и такая, которая займет положение P_1P_1 , симметричное плоскости PP относительно первичного пучка, и, следовательно, дает дифракционный луч KM_1 . Дифракционные лучи от рассматриваемой системы плоскостей, образующих угол 2θ с первичным пучком, дают дифракционный конус лучей с углом раствора 4θ . Общая картина дифракционных лучей от цилиндрического образца представляет собой систему коаксиальных конусов. Пересечение этими конусами цилиндрической пленки дает дифракционные кольца (дуги) на рентгенограмме (дебаеграмме).

При съемке плоских образцов в современном дифрактометре применяется фокусировка по Бреггу-Брентано [3, 9] (рис.9). Расходящийся пучок рентгеновских лучей, пройдя ограничивающие щели S_1 и S_2 , дифрагирует от плоскости образца и фокусируется на входной щели S_3 счетчика. Фокус трубки, плоскость образца (ось гониометра O) и входная щель счетчика находятся на одной окружности радиуса R (радиус гониометра), расположенной в горизонтальной плоскости (если ось гониометра вертикальна); расстояния «фокус-образец-счетчик» равны между собой. При этих условиях происходит фокусировка отраженного пучка на приемной щели счетчика. Образец и счетчик вращаются автоматически в одной плоскости (горизонтальной или вертикальной в зависимости от установки гониометра) вокруг общей оси гониометра с соотношением скоростей $V_{сч.}=2V_{обр.}$. При этом счетчик измеряет интенсивность дифракционной картины последовательно под разными углами отражения. В результате тем или иным способом фиксируется кривая зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения – дифрактограмма (рис.11). Возможны и другие способы фокусировки плоских образцов, изложенные, например, в [3, 9].

Каждый пик на рентгенограмме является отражением n -го порядка от серии плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} . Согласно уравнению Вульфа-Брегга, положение d_{hkl} на дифрактограмме (угол θ) при съемке на каком-либо излучении с длиной волны λ определяется отношением:

$$2d\sin\theta = n\lambda \Rightarrow \frac{d}{n} = d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (9)$$

Поскольку λ (длина волны характеристического излучения, в котором получена рентгенограмма) величина известная, то задача определения межплоскостных

расстояний сводится к нахождению углов θ для всех линий рентгенограммы. Значения межплоскостных расстояний d_{hkl} , соответствующие любому углу θ , протабулированы для наиболее распространенных излучений и могут быть определены для любого значения угла θ от 0 до 90° (например, по [26] с шагом 0.01°), либо рассчитываются по соответствующим программам.

Итак, рентгенограмму характеризуют положением и интенсивностью дифракционных максимумов. Для этого измеряют положения максимумов на рентгенограмме в градусах по шкале 2θ . Точность измерения положения пика $\Delta 2\theta$ зависит от режима его регистрации и от степени размытости дифракционного пика. Обычно для стандартных измерений точность $\Delta 2\theta$ колеблется в интервале $\pm 0.01-0.03^\circ$. Затем, зная 2θ и θ , определяют d_{hkl} . Причем, если дублет $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$ не разрешен, то определяют значение d_{hkl} , соответствующее средней длине волны $\lambda_{cp} = (\lambda_{\alpha 1} + \lambda_{\alpha 2})/2$.

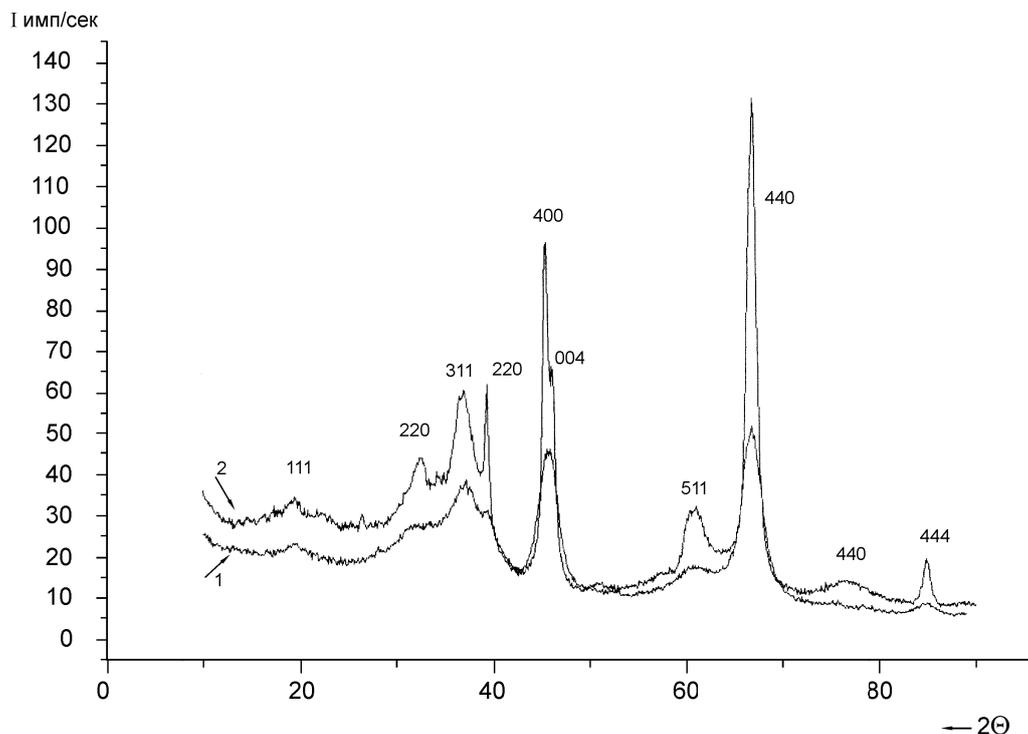


Рис. 11. Типичные дифрактограммы катализаторов: 1) γ - Al_2O_3 кубическая, 2) γ - Al_2O_3 с тетрагональным искажением.

Для измерения интенсивности линий на рентгенограмме под пиком проводят линию фона, от которой ведут измерение. При идентификации фаз интенсивность можно измерять по высоте пиков в относительных единицах. Для этого интенсивность самого сильного пика, измеренного от линии фона до максимума, принимают за 100% и интенсивность остальных пиков оценивают в долях от него.

Более строгим является измерение интенсивности пиков I_{hkl} по их площади (измерение *интегральной* интенсивности). Площадь пиков может быть измерена ступенчато методом сканирования по точкам с последующим суммированием всех значений импульсов и вычитанием фоновой интенсивности. Такая процедура в современных дифрактометрах автоматизирована, также как и расчет d_{hkl} . Эта процедура может быть проведена и в программе ORIGIN.

г) Замечания относительно приготовления образцов катализаторов для рентгенографирования

Для съёмки рентгенограмм на дифрактометрах, имеющихся в Институте катализа СО РАН, используются плоские образцы. Для рентгенографического исследования катализаторов образцы могут быть использованы в виде порошков, пластин (размер не более $12 \times 12 \text{ мм}^2$, толщина $< 2 \text{ мм}$) или фольг. Пластины и фольги крепятся в держателе образцов, а гранулы катализатора нужно осторожно растереть в ступке до равномерного порошкового состояния, чтобы отдельные «порошинки» были размером не более $\sim 5\text{-}10 \text{ мкм}$. Затем порошок запрессовывается в специальные кюветы. Кюветы имеются разного диаметра ($D = 25\text{-}5 \text{ мм}$) и различной глубины (от 2 до 0.5 мм). Кюветы выбирают в зависимости от количества пробы, коэффициента поглощения образца и поставленной задачи. Чем больше будет облучаемая площадь образца, тем более качественной будет дифракционная картина, на которой более четко будут проявляться слабые дифракционные линии. Для слабопоглощающих веществ, содержащих легкие элементы (оксиды алюминия, силикагели, алюмосиликаты, углерод), нужно использовать более глубокие кюветы (либо вообще кольца без дна), чтобы исключить влияние рассеяния рентгеновского излучения от дна кюветы на фон дифрактограммы. Поэтому всегда желательно иметь количество вещества катализатора, достаточное для получения качественной дифракционной картины – приблизительно 0.5 см^3 растертого порошка катализатора, хотя при дефиците вещества можно использовать и существенно меньшие количества (нанеся порошок катализатора на плоскую поверхность, смазанную вакуумной смазкой или вазелином), но при этом качество дифрактограммы будет существенно хуже.

При приготовлении образцов некоторых катализаторов следует учитывать возможное существование метастабильных состояний, которые при комнатной температуре крайне неустойчивы и при легком прикосновении мгновенно переходят в стабильную при комнатной температуре фазу. Так, молибдаты Ni и Co имеют две

полиморфные модификации и высокотемпературные модификации при охлаждении до комнатной температуры сохраняются в метастабильном состоянии длительное время. Но при надавливании на образец он мгновенно переходит в низкотемпературную модификацию. Поэтому для исследования таких образцов после термообработки следует избегать растирания и запрессовывания образцов, а для осуществления полного перехода в низкотемпературную модификацию нужно готовить образцы для рентгенографирования при температуре, ниже комнатной (например, растирать образец, поливая его жидким азотом). В тех случаях, когда невозможно зарегистрировать высокотемпературные модификации при комнатной температуре, необходимо использовать высокотемпературную рентгенографию *in situ*.

При исследовании слоистых материалов, состоящих из очень тонких иголок или пластинок (например, MoO_3 , гидроксиды алюминия, гидроксосоединения двух и трехвалентных металлов, гидросиликаты, глины и т.д.) эти тонкие частицы электризуются и ориентируются друг относительно друга и относительно плоскости подложки определенным образом (текстурируются), при этом различные кристаллографические плоскости находятся в неравноценном положении относительно рентгеновского луча, что выражается в неправильном соотношении интенсивности дифракционных линий. Так, для MoO_3 иголки выстраиваются так, что плоскость (xz) параллельна плоскости подложки и направление $[0K0]$ оказывается преимущественным, поэтому линии 020, 040, 060 имеют аномально большую интенсивность. Для устранения эффекта текстуры нужно применять специальные методы приготовления образца для рентгенографирования (например, перемешивать с аморфным веществом и т.д.)

Для тех случаев, когда, наоборот, требуется более четко выявить межслоевое расстояние и его подробно исследовать (например, при изучении слоистых структур, когда в межслоевое пространство вводят различные атомы и молекулы, что отражается на его величине), можно приготовить образец для рентгенографирования, ориентированный определенной плоскостью относительно подложки (например, медленным осаждением частиц из водной или спиртовой суспензии на подложку).

Если размеры кристалликов (областей когерентного рассеяния, о чем см. далее) в образце более $3000\text{-}5000\text{\AA}$, то распределение интенсивности по конусу отражения (рис.10) будет неравномерным из-за того, что под разными углами в отражающее положение попадает неодинаковое число кристалликов. При этом линии на дифрактограмме будут «лохматыми», расщепленными. Для получения качественных

дифрактограмм от крупнокристаллических образцов, съёмку проводят с вращением (или качанием) образца вокруг его оси.

Таким образом, образцы для рентгенографирования нужно готовить в соответствии с поставленной задачей и особенностями фазовых состояний и структуры исследуемого катализатора. В большинстве случаев после окончания эксперимента образец остается без изменений и его можно использовать для исследования другими методами.

Таким образом, чтобы записать обзорную дифрактограмму, необходимо произвести следующие операции :

1. Приготовить образец для съёмки с учетом сделанных выше замечаний.
2. Включить рентгеновский дифрактометр, вставить кювету с образцом в объектодержатель.
3. При юстировочных щелях и минимальном режиме ввести образец в центр пучка, то есть «располовинить» пучок образцом.
4. Установить рабочий режим и рабочие щели.
5. Подобрать шкалу для записи дифрактограммы на самописце или шаг сканирования и время накопления импульсов при записи дифрактограммы методом сканирования по точкам.
6. Записать дифрактограмму выбранным способом.
7. Для проведения качественного фазового анализа определить с предельно-возможной точностью углы дифракции $2\theta_i$ и соответствующие им межплоскостные расстояния d_i , а также относительные интенсивности дифракционных пиков I_i .

6. Рентгенографический фазовый анализ

а) Общая характеристика методов фазового анализа

В настоящее время существует большое количество методов фазового анализа: химические, термические, дифракционные. На отдельных этапах привлекаются также и различные спектральные методы (ИКС, ЭПР, ЯМР и т.д.).

По широте применения и самой роли на первое место нужно поставить *рентгенографический метод фазового анализа (РФА)*. Широкое применение метода РФА можно объяснить тем, что это уже давно устоявшийся прямой метод с достаточно хорошо разработанной теорией, обладающий рядом практических достоинств, таких как: простота приготовления образцов, простота и относительная экспрессность получения качественных результатов, сохранение образцов без изменения после эксперимента, возможность использования поликристаллического материала,

возможность массовых измерений, возможность исследования полиморфных модификаций, возможность исследования фазового состава непосредственно в конкретных условиях (температура, давление, газовая среда), возможность получения из экспериментальной дифрактограммы, наряду с данными о фазовом составе, данных о структурных характеристиках отдельных фаз (см. Табл.1). Последнее имеет особое значение в повышении роли рентгеновского метода, так как это позволяет получать разностороннюю информацию из одной дифракционной картины благодаря разработки не только одного метода – РФА, а целого ряда методов, представляющих собой рентгенографию порошковых материалов, которая широко используется в различных отраслях материаловедения. Особенно значение рентгенографии возросло в последнее время в связи с развитием нанотехнологий.

Другие дифракционные методы (электронография [20], нейтронография [21]) в силу своей специфики не могут быть массовыми, а только могут в отдельных случаях дополнять данные РФА и больше используются как структурные методы.

Очень перспективным методом в отношении фазового анализа сложных каталитических систем являются методы современной электронной микроскопии – аналитической микроскопии [27], так как при исследовании многокомпонентных систем этим методом можно изучать локальный фазовый и химический состав отдельных частиц малых размеров ($\sim 50\text{\AA}$), что чрезвычайно важно при разделении фаз в многокомпонентных катализаторах. И хотя точность фазовых характеристик (d_{hkl} и I_{hkl}), полученных из данных микродифракции, значительно уступает точности современного РФА, кроме того, следует учитывать возможность воздействия пучка электронов на объект, и метод не может быть массовым в силу ограниченности доступа к дорогостоящему оборудованию, но использование аналитической электронной микроскопии при фазовом анализе катализаторов вносит серьёзный вклад.

Одним из методов, широко применяемым при исследовании фазового состава, является термический анализ [28, 29]. С помощью термического анализа (ДТА, ДТГ) изучаются процессы, происходящие с поглощением и выделением тепла, которые сопровождаются эндо- и экзотермическими эффектами. Эти эффекты на термических кривых дают возможность констатировать присутствие той или иной фазы, обнаруживать реакции взаимодействия, разложения, превращения, определить количество выделяющихся при разложении веществ и т.д. Однако, термические методы требуют интерпретации тепловых эффектов с помощью РФА.

Методы химического фазового анализа, основанные на избирательном растворении имеют ограниченное применение вследствие трудоемкости и трудности подбора растворителей для отдельных фаз.

Очень перспективен новый метод химического фазового анализа – метод дифференцирующего растворения [30], который еще только начинает развиваться, и пока не является массовым, но за ним большое будущее, так как он (особенно для хорошо окристаллизованных объектов) превосходит по чувствительности, а в ряде случаев и по точности метод РФА.

Безусловно, только сочетание различных методов фазового анализа дает полную и надежную информацию о фазовом составе катализаторов, но при этом очевидна ведущая роль РФА как наиболее информативного, экспрессного, массового.

б) Проведение рентгенофазового анализа

Для проведения *качественного* рентгенофазового анализа измеряют положения линий d_{hkl} и их интенсивность I_{hkl} .

Каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную дифракционную картину, которая определяется положением линий и их интенсивностью. Рентгенограмма смеси нескольких фаз является результатом наложения рентгенограмм каждой из них. Поэтому определение одной фазы или смеси нескольких фаз может быть проведено путем сравнения рентгенограмм известных соединений и исследуемого вещества, то есть рентгенометрическое определение соединений сводится к сопоставлению данных эксперимента d_{hkl} и I_{hkl} с теми же данными из справочника.

27-1402	Quality *	Wavelength= 1.5405981				
Si		d(A)	Int	h	k	l
Silicon		3.1355	100	1	1	1
		1.9201	55	2	2	0
		1.6375	30	3	1	1
Silicon_syn		1.3577	6	4	0	0
Rad.: CuKa 1 λ : 1.540598	Filter: Mono	d-sp: Diff.	1.2459	11	3	3
Cut off:	Int.: Diffract.	Ncor.: 4.70	1.1086	12	4	2
Ref: Natl. Bur.			1.0452	6	5	1
Reference Material Stand. (U.S.)	Monogr. 25, 13, 35 (1976)		.96	3	4	4
			.91	7	5	3
			.8587	8	6	2
			.8282	3	5	3
Sys.: Cubic	S.G.: Fd3m (227)					
a: 5.43088(4)	b: c: A: C:					
α :	β : γ : Z: 8 mp:					
Ref: Ibid.						
Dx: 2.329	Dm: SS/FOM: F ₁₁ = 4091(.0021, 13)					
Color: Gray						
Pattern taken at (25(1) C. This sample is NBS Standard Reference Material No. 640. CAS #: 7440-21-3. Reflections calculated from precision measurement of a ₀ . a ₀ uncorrected for refraction. C type. Diamond group. Tungsten used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 5-565 and 26-1481. Mwt: 28.09. Volume[CD]: 160.18.						

Рис. 12. Пример карточки из картотеки JCPDS.

Рентгенометрический метод определения фазового состава кристаллических веществ по рентгенограмме впервые был разработан в 1938 г. независимо друг от друга А.К.Болдыревым и В.И.Михеевым в СССР и Дж.Д.Ханавальтом, Х.В.Ринном и Л.К.Фревелем в США [14]. До 1970 г. наиболее полной сводкой рентгенограмм была "Рентгенометрическая картотека", издаваемая американским обществом по испытанию материалов (ASTM). Выпуски до 2002 г. издавались Объединенным комитетом порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Для неорганических соединений к тому времени в картотеке содержалось около 50000 данных.

На рис.12 в качестве примера приведена карточка из картотеки JCPDS для кремния (Si). Для каждого вещества на карточке указан первоисточник, пространственная группа и параметры элементарной ячейки (если известны), набор межплоскостных расстояний и соответствующие им интенсивности и индексы плоскостей (hkl). Кроме того, на каждой карточке имеется указатель качества данных: * – высокое качество; «с» – расчетные данные; «i» – не очень надежные данные; без маркировки – данные, менее надежные, чем «i»; «o» – данные низкого качества. Так как в картотеке JCPDS, которая составлялась на протяжении почти 50 лет, имеются данные разного качества, то многие устаревшие в настоящее время перепроверяются, уточняются и вносятся в картотеку под новыми номерами. Имеются варианты базы дифракционных данных для персональных компьютеров (например, PC PDF WIN). Для нахождения карточек нужных веществ картотека имеет указатели (ключи) по названиям соединений (или минералов) и по химическим элементам или формулам. В ключе для каждого соединения приведены номер соответствующей секции, номер карточки и межплоскостные расстояния для трех самых интенсивных линий.

Если требуется найти рентгеновские данные для известного соединения, удобно пользоваться указателем, составленным по химическому или минералогическому признаку. В случае, когда химический состав исследуемого образца не известен, можно воспользоваться другим ключом, который позволяет по межплоскостным расстояниям нескольких наиболее интенсивных линий (5 или 7) определить соединение. При этом предпочтение отдается линиям малоугловой области, поскольку их мало, и они более однозначно характеризуют данное соединение. Для изоморфных смесей положение исследуемого образца в изоморфном ряду можно определить лишь по точным значениям межплоскостных расстояний и параметров элементарной ячейки.

Значения d_{hkl} и I_{hkl} в определителе и полученные из опыта могут заметно различаться в связи с погрешностью опыта. Поэтому следует обращать внимание на

сходство всего мотива рентгенограммы. Значениям d_{hkl} и I_{hkl} , полученным из расчета рентгенограммы, могут отвечать несколько веществ в ключе, поэтому необходим тщательный анализ не только положения линий, но и распределения интенсивностей. Для этого находят соответствующие карточки справочника с полными данными и сравнивают их с экспериментальными. Если после определения одного соединения на рентгенограмме выявляются дополнительные линии, то из них выбирают также несколько наиболее интенсивных, по которым определяют второе соединение, входящее в образец и т. д.

Следует иметь в виду, что если какая-либо фаза присутствует в небольшом количестве, то линии этой фазы будут соответственно слабее, а наименее интенсивные из них совсем исчезнут. В этом случае доказательством наличия фазы будет служить присутствие нескольких самых интенсивных линий (характерных линий) искомой фазы.

Начиная с 2002 г. используются базы данных PDF. PDF – это набор баз данных для порошковой дифракции Объединенного Сообщества Международного центра Дифракционных данных для метода порошка (JCPDS-ICDD или просто ICDD).

При появлении баз данных PDF, ICDD представило новую схему нумерации карточек. Новая схема нумерации потребовалась из-за увеличения числа карточек, вследствие объединения ICDD с другими базами данных:

1. База Данных Структур неорганических кристаллов (ICSD);
2. Структурная база данных Кэмбриджа (CSD);
3. Объединенный проект ICDD-NIST, база данных по металлам и сплавам.

В базе данных PDF - ICDD, в отличие от JCPDS, каждая запись имеет девяти-значный код, который интерпретируется тремя частями: SS-VVV-PPPP.

Первая часть кода карточки SS соответствует источнику (коду базы данных).

Источник данных		Номер SS
Экспериментальные данные		00
Структурные данные	ICSD	01
	CSD	02
	NIST	03

Вторая часть VVV – это номер серии (также называемый Том). Том – это набор карточек, которые добавлены при появлении новой версии базы данных. Номера томов с 1 по 52 относятся к экспериментальным данным, том 65 – рассчитанные данные из базы данных NIST, тома с 70 по 89 – рассчитанные данные из ICSD.

Третья часть PPPP – это номер записи.

Например, карточка 00-027-1402 получена экспериментально, это 1402 карточка в 27-ом томе (в формате JCPDS это будет номер карточки 27-1402).

Современная база данных PDF может быть установлена на компьютер согласно лицензионному соглашению с ICDD. Каждый год ICDD публикует усовершенствованную версию PDF и одновременно выпускает новую версию пакета программ, которые могут управлять новой базой данных PDF.

При написании статей в ссылках нужно пользоваться девятизначным кодом.

Сделаем несколько замечаний о количественном фазовом анализе, методы которого в целом нельзя назвать стандартными.

Согласно [2, 3, 9, 14], основное уравнение, которое лежит в основе всех методов количественного анализа, выглядит следующим образом:

$$I_i = k_i c_i / \rho_i \sum c_i \mu_i^* \quad (10)$$

где I_i – интенсивность выбранного рефлекса фазы i ; k_i – постоянный коэффициент; $\mu_i^* = \mu_i / \rho_i$; массовый коэффициент поглощения фазы i ; μ_i – линейный коэффициент поглощения фазы i ; c_i – содержание фазы i в вес. %; ρ_i – плотность фазы i .

Причем, при выводе уравнения (10) приняты допущения, что дифракция происходит от поверхности плоского, бесконечно толстого образца, составленного однородной смесью i компонентов.

Однако, прямой метод количественного фазового анализа стал развиваться лишь в последнее время в связи с автоматизацией рентгеновских дифрактометров и возможностью обрабатывать дифракционные данные на персональных компьютерах. Во многих случаях для определения концентраций фаз, в зависимости от конкретной задачи, сложности пробы, технического обеспечения, используются различные методики количественного анализа, основанные на аналитических зависимостях, полученных из преобразования приведенной выше формулы (10) [2, 14].

Среди методик количественного анализа наибольшее распространение получили такие, как метод внутреннего стандарта, метод внешнего эталона [14].

Для бинарных систем часто используют градуировочные графики механических смесей [9, 14]. Этот метод удобен также тем, что не требует стандартизации условий эксперимента. Так в [32] построены графики для количественного анализа оксидов алюминия, используемых в качестве носителей для катализаторов.

Однако, процедура построения таких градуировочных графиков достаточно трудоемкая, так как для построения одного графика необходимо иметь минимум 3-5 образцов смесей. Поэтому в этом случае целесообразно воспользоваться методом

внутреннего стандарта по Чангу [34], в котором требуется приготовление лишь одной стандартной смеси.

В основу метода Чанга положена формула:

$$x_i = x_c / K_{1:1} \cdot I_i / I_c \quad (11),$$

где x_i – весовая доля определяемой фазы в образце; x_c – весовая доля стандарта в образце; I_i / I_c – соотношение интенсивности линий определяемого вещества и стандарта в исследуемом образце; $K_{1:1} = I_i^0 / I_c^0$ – соотношение интенсивностей линий с теми же индексами (hkl), что и в образце, для механической смеси 1:1 определяемого вещества и стандарта.

В качестве стандарта в [34] предлагается международный стандарт – корунд; значения I_i^0 / I_c^0 для бинарных смесей состава 1:1 с различными чистыми веществами протабулированы в JCPDS и называется *корундовым числом*.

В принципе, в качестве внутреннего стандарта может быть использовано и другое подходящее вещество [34]. Так, при количественном анализе медьсодержащих катализаторов в восстановительных условиях в качестве внутреннего стандарта в работе [35] был использован кремний.

Мерой чувствительности метода является минимальное количество вещества в смеси, дающее достаточное количество характерных линий для определения данной фазы. В различных случаях чувствительность будет различной и зависит от отражательной способности вещества, его дисперсности и от качества аппаратуры (фона, остроты фокуса, мощности трубки и т.д.). Причем очень существенно отношение коэффициентов поглощения всей смеси и определяемой фазы: например, вещества сильнопоглощающие легко обнаруживаются в слабопоглощающих смесях (например, можно наблюдать 0.5% Pt, нанесенные на SiO₂, но сложно увидеть 5-10% γ -Al₂O₃ на фоне 90% NiO). Размытие линий в случае высокой дисперсности или наличия микронапряжений, а также, наоборот, прерывистость линий при больших размерах кристаллов снижает чувствительность метода. Точность рентгенофазового анализа также зависит от дисперсности и может составлять 2-10% от определяемой величины.

в) Особенности фазового анализа катализаторов

Известно, что каталитические явления происходят на поверхности катализаторов и основной интерес для катализа представляет состояние поверхности. Но прежде чем изучать состояние поверхности, необходимо знать структуру той основы, на которой происходят каталитические явления. Поэтому первые вопросы, возникающие при

синтезе катализаторов или при разработке новых способов приготовления или новой технологии их приготовления, это вопросы, касающиеся продуктов взаимодействия компонентов катализатора на различных этапах приготовления, а именно, какое химическое соединение образовалось при том или ином способе приготовления, последовательность фазовых превращений при температурном воздействии, область термической и реакционной устойчивости фаз и т.д. Все эти вопросы связаны с исследованием фазового состава катализаторов на каждом этапе. Поэтому метод рентгенофазового анализа получил широкое распространение в катализе как метод исследования природы активных состояний и как метод контроля за технологией приготовления.

Основная *методическая особенность* РФА катализаторов из-за высокой дисперсности фаз, малого количества промотирующих добавок или активного компонента в нанесенных катализаторах – это *прецизионность* эксперимента. Она достигается оптимальным использованием возможностей современных дифрактометров: работа прибора в оптимальном режиме; правильная юстировка; использование монохроматоров на отраженном пучке, что позволяет сохранять высокую интенсивность дифракционной картины и устранять флуоресцентный фон. Использование синхротронного излучения значительно повышает чувствительность метода и сокращает время эксперимента [31]. Нестандартные методы фазового анализа высокодисперсных систем с использованием разностных кривых интенсивности и кривых радиального распределения атомов использованы в работах Э.М.Мороз [51]. При изучении генезиса катализаторов, влияния реакционных условий на состояние катализаторов широко используется исследование фазового состава методом высокотемпературной рентгенографии *in situ* [33].

Исходя из многолетнего опыта нашей работы, можно сформулировать основные этапы исследования закономерностей формирования фазового состава многокомпонентных катализаторов:

- 1) исследование фазового состава исходных соосажденных продуктов;
- 2) исследование последовательности фазовых превращений исходной композиции при термической обработке на воздухе;
- 3) исследование влияния условий активации и условий реакции на фазовый состав катализаторов;
- 4) выявление активного компонента и роли каждого компонента путем сопоставления фазового состава и каталитических свойств;

- 5) изучение термической и реакционной устойчивости фаз;
- 6) изучение атомной структуры и кристаллохимических особенностей всех фаз.

Для осуществления первых 4-х пунктов требуется использование методов рентгенографии в сочетании с другими физическими методами. Для изучения активного состояния катализатора в условиях реакции требуются методы исследования *in situ*. Безусловно, тесное сотрудничество со специалистами в области приготовления катализаторов и катализа способствует целенаправленной постановке работы и наполняет её практическим смыслом.

Казалось бы, фазовый анализ – вещь очень простая : сравнить экспериментальную рентгенограмму с эталонными из картотеки JPCDS-ICDD, учитывая химический состав и условия термообработки. Однако, как показывает опыт, на самом деле это не всегда так просто.

Даже если взять простые однофазные материалы, используемые в качестве носителей для катализаторов, то уже они имеют отличия от табличных данных и друг от друга. Например, на рис.13 представлена дифрактограмма волокнистого углерода в сравнении с теоретически рассчитанной дифрактограммой графита. Видно, что волокнистый углерод имеет структуру графита, но величина межслоевого расстояния d_{002} и профиль дифракционных линий у них разные, что свидетельствует об отклонении структуры образца от идеально упорядоченной структуры графита. Чтобы охарактеризовать особенности такой структуры нужно использовать методы прецизионной порошковой рентгенографии для анализа разупорядоченных структур, о чем будет сказано ниже. Как правило, углеродные материалы, используемые в качестве носителей для катализаторов, и различаются разной степенью разупорядочения, толщиной пакетов вдоль направления [002], степенью аморфизации и другими нарушениями регулярной графитовой структуры, которые выявляют при тщательном рентгенографическом исследовании.

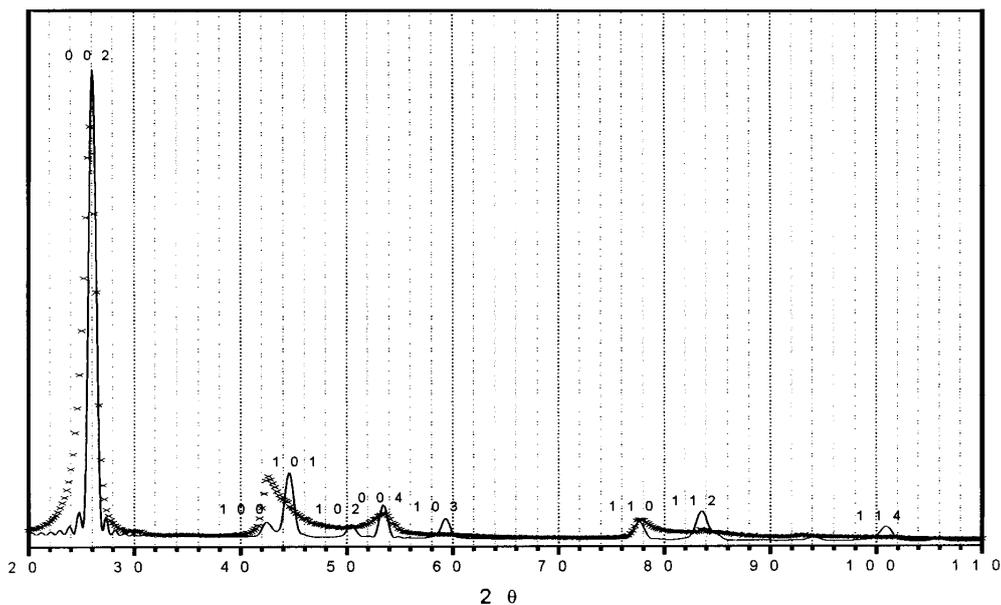


Рис. 13.1. Сравнение экспериментальной дифракционной картины волокнистого углерода (x) и дифракционной картины, рассчитанной на основе модели структуры 2H политапа графита (размер ОКР - 10 nm), $d_{002}=3,35\text{Å}$, $d_{002}^3=3,43\text{Å}$.

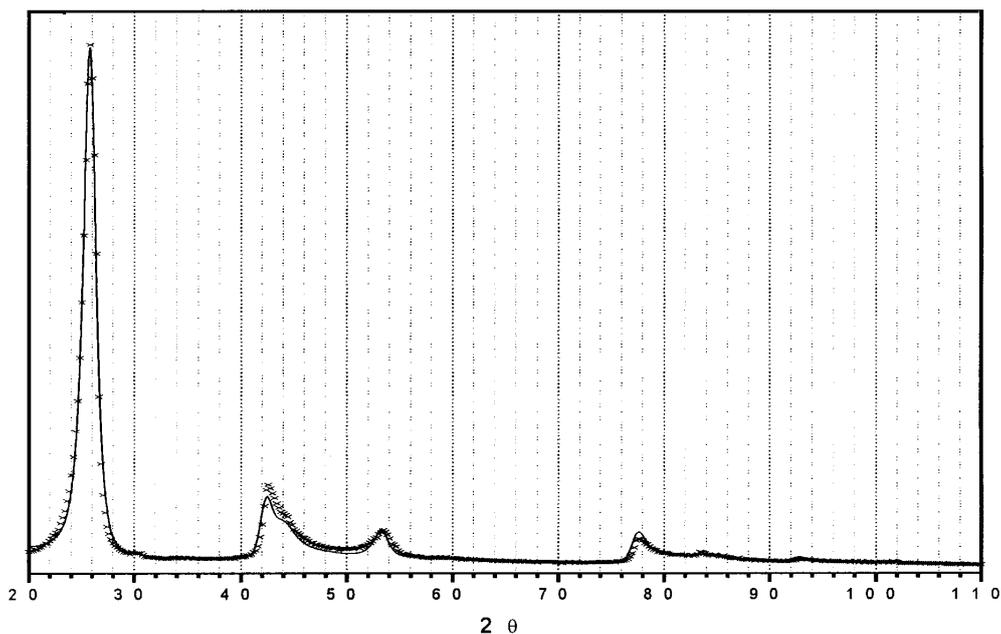


Рис. 13.2. Сравнение экспериментальной дифракционной картины волокнистого углерода (x) и дифракционной картины, рассчитанной на основе модели структуры графита со случайными смещениями слоев от их положений (логнормальное распределение по количеству слоев: среднее количество слоев -15, наиболее вероятное количество слоев -10, межслоевое расстояние - 0.343 nm, нормальное распределение по размерам слоев: средний размер - 9 nm, стандартное отклонение - 2nm).

Изучение фазового состояния массивных катализаторов сложного состава, тем более, никогда не является тривиальной задачей. Имеющиеся справочные данные о структуре неорганических соединений в картотеке JCPDS-ICDD, являющиеся опорными при идентификации фазового состава и распознавании структур

катализаторов, большей частью получены на основе исследования природных минералов или равновесных диаграмм состояния, условия формирования которых существенно отличаются от условий приготовления катализаторов, и тем более от условий их функционирования. Данных о таких фазах может и не быть в картотеке. Так, на рис. 14 приведены рентгенограммы V-Mo-Si оксидного катализатора окисления акролеина в акриловую кислоту с разным соотношением компонентов, после обработки реакционной смесью при $T=300^{\circ}\text{C}$ в течение 4х часов [38]. На дифрактограммах присутствует ограниченный набор размытых рефлексов, из которых в соответствии с данными JCDSS-ICDD удалось идентифицировать лишь фазу MoO_3 , остальные немногочисленные линии не совпадают с табличными для известных ванадий-молибденовых соединений. Чтобы разобраться в фазовом составе этого катализатора, был изучен генезис всех его составляющих в широком интервале соотношения компонентов при вариации температуры прокаливания и среды, в результате чего был найден активный компонент ($\text{VMo}_3\text{O}_{11+x}$), условия его формирования, область термической устойчивости. Из ряда структурно-родственных V-Mo-O соединений выделено соединение $\text{V}_{0.57}^{4+}\text{V}_{0.38}^{5+}\text{Mo}_{0.97}\text{O}_5$, достаточно хорошо окристаллизованное, и методом уточнения по полному профилю дифрактограммы (о чем будет сказано ниже) определена его структура, знание которой позволило объяснить и структуру активного состояния катализатора [39].

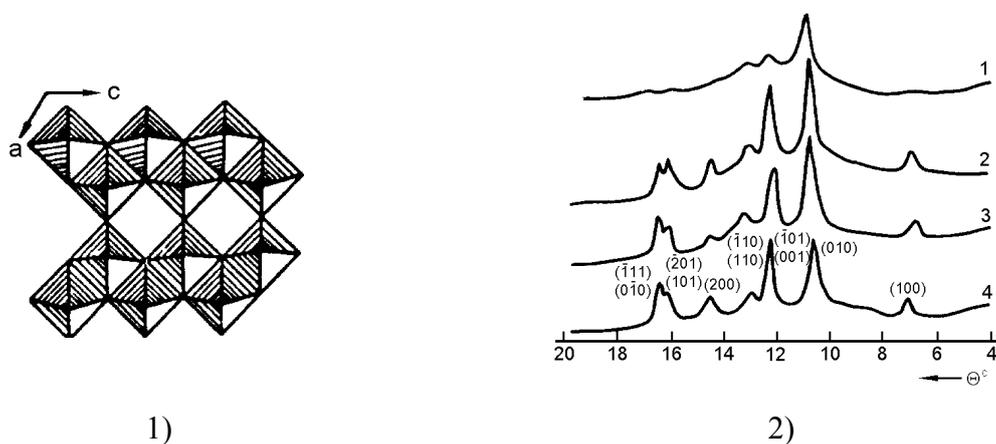


Рис. 14. 1). Фрагменты рентгенограмм V-Mo-O-катализаторов разного состава: 1-V/Mo=0.33; 2 – V/Mo=0.66; 3 – V/Mo=0.87; 4 – V/Mo=1. 2). Модель структуры соединения $\text{V}_{0.95}\text{Mo}_{0.96}\text{O}_{5-x}$ – структурного аналога активного компонента катализатора окисления акролеина в акриловую кислоту.

Как правило, при приготовлении катализаторов в целях получения соединений с наиболее развитой поверхностью используют методы низкотемпературного синтеза (или адекватные им). При этом образуются недостаточно окристаллизованные высокодисперсные соединения, зачастую реализуются состояния, далекие от

равновесных фаз: промежуточные соединения, метастабильные фазы, твердые растворы, несуществующие в равновесных условиях, или твердые растворы в гораздо более широких интервалах составов, чем те, которые соответствуют равновесным фазовым диаграммам.

Таблица 3

Сравнительные физико-химические характеристики оксидов
Physico-chemical characteristics of oxides

Гидроксо соеди- нение	Δt MeO*, °C	ΔG , мас. %	Параметры решетки MeO*, Å	Параметры решетки MeO, Å	V_{MeO^*}/V_{MeO} , %	g_{hkl} , %	Симметрия MeO
Mg(OH) ₂	410–650	3–4	4,222	4,211	1,1	1,3	<i>Fm3m</i>
Ni(OH) ₂	200–450	5	4,184	4,177	0,5	1,05	<i>Fm3m</i> → <i>R3m</i>
Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	270–525	0,8	$a=3,250$ $c=5,212$	$a=3,250$ $c=5,203$	0,2	2,01	<i>P63m</i>
Cu ₂ (CO ₂) ₂ (OH) ₂	250–520	0,6	$a=4,687$ $b=3,433$ $c=5,136$	$a=4,6837$ $b=3,4226$ $c=5,1288$	0,7	–	<i>C2/C</i>
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4 H ₂ O	–	–	$\langle\beta=99,54$ $a=3,96$ $b=14,04$ $c=3,69$	$\langle\beta=99,36$ $a=3,96$ $b=13,86$ $c=3,69$	1,3	–	<i>Plmm</i>

Примечание. MeO – оксиды металлов; MeO* – анионно-модифицированные оксиды;
 ΔG – потеря массы на 3 этапе превращения; g_{hkl} – коэффициент паракристалличности MeO*;
 Δt – температурная область существования.

Например, при изучении ряда оксидных катализаторов, полученных методом терморазложения гидроксидных и гидроксокарбонатных предшественников, оказалось, что процесс терморазложения проходит в два этапа, которые разделены эффектами потери веса [40, 41]. На обоих этапах образуются оксиды *одинакового* структурного типа, но различающиеся параметрами элементарной ячейки, дисперсностью, степенью совершенства структуры (см. табл. 3, рис.15, 16). В работах [40–42] было показано, что низкотемпературные оксиды содержат остаточные анионы в кислородном каркасе и они были названы анионномодифицированными оксидами [42]. Смеси компонентов в области образования низкотемпературных оксидов при терморазложении соосажденных гидроксидов может существенно отличаться от таковой для высокотемпературных оксидов, что было установлено при измерении параметров решетки образующихся фаз. Так, при спекании оксидов MgO и CuO практически не происходит растворения ионов Mg²⁺ в CuO, в то время как при терморазложении соосажденных гидроксокарбонатов меди-магния вплоть до 25 ат.% Mg

наблюдается одна фаза на основе CuO с изменяющимися параметрами в зависимости от содержания ионов магния (рис. 15) [43].

То есть, при рентгенографическом исследовании катализаторов очень часто оказывается, что идентифицированная фаза имеет отличия от стандарта, суть которых и определяет его каталитические или адсорбционные свойства. И здесь определяющее значение имеют прецизионные методы структурной порошковой рентгенографии.

Одним из наиболее простых прецизионных методов является метод определения параметров элементарной ячейки для известных структур.

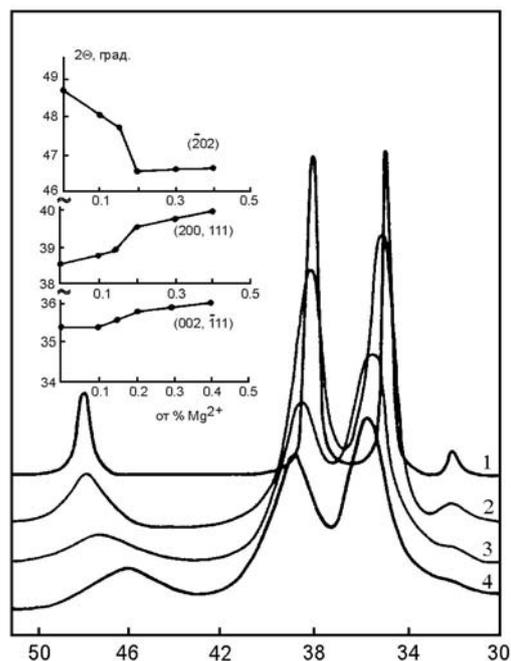


Рис. 15. Фрагменты дифрактограмм медно-магневых оксидных катализаторов с разным соотношением Cu/Mg=m: 1) m=1/0; 2) m=0.9/0.1; 3) m=0.85/0.15; 4) m=0.8/0.2.

7. Уточнение параметров элементарной ячейки известных структур.

Анализ твердых растворов

Одной из структурных характеристик фаз, определяемых рентгенографическим методом, являются параметры элементарной ячейки. Если наблюдается систематическое смещение положения максимумов на дифрактограмме по сравнению со стандартом, превышающее ошибку эксперимента, то это является признаком образования твердого раствора на основе структуры данной фазы.

Измеряя параметры элементарной ячейки изоструктурных соединений, характеризующихся одинаковой структурой, но разным химическим составом, можно установить, произошло ли взаимодействие между компонентами, то есть произошло ли образование твердых растворов, определить границу растворимости одного компонента в другом и определить тип твердого раствора. В неравновесных условиях, что типично при приготовлении катализаторов, часто образуются метастабильные твердые растворы на основе структуры преобладающей фазы, выявить которые и охарактеризовать можно, измеряя параметры их элементарных ячеек.

Обычно параметры элементарной ячейки определяют для известного или заранее определенного структурного типа.

Величины межплоскостных расстояний d_{hkl} , индексы hkl и параметры элементарной ячейки a, b, c и α, β, γ связаны между собой по квадратичным формам, о чем было сказано выше (см. табл. 2). Межплоскостные расстояния определяют экспериментально, а индцирование рентгенограммы (то есть приписывание индексов hkl межплоскостным расстояниям) известных структурных типов проводят путем сопоставления экспериментально полученной рентгенограммы с литературными данными. Индцирование неизвестных структур по порошковым данным является очень сложной и не всегда однозначно решаемой задачей для специального исследования.

Для кристаллов всех сингоний, кроме кубической, межплоскостные расстояния в общем случае зависят от всех линейных параметров решетки, и для определения периодов необходимо использовать не менее столько же линий, сколько различных линейных параметров в решетке данной сингонии.

Для расчета параметров ячейки выбирают соответствующее число проиндцированных, наиболее четких, неперекрывающихся, достаточно интенсивных линий. Желательно выбирать линии в области больших углов, т.к. при одной и той же точности измерения углов $\Delta\theta$ точность определения межплоскостных расстояний возрастает с увеличением угла отражения в соответствии с уравнением:

$$\frac{\Delta d}{d} = -ctg\theta\Delta\theta \quad (12).$$

Ниже приведены значения $\frac{\Delta d}{d}$ при $\Delta\theta = \pm 0.001$ радиан для измерений, проведенных по линиям под разными углами:

θ°	20	40	50	60	70	80	85
$\Delta d/d$	0.275	0.12	0.084	0.058	0.036	0.018	0.009

Современные прецизионные методы определения параметров решетки достигают высокой точности (например, для хорошо окристаллизованного кремния $\Delta a = 10^{-5}$ Å [36]). Однако несовершенства реальной структуры катализаторов значительно снижают точность определения параметров решетки на 2-3 порядка. Современные рентгенографические методы обеспечены соответствующими программами для индцирования дифрактограмм и уточнения параметров решетки методом наименьших

квадратов, что существенно повышает достоверность результатов, т. к. при этом могут быть использованы все измеренные рефлексы дифрактограммы.

Таким образом, определение параметров элементарной ячейки является структурной характеристикой вещества, по которой можно установить идентичность известной структуре и по отклонению параметров решетки от известного соединения установить образование *твердого раствора* [2, 3].

Существует три типа твердых растворов:

- 1) твердые растворы замещения
- 2) твердые растворы внедрения
- 3) твердые растворы вычитания.

В кристаллической решетке растворов замещения атомы растворенного элемента замещают атомы растворителя, распределяясь между ними в соответствии с законами теории вероятностей. Например, при растворении одного металла в другом всегда образуются твердые растворы замещения.

При образовании твердого раствора внедрения атомы растворенного элемента располагаются в межуатомных промежутках кристаллической решетки растворителя. По типу внедрения растворяются чаще всего неметаллы с малым атомным радиусом (H, C, N) в металлах переходных групп.

Твердые растворы вычитания образуются, например, на основе химических соединений. В таких твердых растворах избыточные атомы растворенного элемента занимают нормальные позиции, некоторые же позиции атомов второго компонента оказываются пустыми.

Почти во всех изученных до сих пор случаях, по типу вычитания растворяется тот компонент, частицы которого (атомы или ионы) имеют большие размеры, чем частицы второго компонента; незаполненными же оказываются позиции компонента с меньшим атомным (ионным) радиусом.

Твердые растворы внедрения и вычитания являются фазами с переменным общим числом частиц (атомов, ионов) в элементарной ячейке. Во всех этих фазах число частиц с большим радиусом в каждой ячейке при изменении химического состава фазы не изменяется, меняется лишь число частиц меньшего размера (например, углерода в аустените).

Поскольку атомы (ионы) растворителя и растворенного элемента не совпадают по величине, кристаллическая решетка при образовании твердого раствора искажается. Наличие таких искажений доказывают многие факты (например, увеличение твердости и

электрического сопротивления в образцах твердого раствора). В связи с наличием статических искажений, очевидно, нельзя говорить о каких-то определенных периодах кристаллической решетки твердого раствора: разные элементарные ячейки одного и того же кристалла твердого раствора могут иметь разные размеры. Однако по рентгенограммам можно определить средние значения параметров элементарной ячейки.

Вопрос о том, к какому типу относится изучаемый твердый раствор, можно решить однозначно, определив количество атомов (ионов) в элементарной ячейке. Если число атомов (ионов) остается неизменным, раствор построен по типу замещения. При образовании твердого раствора внедрения среднее число частиц в ячейке растет, в растворах вычитания – уменьшается.

Число частиц n в элементарной ячейке определяют из сопоставления рентгенографических данных об объеме элементарной ячейки V и данных о плотности ρ . Масса элементарной ячейки равна $M=\rho V$, но вместе с тем $M=nm_{cp}$, где m_{cp} – средняя масса частицы, равная $A_{cp} \cdot 1.66 \cdot 10^{-24}$. Таким образом, $M=\rho V=nA_{cp} \cdot 1.66 \cdot 10^{-24}$, откуда.

$$n = V\rho/A_{cp} \cdot 1.66 \cdot 10^{-24} \quad (14)$$

Однако, нужно заметить, что определение пикнометрической плотности для высокодисперсных порошковых материалов является сложной задачей, поэтому метод установления типа твердого раствора из сопоставления пикнометрической и рентгеновской плотности следует применять для крупнокристаллических объектов. При исследовании высокодисперсных катализаторов этот метод применим при возможности надежного измерения пикнометрической плотности. Поэтому не всегда целесообразно применять метод определения типов твердого раствора с использованием пикнометрической плотности, а нужно преимущественно опираться на соотношение ионных радиусов компонентов твердых растворов и кристаллохимические соображения.

На данных о параметрах элементарной ячейки в зависимости от содержания растворенного компонента в твердом растворе замещения основан рентгенографический метод определения границы растворимости одного компонента в другом. В относительно небольшом интервале концентраций твердого раствора эту зависимость можно считать линейной:

$$a=a_0 \pm \alpha \cdot c \quad (14a),$$

a – период решетки твердого раствора;

a_0 – период решетки растворителя;

c – концентрация растворенного компонента в атомных процентах;

α – коэффициент пропорциональности.

Построив зависимость $a(c\%)$, можно найти предел растворимости одного компонента в другом. На рис.16.b показано изменение параметра решетки MgO при ограниченной растворимости в нем ионов меди [41, 42]. Причем изменение параметра при изменении соотношения Cu/Mg наблюдается только при высокой температуре прокалывания, а при низкотемпературном прокалывании этот эффект перекрывается более существенным увеличением параметра за счет анионного модифицирования.

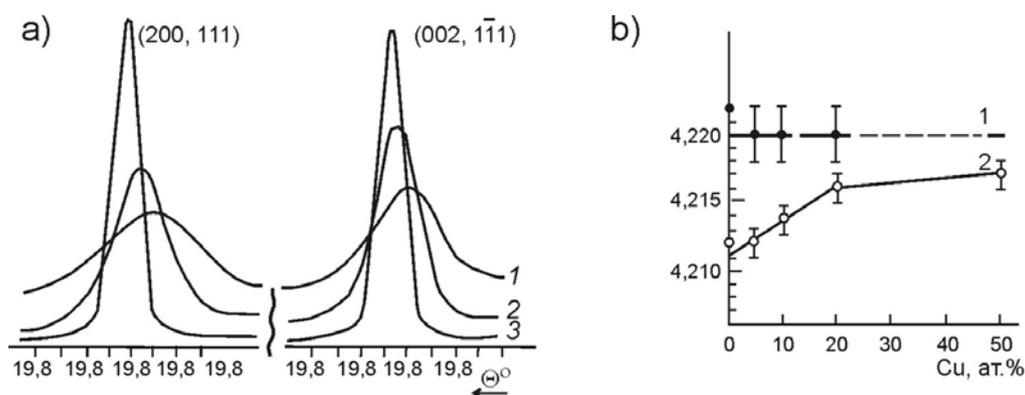


Рис. 16. а) Фрагменты дифрактограмм CuO в зависимости от температуры: 1 – 350°C; 2 – 500°C; 3 – 900°C. б) Зависимость параметров решетки MgO от содержания ионов меди в твердом растворе после прокалки при 500 (1) и 1100°C (2).

Можно сделать некоторые практические рекомендации по определению параметров решетки веществ с известным структурным типом:

1. Съёмка дифрактограммы должна быть проведена более тщательно, чем для простого фазового анализа: прибор должен быть отъюстирован, правильно подобраны параметры съёмки и режим работы прибора. Съёмку желательно проводить методом сканирования по точкам в заданной угловой области. Для достижения наиболее надёжных результатов рекомендуется использовать внутренний стандарт.
2. Рассчитать d и I и проиндексировать рентгенограмму путем сопоставления дифракционных данных с литературными.
3. Выделить неперекрывающиеся и достаточно интенсивные линии в области наиболее далеких углов 2θ для определения параметров решетки.
4. Определить параметры элементарной ячейки либо вручную по квадратичной форме для соответствующей сингонии, либо по соответствующей программе. Оценить точность определения параметров.

8. Определение размеров областей когерентного рассеяния

Известно, что каталитические процессы происходят на поверхности гетерогенных катализаторов, и необходимо, чтобы доступная для реагентов поверхность была, как можно, больше. Поэтому важно знать, какими «кирпичиками» (их сростками или агрегатами) она определяется. Такими минимальными «кирпичиками» кристаллического вещества является область когерентного рассеяния.

Область когерентного рассеяния (ОКР) - это минимальный размер частицы вещества, имеющей правильное кристаллическое строение, на которой рентгеновские лучи рассеиваются когерентно, то есть с постоянной разностью фаз.

Рентгенографические методы определения дисперсности (размеров ОКР) основаны на анализе ширины дифракционных линий [3, 4, 12, 15, 19]. Выше было показано, что ширина максимумов интерференционной функции Лауэ в обратном пространстве (то есть ширина пиков на дифрактограмме) обратно пропорциональна количеству рассеивающих центров (атомов, плоскостей) вдоль данного направления.

Ширина дифракционного максимума определяется на половине его высоты, или *интегральная ширина «В»* определяется по формуле:

$$B = \left(\int_{\theta_0 - \Delta\theta}^{\theta_0 + \Delta\theta} h(x) dx \right) / I_{\max} \quad (15),$$

где: $h(x)$ – кривая распределения интенсивности в области углов от $\theta_0 - \Delta\theta$ до $\theta_0 + \Delta\theta$, θ_0 – положение максимума, I_{\max} – максимальная высота пика при θ_0 .

Причем, нужно иметь в виду, что ширина каждой экспериментальной линии В состоит из двух частей: *инструментальной ширины b* (ширина линии эталона), зависящей от геометрии съёмки, расходимости пучка, размера фокуса трубки и т.д., и *физического уширения β* , определяемого факторами несовершенства структуры (дисперсностью, микроискажениями, дефектами упаковки и т. д.). Эти величины не просто арифметически складываются, а каждый элемент инструментальной линии испытывает физическое уширение, что можно выразить уравнением типа свертки:

$$h(y) = \int f(y-x)g(x)dx, \quad (16)$$

где: $h(y)$ – результирующая интенсивность в точке y , $f(y-x)$ – кривая распределения физического уширения инструментальной линии (линии эталона), $g(x)$ – интенсивность инструментальной линии в точке x , где x – текущая координата (рис. 17). В качестве эталона выбирают хорошо окристаллизованное высокосимметричное вещество,

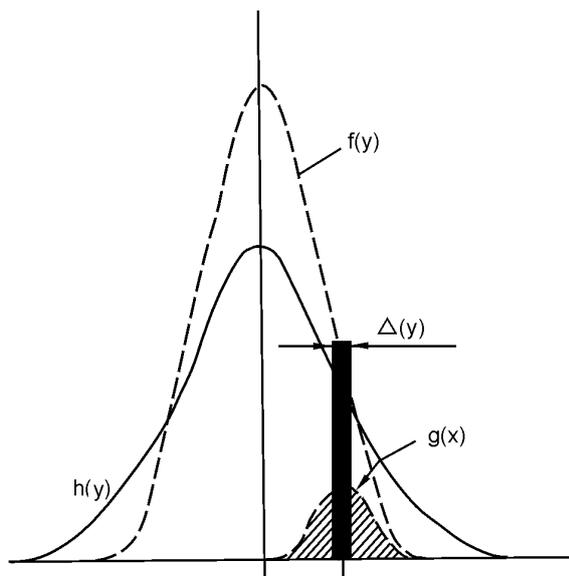


Рис. 17. Схема формирования уширенной дифракционной линии.

заведомо не имеющее каких-либо искажений и дефектов структуры, или исследуемое вещество, отожженное при температуре рекристаллизации и снятия напряжений.

В зависимости от вида функций, описывающих эти кривые, будет по-разному выражаться и связь между ширинами линий B , b и β , из которых первые две величины определяются экспериментально. А физическое уширение определяют из формул, связывающих эти три величины, и β зависит от способа описания профилей

дифракционных линий на экспериментальной и инструментальной кривой интенсивности.

При экспрессном определении физического уширения пользуются аппроксимирующими функциями, которые хорошо себя зарекомендовали во многих работах, такими как функции Гаусса, Коши, Лорентца и др., которые часто используют для описания профилей различных спектральных линий.

Так, если экспериментальная кривая $h(x)$ и эталонная $f(x)$ описываются соответственно функциями Коши $f(x) = \frac{1}{1+k_1^2x^2}$; $g(x) = \frac{1}{1+k_2^2y^2}$, то в этом случае физическое уширение будет равно $\beta=B-b$.

Если $f(x) = \frac{1}{(1+k_1^2x^2)^2}$, $g(y) = \frac{1}{(1+k_2^2y^2)^2}$, то в этом случае физическое уширение $\beta = \frac{B}{2} \left(1 - \frac{b}{B} + \sqrt{1 - \frac{b}{B}}\right)$.

Если экспериментальная и эталонная кривые описываются кривыми Гаусса ($f(x) = e^{-k_1^2x^2}$, $g(y) = e^{-k_2^2y^2}$), то $\beta^2 = B^2 - b^2$.

Пригодность той или иной аппроксимирующей функции можно проверить, если построить график $I(x)$ в координатах, спрямляющих аппроксимирующие функции. Например, функция Гаусса $y=e^{-\alpha x^2}$ изобразится прямой в координатах $\ln y=f(x^2)$ и т. д. [12]. Но более точным способом является подбор аппроксимирующих функций по соответствующим программам. Например, в [44] для описания профиля

дифракционных линий выбрана функция Пирсона VII, профильные параметры которой подбираются уточнением МНК до наилучшего соответствия с экспериментальной кривой, что оценивается фактором расходимости R. Функция Пирсона VII замечательна тем, что она включает в себя, как частные случаи, эмпирически найденные функции для описания профилей дифракционных линий по Коши, Гауссу или Лорентцу.

Во многих современных программах используют описание профиля линий функциями Войта – сверткой функций Лоренца (Коши) и Гаусса. (Langford J.I // J.Appl Cryst, 1978, V.11, p.10-14). Методом, не требующим произвольного выбора аппроксимирующих функций и основанном на анализе формы экспериментально измеренных линий, является метод гармонического анализа [12, 15], который достаточно трудоемок и не может быть отнесен к простым.

Следует учитывать также, что обычно используемое для исследований K_{α} излучение не является строго монохроматичным, а состоит из двух компонент α_1 и α_2 . Поэтому ширина линии на рентгенограмме В является результирующей шириной линий K_{α_1} и K_{α_2} . Для проведения исследований тонкой кристаллической структуры необходимо ввести поправку на дублетное строение K_{α} -линии. Для этого следует рассчитать междублетное расстояние по формуле $\delta = (\lambda_2 - \lambda_1) / \lambda_1 \cdot \text{tg} \theta$ и воспользоваться поправочным графиком (рис.18) [4, 12]), где В' – экспериментальная ширина линии, а В – исправленная на немонохроматичность.

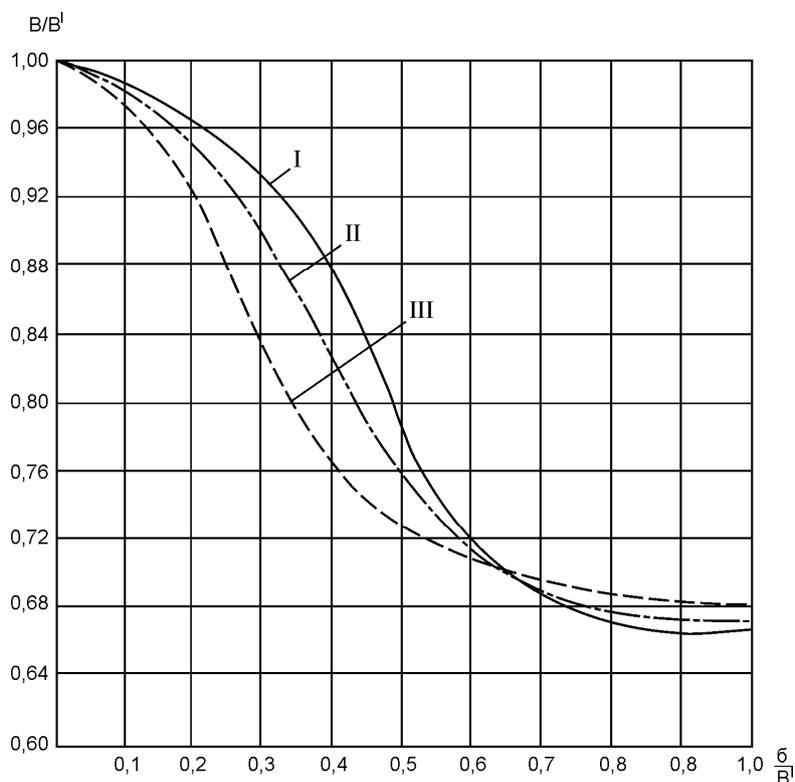


Рис. 18. График поправок на $\alpha_1 - \alpha_2$ дублет [12]: 1 – для аппроксимации функцией $e^{-\alpha x^2}$; 11 - $1/(1 + \alpha x^2)^2$; 111 - $1/(1 + \alpha x^2)$.

Найденное таким образом физическое уширение β может быть использовано для определения размеров ОКР в направлении, перпендикулярном отражающей плоскости с индексами hkl :

$$D_{hkl} = n\lambda / \beta \cos\theta \quad (17),$$

где: D – размер ОКР в ангстремах, λ – длина волны излучения, θ – угол рассеяния, β – физическое уширение линии на дифрактограмме в радианах (в шкале 2θ), n – коэффициент, зависящий от формы частицы и близкий к 1.

Эта формула была выведена в 1918г. Шеррером и независимо в 1923г Селяковым и называется формулой Шеррера-Селякова [4].

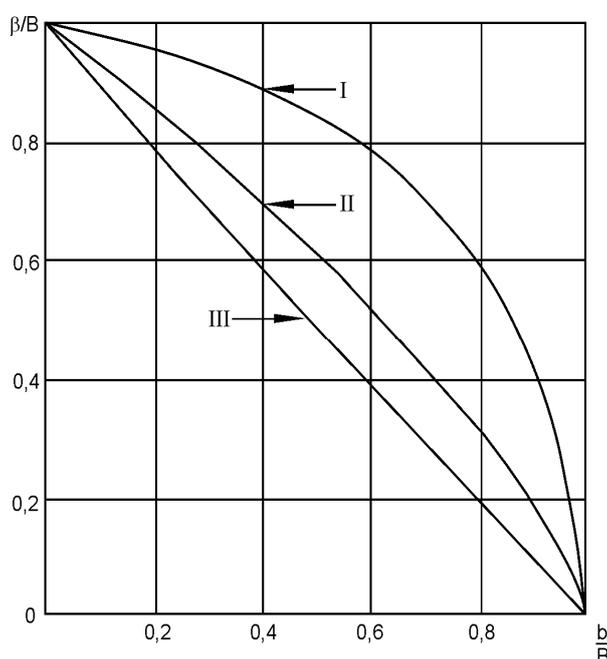


Рис. 19. График поправок на геометрическое уширение линий в зависимости от аппроксимации функциями 1, 11, 111 (см. рис.18), где: B – экспериментальная ширина линии; b – ширина линии эталона; β – физическое уширение линии.

Практически определить размеры ОКР по этой формуле можно в пределах от $\sim 1500-2000\text{\AA}$ до $15-20\text{\AA}$, причем в различных кристаллографических направлениях (используя линии с разными индексами). Однако, метод этот достаточно приближенный с точностью до аппроксимационных функций. Так, на рис.19 представлены зависимости β/B от b/B для разных видов аппроксимационных функций. Кривая по Гауссу дает точки, лежащие на окружность (кр.1), по Коши – на прямую (кр.3), а все остальные комбинации будут лежать между этими кривыми. При этом значения D могут отличаться в 1.5-2раза. Поэтому правильнее оценивать лишь относительные изменения дисперсности в зависимости от какого-либо фактора, чем

абсолютные величины и, тем более, не искать абсолютного совпадения оценок дисперсности разными физическими методами, так как они заведомо должны различаться в силу особенностей характера усреднения в разных методах, что часто не учитывается. Так, в [45] показано, что средний размер кристаллитов, определенный методами хемосорбции, рентгенографически, электрономикроскопически и магнитным методом, соотносятся следующим образом: $D_x : D_R : D_{em} : D_{mn} = e^{2Ln^2\sigma} : 0.75e^{3Ln^2\sigma} : 1 : e^{4Ln^2\sigma}$, где $Ln^2\sigma$ – дисперсия для логнормального распределения частиц по размерам. Чем уже распределение, тем ближе $Ln^2\sigma$ к 0, тем меньше разница между величинами D , определенными разными методами. Также отдельный кристаллит, наблюдаемый в электронном микроскопе, может по размерам совпадать с размером ОКР (то есть представлять собой монокристалл), но может состоять из нескольких ОКР, развернутых друг относительно друга и разделенных границами раздела. Тогда размеры частиц, определенные этими методами, будут также существенно различаться.

Кроме того, уширение дифракционных максимумов может быть обусловлено микроискажениями в кристаллах. При наличии микроискажений каждая система атомных плоскостей с одинаковыми индексами (hkl) имеет вместо своего определенного межплоскостного расстояния межплоскостные расстояния, лежащие в пределах $d \pm \Delta d$. Величину микроискажений оценивают по величине $\Delta d_{max}/d$ и, соответственно, величину микронапряжений ε – по величине $E\Delta d_{max}/d$, где E – модуль Юнга в том же направлении [hkl].

Соответственно, значениям $d \pm \Delta d_{max}$, углы θ для каждой из систем атомных плоскостей будут лежать в интервалах значений $\theta \pm \Delta\theta_{max}$, что приводит также к уширению линий на рентгенограммах и тем большему, чем больше будут максимальные значения Δd и $\Delta\theta$.

Если из условий эксперимента можно заведомо вывести заключение о том, что истинное физическое уширение линии (hkl) вызвано или исключительно микронапряжениями, или только измельчением кристаллитов, то величина искажений решетки так же, как и размер кристаллита в направлении, нормальном к плоскости (hkl), могут быть вычислены по простым формулам:

для средней величины микроискажений

$$\langle \Delta d/d \rangle = \beta/4 \operatorname{tg} \theta_{hkl} \quad (18)$$

для средней величины ОКР по формуле (17) $D_{hkl} = \frac{n\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$.

Зная истинные физические уширения β_1 и β_2 двух порядков отражения от одной и той же системы плоскостей (hkl), можно провести качественную оценку доли влияния факторов размера частиц и микронапряжений. Если уширение вызвано только микроискажениями, то из формулы (18) следует, что:

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\text{tg}\theta_2}{\text{tg}\theta_1}, \text{ т.е. уширение пропорционально } \text{tg}\theta.$$

Если в образце нет искажений и всё уширение вызвано только мелким размером частиц, то тогда из формулы (17) следует, что:

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2}, \text{ т.е. уширение обратно пропорционально } \cos\theta.$$

Если же уширение вызвано обоими этими факторами, то отношение истинных физических уширений $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ находится между отношением косинусов и тангенсов

$$\frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2} < \frac{\beta_2}{\beta_1} < \frac{\text{tg}\theta_2}{\text{tg}\theta_1} \quad (19)$$

В этом случае для разделения эффектов дисперсности и микроискажений нужно воспользоваться двумя порядками отражения от одной системы плоскостей и воспользоваться различной зависимостью дисперсности и микроискажений от $\text{Sin}\theta / \lambda$. Например, если считать, что уширение за счет дисперсности и за счет микроискажений описывается функцией Коши, то можно построить зависимость для разных порядков отражения в виде :

$$\beta \text{Cos}\theta = \lambda/D + 4(\Delta d/d) \cdot \text{Sin}\theta \quad (20).$$

Это есть уравнение прямой, где отрезок, отсекаемый по оси ординат, даст величину λ/D , откуда находим размер ОКР, а из наклона прямой определяем $\Delta d/d$. (Метод Вильямсона-Холла.//Acta Metall, 1953, V.1, p.22-31).

Если обе функции имеют вид e^{-ax^2} , то можно построить аналогичную зависимость для двух порядков отражения в виде:

$$(\beta \text{Cos}\theta)^2 = (\lambda / D)^2 + (4\Delta d/d \text{ Sin}\theta)^2 \quad (21).$$

Более детально о разделении эффектов уширения за счет дисперсности и микроискажений можно узнать из литературы [4, 12, 15, 19].

Таким образом, если для исследуемого объекта аппроксимирующие функции известны, то истинное физическое уширение определяют следующим образом. Снимают рентгенограмму для исследуемого объекта и эталона в одинаковых условиях.

В качестве эталона для нахождения инструментального уширения используют образец, с заведомо крупными ОКР ($\sim 3000-5000\text{\AA}$) и без нарушений кристаллического строения. Определив площади под дифракционными кривыми интенсивности и их высоты и поделив площади на соответствующие высоты, получают экспериментальные общие уширения линий рабочего образца B и эталона b . Уширения выражают в долях градусов 2θ и в радианах. Затем, если требуется, вводится поправка на немонохроматичность излучения для ширины линий рабочего образца и эталона, и находится значение истинного физического уширения.

Далее, по формуле (19) нужно проанализировать, чем обусловлено уширение линий (дисперсностью или микроискажениями) и либо по формуле Шеррера-Селякова находят размер ОКР в определенном направлении $[hkl]$, либо из уравнения (20) или (21) находят размер ОКР и величину микроискажений.

Нужно учитывать, что полученные аппроксимационным методом абсолютные величины ОКР могут быть определены с точностью до аппроксимационной функции, то есть зависят от вида аппроксимирующей функции и могут различаться в 1.5-2 раза. Относительные измерения ОКР в зависимости от какого-либо фактора и измеренные одинаковым способом могут быть оценены достаточно точно с погрешностью не более 5-10% от определяемых величин. Более точные данные о размерах ОКР, об их распределении по размерам и о микроискажениях могут быть получены методом гармонического анализа дифракционных линий или при уточнении реальной структуры по полному профилю рентгенограммы.

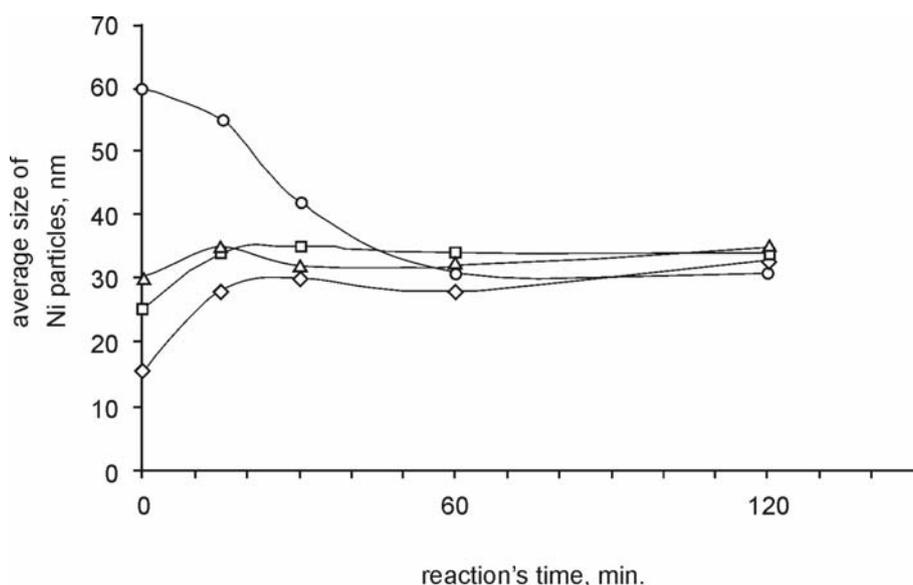


Рис. 20. Эволюция никелевых частиц в зависимости от времени пребывания катализатора в реакции [46].

В качестве примера на рис. 20 представлена зависимость размеров ОКР высокопроцентного Ni/SiO₂ (90%Ni) катализатора от времени пребывания в реакции прямого крекинга метана при 550⁰C [46]. Показано, что в первые часы реакции активные частицы в зависимости от исходного размера могут сливаться либо диспергироваться, то есть активная каталитическая система в процессе крекинга метана обладает свойством самоорганизации. Отсюда ясно, что размер ОКР является важной характеристикой активного состояния катализаторов. Сравнительная характеристика размеров ОКР почти всегда сопровождается изучением фазового состава, так как дает информацию о причинах изменения поверхности в результате термических превращений или воздействий реакционной среды.

9. Основные направления развития прецизионной рентгенографии гетерогенных катализаторов

Как было сказано выше, опираясь на основные законы рассеяния рентгеновских лучей, можно получить информацию о структуре вещества практически любого агрегатного состояния. Причем, возможности рентгенографических методов постоянно расширяются по мере развития техники эксперимента и математического обеспечения и позволяют распознавать отличительные особенности структуры каталитических объектов. Ниже мы коротко охарактеризуем основные направления развития прецизионной рентгенографии катализаторов в настоящее время.

Уточнение структур методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда). Суть метода Ритвельда [47] состоит в сравнении полной экспериментальной дифрактограммы с теоретически рассчитанной по модели, которую можно уточнять до минимальной расходимости экспериментальной и расчетной рентгенограмм, характеризуемой R-фактором:

$$R = \sum |\Gamma_e^i - \Gamma_c^i| / \sum \Gamma_e^i \quad (21),$$

где Γ_e^i - экспериментальное значение интенсивности в i -ой точке,

Γ_c^i - рассчитанное по заданной модели значение интенсивности в i -ой точке.

Этот метод оказался очень ценным инструментом при решении большого круга задач, относящихся к уточнению деталей строения веществ с известным типом кристаллической структуры, таких как распределение изоморфных примесей, упорядочение дефектов, перераспределение атомов. Имеется ряд примеров использования этого метода и при определении неизвестных структур новых

соединений, если возможно подобрать модель. Так, на основе кристаллохимического анализа была подобрана модель и определена структура $V_{0.95}Mo_{0.96}O_{5-x}$ – структурного аналога ванадий-молибденового катализатора окисления акролеина в акриловую кислоту [38, 39]. Показано, что основу структуры составляют двухслойные пакеты из V и Mo-октаэдров (рис. 16, 2), степень неравномерности связей в которых уменьшается по мере увеличения содержания Mo^{6+} и доли V^{4+} . При этом ослабевает связь между пакетами и структура разупорядочивается. Наибольшее разупорядочивание достигается при составе VMo_3O_{11+x} . В присутствии силикагеля структура распадается на двухслойные пакеты, ориентированные протяженной плоскостью (0kl) параллельно поверхности носителя. Выявленные структурные особенности этой фазы объясняют её наилучшие каталитические свойства [58].

Как правило, структура большинства катализаторов известна, но она отличается от идеальной стехиометрией, перераспределением катионов, деталями реальной структуры, то есть катализаторы являются подходящими объектами для этого метода, а если принять во внимание, что структуру катализаторов необходимо исследовать на порошковых объектах, то можно считать, что метод полнопрофильного анализа рентгенограмм (ППА) – единственный метод исследования атомной структуры катализаторов. Особенно эффективным метод оказался при уточнении катионного распределения в шпинелях. Так, методом ППА было найдено различие в составах и распределении по катионным позициям ионов алюминия в γ - и η - Al_2O_3 [48]. По рентгено- и нейтронограммам этим методом уточнены структуры нестехиометрических хромитов и алюминатов меди, стабилизированных водородом, образующихся в процессе низкотемпературного восстановления при активации катализаторов гидрирования [49].

Эффективное использование этого метода требует достаточно точного экспериментального материала и программного обеспечения. Детальная проработка методики ППА и развитие математического обеспечения в рамках системы "Поликристалл" было сделано в Институте катализа СО РАН Л.П.Соловьевой и С.В.Цыбулей [59] именно в связи с необходимостью его использования для характеристики новых соединений, образующихся на разных этапах генезиса оксидных катализаторов.

В настоящее время также доступны международные программы полнопрофильного анализа (например GSAS, Fullprof, Jana), которые можно найти в интернете: <http://www.ccp14.ac.uk/>

Метод радиального распределения атомов (РРА) – основан на Фурье-преобразовании полной кривой интенсивности в кривую распределения атомной плотности вокруг произвольного атома [1, 16], что позволяет исследовать ближний порядок в рентгеноаморфных и высокодисперсных материалах, дает информацию о ближайших межатомных расстояниях и координационных числах. Метод особенно эффективен для исследования нанесенных катализаторов, содержащих малые концентрации высокодисперсных тяжелых металлов (Pt, Pd и т.д.), когда обычные дифрактограммы малоинформативны, в то время как на кривых РРА четко выделяются максимумы высокорассеивающего металла на фоне слаборассеивающего носителя. Из кривых РРА можно получить дополнительную информацию о состоянии металла, его дисперсности в области размеров $< 20\text{Å}$, количестве в металлическом состоянии, степени взаимодействия с носителем. В применении к изучению нанесенных металлических катализаторов и носителей методика разработана К.Г.Рихтером [50] и Э.М. Мороз [51, 52].

Определение параметров реальной структуры. Сопоставление профилей теоретически рассчитанных дифрактограмм с экспериментальными нередко позволяет выявить их несоответствие, которое отражает отклонения реальной структуры веществ от идеальной. Поэтому детальный анализ дифрактограмм позволяет определять не только отклонения в параметрах решетки, стехиометрии или перераспределении катионов, но и параметры реальной структуры, такие как дисперсность (30-2000Å), распределение частиц по размерам, микроискажения и различного типа протяженные дефекты (ошибки наложения слоев в слоистых структурах, ошибки упаковки в структурах с гексагональными или кубическими плотнейшими упаковками, дефекты двойникования и т.д. [3, 15]). Эти явления характерны для активных фаз гетерогенных катализаторов и требуют пристального внимания. Отдельные характеристики реальной структуры можно определять из анализа полуширины отдельных рефлексов вручную, как было показано выше (например, определение среднего размера о.к.р. по формуле Селякова-Шеррера или разделение эффектов уширения линий за счет малости размеров о.к.р. и микроискажений), однако для комплексного решения задачи на современном уровне необходимо программное обеспечение для моделирования дефектных структур, которое в настоящее время создается в Институте катализа СО РАН [53,65]. На рис. 13.2 приведен пример моделирования структуры волокнистого углерода на основе структуры графита со случайными смещениями слоев вдоль плоскости 002 в пакетах со средним количеством слоёв в пакете $N=15$, $d_{002}=3.43\text{Å}$. Распределение слоёв в пакете –

логнормальное, с $N_{\max}=10$. Этот метод целесообразно использовать для характеристики углеродных материалов разного происхождения, он также очень перспективен для анализа упорядочивания в слоистых структурах и дефектов упаковки в структурах на основе плотнейших упаковок (например, в металлических частицах катализаторов).

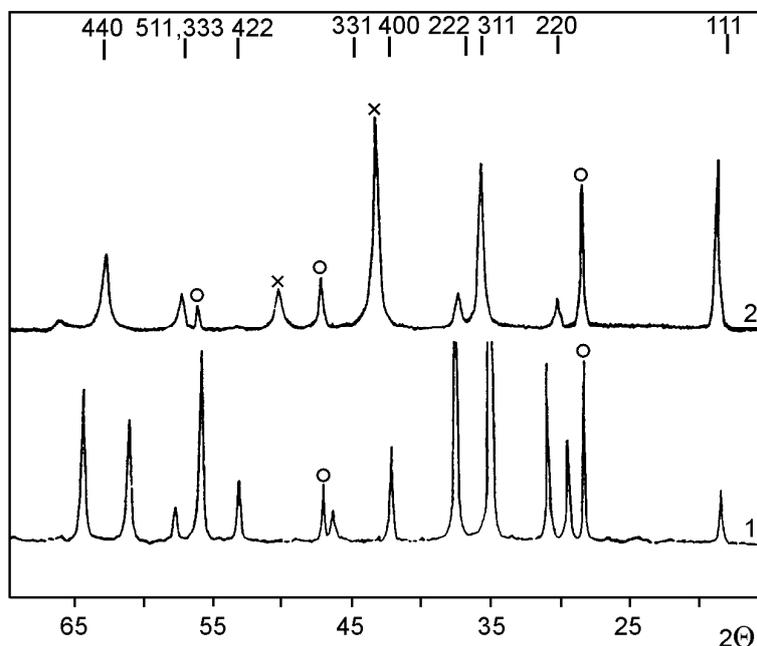


Рис. 21. Дифрактограммы хромита меди: 1) –исходный образец, тетрагональный хромит меди; 2) – хромит меди в водороде при 320⁰С, наблюдаются линии кубической шпинели и металлической меди. Обозначения: (x) – Cu⁰; (O) – эталон Si; без метки – хромит меди; Штрихами обозначены индексы кубической шпинели.

Метод высокотемпературной рентгенографии для изучения катализаторов в условиях, приближенных к условиям активации и работы

При исследовании катализаторов рентгенографическими методами после воздействия на них температуры и среды всегда остается сомнение в том, что изучаемые вещества неизменны в самом каталитическом процессе. При работе в реакционной среде с катализатором могут происходить обратимые изменения химического и фазового состава, дисперсности, вследствие взаимодействия вещества катализатора со средой при температуре реакции. Этим вызвана необходимость исследования катализаторов непосредственно в реакционных условиях. Динамический подход, осуществляемый в методе *in situ*, позволяет представить весь ход процессов формирования фазового состава катализатора в целом, преодолеть специфические трудности в исследовании катализаторов, связанные с образованием промежуточных и обратимых состояний. Использование в условиях *in situ* различных методических возможностей современной рентгенографии, от рутинного фазового анализа до

уточнения атомной и реальной структуры, позволяет детально охарактеризовать происходящие под воздействием среды и температуры структурные изменения в катализаторе на атомном уровне. Примером тому является цикл работ по исследованию условий формирования и структуры активного состояния хромита меди – модельного катализатора гидрирования ацетона в изопропиловый спирт [49, 54-56].

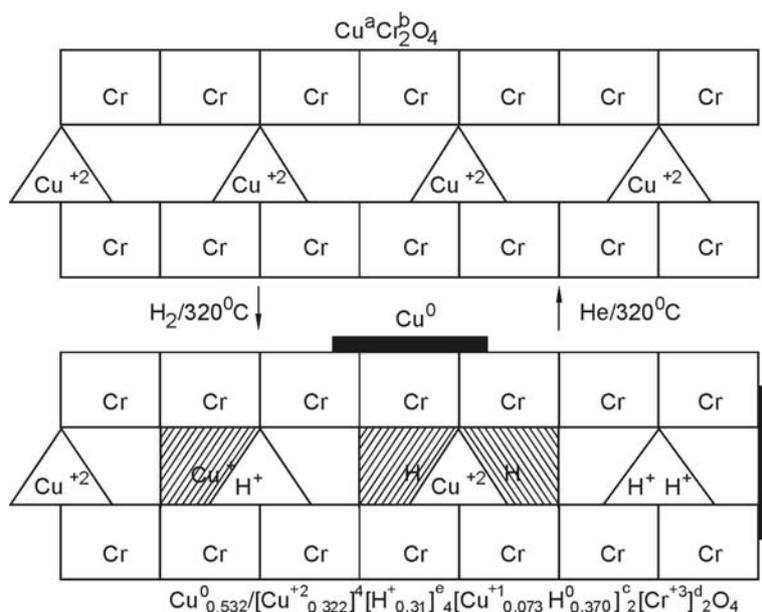


Рис.22. Схема обратимого восстановления структуры хромита меди
 Обозначения: Треугольники тетраэдрические позиции (а) в шпинелевой структуре; квадраты – октаэдрические (d) позиции; заштрихованные квадраты – октаэдрические (с) позиции.

На рис. 21 показаны дифрактограммы исходного и восстановленного хромита меди, а на рис. 22 показана структура активированного состояния хромита меди в сравнении с исходным и схема обратимого превращения под действием водорода: структура активного состояния хромита меди, представляет собой систему фаз из катиондефицитного по меди и стабилизированного водородом кубического хромита меди и эпитаксиально с ним связанных плоских частиц металлической меди с размером $\sim 100\text{\AA}$. Полученные данные о структуре активного состояния медь-содержащих катализаторов позволили предложить новые механизмы гидрирования органических соединений и оксидов углерода в спирты [57].

Анализ дифракционных картин с использованием универсальной формулы Дебая.
 Еще в 1915 году Дебаем выведена универсальная формула рассеяния рентгеновских лучей от произвольного скопления частиц, будь то атомоатомный газ, летучее вещество, состоящее из одинаковых молекул или произвольно ориентированные в пространстве частицы разной степени упорядочения - от аморфного до кристаллического состояния [60].

Согласно теории Дебая, усредненная интенсивность рассеяния рентгеновых лучей от объекта, состоящего из множества одинаковых произвольных скоплений атомов, беспорядочно ориентированных по отношению к падающему лучу выражается формулой:

$$\bar{I}(\mathbf{n}) = nI_e \left(\sum_i f_i^2 + 2 \sum_i \sum_j f_i f_j \text{Sins}r_{ij} / sr_{ij} \right) \quad (22),$$

где : I_e – рассеяние электроном, f_i – амплитуда атомного рассеяния, r_{ij} – расстояние между атомами i и j , $s = 4\pi \text{Sin}\theta/\lambda$.

То есть речь идет о рассеивающих частицах ограниченных размеров, строение которых можно описать через межатомные расстояния всевозможных пар атомов, не рассматривая упорядоченность расположения атомов данного скопления в пространстве. Она может быть применена и для поликристаллического материала., рассматривая его состоящим из n одинаковых произвольно ориентированных в пространстве частиц. Формула Дебая особенно широко применяется при изучении строения молекул в парах методом электронографии. Но может быть использована и в рентгенографии при изучении структуры аморфных твердых тел, а также поликристаллов. При этом используется метод проб и ошибок: строится модель частицы (молекулы, кластера, малого кристалла), по ней рассчитывается по формуле Дебая кривая интенсивности и сравнивается с экспериментальной кривой с последующим уточнением модели методом наименьших квадратов. Анализ дифракционных картин с использованием функции Дебая (метод DFA) может быть полезен для получения информации о структуре частиц наноразмеров и кластеров, имеющих существенные отклонения от идеально упорядоченных кристаллов. Этот метод получил развитие в настоящее время на базе современной техники [61]. В работах [62-63] он использован для исследования структуры нанесенных металлических катализаторов в условиях *in situ*. При изучении нанесенных катализаторов метод DFA увеличивает поверхностную чувствительность рентгенографического исследования. Для частиц с размером $<100\text{\AA}$ около половины атомов выходят на поверхность частиц, что сильно влияет на их структуру и свойства. Методом анализа функции Дебая (DFA) оказалось возможным определить структурные параметры частиц Pt/SiO₂ малых размеров в реальных реакционных условиях (размер кластеров, распределение по размерам, локальная симметрия с учетом морфологии, атомная структура).

Также зная кривую интенсивности можно вычислить функцию радиального распределения атомов в пространстве, поскольку эти величины связаны Фурье преобразованием [1, 64]. Метод РРА и DFA тесно связаны между собой, хотя для установления структуры ближнего порядка высокодисперсных и аморфных материалов, расплавов, жидкостей метод РРА получил более широкое распространение.

Таким образом, рентгенографические методы предоставляют широкие возможности для исследования природы таких специфических материалов как катализаторы. Причем используются как экспрессные, достаточно простые и доступные (рутинные), так и новые прецизионные методы развивающейся структурной рентгенографии порошковых материалов [65-70].

Безусловно, перечисленные методы не исчерпывают всех возможностей рентгенографических методов в изучении строения материалов, их развитие будет продолжаться по мере возникновения новых практических задач и развития технических возможностей, ведь дифрактограмма – *это хранилище структурной информации, наша задача открыть его и взять эту информацию.*

Литература:

1. А.И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.-Л.: Госиздат технико-теор. лит. 1952г., 586с.
2. Я.С. Уманский. Рентгенография металлов. М. Госнаучтехиздат лит-ры по черной и цв. металлургии. 1960г., 448с.
3. А. Гинье. Рентгенография кристаллов. М., физ-мат.гиз, 1961г., 600с.
4. Рентгенография в физическом металловедении. (под ред. Ю.А.Багаряцкого), М., н-техн. изд-во лит-ры по черн. и цв. металлургии, 1961г., 368с.
5. Л.И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, Физматгиз, М. 1961.
6. Н.А Шишаков. Основные понятия структурного анализа. М. АН СССР. 1961г. 365с.
7. Л. Азаров, М. Бургер. Метод порошка в рентгенографии. М. изд.иностр.лит- ры. 1961. 230с.
8. Г.Ф. Косолапов. Рентгенография. 1962г., 365с
9. Д.М. Хейкер, Л.С. Зевин. Рентгеновская дифрактометрия. М: Физматгиз, 1963г., 380с.
10. Г.Б. Бокий и М.А. Порай-Кошиц. Рентгеноструктурный анализ, т.1, М., МГУ, 1964г., 488с.
11. Я.С. Уманский. Рентгенография металлов и полупроводников. М., металлургия, 1969г., 469с.
12. С.С. Горелик, Л.И. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. М., Металлургия, 1970г., 254с.
13. Г. Липсон, Г. Стилл. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., Мир, 1972г. 384с.
14. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов (под ред. В.А.Франк-Каменецкого), Ленинград, Недра, 1975г. 395с.
15. В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., МГУ, 1978г., 275с.
16. А.Ф. Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел.. М., Высшая школа, 1980г., 325с.
17. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография, электронная микроскопия. М., Металлургия, 1982, 632с.
18. Л.А.Асланов, Е.Н.Треушников. Основы теории дифракции рентгеновских лучей. М., МГУ, 1985г., 215с.
19. Рентгенография. (под редакцией А.А.Кацнельсона). М., МГУ, 1986г., 237с.
20. В.К.Вайнштейн «Структурная электронография», М.: изд.АН СССР, 1956г.
21. Ю.З.Нозик, Р.П.Озеров, К.Хенниг. Структурная нейтронография., т.1, М., Атомиздат, 1979г., 343с.
22. А.М.Hindeleh and R.Hosemann. J.Phys. C : Solid State Phys. 1988, V.21, p.4155- 4170.
23. International Tables for Crystallography. (Boston, USA) Vol.A, 1983, 855p.
24. G.Wulf. Physik Zeit. 1913. bd.14, s.217.
25. W.L.Bregg, Pros.Camb.Phil.Soc.1913, V.17, part1, p.43
26. Я.Л.Гиллер «Таблицы межплоскостных расстояний». М.:Недра.1966г., Т.1;2
27. D.V.Williams, C.B.Carter. TEM. (A Textbook for Material Science), Plenum-Press, New-York-London, 1996, 729p.
28. В.П.Егунов. «Введение в термический анализ», Самара, 1996г, 270с.

29. В.П. Иванов, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. “Термический анализ минералов и горных пород”. Л., “Недра”, 1974г., 399с.
30. В.В. Малахов, Н.Н. Болдырева, А.А. Власов. Журн. Аналит. Химии, 1992, т.47, №3, с.484.
31. В.В. Болдырев, Н.З. Ляхов, Б.П. Толочко и др. “Дифрактометрия с использованием синхротронного излучения”. Новосибирск, Наука, 1989г., 145с.
32. Э.М. Мороз, в сб. «Рентгенография катализаторов», Новосибирск, ротاپринт Института катализа СО РАН, 1977г., с.110-117.
33. Т.А. Кригер, Л.М.Плясова в сб. «Катализ и катализаторы» (фундаментальные исследования), Новосибирск, ИК СО РАН, 1998г., с.210-212.
34. F.H.Chung. J.Appl.Cryst., 1974, V.7, p.519-525.
35. Л.М.Плясова, Л.П.Соловьёва, Т.А.Кригер, Т.М.Юрьева. Кинетика и катализ, 1996, т.37, №4, с.622-626.
36. X-ray powder diffraction files, PC PDFWIN (1999), № 27-1402
37. X-ray powder diffraction files, PC PDFWIN (1999), № 41-1487.
38. T.V.Andrushkevich, L.M.Plyasova. III european meeting of selective oxidation., Pros., 1991, p.225-230.
39. Л.М.Плясова, Л.П.Соловьёва, Г.Н.Крюкова, Т.М.Андрушкевич. Кинетика и катализ, 1990г., т.31, №6, с.1430-1434.
40. G.S.Litvak, T.M.Yurieva, L.M.Plyasova, S.V.Ketchik et al. React.Kinet.Catal.Lett. 1986., v.31, N2, p.403-408.
41. Л.М.Плясова, Т.М.Юрьева. Сибирский хим.журнал.1993г., №1, с.96-100.
42. Т.М.Юрьева, Кинетика и катализ 1985г., т.26, в.3, с.686-693.
43. L.M.Plyasova, T.M.Yurieva, S.V.Ketchik, A.V.Ziborov. Solid State Ionics, 1991, v.46, p.205-210
44. С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова, Л.П.Соловьёва. ЖСХ, 1996г., Т.37, с.332-337
45. М.А.Кипнис, Д.А.Агиевский. Кинетика и катализ, 1982г., т.23, с.236-239.
46. М.А.Ермакова, D.Yu.Ermakov, L.M.Plyasova, G.G.Kuvshinov. Catal.Lett., 1999, T.62, p.93-97.
47. Н.М.Риетveld. J.Appl.Cryst., 1969, V.2, p.69.
48. V.A.Ushakov, E.M.Moroz. React.Kinet.Catal.Lett., 1984, v.24, №1-2, p.113-118.
49. Л.М.Плясова, Л.П.Соловьёва, Т.А.Кригер, О.В.Макарова, Т.М.Юрьева. Кинетика и катализ, 1996., т.37, №4, с.622-626.
50. К.Г.Рихтер в сб. «Рентгенография катализаторов», Новосибирск, ИК СО РАН, 1977г., с.5-41.
51. Э.М.Мороз в сб. “ Катализ и катализаторы” (фундаментальные исследования). ИК СО РАН, 1998г., с.208-212.
52. Э.М.Мороз. Кинетика и катализ, 1993г., т.34, №1, с 31-41.
53. S.V.Cherepanova, S.V.Tsybulya. J.of Molec.Catalysis A: Chemical, 2000, V.158, p.263-266.
54. О.В.Макарова, Т.М.Юрьева, G.N.Kustova, L.M.Plyasova et all. Kinet.Catal., 1993, v.34, №4, p.683-687.
55. Л.М.Плясова, Т.М.Юрьева, И.Ю.Молина, Т.А.Кригер и др. Кинетика и катализ, 2000, т.41, №3, с.472-480.
56. L.M.Plyasova, L.P.Solovieva, T.A.Krieger, O.V.Makarova, T.M.Yurieva. J..Molec.Catal. A: Chem., 1996, v.105, p.61-66.

57. Т.М. Yurieva, L.M. Plyasova, O.V. Makarova, T.A. Krieger. J. Molec. Catal. A: Chem. 1996, v.113, p.455-468.
 58. Т.В. Андрушкевич. “Гетерогенное каталитическое окисление акролеина в акриловую кислоту”, Новосибирск, 1989, 61с.
 59. С.В. Цыбуля, Л.П. Соловьёва. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л-д, 1988г., №38, с 46-61.
 60. P Debye. Annalen der Physik, 1915, B.46, Heft 6, s.809-823.
 61. Takeshi Egami. Local Structure from Diffraction. Plenum press, New York, 1998., edd.by S.J.L. Billinge, M.F. Thorpe
 62. B.D. Hall. J. of Appl. Phys., 2000, V. 87, N 4, p.1666-1675.
 63. W. Vogel. Cryst. Res. Technol., 1998, V.33, N7-8, p.1141-1154.
 64. Т.А. Кригер, Ю.И. Кузнецов. в сб. Методы исследования каталитических систем. 1. Рентгенография катализаторов. Новосибирск, Институт Катализа СО РАН, 1977, с.41-52.
 65. С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова. «Введение в структурный анализ нанокристаллов» //НГУ, Новосибирск, 2009г, 88с.
 66. V. Pecharsky, P. Zavalij “Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials”// Springer, (2005), 713p.
 67. “Powder Diffraction. Theorie and Practice”. Edit. by R.E. Dinnebier and S.J.L. Billinge. RSC Publishing, Cambrige, UK, (2008), 582p.
 68. “Underneath the Bragg Peaks. Structural analysis of Complex Materials”. Edit by T. Egami and S.J.L. Billinge. Pergamon Materials Series 7. Elsevier, (2003), 289p.
 69. R.B. Neder, T. Proffen “Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations” IUCr, Oxford press inc., N-Y, (2008), 228p.
 70. <http://www.ccp14.ac.uk/index.html>
- Ccp14 – Collaborative Computational Projekt Number 14 for Single Crystall and Powder Diffraction.

Оглавление

Введение.....	3
Общая характеристика рентгеновских методов.....	4
Основные сведения по физике рентгеновских лучей.	6
а) Природа рентгеновских лучей	6
б) Сплошной спектр рентгеновского излучения	6
в) Характеристическое рентгеновское излучение	7
Элементы кристаллографии	8
Основные уравнения дифракции рентгеновских лучей.....	13
Рентгеновская аппаратура и дифрактометрия	16
а) Аппаратура	16
б) Геометрия съёмки и устройство гониометра.....	18
в) Получение рентгенограмм поликристаллов	19
г) Замечания о приготовлении образцов катализаторов для рентгеногафирования	22
Рентгенографический фазовый анализ	24
а) Общая характеристика методов фазового анализа	24
б) Проведение рентгенофазового анализа	26
в) Особенности фазового анализа катализаторов	30
Уточнение параметров элементарной ячейки известных структур	36
Определение размеров областей когерентного рассеяния.....	41
Основные направления развития прецизионной рентгенографии катализаторов.....	48
Литература.	55
Оглавление.....	58

Учебное издание

Плясова Людмила Михайловна

**ВВЕДЕНИЕ В РЕНТГЕНОГРАФИЮ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Подписано в печать 14.11.2010
Печ. л. 7,0

Формат 60x84/8
Заказ № 99

Гарнитура Таймс
Тираж 120

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>