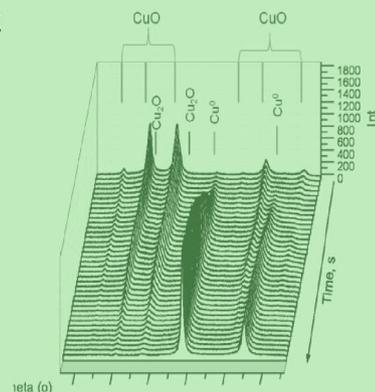
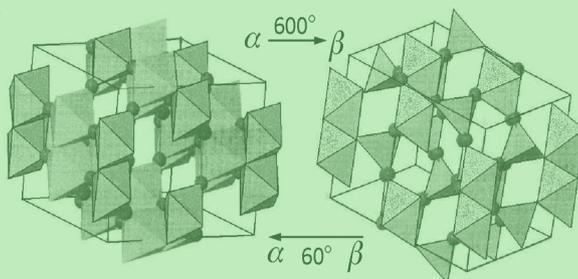
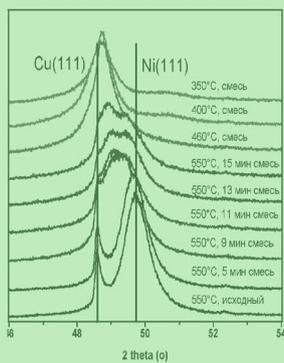


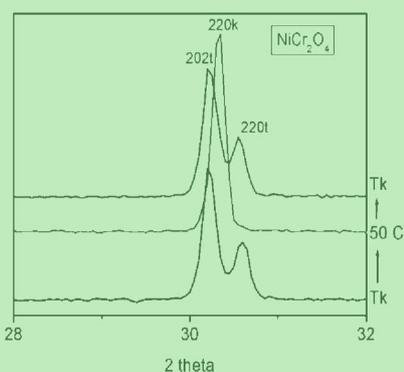
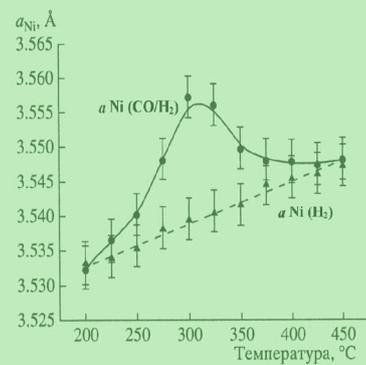
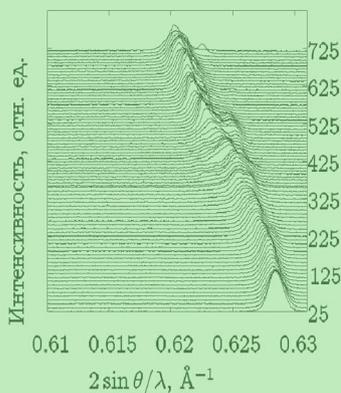
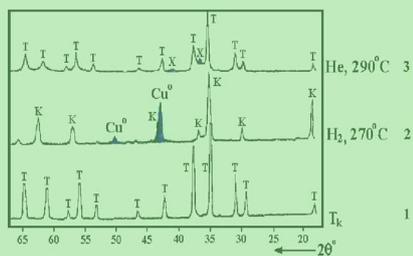
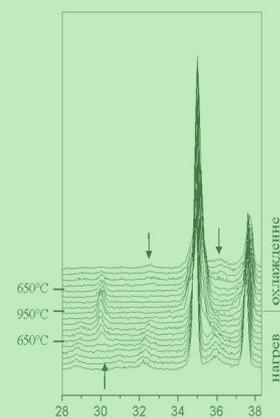
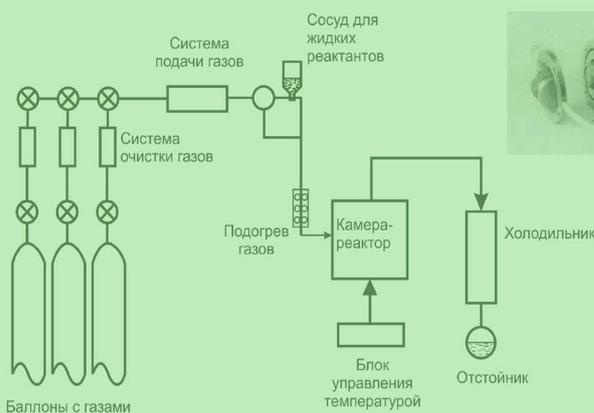
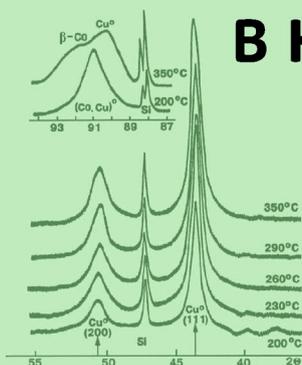


Учреждение Российской академии наук  
Институт катализа им. Г.К.Борескова  
Сибирского отделения РАН

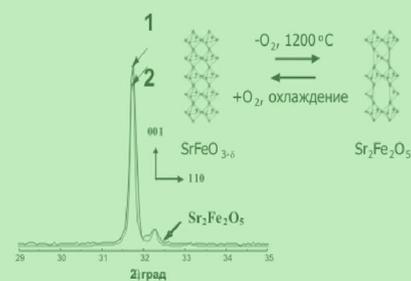


# Рентгенография катализаторов

## в контролируемых условиях температуры и среды



Новосибирск-2011



Учреждение Российской академии наук  
Институт катализа имени Г.К. Борескова  
Сибирского отделения РАН

**Рентгенография катализаторов  
в контролируемых условиях  
температуры и среды**

Под редакцией Л.М. Плясовой

Новосибирск, 2011

УДК 548.73+ 548.733.3+544.478.01

ББК 22.346

*Коллективная монография «Рентгенография катализаторов в контролируемых условиях температуры и среды» (под редакцией Л.М. Плясовой) подготовлена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» Государственный контракт № П253 «Создание новых высокоэффективных бифункциональных гетерогенных каталитических систем получения водорода, ацетатов и разветвленных углеводов».*

**Аннотация.** В книге изложены основы метода рентгенографии катализаторов в условиях повышенных температур и среды, моделирующих условия, в которых осуществляются процессы приготовления, активации и работы сложных оксидных и металлоксидных катализаторов. Описаны аппаратура и методические приемы, используемые при проведении экспериментов методом XRD in situ, показаны новые возможности метода при использовании синхротронного излучения. Эффективность метода продемонстрирована на примерах исследования ряда актуальных катализаторов на протяжении многих лет.

Для студентов, аспирантов и исследователей в области катализа, использующих физико-химические методы для характеристики гетерогенных катализаторов.

184 стр., 108 ил., 75 библиогр.

*Авторы:* Плясова Л.М., Булавченко О.А., Кардаш Т.Ю., Кригер Т.А., Молина И.Ю., Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Шмаков А.Н.

*Рецензент:* д.х.н. Шубин Ю.В.

ISBN 978-5-9902557-3-9

© Плясова Л.М., 2011

© Институт катализа СО РАН, 2011

## Предисловие

Знание фазового состава и структуры катализаторов на этапах приготовления, активации и работы в сопоставлении с каталитическими свойствами позволяет понять закономерности формирования активных состояний и, следовательно, регулировать каталитические свойства. В связи с этим в Институте катализа СО РАН метод высокотемпературной рентгенографии *in situ* получил развитие и широкое применение.

В настоящей монографии собраны основные экспериментальные работы, выполненные этим методом в области исследования гетерогенных катализаторов, проведенные в ИК СО РАН.

Основой метода рентгенографии *in situ* для катализаторов является теория рассеяния рентгеновских лучей. Хотя все сведения по теории рассеяния рентгеновских лучей неоднократно изложены во многих монографиях и учебниках (см например, ссылки к главе 1), на которые мы опирались при проведении исследований катализаторов методом *in situ*, мы сочли необходимым в главе 1 перед описанием конкретных результатов кратко изложить основы классической кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей для порошковых материалов и рассмотреть влияние температуры и среды на дифракцию рентгеновских лучей. Экспериментальные возможности метода, включая последние достижения с использованием синхротронного излучения, изложены в главе 2. В главе 3 приведены наиболее значимые результаты по исследованию катализаторов методом *in situ*, полученные в лаборатории структурных методов исследования (ЛСМИ) ИК СО РАН с момента его постановки. В заключение представлен библиографический список работ, выполненных методом XRD *in situ* в ИК СО РАН.

В написании монографии принимали участие сотрудники ЛСМИ: Булавченко О.А (гл.3, разделы 7–8), Кардаш Т.Ю. (гл.2, разделы 1–3, гл. 3, раздел 4), Кригер Т.А. (гл. 3, раздел 2), Молина И.Ю. (гл.3 раздел 3), Плясова Л.М. (гл.1, гл.2, разделы 1–3, гл.3, разделы 1,2,5,6), Цыбуля С.В. (гл.3, разделы 7–9), Черепанова С.В. (гл.3, разделы 7–8), Шмаков А.Н. (гл.2, раздел 4, гл.3, раздел 9–10). Авторы благодарят Надеева А.Н. и Иванова М.Г., принимавших активное участие в экспериментальных исследованиях, изложенных в гл.3, разделе 9, а также сотрудников ЛСМИ Кузнецову А.В. и Засулевича В.В. за участие и помощь в проведении экспериментов и в оформлении результатов.

Практически все работы выполнялись при постоянном взаимодействии с коллегами из каталитических лабораторий, которые предоставляли материал для исследования, участвовали в обсуждении результатов, высказывали ценные замечания и оказывали техническую помощь, за что мы выражаем глубокую благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН: проф. Т.М. Юрьевой, д.х.н. А.А. Хасину, к.х.н. Т.П. Минюковой, к.х.н. О.В. Макаровой, к.х.н. И.И. Сименцовой, м.н.с. М.П. Демешкиной, инж. Т.Ф. Воеводченко (Лаборатория каталитических превращений оксидов углерода); д.х.н. Т.В. Андрушкевич, к.х.н. Г.Я. Поповой, к.х.н. В.М. Бондаревой (Лаборатория гетерогенного селективного окисления); д.х.н. М.М. Андрушкевичу, д.х.н. В.В. Молчанову, чл-корр. Р.А. Буянову (Лаборатория дегидрирования); д.х.н. З.Р. Исмагилову, к.х.н. О.Ю. Подъячевой (Лаборатория экологического катализа), к.х.н. Г.Г. Волковой (Группа бифункционального гетерогенного катализа); д.х.н. Л.А. Исуповой (НТО ПК); д.х.н. П.Г. Цырульникову, к.х.н. Т.Н. Афонасенко (ИППУ СО РАН, г. Омск); проф. М.Н. Варгафтику (Институт им. Н.С. Курнакова РАН, Москва).

Авторы выражают признательность академику В.Н. Пармону за постоянный интерес к нашим работам.

Д.х.н., проф. Л.М. Плясова

## Оглавление

<b>Глава 1.</b> Рассеяние рентгеновских лучей на поликристаллах и дополнительные факторы, влияющие на интенсивность рассеяния при повышенных температурах и в разных средах .....	7
1.1. Основы теории рассеяния рентгеновских лучей на поликристаллах.....	7
1.2. Дополнительные факторы, влияющие на дифракционную картину при экспериментах в условиях <i>in situ</i> и повышенных температурах.....	16
<b>Глава 2.</b> Метод высокотемпературной рентгенографии для изучения катализаторов в реальных условиях их приготовления, активации и работы .....	26
2.1. Некоторые варианты высокотемпературных камер и ячеек <i>in situ</i> .....	27
2.2. Особенности проведения экспериментов в условиях <i>in situ</i> .....	30
2.3. Некоторые методики рентгенографического <i>in situ</i> исследования .....	39
2.4. Характерные особенности синхротронного излучения (СИ). Схема установки для исследования катализаторов методом XRD <i>in situ</i> в СЦСТИ ИЯФ СОРАН.....	47
<b>Глава 3.</b> Исследования катализаторов методами рентгенографии <i>in situ</i> (XRD <i>in situ</i> ) и терморентгенографии .....	54
3.1. Особенности полиморфизма при формировании некоторых оксидных катализаторов.....	54
3.2. Структурные превращения при взаимодействии оксидных катализаторов с водородом.....	68
3.3. Формирование биметаллических наночастиц палладия с переходными металлами Pd-M (M = Co, Ni, Zn) в водороде .....	88
3.4. Эволюция фазового состава V-Nb-Mo-O катализаторов в зависимости от условий термообработки .....	94
3.5. Исследование железо-хром-калиевого катализатора в условиях приготовления, активации и работы.....	101
3.6. Формирование активного состояния Cu-Co-O – катализатора синтеза высших спиртов из синтез-газа .....	105
3.7. Формирование и структура активного состояния Co-Al-O катализатора Фишера – Тропша .....	108
3.8. Фазово-структурные превращения в алюмомарганцевых оксидных катализаторах глубокого окисления углеводородов и CO.....	124

3.9. Особенности формирования и условия стабильности гетеровалентных твёрдых растворов на основе структуры перовскита.....	138
3.10. Примеры исследований катализаторов методами высокотемпературной рентгенографии с использованием синхротронного излучения в Сибирском Центре СТИ ИЯФ СО РАН .....	161
Заключение .....	174
Библиография .....	176

# Глава 1. Рассеяние рентгеновских лучей на поликристаллах и дополнительные факторы, влияющие на интенсивность рассеяния при повышенных температурах и в разных средах

## 1.1. Основы теории рассеяния рентгеновских лучей на поликристаллах

### *Введение*

Рентгеновские лучи – это электромагнитные колебания с длиной волны, меньше длины волны ультрафиолетовых лучей, но больше длины волны  $\gamma$ -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. 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.

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.

В настоящем вводном разделе мы кратко остановимся на основных положениях теории рассеяния и дифракции рентгеновских лучей, которые подробно освещены в специальной литературе [1–14] и рассмотрены нами в рамках кинематического приближения [1], в основе которого заложены следующие допущения:

1. Отсутствие взаимодействия между падающей и рассеянной волнами.
2. Амплитуда рассеяния всех атомов в заданном направлении одинакова, то есть пренебрегаем эффектом поглощения в отдельном кристалле.
3. Все рассеивающие центры идентичны.
4. Точка наблюдения бесконечно удалена от кристалла, на который падает плоская волна.

С точки зрения состояния конденсированной среды гетерогенные катализаторы являются поликристаллическими нанодисперсными (до ~100 нм) порошками разной степени упорядочения. Рассеяние рентгеновских лучей происходит на электронах атомов. Рассмотрим последовательно рассеяние на электроне, атоме, малом кристалле и произвольном скоплении малых кристаллов (порошке).

### Рассеяние электроном и атомом

Под действием рентгеновского излучения электроны совершают вынужденные колебания и вследствие этого сами становятся источниками электромагнитных колебаний той же частоты. Полная интенсивность рассеяния электроном в заданном направлении в рамках кинематической теории выражается формулой [1]:

$$I_e = I_0 \cdot \left( \frac{e^2}{m \cdot c^2} \right)^2 \cdot \left( \frac{1}{R^2} \right) \cdot \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (1.1.1)$$

где:  $e$  – заряд электрона;  
 $m$  – масса электрона;  
 $c$  – скорость света;  
 $R$  – расстояние от рассеивающего центра до точки наблюдения;  
 $\theta$  – угол отражения.

Из формулы (1.1.1) видно, что распределение интенсивности, рассеянной одним электроном, в пространстве будет аксиально-симметричным относительно направления падающего луча: при угле  $2\theta = 0^\circ$  или  $180^\circ$  оно максимально, а при угле  $2\theta = 90^\circ$  оно минимально. Как видно на рис. 1.1.1, где стрелкой  $S_1$  показано направление падающей волны, а радиус-вектор  $I$ , проведенный из центра в любую точку изображенной поверхности, равен интенсивности рассеяния в соответствующем направлении. Множитель  $(1 + \cos^2 2\theta)/2$  называют фактором поляризации, а множитель  $(e^2/mc^2)^2$  – множителем Томсона.

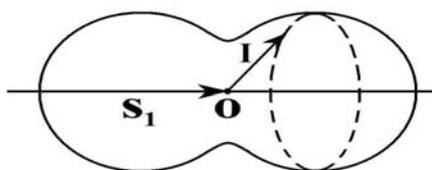


Рис. 1.1.1. Распределение в пространстве интенсивности, рассеянной одним электроном.

Интенсивность лучей, рассеянных от атома, тем больше, чем больше в нем электронов (то есть, чем больше атомный номер  $Z$ ). Кроме того, интенсивность зависит от угла рассеяния  $\theta$  и длины волны падающего излучения  $\lambda$ . Отношение амплитуды волны, рассеиваемой атомом, к амплитуде волны, рассеиваемой электроном под тем же углом при той же длине волны, называют **атомной амплитудой**  $f(\sin \theta/\lambda)$ . Атомные амплитуды  $f(\sin \theta/\lambda)$  для всех элементов рассчитаны классическими методами квантовой механики и приведены в справочниках, например [2, 3]. Величина  $f^2(\sin \theta/\lambda)$  называется **атомным фактором**. Формула интенсивности рассеяния от атома по

сравнению с формулой рассеяния (1.1.1) от одного электрона содержит еще один множитель – атомный фактор:

$$I_a = I_0 \cdot \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \left( \frac{1}{R^2} \right) \cdot \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \cdot f^2 \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = I_e \cdot f^2 \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \quad (1.1.2)$$

### **Рассеяние скоплением кристаллов малого размера**

Дифракционную картину, полученную от материала, состоящего из беспорядочно расположенных частиц с правильным строением, можно рассматривать как картину усредненной интенсивности, возникающей от одной частицы (кристаллического блока), принимающей во время съемки все возможные положения в пространстве. Периодичность строения кристалла приводит к формулам рассеяния, в которых учитываются явления дифракции и интерференции рентгеновских лучей.

Рассмотрим рассеяние рентгеновских лучей кристаллом с размером, удовлетворяющим кинематическому приближению ( $\sim 10^3 \text{ \AA}$ ). Пусть элементарная ячейка определяется трансляционными векторами  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ . Ряды по этим осям содержат  $N_1, N_2, N_3$  рассеивающих центров, соответственно.  $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$  – количество рассеивающих центров в кристалле.

Каждый такой отдельный кристаллический блок имеет идеально правильное строение и рассеивает рентгеновские лучи когерентно, т.е. с постоянной разностью фаз и независимо от других частиц. Такие кристаллические блоки называют **областями когерентного рассеяния (ОКР)**. Найдем результирующую амплитуду рассеянных волн в любой точке вне кристалла на расстоянии  $R$ , причем  $R \gg \lambda$ .

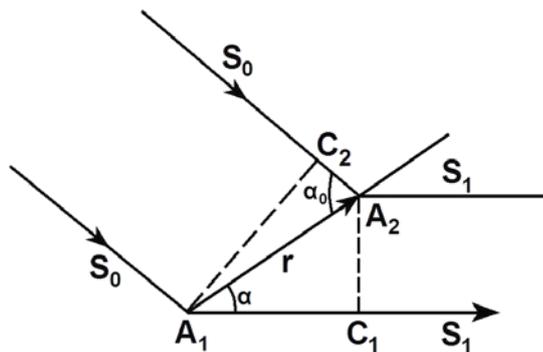


Рис. 1.1.3. К выводу уравнения дифракции рентгеновских лучей от атомного ряда.

Рассмотрим два рассеивающих центра  $A_1$  и  $A_2$ , находящихся на расстоянии  $\bar{r}$  друг от друга вдоль одного ряда (рис. 1.1.3). Начало координат совместим с одним из рассеивающих центров. Тогда положение второго рассеивающего центра определится радиусом-вектором  $\bar{r} = m\bar{a} + n\bar{b} + p\bar{c}$  где  $m, n, p$  – простые целые числа.

Направление падающего излучения определяется единичным вектором  $\bar{S}_0$ , а отраженного –  $\bar{S}_1$ . Тогда разность хода между рассеивающими центрами A1 и A2 равна:

$$\delta = (\bar{S}_1 \cdot \bar{r}) - (\bar{S}_0 \cdot \bar{r}) = (\bar{S}_1 - \bar{S}_0) \cdot \bar{r} = (\bar{s} \cdot \bar{r}) \quad (1.1.3),$$

$$\text{где } \bar{s} = \bar{S}_1 - \bar{S}_0$$

Разность фаз волн, рассеянных центрами A1 и A2, равна:

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (\bar{s} \cdot \bar{r}) \quad (1.1.4)$$

Тогда амплитуда волны, рассеянной первым центром в момент времени  $t$  будет  $I = f \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t}$ , а амплитуда волны, рассеянной вторым центром:  $y_2 = f \cdot e^{i[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (\bar{s} \cdot \bar{r})]}$ .

Для  $N$  рассеивающих центров амплитуда выразится суммой амплитуд всех центров:

$$Y = \sum_{j=1}^N F_j \cdot e^{i[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (\bar{s} \cdot \bar{r}_j)]} \quad (1.1.5)$$

Так как  $\bar{r} = m\bar{a} + n\bar{b} + p\bar{c}$ , то выражение (1.1.5) можно представить в виде трёх сумм:

$$Y = F \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} \cdot \sum_{m=1}^{N1} e^{\frac{-2 \cdot \pi \cdot i}{\lambda} \cdot (\bar{s} \cdot \bar{a})} \cdot \sum_{n=1}^{N2} e^{\frac{-2 \cdot \pi \cdot i}{\lambda} \cdot (\bar{s} \cdot \bar{b})} \cdot \sum_{p=1}^{N3} e^{\frac{-2 \cdot \pi \cdot i}{\lambda} \cdot (\bar{s} \cdot \bar{c})} \quad (1.1.6)$$

Считаем, что все рассеивающие центры одинаковы,  $F \cdot e^{i\omega t}$  одинаково для всех рассеивающих центров, поэтому, вынесено за знак суммы, и в формулах (1.1.7) и (1.1.8) это выражение опущено.

Каждая из этих сумм может быть представлена в виде геометрической прогрессии, и после вычислений будет иметь вид:

$$Y_1 = \sum e^{\frac{-2 \cdot \pi \cdot i}{\lambda} \cdot m \cdot (\bar{s} \cdot \bar{a})} = \frac{1 - e^{\frac{-2 \cdot \pi \cdot i}{\lambda} \cdot N_1 \cdot (\bar{s} \cdot \bar{a})}}{1 - e^{\frac{-2 \cdot \pi \cdot i}{\lambda} \cdot (\bar{s} \cdot \bar{a})}} \quad (1.1.7)$$

Тогда интенсивность будет равна:

$$I_1 = Y_1 \cdot Y_1^* = \frac{1 - \cos\left[\frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot N_1 \cdot (\bar{s} \cdot \bar{a})\right]}{1 - \cos\left[\frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot (\bar{s} \cdot \bar{a})\right]} = \frac{\sin^2 N_1 \cdot \psi_1}{\sin^2 \psi_1} \quad (1.1.8),$$

где:  $Y_1^*$  – комплексно-сопряженная величина с  $Y_1$ ;

$$\bar{s} = \bar{S}_1 - \bar{S}_0, \quad \psi_1 = \frac{\pi}{\lambda} \cdot (\bar{s} \cdot \bar{a})$$

Поступая аналогично с каждым из сомножителей формулы (1.1.6), окончательно получим выражение для усредненной интенсивности рассеяния волн в любой точке вне кристалла:

$$\bar{I} = I_e \cdot F^2 \cdot \frac{\sin^2 N_1 \cdot \psi_1}{\sin^2 \psi_1} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \cdot \psi_2}{\sin^2 \psi_2} \cdot \frac{\sin^2 N_3 \cdot \psi_3}{\sin^2 \psi_3} = I_e \cdot F^2 \cdot L^2 \quad (1.1.9),$$

где  $L^2$  – интерференционная функция Лауэ, определяемая дифракцией рентгеновских лучей на пространственной решетке, т.е. на отдельном кристаллическом блоке или частице.

Для скопления рассеивающих кристаллических частиц  $n$  (т.е. для порошкового материала) интенсивность усилится в  $n$  раз:

$$I = n \cdot I_e \cdot F^2 \cdot L^2 \quad (1.1.10)$$

Проанализируем выражение, полученное для интенсивности, рассмотрев отдельно любой из сомножителей  $L$  формулы (1.1.9).

Когда  $\psi_1 = h \cdot \pi$ , где  $h$  – целое число или нуль, множитель  $\frac{\sin^2 N_1 \cdot \psi_1}{\sin^2 \psi_1}$  достигает максимума, равного по величине  $N_1^2$  и называемого главным максимумом. При изменении  $\psi$  от  $h \cdot \pi$  до  $(h + \frac{1}{N_1}) \cdot \pi$  значение этого сомножителя меняется от  $N_1^2$  до нуля. При значениях  $\psi_1 = \left(h \pm \frac{3}{2} N_1\right) \cdot \pi$ ,  $\psi_1 = \left(h \pm \frac{5}{2} N_1\right) \cdot \pi$  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  $\psi_1$ , очень близких к  $h \cdot \pi$ . Отметим, что интенсивность главного максимума отличается от нуля не только точно в узле, но и в некоторой области вблизи этого узла, лежащей в пределах  $h \pm \frac{1}{N_1}$ ,  $k \pm \frac{1}{N_2}$ ,  $l \pm \frac{1}{N_3}$ , 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 размеров ОКР (дисперсности) [2, 5, 10, 13, 14].

Таким образом, интенсивность от кристалла является функцией периодической и максимальна при условии, что каждый из сомножителей в интерференционной функции Лауэ одновременно достигает своего максимального значения.

$$I_{\max} = F^2 \cdot N_1^2 \cdot N_2^2 \cdot N_3^2 = F^2 \cdot N^2 \quad (1.1.11)$$

Максимумы интенсивности возникают при следующих условиях, называемых **уравнениями Лауэ**:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= h \cdot \pi \text{ или } \frac{\pi}{\lambda} \cdot (\vec{s} \cdot \vec{a}) = h \cdot \pi, \text{ или } (\vec{s} \cdot \vec{a}) = H \cdot \lambda \\ \psi_2 &= k \cdot \pi \text{ или } (\vec{s} \cdot \vec{b}) = K \cdot \lambda \\ \psi_3 &= l \cdot \pi \text{ или } (\vec{s} \cdot \vec{c}) = L \cdot \lambda, \text{ где } H = n \cdot h, K = n \cdot k, L = n \cdot l, \end{aligned} \quad (1.1.12)$$

$n$  – общий делитель чисел. В скалярной форме:

$$\begin{cases} a \cdot (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = H \cdot \lambda \\ b \cdot (\cos \beta - \cos \beta_0) = K \cdot \lambda \\ c \cdot (\cos \gamma - \cos \gamma_0) = L \cdot \lambda \end{cases} \quad (1.1.13)$$

Наглядно выполнение условий Лауэ показано на рис. 1.1.4.

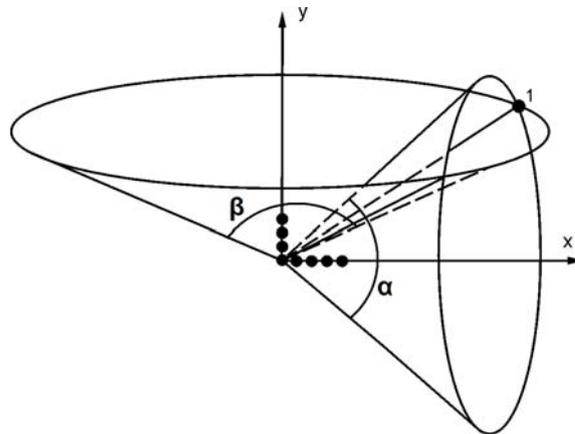


Рис. 1.1.4. К интерпретации уравнений Лауэ.  
Пересекающиеся дифракционные конусы для двух атомных рядов.

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. От произвольного скопления кристаллов дифракционные лучи, образующие угол  $2\theta$  с падающим лучом, дают дифракционный конус лучей с углом раствора  $4\theta$ . Общая дифракционная картина от поликристаллического образца в пространстве представляет собой систему коаксиальных конусов, пересечение которых

с регистрирующим устройством фиксирует дифракционную картину. Таким образом, порошковая дифрактограмма содержит максимумы интенсивности, угловое распределение которых, их площадь и профиль определяются взаимным расположением атомов в пространстве и их отражающей способностью, отображая все его структурные особенности.

Однако распределение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей определяется не только поведением интерференционной функции, но и другими факторами, которые необходимо учитывать при анализе дифракционных картин.

С учетом всех факторов, влияющих на интенсивность дифракционных линий, можно записать сводную формулу интенсивности линий на дифрактограмме поликристалла следующим образом [1, 4, 8, 13]:

$$I_{hkl} = k \cdot |F|^2 \cdot H \cdot A(\theta) \cdot LPG \cdot e^{-2 \cdot M} \quad (1.1.14),$$

где  $k$  – общий множитель для всех линий дифрактограммы;  $|F|^2$  – структурный фактор;  $H$  – фактор повторяемости;  $A(\theta)$  – фактор поглощения;  $LPG$  – угловой множитель, зависящий от геометрии съемки и от угла отражения;  $e^{-2 \cdot M}$  – температурный фактор.

### **Структурный фактор**

Сомножитель  $|F|^2$  в формулах (1.1.10 и 1.1.11) зависит от рассеивающей способности центра рассеяния при заданных условиях дифракции. Для кристалла за рассеивающий центр принимается элементарная ячейка, т.к. она есть тот элемент кристалла, который, будучи размноженным по всем трем направлениям, создает весь кристалл, который рассеивает рентгеновские лучи по закону Вульфа-Бреггов, то есть когерентно.

Если решетка примитивная и в элементарной ячейке содержится один атом, то интенсивность максимумов выражается формулой (1.1.2), которая была рассмотрена ранее:

$$I_{hkl} = I_0 \cdot \left( \frac{e}{m \cdot c^2} \right) \cdot \frac{1}{R^2} \cdot f^2 \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \cdot \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \cdot N^2 ,$$

где  $N$  – количество элементарных ячеек в кристалле.

В случае сложной решетки, содержащей несколько атомов в элементарной ячейке, рассеивающая способность описывается структурной амплитудой:

$$F = \sum f_j \cdot e^{2 \cdot \pi \cdot i \cdot (h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)} \quad (1.1.15),$$

где  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  – координаты кристаллографически независимых атомов (базисных атомов),  $f_j$  – атомный множитель  $j$ -го атома.

Величина  $|F|^2$  называется **структурным фактором**.

За счет структурного фактора возникают дополнительные погасания рефлексов, характерные для данной структуры, по которым можно установить принадлежность кристалла к одной из 230 пространственных групп симметрии. В «Интернациональных таблицах» [3] записаны законы погасания для всех пространственных групп.

### **Фактор повторяемости**

На дифрактограммах поликристаллов интенсивность максимумов также зависит от числа эквивалентных кристаллографических направлений в кристалле, определяемых симметрией данного кристалла. Вероятность появления в отражающем положении той или иной грани кристалла выражается **фактором повторяемости  $H$** . Множитель  $H$  пропорционален числу эквивалентных кристаллографических плоскостей, образующих кристаллическую форму, и выражается целыми числами. Например, для кубической сингонии: для плоскостей типа (100)  $H$  равно 6, для плоскостей (111) 8, для плоскостей (110) – 12 и т.д., то есть количеству повторений грани куба, октаэдра, ромбододекаэдра. Значения факторов повторяемости для всех сингоний приводятся в справочниках, например, в [2, 3].

### **Фактор поглощения**

При расчете интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в кинематическом приближении было заложено, что мы пренебрегаем эффектом поглощения в ОКР. Однако, это справедливо, если ОКР. достаточно малы ( $< 500 \text{ \AA}$ ). В рамках кинематической теории для достаточно крупных ОКР ( $> 500 \text{ \AA}$ ) в формулу интенсивности вводят поправку на поглощение (экстинкции). Тогда в выражение интенсивности отраженных лучей вводится абсорбционный множитель  **$A(\theta)$** .

При съёмке порошковых образцов на просвет поглощение зависит от  $\vartheta$  и  $\mu r$  ( $r$  – радиус образца и  $\mu$  – коэффициент ослабления рентгеновских лучей [2,8]). При съёмке в геометрии Брэгга-Брентано на отражение  **$A(\theta)$**  не зависит от угла отражения и равен  $\frac{1}{2\mu}$  [1, 13].

### **Угловой множитель LPG**

Для поликристаллического вещества обычно рассматривается не просто интенсивность отражённого пучка, а мощность отражённого пучка, приходящаяся на единицу длины дуги интерференционного кольца рентгенограммы. Мощность

отражённых лучей при съёмке поликристаллов пропорциональна отношению числа кристалликов, участвующих в отражении к общему числу кристалликов в данном объёме. Это отношение зависит от угла  $\vartheta$ , что учитывается фактором Лоренца, вид которого зависит от геометрии съёмки. Обычно фактор Лоренца и поляризационный фактор (см. стр. 8) объединяют в одну функцию в зависимости от угла отражения и называют её **угловым множителем интенсивности LPG** [1]. Так, для плоских образцов при съёмке в дифрактометре с монохроматором на отраженном пучке:

$$LPG = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cdot \cos^2 2\alpha}{\sin 2\theta \cdot \sin \theta} \quad (1.1.16),$$

где  $\alpha$  – угол отражения от монохроматора.

Температурный фактор  $e^{-2M}$  будет рассмотрен в разделе 1.2.

### **Список литературы к разделу 1.1**

1. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., МГУ, 1978, с. 275.
2. Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз. 1961, с. 863.
3. International Tables for Crystallography Boston, USA, V.A., 1983, p. 855.
4. Р. Джеймс. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей (под ред. В.И. Ивероновой). М., изд-во иностр. лит-ры. 1950, с. 520.
5. А. Гинье. Рентгенография кристаллов. М., Физ-мат. гиз. 1961, с. 600.
6. А.И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.–Л. Госиздат технико-теор. лит-ры. 1952, с. 586.
7. Л.А. Асланов, Е.Н. Треушников. Основы теории дифракции рентгеновских лучей. М., МГУ, 1985, с. 215.
8. Я.С. Уманский. Рентгенография металлов. М., Госнаучтехиздат лит-ры по черной и цв. металлургии. 1960, с. 448.
9. Я.С. Уманский. Рентгенография металлов и полупроводников. М., Металлургия, 1969, с.469
10. С.С. Горелик, Л.И. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. М., Металлургия, 1970, с. 254.
11. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов (под ред. В.А. Франк-Каменецкого), Л–Д, Недра, 1975, с. 395.
12. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография, электронная микроскопия. М., Металлургия, 1982, с. 632.
13. Рентгенография (под редакцией А.А. Кацнельсона). М., МГУ, 1986, с. 237.
14. Рентгенография в физическом металловедении (под ред. Ю.А. Багаряцкого), М., Н-техн. изд-во лит-ры по черн. и цв. металлургии, 1961, с. 368.

## 1.2. Дополнительные факторы, влияющие на дифракционную картину при экспериментах в условиях IN SITU и повышенных температурах

### **Влияние температуры на интегральную интенсивность**

Уравнение (1.1.2) выведено при условии, что атомы (рассеивающие центры) неподвижны. Однако в действительности в любой момент времени центры атомов не лежат в атомных плоскостях кристаллов, а колеблются вокруг положений равновесия. Известно, что чем выше температура тела, тем больше его внутренняя энергия, тем больше средние квадратичные отклонения центров атомов от положения равновесия, т.е. от узлов пространственной решетки. Вследствие этого даже при соблюдении условий Вульфа-Брэггов лучи, рассеянные атомами кристаллической решетки, не совпадут между собой по фазе, что приводит к ослаблению интенсивности линий на рентгенограмме по закону:

$$\frac{I_T}{I_0} = e^{-2 \cdot M} \quad (1.2.1),$$

где  $I_T$  – истинная интенсивность при данной температуре,  $I_0$  – интенсивность без учёта тепловых колебаний.

Величина  $e^{-2 \cdot M}$  называется **температурным множителем (или фактором) интенсивности**, где  $M = \frac{8}{3} \cdot \pi^2 \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \cdot \langle u^2 \rangle$ , а  $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$  – среднеквадратичное отклонение положения атома от узла пространственной решетки.

Кроме того, в кристалле колебания атомов вокруг идеальных положений не независимы друг от друга, а взаимосвязаны и представляют собой гармонические волны, охватывающие весь кристалл. Амплитуда этих колебаний определяется упругими свойствами кристалла. Длина упругих волн может быть разная – от 0 до  $\lambda_{\max}$  – и определяется периодом колебаний каждого из N атомов

Тепловые колебания, приводящие к смещению атомов из узлов идеальной решетки, приводят к появлению дополнительной разности фаз между лучами, рассеянными атомами, что вносит некоторые изменения в дифракционную картину. Хорошо известно, что тепловые колебания атомов приводят к уменьшению интенсивности селективных отражений и увеличению фона на рентгенограммах. Однако, менее известно, что упругие колебания кристаллической решетки, как целого, также приводят к дополнительному дифракционному эффекту – тепловому диффузному рассеянию (ТДР). Отметим, что общее диффузное рассеяние

(т.е. рассеяние в направлениях, не соответствующих закону Вульфа-Брэггов для данной структуры) складывается из нескольких величин: комптоновское рассеяние, рассеяние на дефектах структуры и тепловое диффузное рассеяние [21]. При анализе дефектов структуры, необходимо выделять мешающее комптоновское и тепловое диффузное рассеяние. В данном разделе мы будем рассматривать влияние теплового диффузного рассеяния (ТДР) на дифракционную картину. В связи с этим рассмотрим основные формулы интенсивности рассеяния рентгеновских лучей с учетом влияния температуры, опираясь на работы [1, 7].

1. Усредненная интенсивность рассеяния атомами, колеблющимися вокруг положения равновесия, если считать колебания атомов *независимыми* друг от друга, можно выразить формулой:

$$\langle I \rangle = I_0 \cdot e^{-2 \cdot M} + N \cdot F^2 \cdot (1 + e^{-2 \cdot M}) \quad (1.2.2),$$

где:  $\langle I \rangle$  – усредненные во времени величины интенсивности;

$$M = \frac{8}{3} \cdot \pi^2 \cdot \langle U_s^2 \rangle \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} - \text{фактор Дебая-Валлера};$$

$$\sqrt{\langle U_s^2 \rangle} - \text{среднеквадратичное смещение атомов из положения равновесия.}$$

Первый член уравнения (1.2.2) описывает зависимость интенсивности селективных отражений от среднеквадратичных смещений  $\sqrt{\langle U_s^2 \rangle}$ , то есть интенсивность дифракционных максимумов уменьшается в  $e^{-2M}$  раз. Отметим, что тепловое движение атомов не приводит к уширению линий [1,3]. Величина, на которую уменьшилась интенсивность дифракционного пика, не теряется, а переходит в непрерывный фон на дифрактограмме, который монотонно возрастает с увеличением угла  $\theta$  и ростом  $\sqrt{\langle U_s^2 \rangle}$ . Этот фон описывается вторым членом формулы (1.2.2).

2. Интенсивность рассеяния кристаллом с учетом того, что *тепловые колебания атомов не независимы друг от друга*, а представляют собой суперпозицию упругих стоячих волн, описывается следующим образом [7]:

$$\langle I \rangle = I_0 \cdot e^{-2 \cdot M} + e^{-2 \cdot M} \sum \sum 16 \cdot \pi^2 \cdot \langle U_{ks} \cdot U_{ns} \rangle \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \cdot e^{-2 \cdot \frac{\pi \cdot i}{\lambda} \cdot (\bar{s} \cdot \bar{r})} \quad (1.2.3),$$

где:  $\bar{S} = \bar{S}_0 - \bar{S}_m$ ,  $m, n, p$  – координаты атома.

Первый член в уравнении (1.2.3) так же, как и в уравнении (1.2.2), описывает интенсивность селективных максимумов, второй – описывает тепловое диффузное рассеяние (ТДР), образующее «облако» вокруг узлов интерференционной функции Лауэ  $I_0$  в пространстве обратной решетки.

Из рассмотрения геометрии картины ТДР, которое подробно проведено, например, в [3–5, 7], следует, что если на колеблющуюся кристаллическую решетку падает рентгеновский луч, то получается три интерференционных максимума диффузного рассеяния: главный максимум при условии  $\frac{n}{d} = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda}$  и побочные при условии  $\frac{n}{d} \pm \frac{1}{A} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ , где  $A$  – длина упругой волны.

В кристалле существует не одна, а  $3N$  упругих волн, отличающихся направлением и величиной волнового вектора упругой волны  $K$  ( $|K| = 1/\Delta$ ).

Каждая волна создает вокруг каждого узла обратной решетки два дополнительных максимума на расстоянии  $\pm|K|$  от него. Так как  $A_{\min} = 2a$ , то  $|K|_{\max} = \frac{a^*}{2}$  ( $a$  и  $a^*$  – период прямой и обратной решетки соответственно). Таким образом, все эти дополнительные максимумы заполняют пространство вокруг узла обратной решетки, образуя вокруг главного максимума, совпадающего с максимумом брэгговского отражения, непрерывное облако.

Причем, рассеяние может происходить на одной упругой волне –  $I_{ТДР}^1$  – ТДР первого порядка, на двух волнах – ТДР второго порядка и т.д., то есть, интенсивность теплового диффузного рассеяния складывается из суммы всех порядков  $I_{ТДР} = \sum I^L$ , где  $L$  – количество упругих волн. Обычно при  $L > 3$  уже невозможно обнаружить  $I_{ТДР}$ , а при  $L = 2$  величина  $I_{ТДР}$  составляет 10 % от  $I_{ТДР}^1$  [6, 7], т.е. основной вклад в интенсивность вносит  $I_{ТДР}^1$  первого порядка.

*Таким образом, тепловое диффузное рассеяние имеет главные максимумы, совпадающие с максимумами брэгговских отражений и побочные, создающие диффузное облако вокруг основного максимума. Отсюда очевидно, что вклад  $I_{ТДР}$  искажает значение интегральной интенсивности брэгговского максимума*

Формулы для учета  $I_{ТДР}$  от поликристаллов приведены в ряде работ, например, [6–7, 15]. В [7] за основу расчетов взято уравнение (1.2.3) для расчета  $I_{ТДР}$  для монокристаллов.

Распределение интенсивности для поликристаллического образца в обратном пространстве можно представить себе как картину, получающуюся от вращения монокристалла относительно трех взаимно перпендикулярных осей. При учете тепловых колебаний атомов каждый узел обратной решетки можно представить окруженным диффузным облаком. Отражение дадут точки, лежащие в сечении диффузного облака сферой Эвальда (рис. 1.2.1).

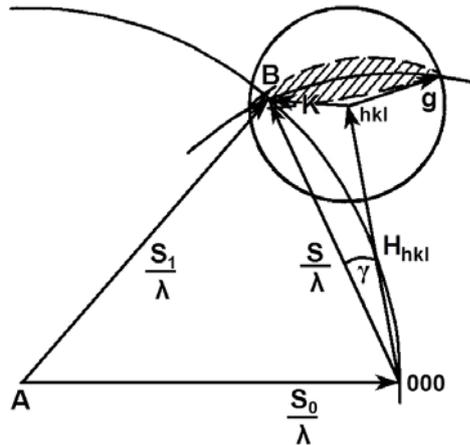


Рис. 1.2.1. К выводу формулы интенсивности теплового диффузного рассеяния поликристаллами [7].

Вклад  $I_{TDP}$  при  $T > \Theta$  ( $\Theta$  – характеристическая температура) можно вычислить, согласно [7], по формуле:

$$I_{TDP} = N \cdot F_0^2 \cdot e^{-2 \cdot M} \cdot 2 \cdot M \cdot \frac{g^2}{6} \cdot \frac{\lambda}{s} \cdot \sum \frac{P_{hkl}}{H_{hkl}} \cdot \ln \frac{g}{\left| \frac{s}{\lambda} - H_{hkl} \right|} \quad (1.2.4),$$

где  $g$  – радиус сферы, равновеликой с зоной Бриллюэна;  $P_{hkl}$  – фактор повторяемости;  $H_{hkl}$  – вектор обратной решетки.

В работе [6, 15] предложена формула определения  $I_{TDP}$ , справедливая для кубических одноатомных кристаллов при любой температуре:

$$I_{TDP} = N \cdot F_0^2 \cdot \left\{ 1 - \exp(-2 \cdot M) \cdot \left[ (1 + M)^2 - C \cdot (2 \cdot M + M^2) \right] \right\}$$

$$\text{где } C = \frac{g^2}{6} \cdot \left[ \Phi\left(\frac{\Theta}{T}\right) + \frac{\Theta}{4T} \right] \cdot \frac{1}{X} \cdot \sum \frac{P_{hkl}}{H_{hkl}} \cdot \ln \left\{ \frac{\text{sh} \frac{X}{2}}{\text{sh} \frac{X}{2} \cdot \frac{[1X - X_{hkl}]}{g}} \right\} \quad (1.2.5),$$

$$X = \frac{2 \cdot a \cdot \sin \theta}{\lambda}, \quad \Phi\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \text{функция Дебая [1,8].}$$

В работе [10] выведена формула для учета  $I_{TDP}$  для кристаллов любой сингонии в зависимости от геометрии съемки и формы окна детектора. В [11] составлена программа для расчета в соответствии с данными [10] и приведены расчеты  $I_{TDP}$  для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и тиомочевины. Показано влияние геометрии съемки и угла отражения на величину  $I_{TDP}$ . Максимальное значение  $I_{TDP}$  для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  составляет 3 %, а для тиомочевины 50 %, что свидетельствует о необходимости учета вклада  $I_{TDP}$  при прецизионных дифракционных измерениях интенсивности, особенно в интервале температур (выше 700 °С), где этот эффект может привести к неправильной интерпретации распределения электронной плотности и теплового движения.

Также можно оценить вклад  $I_{TDP}$  в дифракционный максимум на порошковой рентгенограмме экспериментально для ГКЦ – структур по формуле, предложенной в [9]:

$$\sigma = \frac{I_{TDP}}{I_{TDP} + I_{hkl}} = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot M \cdot \left(\frac{a}{\lambda}\right) \cdot \cos \theta \cdot \Delta \quad (1.2.6),$$

где  $\Delta$  – ширина подошвы брэгговского максимума, то есть величина интервала дифракционного максимума, за пределами которого рефлекс сливается с фоном.

Имеется незначительное число работ по учету  $I_{TDP}$  для металлов и некоторых простых соединений. В работах [12, 22, 23] проводилось экспериментальное определение вклада  $I_{TDP}$  в интегральную интенсивность дифрактограмм для поликристаллических Си и Рб по формуле (1.2.6). Показано, что вклад  $I_{TDP}$  для Си изменяется от 0 до 7 %, а для Рб – от 0 до 24 %, в сопоставимой области углов  $2\theta$ .

Чтобы составить представление о величине вклада интенсивности теплового диффузного рассеяния в селективные максимумы для оксидных фаз, близких к используемым в качестве катализаторов, нами были проведены расчеты вклада теплового диффузного рассеяния в дифракционные максимумы для NiO, который имеет простой химический состав и кубическую ГКЦ структуру [24]. Для расчетов использовали формулу (1.2.6), в которой экспериментальными данными являются ширины подошв дифракционных максимумов и значение характеристической температуры  $\Theta$  или фактор Дебая М.

Характеристическую температуру  $\Theta$  для NiO определяли по методике [8].

Для NiO значение характеристической температуры составляет 370–380 К. Зная  $\Theta_{NiO}$ , вычисляем значение М:

$$M = \frac{3}{2} \cdot \frac{h^2}{k \cdot a^2 \cdot m \cdot \Theta} \cdot \left[ \frac{\Theta}{4 \cdot T} + \Phi\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right] \sum h_i^2 \quad (1.2.7),$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $6.62 \cdot 10^{-34}$  Дж/сек;  $k$  – постоянная Больцмана,  $1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/сек;  
 $m = \frac{\rho \cdot V}{4}$  – атомная масса (кг);  $\Theta$  – характеристическая температура, характеризующая уровень сил межатомных связей в кристаллах;  $\Theta = hv/k$ , где  $v$  – наибольшая частота упругих колебаний кристаллической решетки;  $T$  – температура эксперимента (К);  $\sum h_i^2$  – сумма квадратов индексов Миллера.  $\Phi(\Theta/T)$  – функция Дебая, приведенная в [8].

Подставляя величины  $\Delta$  и  $M$  в формулу (1.2.6), вычисляем  $\sigma$  – вклад интенсивности ТДР в интегральную интенсивность дифракционного максимума. Полученные данные представлены на рис. 1.2.2.

Из приведенных данных видно, что вклад  $I_{\text{ТДР}}$  в селективные отражения для данного вещества зависит от угла отражения и от температуры: так при  $T = 20^\circ\text{C}$  с увеличением угла отражения от  $15$  до  $65^\circ 2\theta$  интегральная интенсивность пиков меняется с температурой от  $0.5\%$  до  $3\%$  в зависимости от угла отражения, а при  $700^\circ\text{C}$  – от  $1$  до  $10\%$ . Если учесть приведенные выше данные работ [6–23] по анализу вклада  $I_{\text{ТДР}}$  в дифракционные максимумы на дифрактограммах, то можно отметить и существенное влияние на значение величины  $I_{\text{ТДР}}$  характеристической температуры  $\Theta$ . Вклад  $I_{\text{ТДР}}$  особенно значителен для веществ с низкой характеристической температурой.

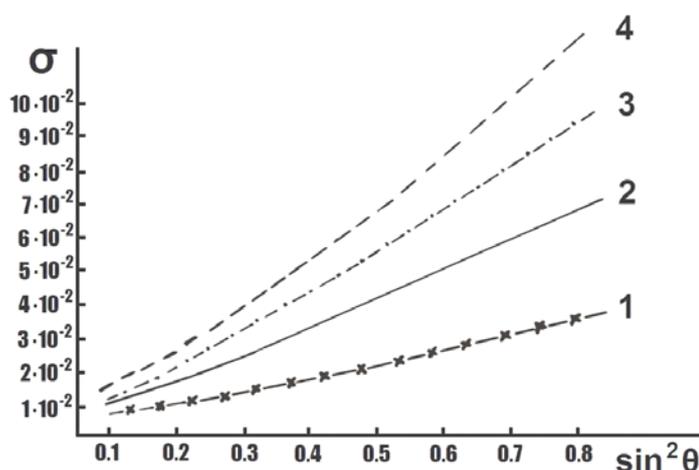


Рис. 1.2.2. Значение  $\sigma$  для NiO при температурах  $20$  (1),  $300$  (2),  $500$  (3) и  $700$  (4)  $^\circ\text{C}$ .

Кроме того, используя величину  $\Theta$ , можно рассчитать среднеквадратичные динамические смещения  $\sqrt{U_g^2}$ , которые характеризуют среднее квадратичное отклонение атомов от их идеальных положений в решетке в зависимости от температуры.

$U_g^2$  определяют по формуле [8]:

$$U_g^2 = \frac{9 \cdot h^2 \cdot T}{4 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot \Theta^2 \cdot k} \cdot \left[ \frac{\Theta}{4T} + \Phi\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right] \quad (1.2.8)$$

Полученные данные среднеквадратичных смещений для NiO для исследуемых температур приведены в табл. 1.2.1. Там же для сравнения приведены значения  $U_g^2$  для NaCl [19–20] и KCl [9, 14]. Соизмеримость порядка величин  $U_g^2$  для литературных данных и полученных нами дает основание судить о достоверности полученных значений.

Таким образом, за счет тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке происходит изменение дифракционной картины. За счет колебаний атомов вокруг узлов кристаллической решетки происходит уменьшение интегральной интенсивности в  $e^{-2M}$  раз и повышение фона рентгенограммы.

Табл. 1.2.1. Значение  $\sqrt{U_g^2}$  для NiO, KCl и NaCl.

Т, °С	$\sqrt{U_g^2}$ (NiO)	$\sqrt{U_g^2}$ (NaCl) [14,19,20]	$\sqrt{U_g^2}$ (KCl) [14]
20	0.218	0.225	0.25
300	0.303	0.310	–
500	0.350	–	–
700	0.397	–	–

За счет упругих тепловых колебаний решетки как целого появляются дополнительные максимумы ТДР, совпадающие с максимумами селективных брэгговских отражений. Вклад  $I_{ТДР}$  может исказить истинное значение интенсивности. Проведенный анализ формул интенсивности рассеяния рентгеновских лучей показал, что коэффициент  $\sigma$  зависит от многих факторов: температуры, угла отражения, упругих свойств кристалла, условий эксперимента и колеблется в широких пределах – от 1 % до 30 %. По-видимому, вклад  $I_{ТДР}$  является одной из причин трудностей подбора аппроксимирующих функций в профильном анализе, так как по существу каждый максимум интенсивности состоит из двух:  $I = I_0 + I_{ТДР}$ . Поэтому при прецизионных измерениях интенсивности в широкой температурной и угловой области необходимо учитывать возможный вклад интенсивности теплового диффузного рассеяния в интенсивность дифракционных максимумов. В литературе имеется незначительное число работ по определению  $I_{ТДР}$  различных неорганических соединений. Для

порошков расчеты  $I_{\text{ТДР}}$  приводятся лишь для кубических кристаллов. Мало изучено влияние геометрии съемки на величину  $I_{\text{ТДР}}$ , влияние  $I_{\text{ТДР}}$  на изменение профиля дифракционных максимумов. Однако, учет ТДР важен, так как оно накладывается на эффекты диффузного рассеяния, возникающие за счёт несовершенств структуры.

Теория и экспериментальные методы учета  $I_{\text{ТДР}}$  наиболее развиты к настоящему времени для монокристаллов. В [2] приводится описание методов определения упругих постоянных кристаллов. Из величины интенсивности ТДР первого порядка находят упругие постоянные кристаллов, скорость распространения упругих волн в кристалле, энергию колебаний, удельную теплоёмкость, то есть величины, являющихся основой физики твердого тела.

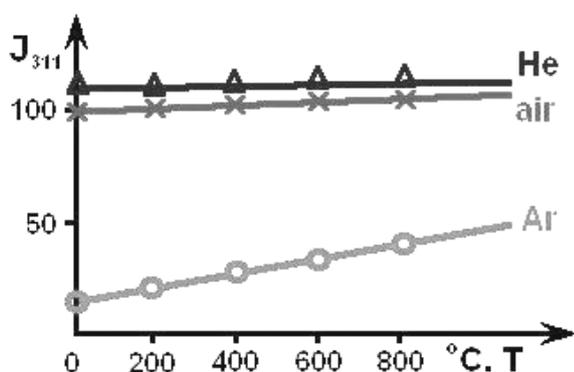
### ***Влияние поглощения в газах на дифракционную картину при изменении температуры***

При работе камеры в газовых средах необходимо учитывать влияние поглощения рентгеновских лучей в различных газах при разных температурах на вид дифракционной картины. Этот эффект был исследован экспериментально для различных газовых сред ( $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ , воздух) на стандартном веществе ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – корунд), у которого в интервале температур 20–1000 °С нет фазовых превращений [18]. Скорость потока газа составляла  $V = 10$  л/мин, скорость нагрева  $v = 10$  °С/мин, температура нагрева – до 900 °С. Фиксировалась линия корунда [113] в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Оказалось, что при заполнении камеры аргоном происходит падение интенсивности в 7–8 раз по сравнению со съемками на воздухе, в то время как заполнение камеры другими газами практически не влияет на дифракционную картину. Такое отличие дифракционной картины в аргоне от остальных газов объясняется его большим коэффициентом поглощения, вследствие чего происходит существенное ослабление рентгеновских лучей при прохождении их через объем камеры. При повышении температуры происходит разрежение газа, плотность его уменьшается, соответственно уменьшается и коэффициент линейного поглощения, а интенсивность селективных отражений от образца возрастает, что подтверждено расчетами (табл. 1.2.2).

Табл. 1.2.2. Влияние поглощения в газах на интенсивность линии [113]  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунда).

Газ	$\frac{\mu}{\rho}$	$\mu \cdot x \cdot 10^{-1}$	$e^{-\mu \cdot x}$	$\left(\frac{I_{\text{газ}}}{I_{\text{воздух}}}\right)_{\text{теор.}}$	$\left(\frac{I_{\text{газ}}}{I_{\text{воздух}}}\right)_{\text{экспер.}}$
H <sub>2</sub>	0.48	1.80	0.830	1.18	1.15
He	0.37	1.81	0.830	1.18	1.12
Воздух	9.34	3.6	0.700	1.00	1.00
Ar, 200°C	113	3.2	0.400	0.14	0.12
Ar, 500°C	–	12.6	0.283	0.42	0.41

а)



б)

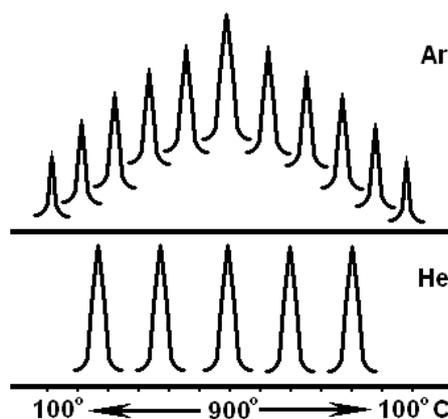


Рис. 1.2.3. а) Влияние газовой среды на интенсивность дифракционной линии (113)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунда) при  $T = 900^\circ\text{C}$ ; б) Сравнение влияния температуры на интенсивность линии [113]  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунда) при заполнении камеры аргоном и гелием.

Эти эксперименты показали, что использование аргона и вообще газов с большим коэффициентом поглощения нежелательно, вследствие дополнительного влияния их на интенсивность дифракционных максимумов при изменении температуры. Поэтому для работы в инертной атмосфере рекомендуется использовать преимущественно гелий.

На рис. 1.2.3 показано изменение интенсивности дифракционной линии [311]  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  от температуры при заполнении камеры аргоном, воздухом, гелием.

### **Влияние линейного расширения материалов на положение дифракционных максимумов при повышении температуры**

При повышении температуры происходит объёмное расширение как деталей камеры, так и самого исследуемого вещества и за счет этого происходит смещение плоскости образца и соответственно положения максимумов интенсивности на

дифрактограмме. Для съёмки плоских образцов в дифрактометрах с фокусировкой по Брэггу-Брентано [3, 7] смещение плоскости образца от оси гониометра на величину  $s$  вызывает смещение центра тяжести дифракционной линии на величину  $\Delta 2\theta = (S \cos \theta) / R$ . Основные систематические погрешности, возникающие при определении положения дифракционных максимумов, и методы их устранения рассмотрены в главе 2.

### **Список литературы к разделу 1.2**

1. В.А. Финкель. Высокотемпературная рентгенография металлов. М., Металлургия, 1968, с. 204.
2. У. Вустер. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в кристаллах. ИЛ, 1963.
3. А. Гинье. Рентгенография кристаллов, Физматгиз., 1961, с. 604.
4. Р. Джеймс. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. ИЛ, 1950.
5. Б.Е. Уоррен, Б.А. Авербах. сб. «Современные физические методы исследования в металловедении». Metallurgizdat, 1958, с. 109.
6. V. Borie // Acta Cryst. 1961, V.14, p. 566.
7. В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич, Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., МГУ, 1978, с. 277.
8. Рентгенография в физическом металловедении (под ред. Ю.А. Багаряцкого). М., 1961, с. 209.
9. D. Chipman, A. Paskin. // J. Appl. Phys. 1959, V. 30, N 12, p. 1992.
10. E.F. Skelton, L. Katz // Acta Cryst. A 1969, V. 25, p. 219.
11. И.В. Волошина, В.С. Арутюнов, В.Г. Цирельсон, Р.П. Озеров // Кристаллография, Т. 29, В. 5, с. 864.
12. В.Е. Warren. X-ray diffraction. London, 1968, p. 151.
13. С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. М., 1968, с. 253.
14. N. Nilson // Arkiv for Phys. 1956, V. 12, N6, p. 247.
15. А.А. Кацнельсон, И.И. Попова // Изв. Вузов. Физика, V. 17, N 5, p. 715.
16. Fr. Chenning // Acta Cryst. 1969, V. 25, p. 484.
17. А.А. Bossak, O. Tchernychev // Acta Cryst. 2008, V. 64, p. 598.
18. Л.М. Плясова Сб. «Методы исследования катализаторов, 1. Рентгенография катализаторов», Н., ИК СО АН, 1977, с. 85.
19. K. Lonsdale // Z. Kristallogr. 1959, V.112, p. 188.
20. M.J. Coofer, K.D. Rouse // Acta Cryst. A 1968, V.24, p. 405.
21. Рентгенография (под ред. А.А. Кацнельсона), М., МГУ. 1986, с. 237.
22. S. Annara // J. Phys. Soc. Japan 1962, V. 17, N 5, p. 846.
23. G.A. Mitta, N.K. Mista // J. Appl. Phys. 1969, V. 2, ser. 2, p. 4253.
24. Л.М. Плясова. Развитие рентгенографических методов "in situ" для исследования катализаторов. Закономерности формирования Mo-, Fe-, Cu- содержащих оксидных систем. Дис.... д.х.н.: 02.00.15: 1993.

## Глава 2. Метод высокотемпературной рентгенографии для изучения катализаторов в реальных условиях их приготовления, активации и работы

В этой главе мы подробно остановимся на методических особенностях проведения экспериментов *in situ*, позволяющих изучать процессы приготовления, активации и работы гетерогенных катализаторов. Для проведения рентгенографических исследований *in situ* необходимо иметь аппаратуру, позволяющую моделировать условия, приближающиеся к реальным условиям и в то же время сохранять прецизионность рентгенографического эксперимента для получения максимальной структурной информации о состоянии катализатора.

Метод исследования фазово-структурных характеристик в зависимости от температуры в динамическом режиме называют **терморентгенографией** [1–3], в то время как метод исследования влияния температуры, газовой среды, давления, электромагнитных полей на эти характеристики называют рентгенографией **IN SITU (XRD in situ)**. Метод XRD IN SITU, используемый для исследования катализаторов, подразумевает высокотемпературные рентгендифракционные исследования в различных газовых средах.

Высокотемпературная рентгенография достаточно давно вошла в практику исследователей (первые эксперименты датируются 1920–1930 гг. [4]) и для этих целей сначала использовали камеры Дебая-Шеррера. На сегодняшний день в мире существует несколько производителей высокотемпературных приставок и камер для проведения экспериментов в условиях *in situ*, предназначенных для серийно выпускаемых дифрактометров. Кроме исследования структурных превращений при повышенных температурах в различных газовых средах, зачастую большой интерес представляют и исследования материалов при повышенном давлении, в условиях гидротермального синтеза, внешнего магнитного или электрического поля [5–10]. Для этих целей создаются различные высокотемпературные камеры и *in situ* приставки к дифрактометрам, позволяющие моделировать нестандартные условия. Количество этих ячеек весьма велико и каждое конкретное приложение имеет свою специфику. Кроме того, разрабатываются различные камеры-реакторы для исследования быстропротекающих процессов дифракционными методами с использованием синхротронного излучения (например, [11–13]), где реакции можно проводить при контролируемом составе газовой атмосферы, влажности, давлении, скорости подачи газа и температуре.

## 2.1. Некоторые варианты высокотемпературных камер и ячеек in situ

Рассмотрим более подробно некоторые варианты реализации высокотемпературных приставок к дифрактометрам и приставок, позволяющих исследовать структурные превращения в различных газовых средах, приближенных к реальным условиям каталитических реакций. Камеры, представленные ниже, были использованы нами при исследовании катализаторов, результаты которых описаны в главе 3.

### *Высокотемпературные камеры Anton Paar HTK-16 (Австрия)*



*Рис. 2.1.1. Высокотемпературная камера с металлической пластиной–нагревателем. Anton Paar HTK-16.*

Эта камера представляет собой высокотемпературную приставку к дифрактометрам, которая выпускается серийно данной фирмой. Изображение камеры приведено на рис. 2.1.1. Отличительной особенностью этой камеры является нагреватель в виде тонкой пластинки из тугоплавкого материала (Pt, W, Ta или C), которая одновременно является держателем образца. Термопара припаяна непосредственно к держателю, который может быстро нагреваться до температуры 1600 °С в вакууме и 1200 °С на воздухе [9]. Подобные высокотемпературные приставки с металлической пластиной–нагревателем серийно выпускают также Edmund Buhler GmbH [10].

Подобный дизайн камеры имеет следующие преимущества: 1) возможность быстрого нагрева/охлаждения образца; 2) возможность работы при высоких температурах (для пластин из Ta или Mo достижимы температуры около 2000 °С); 3) температура нагревателя измеряется точно, так как термопара припаявается к нагревателю. При работе необходимо учитывать возможное взаимодействие материала нагревателя/держателя с образцом. Чаще всего в качестве материала

держателя используются платиновые сплавы, но надо иметь в виду, что платина может взаимодействовать с кремнием, железом и углеродом при высоких температурах [14].



*Рис. 2.1.2. Высокотемпературная камера–печь с капилляром для образца.  
Anton Paar HTK–1200 Capillary.*

В другом варианте высокотемпературных приставок образец помещается в капилляр или на отдельный держатель, а нагревательная система, расположена вокруг держателя образца (поэтому изготовители такие приставки называют «высокотемпературными печами» [9]). Примером такой камеры может быть Anton Paar HTK 1200N (рис. 2.1.2). Она позволяет проводить рентгенографические исследования при температурах от комнатной до 1200 °С в вакууме, на воздухе или в различных газовых средах [9]. Достоинствами этой камеры являются высокая термостабильность и отсутствие температурных градиентов вне зависимости от толщины образца. К недостаткам можно причислить более медленный нагрев и охлаждение по сравнению с высокотемпературными камерами, имеющими металлические нагреватели. Съемка проводится как на просвет, так и на отражение.

#### **Реакционная камера Anton Paar XRK–900**

Большинство серийно выпускаемых высокотемпературных камер позволяют проводить эксперименты либо на воздухе, либо в вакууме или в инертной среде. Для исследования же структуры катализаторов в условиях реакции необходима специальная ячейка, предназначенная для работы с активными газовыми средами.

Отметим, что каждая каталитическая реакция имеет свою специфику, поэтому подбор условий рентгенографирования для каждого катализатора – задача индивидуальная. Однако есть и общие требования к камере–реактору. Это:

- наличие проточной газовой системы, предусматривающей наполнение газом объёма камеры
- изоляция нагревателя от агрессивных сред
- отсутствие температурных градиентов по объёму образца.

Одной из серийно выпускаемых рентгеновских приставок для *in situ* исследований взаимодействий твёрдых тел с активными газовыми средами является камера Anton Paar XRK 900 (рис. 2.1.3) [9]. Для этой камеры помимо нагревательной системы разработана проточная газовая система, в которой поток газа проходит через образец и при этом реакционная камера полностью заполняется газом. Это устройство позволяет проводить эксперименты при температурах от комнатной до 900 °С и давлениях от 1 мбар до 10 бар. Рентгенограммы снимаются на отражение.



*Рис. 2.1.3. Камера–реактор для in situ исследований в реактивных газовых средах. Anton Paar XRK 900.*

### **Ячейка *in situ*, разработанная в ИК СО РАН**

К моменту начала наших работ по рентгенографии катализаторов направление *in situ* только начинало развиваться. Стандартной аппаратуры не было и каждый исследователь либо приспособлял (модифицировал) имеющиеся стандартные высокотемпературные камеры, либо разрабатывал свои оригинальные приспособления (камеры–реакторы) [15–18]. В начале наших работ камеры–реакторы для исследования катализаторов нами создавались модифицированием стандартных высокотемпературных камер [19].

С учетом приведенных выше требований нами разработана схема установки и камера-реактор [20]. Принципиальная схема установки представлена на рис. 2.1.4. Основными узлами установки являются рентгеновский дифрактометр, камера-реактор, система обеспечения реакционными газами, система очистки, а также система контроля и поддержания температуры. Установка в целом может быть использована для исследования широкого круга твердофазных реакций в порошковых материалах и реакций газ – твердое тело. Представленная камера-реактор была создана на базе термической ячейки, разработанной А.Л. Вишневым. Камера позволяет проводить исследования в контролируемой атмосфере (окислительной, инертной, восстановительной) в диапазоне температур – от комнатной до +450 °С, предусмотрен проток газов через объем камеры. В реакционном объеме (5 см<sup>3</sup>) имеется также возможность создания вакуума до 10<sup>-5</sup> торр. Специальными экспериментами показано, что при толщине образца 0.3 мм, запрессованного в кювету из нержавеющей стали, градиент температуры между дифрагирующей поверхностью образца и дном держателя образца составляет не более 5 градусов. Форма окна для рентгенографирования исключает наложение дифракционных рефлексов материалов окна (бериллия) на дифрактограмму исследуемого образца. Ослабление интенсивности в результате поглощения бериллием при такой форме окна не зависит от угла дифракции и не приводит к искажению относительных интенсивностей рефлексов на дифрактограммах. В камере-реакторе, практически отсутствует температурный градиент по поверхности образца, к минимуму сведен градиент температуры по объему, благодаря использованию специальных вкладышей-кювет.

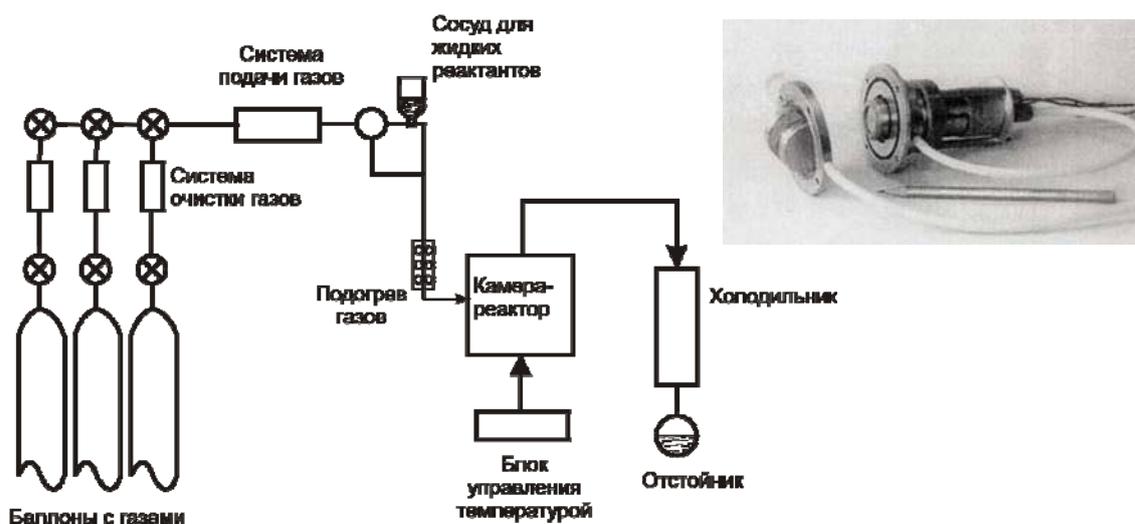


Рис. 2.1.4. Принципиальная схема камеры-реактора для рентгенографии *in situ* в условиях, приближенных к реакционным. Справа сверху изображена камера-реактор Института катализа.

## 2.2. Особенности проведения экспериментов в условиях in situ

Для обработки экспериментальных данных, полученных в условиях in situ можно использовать все современные методики рентгенографического исследования, используемые при обычных условиях, но с учётом погрешностей за счёт влияния температуры и среды. Погрешности, присущие измерениям положения линий на дифрактограммах, полученных при обычных температурах [21–22], присущи и высокотемпературным съёмкам. Кроме того, добавляются факторы, обусловленные температурными эффектами.

Далее мы рассмотрим более подробно основные проблемы, возникающие при проведении рентгенографических исследований в условиях приготовления, активации и работы гетерогенных катализаторов.

### ***Изменение объёма образца в процессе твердофазных превращений, разфоруировка***

На сегодняшний момент наибольшее распространение в исследовательских лабораториях получили порошковые дифрактометры, имеющие фокусировку по Брэггу-Брентано. Принципиальная схема приведена на рис. 2.2.1.

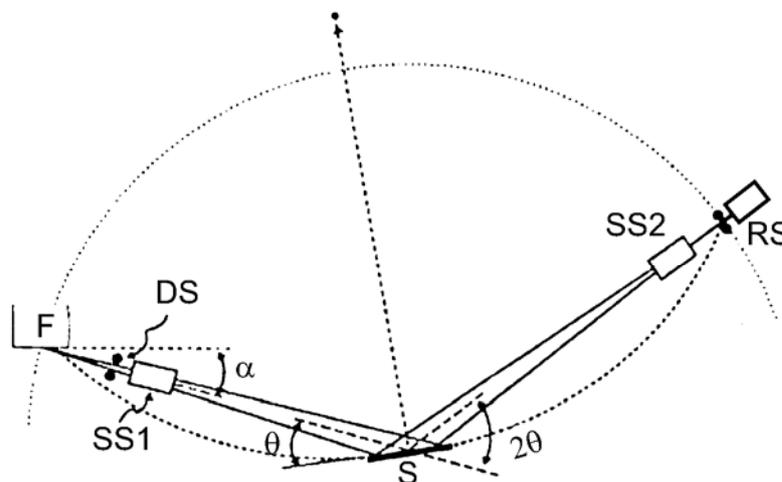


Рис. 2.2.1. Схема хода лучей в фокусирующей геометрии по Брэггу-Брентано.

Фокус F рентгеновской трубки, образец S и аналитическая цель RS располагаются на окружности фокусировки. Расходимость пучка в аксиальном направлении ограничивают щелью Соллера SS1 – стопкой равноотстоящих плоских пластинок из материала, поглощающего рентгеновские лучи. Аналогичная щель SS2 ограничивает аксиальную

расходимость дифрагированного пучка. Расходимость в экваториальной плоскости определяется размерами фокального пятна, щелью расходимости DS и приёмной щели RS. Для соблюдения условий фокусировки поверхность образца должна совпадать с центром фокусирующей окружности, при этом или перемещают фокус трубки и детектор симметрично относительно нормали к образцу ( $\theta$ – $\theta$  гониометр), или при неподвижном фокусе вращается детектор и образец с соотношением угловых скоростей 2:1 ( $2\theta$ – $\theta$  гониометр). Кроме того, ось гониометра может быть горизонтальной или вертикальной. Наиболее подходящим вариантом для проведения *in situ* исследований является  $\theta$ – $\theta$  гониометр с горизонтальной осью, так как исследуемый образец в этом случае располагается горизонтально и остаётся неподвижным, не ссыпаясь из-за изменения объёма в ходе твердофазных превращений.

При повышении температуры происходит объёмное расширение как деталей камеры, так и самого исследуемого вещества. За счет этого происходит смещение плоскости образца из фокусирующего положения, что приводит к смещению положения максимумов интенсивности на дифрактограмме. Особенно подобные aberrации характерны для камер с пластиной–нагревателем [23]. Смещение максимумов интенсивности на дифрактограмме устраняется дополнительной юстировкой при заданной температуре, введением внутреннего стандарта или использованием параболического зеркала.

При использовании внутреннего стандарта необходимо учесть некоторые требования к стандартам для высокотемпературных съемок. Стандарт во всем интервале температур исследования должен быть химически инертен. Стандартный материал должен иметь небольшой параметр высокосимметричной элементарной ячейки, должен быть известен коэффициент его теплового расширения для определения его параметра ячейки при любой температуре [24–25].

Хорошо изученным и наиболее подходящим для внутреннего стандарта веществом является платина. Это тугоплавкое вещество ( $T_{пл} = 1774$  °C) [26], с кубической элементарной ячейкой, с небольшим параметром ( $a = 3.926$  Å, ICDD PDF-2 00-004-0802), линейно изменяющимся от температуры вплоть до  $\sim 1000$  °C с коэффициентом линейного расширения  $\alpha = 8.9 \cdot 10^{-6}$ . При этом рентгенограмма не загромождается линиями эталона. Однако платина является дорогим, труднодоступным металлом, который практически невозможно подмешивать в виде

порошка к каждому образцу. Применение в качестве эталона для высокотемпературных съёмок международного стандарта ICDD корунда –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $a_0 = 4.7592 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 12.992 \text{ \AA}$ , ICDD PDF-2, 00-043-1484) не подходит из-за нелинейной зависимости изменения параметров решетки  $a_t$  и  $c_t$  в широком интервале температур:  $a_t = a_0 + 1.2 \cdot 10^{-5}t + 3.03 \cdot 10^{-8}t^2$ ,  $c_t = c_0 + 8.81 \cdot 10^{-6}t + 1.43 \cdot 10^{-7}t^2$  [25-26]. Также нами использовался в качестве эталона порошок кремния, так как он обладает подходящими свойствами: малый параметр элементарной ячейки ( $a = 5.430826(11) \text{ \AA}$ ), линейно изменяющийся с температурой, достаточно инертный, тугоплавкий ( $T_{\text{пл}} = 1410 \text{ }^\circ\text{C}$ ) более доступный, чем платина. Кремний является международным стандартом ICDD (NIST SRM 670).

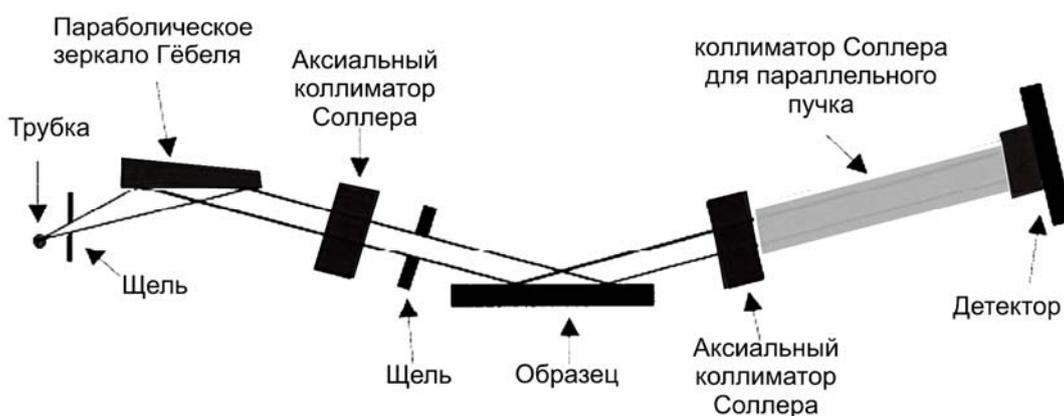


Рис. 2.2.2. Ход лучей в дифрактометре с применением параболического зеркала.

В современных дифрактометрах существует возможность уменьшить геометрические aberrации, связанные со смещением образца и неровностью поверхности за счёт преобразования расходящегося пучка в параллельный. Это можно осуществить при помощи так называемого зеркала Гёбеля, которое представляет собой параболически изогнутый ступенчатый многослойный материал, способный отражать и монохроматизировать рентгеновские лучи. Ход лучей в дифрактометре показан на рис. 2.2.2. Кроме параболического зеркала также применяются щели Соллера для коррекции аксиальной расходимости пучка, а также коллиматор Соллера для отражённого параллельного пучка. Подобная геометрия позволяет избежать смещения дифракционных пиков при отклонении положения образца от оси гониометра ( $\approx \pm 200 \text{ мкм}$ ) [27–28], например, в процессе нагрева и связанной с этим деформации держателя, кюветы и пробы. Как следствие, в параллельной геометрии можно

прецизионно определять параметры элементарной ячейки при высокотемпературных исследованиях без использования внутреннего эталона.

Однако есть и неустраняемые препятствия: проблематичным становится использование дифракционных линий в «прецизионной» области углов вследствие уменьшения их интенсивности либо исчезновения совсем за счет температурного фактора. Это приводит к ограничениям использования методик определения параметров решетки экстраполяционным и МНК методами [2]. С этой точки зрения представляют интерес методы определения параметров решетки из разностей между измеренными на одной рентгенограмме брэгговскими углами или их отношений [2, 29]. Подобные методы позволяют исключить ошибки от некорректной установки нуля детектора и существенно уменьшить систематические ошибки в определении положения углов  $\theta$ , так как разность между результирующими систематическими погрешностями двух линий меньше погрешности измерения положения каждой линии. Этим методом можно получить достаточно точные данные ( $\Delta a/a \sim 10^{-4}$  Å, как нами было показано на примере изучения NiO [30]), пользуясь линиями в сравнительно небольшом интервале углов. Последнее особенно важно при исследовании катализаторов, потому что обычно они представляют собой высокодисперсные соединения, нередко в малых концентрациях, и они или совсем не имеют линий в области больших углов, или линии мало интенсивны, сильно размыты и непригодны для определения параметров решетки.

#### ***Учёт скорости протекающих процессов***

Эксперименты *in situ* могут выполняться в различных режимах в зависимости от того, как быстро внешние градиенты воздействуют на образец, как быстро образец реагирует на эти изменения и как быстро обрабатывается полученный сигнал. Можно выделить два граничных режима, между которых существует большое множество вариаций: это статический и динамический режимы. В статическом эксперименте образец изучается в условиях равновесия или в условиях очень медленно протекающей реакции, когда время измерения значительно больше времени трансформации и записываются только начальные и конечные точки. В динамическом эксперименте время дифракционных измерений меньше времени структурных превращений, что позволяет более детально исследовать кинетику процесса [3].

Скорость обработки сигнала определяется, прежде всего, детектором. Детекторы можно классифицировать как точечные, линейные и двухкоординатные в зависимости от размерности области, которую они регистрируют (рис. 2.2.3). Линейные и двумерные детекторы относятся к позиционно-чувствительным детекторам (ПЧД). Более подробно о способах детектирования сигнала в дифракционных экспериментах и о принципах работы детекторов рентгеновского излучения можно прочитать в монографиях [4, 14, 21].

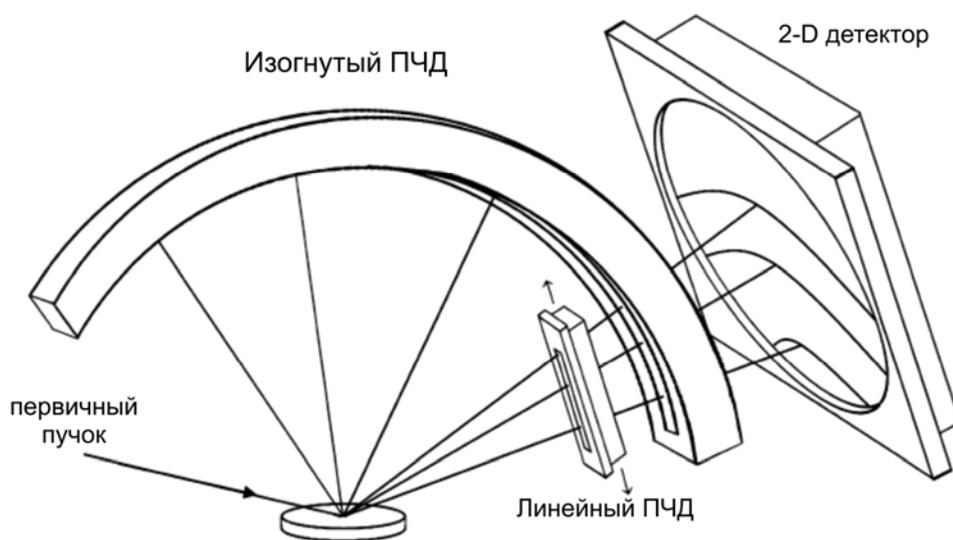


Рис. 2.2.3. Точечный, линейный и двумерные детекторы рентгеновского излучения.

Точечные детекторы являются наиболее традиционными в порошковой дифрактометрии наиболее медленными, так как они должны сканировать все точки измеряемого диапазона углов  $2\theta$ . С другой стороны, подобные детекторы легко сочетаются с различными оптическими элементами (монокроматорами, зеркалами), которые позволяют удалять некогерентное излучение, связанное с флуоресценцией. Проблема флуоресценции стоит достаточно остро, например, при исследовании образцов, содержащих Fe и Co на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Кроме того, к преимуществам точечных детекторов можно отнести высокое разрешение и правильную форму линий. Поэтому для особо прецизионных исследований *in situ* в статическом режиме точечный детектор может стать оптимальным выбором. Однако зачастую для исследования твердофазных реакций и превращений рентгеновскими методами *in situ* предпочтение отдаётся позиционно – чувствительным детекторам, которые позволяют регистрировать сигнал в несколько раз быстрее и следить за процессом в динамическом режиме.

При планировании эксперимента с учётом имеющихся возможностей важным является вопрос выбора времени накопления каждого скана. Интенсивность отраженного сигнала в *in situ* условиях понижена по сравнению интенсивностью, получаемой в стандартном эксперименте из-за адсорбции излучения стенками камеры и рассеянии на атомах реакционного газа, заполняющего камеру–реактор. Поэтому в случае эксперимента *in situ* необходимая статистика измерений достигается увеличением времени накопления. С другой стороны, при исследовании динамики структурных превращений, когда время одного скана имеет существенное значение, необходим разумный компромисс между количеством получаемых в результате всего эксперимента данных и соотношением сигнал\шум для каждого измерения. Этот вопрос решается гораздо легче, когда дифракционные исследования *in situ* проводятся с использованием синхронного излучения и более эффективных детекторов.

#### ***Учёт теплового диффузного рассеяния***

За счет тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке происходит изменение дифракционной картины. Основные формулы интенсивности рассеяния рентгеновских лучей с учетом влияния температуры были рассмотрены в главе 1.2. Показано, что как амплитуда тепловых колебаний атомов, так и тепловое диффузное рассеяние (ТДР) зависят от температуры.

За счет колебаний атомов вокруг узлов кристаллической решетки происходит уменьшение интегральной интенсивности в  $e^{-2M}$  раз и повышение фона рентгенограммы. Причем в [1] отмечается, что тепловое движение атомов вокруг центров положения атомов не приводит к уширению линий на дифрактограмме. За счет упругих тепловых колебаний решетки как целого появляются дополнительные максимумы ТДР, совпадающие с максимумами селективных брэгговских отражений. Вклад интенсивности теплового диффузного рассеяния может исказить истинное значение интенсивности селективных отражений. Причем, вклад ТДР в дифрактограмму особенно заметен на больших углах дифракции, для материалов с низкой характеристической температурой, при высоких температурах экспериментов ( $> 800\text{ }^\circ\text{C}$ ) [30]. Для катализаторов в большинстве случаев вкладом ТДР можно пренебрегать, так как используются дифракционные линии в небольшом интервале углов  $2\theta$  (обычно до  $2\theta = 90^\circ$ ), используемые металлы и оксиды имеют достаточно высокую характеристическую температуру, а температуры восстановления и реакции обычно не превышают  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

ТДР нужно учитывать как возможный источник паразитного фона на дифрактограммах при изучении ближнего порядка в твердых растворах, а также его используют для получения информации об упругих свойствах монокристаллов [31–32].

**Поправки на изменение интегральной интенсивности за счет изменения плотности газовой среды**

В условиях *in situ* необходимо иметь в виду, что в объеме камеры при заполнении её газовой средой при изменении температуры происходит изменение плотности газа и соответственно, коэффициента поглощения рентгеновских лучей в газе, что влияет на интенсивность дифракционных максимумов. На рис. 1.2.3 было показано влияние температуры на интенсивность на примере анализа линии (113)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в среде He и Ar в сравнении с интенсивностью этой линии на воздухе. Для сохранения качества дифракционной картины следует избегать заполнения камеры сильно поглощающими газами.

При необходимости сравнения одних и тех же дифракционных линий в разных средах могут быть использованы нормированные интенсивности  $I_{hkl}^*$ :

$$I_{hkl}^* = I_{hkl}^{\ominus} K_i(T, \rho);$$

$$K_i(T, \rho) = \frac{I_{hkl}^{\ominus}(T_K)}{I_{hkl}^{\ominus}(T_i)}, \quad (2.2.1)$$

где  $I_{hkl}^{\ominus}$  – интенсивность максимума образца при температуре  $T_i$ ,  $K_i(T, \rho)$  – поправочный коэффициент при температуре  $T_i$ , определенный из дифрактограмм эталона, снятого при разных температурах в данной среде  $\rho$ .

**Калибровка температуры камер *in situ***

В зависимости от устройства нагревателя в камере для *in situ* рентгенографии могут возникать значительные сложности в проведении прецизионного высокотемпературного эксперимента из-за возникающих градиентов температуры вдоль образца, которые могут существенно исказить результаты. Особенно остро эта проблема стоит в камерах с металлической пластиной–нагревателем.

Температуру образца в камере–реакторе можно контролировать методом оптической пирометрии или с помощью термопары. Метод оптической пирометрии позволяет бесконтактно измерять температуру образца, но для этого необходимо достаточно сложное оптическое оборудование. Контролирующая термопара более

проста в установке, однако, необходимо принимать во внимание некоторые возможные проблемы. Например, отвод тепла термопарой от образца, хороший контакт термопары с образцом, возможность химического повреждения термопары активной газовой средой или при контакте с образцом. И в том, и в другом случае приходится всё равно учитывать, что измеряется не температура объёма образца, а некоторая область около поверхности, которую наиболее удобно измерять [14].

При необходимости особо точных высокотемпературных экспериментов для калибровки температуры камеры рекомендуется использовать температурные стандарты [28, 33]. Как и привычные в порошковой рентгенографии стандарты измерения положения линий, температурные стандарты могут быть внешними и внутренними. Внешними стандартами могут быть вещества с хорошо известной точной температурой фазового перехода второго рода или температурой плавления. Возможные стандартные материалы приведены в таблице 2.2.1. В качестве внутреннего стандарта может использоваться материал с хорошо известными температурными зависимостями коэффициента температурного расширения, например, кремний.

Табл. 2.2.1. Температуры фазовых переходов некоторых материалов, применяемых для калибровки температуры камеры *in situ*.

Калибровка по температуре фазового перехода 2-ого рода	Калибровка по температуре плавления	Температура перехода, °C
AgNO <sub>3</sub> (ромбический-тригональный)		165
	Pb	327.5
AgSO <sub>4</sub> (ромбический-гексагональный)		427
KNO <sub>3</sub>		128
KClO <sub>4</sub>		298
Кварц (тригональный-гексагональный)		573
	NaCl	803±3
	NaF	988

### 2.3. Некоторые методики рентгенографического in situ исследования

Ниже перечислены фазово-структурные и физико-химические характеристики материалов, определяемые методами терморентгенографии и рентгенографии in situ:

- Фазовый состав (качественный и количественный).
- Термическая устойчивость отдельных фаз в средах (воздух, инертная среда, водород, CO+H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>).
- Характеристика атомной и реальной структуры фаз (параметры элементарной ячейки, дисперсность, уточнение распределения атомов в структурах и т.д.).
- Определение коэффициента линейного расширения.
- Динамические и статические микроискажения.
- Определение характеристической температуры.
- Оценка вклада теплового диффузного рассеяния в дифрактограмму.
- Определение кинетических параметров фазовых превращений.
- Раздельное определение температуры активного компонента и носителя.

Большинство перечисленных методов хорошо известны из специальной литературы [4, 14, 34–39], поэтому ниже мы рассмотрим специальные, менее известные методики, представляющие интерес при решении некоторых конкретных задач катализа.

В качестве примера приведено исследование кинетических параметров восстановления массивного образца оксида меди при 190 °С.

Для практических целей зачастую важно знать не только, какие фазовые превращения происходят в тех или иных условиях, но и как процесс развивается во времени, то есть знать кинетику протекающих фазовых превращений, что важно знать при выборе оптимальных условий для проведения процесса активации. Для экспериментальной оценки кинетических параметров твердофазных реакций используют различные физические методы: термический анализ, методы дилатометрии, калориметрии. Методом рентгенографии in situ в принципе также возможно проведение исследования кинетических параметров процессов фазовых превращений.

Для количественной характеристики динамики фазовых превращений введены понятия «степени превращения и скорости превращения», аналогично [40]. Степень превращения определяется соотношением:  $\alpha_i = N_i(t) / N_{iucx}$ , где  $N_{iucx}$  – число молей i-го

реагента в исходной системе,  $N_i(t)$  – число молей  $i$ -го реагента к моменту времени  $t$ , прошедшего от начала взаимодействия. Скорость превращения определяется

$$\text{соотношением: } w(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt}$$

Нами была разработана методика определения кинетических параметров восстановления медьсодержащих катализаторов, основанная на данных количественного анализа. Образец, содержащий 10 вес. % кремния в качестве эталона, запрессовывался в кювету, которая затем вставлялась в камеру–реактор. Камера заполнялась (продувалась) гелием и производился нагрев образца катализатора до заданной температуры. Затем одновременно производился перепуск гелия на восстановительную смесь, пуск гониометра и регистрирующего устройства. При этом регистрировали область углов  $2\theta$  рефлекса  $\text{Cu}^0(111)$ . Съёмку производили в изотермических условиях до тех пор, пока интенсивность рефлекса не оставалась постоянной во времени. В начале и в конце съёмки регистрировали пик кремния. Таким образом, на рентгенограмме получали зависимость интенсивности рефлекса  $\text{Cu}^0(111)$  от времени восстановления. Количество кристаллической меди, образовавшейся за данный промежуток времени, вычисляли по формуле Чанга [41].

$$X_{\text{Cu}}(\% \text{вес.}) = X_c / K * I_{\text{Cu}} / I_c \quad (2.3.1),$$

где  $X_{\text{Cu}}$  – весовая доля определяемой фазы в образце;  $X_c$  – весовая доля стандарта в образце;  $K$  – соотношение интенсивностей линий с теми же индексами ( $hkl$ ), что и в образце, для механической смеси 1:1 определяемого вещества и стандарта.

Относя количество меди, восстановившейся за данный промежуток времени к полному количеству восстановившейся меди в образце, получали степень восстановления меди через данный промежуток времени. Скорость восстановления рассчитывалась как первая производная степени восстановления по времени восстановления. Размер частиц (ОКР) определяли по формуле Шеррера [35–37]:

$$D_{111}(t) = \lambda / (\beta_t \text{Cos}\vartheta) \quad (2.3.2),$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения,  $\beta_t$  – физическое уширение дифракционной линии  $\text{Cu}(111)$  в момент времени  $t$ .

Ниже приведен пример исследования кинетических параметров фазовых превращений при восстановлении  $\text{CuO}$  в изотермических условиях при температуре

190 °С [30]. Результаты исследования (степень превращения –  $\alpha(T)$  , скорость превращения –  $V(\alpha)$ , размер частиц  $\text{Cu}^0$  –  $D(t)$ ) представлены на рис. 2.3.1.

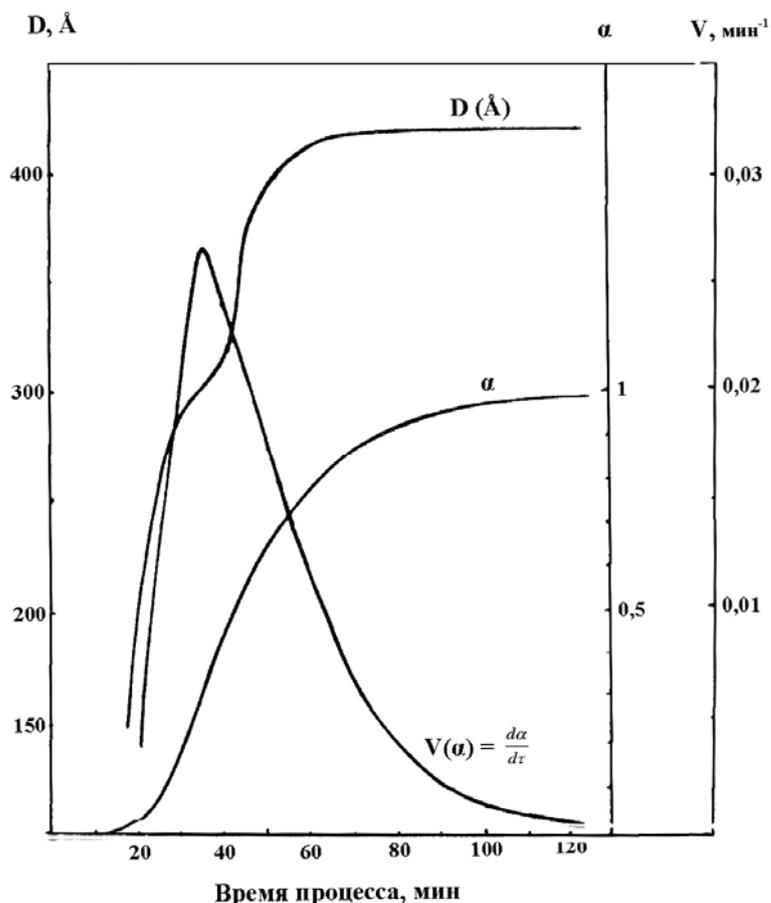


Рис. 2.3.1 Восстановление массивного образца оксида меди  $\text{CuO}$  при 190 °С.

Видно, что ход кинетических кривых типичен для топохимических реакций. В первые минуты наблюдается инкубационный период (образование зародышей будущей фазы  $\text{Cu}^0$ ), затем степень превращения начинает расти. Одновременно происходит рост размера частиц (до  $\sim 300$  Å). Скорость превращения нарастает, достигая максимального значения при  $\alpha = 0.25$ , что соответствует максимальной степени превращения в этих условиях. При этом рост частиц приостанавливается. Это соответствует состоянию системы, когда частицы  $\text{Cu}^0$  покрывают всю поверхность  $\text{CuO}$ , соприкасаясь между собой. Доступ водорода к поверхности оксида затруднен, и скорость превращения падает, а частицы  $\text{Cu}^0$  вырастают за счет спекания до 420 Å. Здесь видны преимущества рентгеновского кинетического метода: одновременно с кинетическими параметрами можно охарактеризовать дисперсность и фазовый состав. В частности, в данных условиях не наблюдали фазу  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а сразу происходит восстановление до  $\text{Cu}^0$ .

### ***Рентгенографические методики прямого раздельного измерения температуры активного компонента и носителя в функционирующих нанесенных катализаторах***

В нанесенных металлических катализаторах теплопроводности активного компонента и инертного носителя значительно различаются (теплопроводность металла намного выше, чем пористой керамики), поэтому при протекании экзотермических каталитических реакций теплота выделяется преимущественно на активном компоненте катализатора. В результате в момент протекания газофазных каталитических реакций возможен существенный перегрев не только всей гранулы катализатора по отношению к внешней среде, но и непосредственно активного компонента по отношению к носителю. Такой перегрев может, в частности, приводить к изменению активности или селективности катализатора или к его дезактивации.

Очевидно, что знание истинной температуры активного компонента функционирующего катализатора очень важно для понимания особенностей протекания каталитических реакций. В частности, знание истинной температуры протекания физико-химических процессов необходимо при расчетах энергии активации или ожидаемой скорости процесса. Кроме того, использование данных об истинной, а не косвенно оцененной, температуре активного компонента способствует формированию строгой научной методологии количественного описания функционирующего катализатора как сложной физико-химической системы.

Количественные оценки ожидаемого масштаба возможных перегревов активных частиц функционирующего катализатора, проведенные в [42], показали, что перегрев активного компонента относительно инертного носителя в ходе типичных экзотермических каталитических реакций может составлять десятки и даже сотни градусов. Обычно измерение температуры гранул катализатора проводят с помощью термопары. Однако таким способом измеряется лишь средняя температура гранулы, находящейся в контакте с термопарой. В случае, когда катализатор представляет собой нанесенные на поверхность носителя высокодисперсные металлические частицы, измерение температуры этих частиц отдельно от носителя с помощью стандартных контактных методов невозможно.

Нами экспериментально апробированы два подхода к прямому измерению температуры активного компонента в функционирующих металлических нанесенных катализаторах методом рентгенографии *in situ*: 1) подход, основанный на измерении

температурной зависимости параметров кристаллической решетки для отдельно избранной фазы (например, активного компонента нанесенного катализатора); 2) подход, основанный на измерении амплитуды тепловых колебаний атомов активной фазы катализатора в условиях реакции. Исследования проведены с использованием никелевых катализаторов на различных носителях в условиях гидрирования СО и платинового катализатора на силикагеле в условиях окисления СО – 15 % Ni/SiO<sub>2</sub> [43], Ni/MgO [44], Pt/SiO<sub>2</sub> [45].

Методы приготовления образцов и структурные характеристики исходных образцов охарактеризованы в работах [43–45].

Дифракционные эксперименты проведены в камере–реакторе, описанной выше. Образцы предварительно прогревали в токе водорода до 400–450 °С для снятия возможной оксидной плёнки на поверхности металлических частиц, затем охлаждали до T = 200 °С, после чего на образец подавали реакцию смесь СО : Н<sub>2</sub> = 1 : 1. Нагрев осуществляли со скоростью 5 °С/мин и выдержкой 30 минут при заданной температуре.

Для измерения температуры по температурной зависимости параметров кристаллической решетки требуется измерять положения дифракционных максимумов на дифрактограмме с последующим определением межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$ , которые связаны с параметрами элементарной ячейки квадратичными соотношениями.

Например, для кубической сингонии  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$ , где  $a$  – параметр элементарной ячейки;  $h, k, l$  – индексы отражающих плоскостей [24]. Зависимости параметра  $a$  от температуры для многих веществ, в том числе и для каталитически активных металлов, отражены в некоторых справочниках, например, [25–26]. Таким образом, сопоставление зависимости  $a(T)$ , полученной in situ в условиях протекания реакции, с аналогичной зависимостью в инертной среде или с табличными данными об  $a(T)$  позволяет определить величину реального изменения постоянной решетки  $a(T)$  в ходе реакции и, в результате, реальную температуру активного компонента в функционирующем катализаторе.

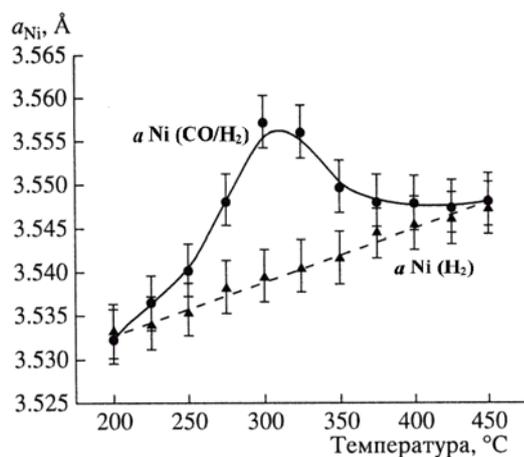


Рис. 2.3.2. Экспериментальные зависимости параметра решётки фазы металлического никеля  $a_{Ni}$  от температуры камеры-реактора.

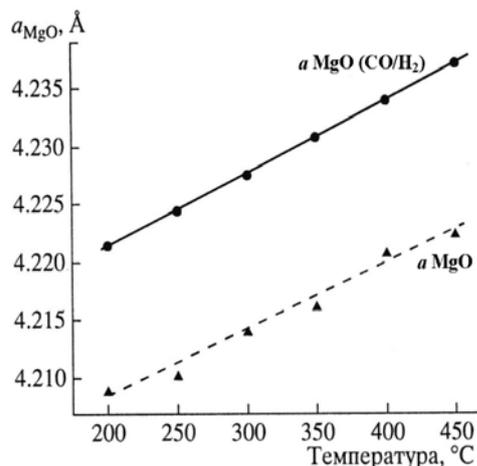
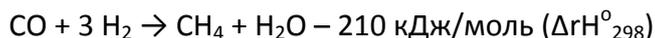


Рис. 2.3.3. Зависимость параметра решётки оксидной фазы  $a_{MgO}$  от температуры камеры-реактора.

В работе [44] нами проведено раздельное измерение температуры активного компонента и носителя для катализатора Ni/MgO. Для этого катализатора оказалось возможным определение не только реальной температуры активного компонента, но и носителя, так как оба компонента были в окристаллизованном состоянии. Показано, что для MgO параметр решетки линейно изменяется с температурой и не зависит от среды, в то время как для Ni найдены различия в параметрах решетки в реакционной среде по сравнению с водородной средой в области 250–300 °C. Оценка соответствующего перегрева с учетом влияния на параметр возможного растворения в нем углерода составляет не менее 150–170 °C (см. рис. 2.3.2–2.3.3).

На рис. 2.3.4 представлены результаты измерения параметров решетки металлического Ni для катализатора Ni/SiO<sub>2</sub> в зависимости от средней температуры катализатора в интервале 200–450 °C в среде чистого водорода (график 1) и в реакционной среде (CO + H<sub>2</sub>) (график 2). Видно, что при нагреве в среде водорода до 450 °C параметр решетки металлического Ni линейно растет с температурой. При переключении газового потока на реакционную смесь (CO + H<sub>2</sub>) при измеряемой термпарой температуре гранул 200 °C постоянная решетки Ni практически не отличается от ее значения в водороде при той же температуре, однако при повышении средней температуры катализатора до 450 °C наблюдается постепенно нарастающее и существенно превышающее ошибки измерения увеличение параметра решетки никеля

по сравнению с его значениями в водороде. В условиях нашего эксперимента ошибка в определении постоянной решетки  $\Delta a$  составила  $(2-5) \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ , что в несколько раз меньше значения общего наблюдаемого приращения параметра  $a$ , составившего  $(12-27) \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ . Естественно предположить, что увеличение параметра решетки Ni в среде CO + H<sub>2</sub>, по сравнению со значением параметра в чистом водороде, является следствием перегрева активного компонента за счет выделения теплоты в ходе экзотермической реакции гидрирования CO:



Прямое измерение температуры активного компонента катализатора – металлического никеля – в реакционной среде CO + H<sub>2</sub> свидетельствует о наличии его перегрева, постепенно возрастающего с повышением температуры гранул катализатора и достигающего ~ 80 °С при температуре гранул катализатора 400 °С.

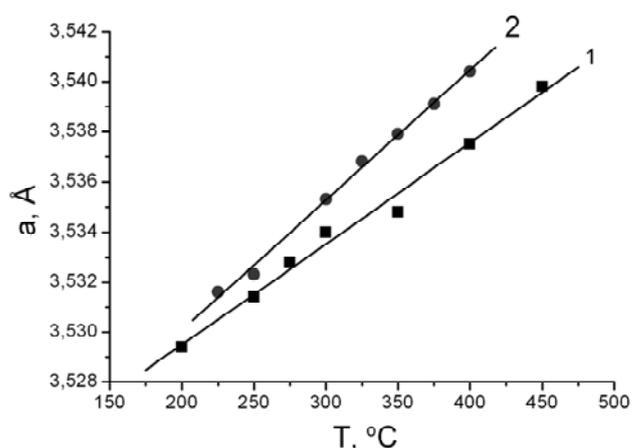


Рис. 2.3.4. Температурная зависимость постоянной решетки  $a$  наночастиц металлического никеля в Ni/SiO<sub>2</sub> катализаторе в водороде (1) и в реакционноспособной среде CO + H<sub>2</sub> (2),  $T$  – средняя температура, измеряемая термопарой.

Оба эти примера свидетельствуют о наличии перегрева катализатора в условиях реакции. Масштабы перегревов, полученные экспериментально, близки к ожидаемым расчетным термодинамическим величинам [42].

Другой рентгенографический подход к прямому измерению температуры основан на исследовании температурной зависимости амплитуды тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке. Из теории рассеяния рентгеновских лучей известно, что тепловые колебания атомов в кристаллах ослабляют интенсивность дифракционных максимумов по закону  $\exp(-2B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ , где  $B = 8/3 \pi^2 \langle u^2 \rangle$ ,  $\theta$  – угол отражения,  $\lambda$  – длина волны излучения, а  $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$  – величина среднеквадратичных смещений атомов из положения равновесия за счет тепловых колебаний, являющаяся функцией температуры. Поэтому, температуру рассеивающего объекта можно определить путем

сопоставления величины измеряемых среднеквадратичных отклонений с величиной отклонения, предсказываемой формулой Дебая [25, 34]:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9h^2T}{4\pi^2 mk\Theta^2} \left[ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right] \quad (2.3.3),$$

где  $x = \Theta/T$ ,  $\Theta$  – характеристическая температура кристалла, определяемая силами межатомного взаимодействия в кристалле;  $T$  – абсолютная температура рассеивающего объекта,  $h$  – постоянная Планка,  $m$  – масса рассеивающего атома,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\Phi(x)$  – функция Дебая.

В работе [43] эта методика опробована на катализаторе 15 % Ni/SiO<sub>2</sub>. Методика подходит для хорошо окристаллизованных, нанесенных в достаточном количестве металлов.

Отметим, что оба подхода могут быть применимы к окристаллизованным состояниям активного компонента катализатора. Точность определения перегревов зависит от количества активного компонента и его дисперсности. Однако, при прочих равных условиях, измерение перегревов, основанное на измерении параметров решетки, оказывается существенно более чувствительным и точным, чем измерение, основанное на регистрации амплитуд тепловых колебаний.

Для катализаторов с малым содержанием высокодисперсного металла для прямого измерения температуры, в принципе, можно использовать также метод радиального распределения атомов (РРА), определяя среднеквадратичные смещения атомов по полуширине максимумов  $\langle \Delta R_k^2 \rangle$  на кривой РРА [32]:

$$\langle \Delta R_k^2 \rangle = 0.18L_{1/2}^2, \quad (2.3.4),$$

где  $R_k$  – радиус  $k$ -й координационной сферы,  $L_{1/2}$  – полуширина пика функции радиального распределения атомной плотности.

## 2.4. Характерные особенности синхротронного излучения (СИ). Схема установки для исследования катализаторов методом XRD in situ в СЦСТИ ИЯФ СОРАН

В середине прошлого века развитие физики элементарных частиц привело к созданию циклических ускорителей, а затем и накопительных колец, в которых заряженные частицы движутся по замкнутым траекториям и сталкиваются в определенном месте встречи пучков, порождая потоки частиц и сопровождающее их электромагнитное излучение

Классическая электродинамика рассматривает излучение электромагнитных волн электрическим зарядом, движущимся по криволинейной траектории – магнитотормозное излучение. Это явление было описано теоретически еще в начале XX века [46–49], но экспериментально было впервые зарегистрировано при движении частиц в синхротронах [50–52], поэтому более широко это излучение известно под названием **синхротронного (СИ)**.

Синхротронное излучение – излучение релятивистских заряженных частиц (как правило, электронов), движущихся по криволинейной траектории (как правило, в магнитном поле). Основные свойства СИ: 1) высокая интенсивность излучения, определяемая энергией электронов и магнитным полем в точке излучения, 2) непрерывный гладкий спектр в широком диапазоне энергий фотонов, вплоть до жесткого рентгеновского, 3) малая угловая расходимость в вертикальной плоскости, определяемая энергией электронов.

**Интенсивность** синхротронного излучения существенным образом зависит от массы частиц – для легких лептонов она значительно выше, чем для тяжелых барионов. В ультрарелятивистском случае **угловое распределение интенсивности** излучения крайне анизотропно, основная его часть сосредоточена в малом угловом интервале вблизи вектора импульса движущейся заряженной частицы. **Спектральный состав излучения** квазинепрерывен и состоит из частот, кратных ларморовской частоте, однако максимум интенсивности смещен в область очень высоких гармоник, вплоть до частот рентгеновского диапазона. **Излучение линейно поляризовано** в плоскости движения частицы и обладает перпендикулярной компонентой вектора

электрического поля при отклонении от этой плоскости, т.е. является эллиптически поляризованным [53].

В 50-х годах прошлого века впервые была сделана попытка использовать синхротронное излучение. Первыми экспериментами были спектроскопические исследования в области вакуумного ультрафиолета [54–57]. Оказалось, что даже излучение сравнительно низкоэнергетичных электронов из поворотных магнитов циклических ускорителей со сравнительно слабым полем дает выигрыш в интенсивности в 100–1000 раз по сравнению с любыми другими источниками излучения в этой спектральной области. В ультрарелятивистском случае спектр излучения простирается от радиочастотной области до жесткого рентгена, а расходимость пучка в плоскости, перпендикулярной плоскости орбиты не превышает десятых долей миллирадиана, что позволило простыми средствами добиться высокой степени монохроматизации излучения.

Неудивительно, что такие свойства СИ привлекли внимание исследователей из самых различных областей науки и технологий, от физики и химии до биологии и медицины [58]. Это повлекло за собой создание специализированных накопителей электронов – источников синхротронного излучения, объединивших представителей самых разных направлений исследований, касающихся генерации и использования синхротронного излучения. К настоящему времени в мире насчитывается более трех десятков специализированных источников СИ, работающих исключительно на пользователей СИ.

Источниками СИ являются накопители заряженных частиц – электронов или позитронов. Различают несколько поколений накопителей – критерием разделения служит свойство накопителя, называемое эмиттансом. Эмиттанс есть произведение расходимости электронного пучка в плоскости, перпендикулярной направлению движения электронов, на поперечный размер электронного сгустка, т.е. представляет собой фазовый объем пучка

Сибирский Центр Синхротронного и Терагерцового Излучения (СЦСТИ) функционирует в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН на базе двух накопителей электронов ВЭПП–3 с энергией частиц 2 ГэВ и током пучка 50–100 мА, и ВЭПП–4 с проектной энергией до 6 ГэВ и током 10–20 мА. Источником СИ на накопителе электронов ВЭПП–3 служит трехполюсный вигглер с магнитным полем в точке

излучения 2 Тл. Соответственно, критическая энергия излучения из источника с такой энергией электронов и таким полем составляет примерно 5 кэВ, что соответствует длине волны фотонов  $\lambda_c = 0.25$  нм. Зависимость интенсивности излучения от длины волны,  $I(\lambda)$ , имеет максимум при  $\lambda_m = 0.42\lambda_c$ . Интенсивность резко падает при  $\lambda < \lambda_c$ , и самая короткая длина волны, при которой ещё можно проводить эксперименты, составляет  $\lambda_m/4$ , т.е. 0.026 нм, что соответствует энергии фотонов примерно 50 кэВ. На накопителе ВЭПП–4 излучение принимается из поворотных магнитов, спектральные и яркостные характеристики излучения зависят от режима, в котором работает накопитель.

На накопителе ВЭПП–3 работает 11 станций, использующих пучки СИ. Из них 6 непосредственно предназначены для исследования структуры веществ и материалов различными методами дифракции рентгеновского излучения и станция EXAFS–спектроскопии, на которой выполняются работы по изучению локальной структуры вещества. Исследования структурных изменений материалов, в различных условиях выполняются на экспериментальных станциях СИ «Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении», «Дифракционное Кино» и «Прецизионная Дифрактометрия». Каждая из этих станций имеет свои особенности методики, специфическое оборудование и предполагает свою область применения [59].

Исследования катализаторов методом *in situ* проводились на станции «Прецизионная Дифрактометрия». Станция установлена на канале №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП–3. Эксперименты выполняются в монохроматическом излучении. Монохроматизация первичного пучка СИ осуществляется однократным отражением от плоского совершенного кристалла Ge(111), или Si(111), или Si(220) или Si(311) с отклонением пучка в вертикальной плоскости на фиксированный угол 30.7°. Соответственно, при использовании различных кристаллов возможные рабочие длины волн 0.1731 нм, 0.16616 нм, 0.10175 нм и 0.08677 нм. Степень монохроматизации в такой схеме не хуже  $(2-3) \cdot 10^{-4}$ . Для большинства проводимых на станции экспериментов используется кристалл германия, имеющий самую высокую интегральную интенсивность отражения. При этом использование относительно мягкого излучения позволяет повысить пространственное разрешение дифрактометра.

Регистрация дифрагированного излучения может производиться в двух различных режимах – в режиме высокого углового разрешения и в режиме разрешения по времени. Соответственно, применяются две схемы детектирования: 1) пошаговое

сканирование с использованием точечных детекторов и 2) регистрация с использованием позиционно-чувствительного детектора ОД-3М-350. При этом в режиме высокого разрешения дифрагированная интенсивность измеряется четырьмя сцинтилляционными детекторами, расположенными на высокоточном гониометре HUBER-480 с угловым интервалом между детекторами  $20^\circ$ . Перед каждым детектором установлен кристалл-анализатор Si(111), обеспечивающий высокое угловое разрешение дифрактометра. Перемещение детекторов в режиме пошагового сканирования на  $20^\circ$  позволяет зарегистрировать рентгенограмму в диапазоне углов  $2\theta = 80^\circ$ . Таким образом, время накопления рентгенограммы сокращается в 4 раза по сравнению с использованием одного детектора во всем диапазоне углов. Работа в таком режиме предполагает исследование образцов в стационарных условиях или же исследование динамических процессов, характерные времена которых много больше времени накопления рентгенограммы.

Для проведения экспериментов с разрешением по времени на станции используется детектор ОД-3М-350. Поскольку оптическая схема монохроматора не включает фокусировку пучка в азимутальной плоскости, поток фотонов на образец в этом случае оценивается на уровне  $(1-5) \cdot 10^8$  фот/сек в зависимости от ширины входной щели. Такой входной интенсивности достаточно для проведения экспериментов с временным разрешением порядка нескольких секунд. Что касается углового разрешения, характерные значения ширин рефлексов хорошо окристаллизованного стандартного образца корунда SRM676 в диапазоне углов  $30-60^\circ$  не превышают  $0.1^\circ$  по  $2\theta$  при использовании длины волны  $\lambda = 0.1731$  нм.

Детектор ОД-3М-350, как и четырехканальный сцинтилляционный детектор, крепится на гониометре HUBER 480 и может быть позиционирован в различные положения, обеспечивая тем самым выбор углового диапазона, в котором производится регистрация рентгенограмм. Градуировка детектора осуществляется по рефлексам стандартных образцов, например, образца корунда SRM676. При градуировке межплоскостным расстояниям соответствующих рефлексов на рентгенограммах стандарта сопоставляется номер канала детектора. Далее, при заданном положении детектора производится регистрация рентгенограмм исследуемых образцов. Схематически станция изображена на рис. 2.4.1а. Станция «Прецизионная Дифрактометрия» оснащена рентгеновскими высокотемпературными камерами производства фирмы Anton Paar GmbH, Австрия.

## Станция «Прецизионная Дифрактометрия»

Сибирский Центр  
Синхротронного Излучения  
Канал СИ №6  
накопителя электронов ВЭПП-3

Схема с позиционно-чувствительным детектором в режиме разрешения по времени

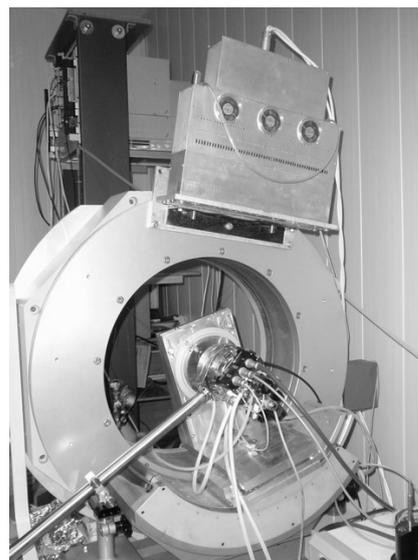
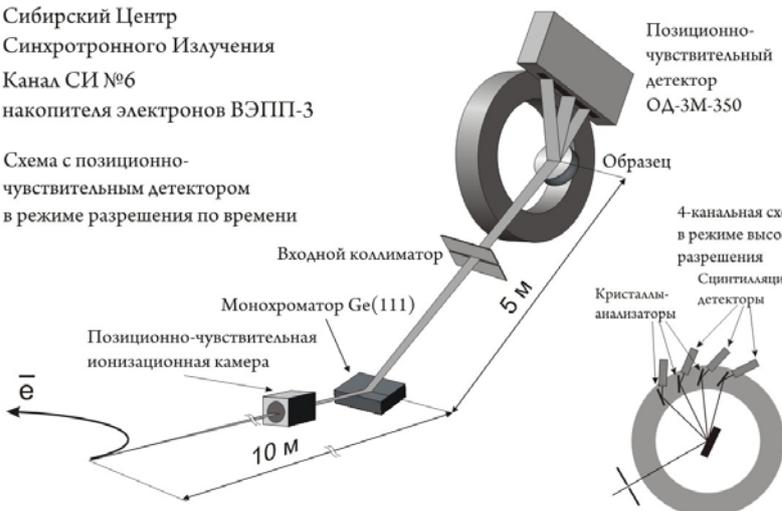


Рис. 2.4.1. а) схема станции «Прецизионная дифрактометрия»; б) детектор ОД3-350 и камера ХРК-900, установленные на станции.

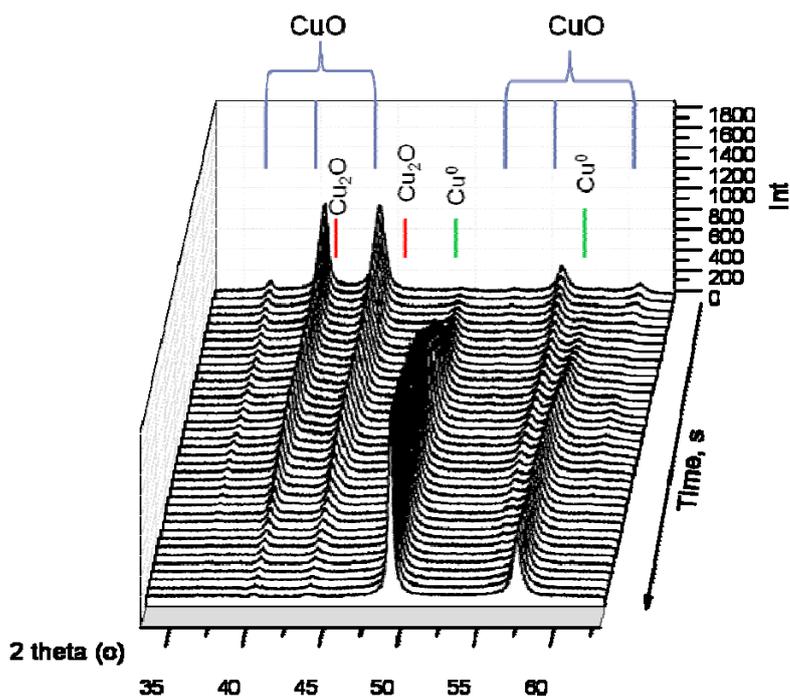


Рис. 2.4.2. Исследования процесса восстановления  $\text{CuO}$  в токе  $\text{H}_2$ .

На станции также использована описанная выше камера-реактор XRK-900 (рис. 2.4.1б). В комплект оборудования камер входят форвакуумный и турбомолекулярный насосы, соединительные патрубки и фланцы, датчик давления, различные юстировочные приспособления и блоки управления температурными

режимами. Имеется также генератор водорода производительностью  $\sim 5\text{--}6\text{ см}^3/\text{сек}$ , работающий на основе электролиза воды.

На рис. 2.4.2 в качестве примера экспериментальных работ, выполняемых на станции «Прецизионная Дифрактометрия» приведено исследование процесса восстановления меди из оксида CuO в камере-реакторе XRК-900 в токе чистого водорода. Для проведения экспериментов с разрешением по времени использован детектор ОД-ЗМ-350. Временное разрешение 5 сек/кадр, эксперимент проведен в изотермическом режиме при  $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 1.731\text{ \AA}$

### **Список литературы к разделу 2**

1. В.А. Финкель. Высокотемпературная рентгенография металлов. Москва: Metallurgia, 1968, с. 204.
2. С.К. Филатов. Высокотемпературная кристаллохимия. (Теория, методы, результаты исследований). Л.: Недра, 1990, с. 288.
- 2а Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, С.К. Филатов. "Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов", часть 1, Санкт-Петербург, СПбГУ, 2011, с. 70.
3. S.T. Misture // J. Electroceram. 2006, V.19, p. 167.
4. C. Giacovazzo. Fundamentals of Crystallography. Second edition: Oxford University Press, 2002.
5. R.I. Walton, D. O'Hare. // Chem. Comm. 2000, p. 2283.
6. R.J. Francis, D. O'Hare. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998, p. 3133.
7. О.В. Исаев, М.Я. Кушнарев. // ДАН СССР. 1959, Т. 24, с. 858.
8. J. Paskin, E.D. Pierron. // J. Catal. 1966, V.6, p. 332.
9. [http://www.anton-paar.com/XRD/59\\_Corporate\\_en?productgroup\\_id=233](http://www.anton-paar.com/XRD/59_Corporate_en?productgroup_id=233)
10. <http://www.edmund-buehler.de/i-roentgendiffraktometrie.pml>
11. J.M. Thomas, G.N. Greaves // Cat. Lett. 1993, p. 337-343.
12. I.J. Shannon, T. Maschmeyer, G. Sankar et al. // Cat. Lett. 1997, V. 44, p. 23.
13. M.A. Newton, M.D. Michiel, A. Kubacka, M. Fernandez-Garcia // JACS. 2010, V. 132, p. 4540.
14. A. Clearfield, J.H. Reibenspies, N. Bhuvanesh. Principles and application of powder diffraction: Willey, 2008, p. 386.
15. A. Borodzinski, A. Janko. // React. Kinet. Catal. Lett. 1977, V. 7, p. 163.
16. J. Zelinski, A. Borodzinski. // Appl. Catal. 1985, V.13, p. 305.
17. Н.А. Жигулина, Надеждин, П.Н. Цыбулёв. // Зав. лаборатория. 1983, с. 62.
18. В.Е. Рудниченко. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1969, Т. 8.
19. Л.М. Плясова. Рентгенография катализаторов. Методы исследования катализаторов. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1977, с. 85.
20. A.L. Vishnevskii, V.V. Molchanov, T.A. Krieger, L.M. Plyasova. Powder Diffraction and crystal chemistry. S.-Petersburg, Russia, 1994, p. 206.
21. В.И. Лисойван, С.А. Громилов. Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1989, с. 123.
22. Д. М. Хейкер, Л.С. Зевин. Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматлит, 1963, с. 380.
23. S.T. Misture, C.R. Hubbard, X.L. Wang. // Adv. X-ray Analysis. 2002, V.45, p. 25.
24. M.J. Campbell. Bureau of the minks Information Circular 8107. 1962: 1-9.

25. С.И. Новикова. Тепловое расширение твёрдых тел. М.: Наука, 1974, с. 290.
26. Д. Кэй, Т. Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. М.: Физматлит, 1962, с.
27. M.D. Dolan, S. Zdzieszynski, S.T. Misture // *Adv. X-ray Analysis* 2003, V. 46, p. 50.
28. M. Wohlschlogel, U. Welzel, G. Maierb, E.J. Mittemeijer // *Appl. Cryst.* 2006, V. 39, p. 194.
29. J. Vavrdka // *Kristall und Technik* 1974, V.14, p. 129.
30. Л.М. Плясова. Развитие рентгенографических методов "in situ" для исследования катализаторов. Закономерности формирования Мо-, Fe-, Cu- содержащих оксидных систем. Дис. ... д.х.н.: 02.00.15: 1993.
31. А.А. Кацнельсон, Т.В. Кувардина, Г.П. Ревкевич. // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа.* (Vol. 12). Л.: Машиностроение, 1973, V. 12, с. 185.
32. W.Vogel // *Cryst. Res. Technol.* 1998, v. 33, N 7–8, p. 1141.
33. M. Dariaggi, G. Artioli, L. Petras. A newly developed high-temperature chamber for in situ X-ray diffraction: setup and calibration procedures. // *The Rigaku Journal* 2002, V. 19, p. 35.
34. Ю.А. Багаряцкий. Рентгенография в физическом металловедении. М.: Научно-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1961, с. 368.
35. А. Гинье. Рентгенография кристаллов. М.: Физмат гиз., 1961, с. 600.
36. С.С. Горелик, Л.И. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. М.: Металлургия, 1970, с. 256.
37. В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Москва: МГУ, 1978, с. 276.
38. Я.С. Уманский. Рентгенография металлов. М.: Госнаучтехиздат литературы по черной и цветной металлургии, 1960, с. 448.
39. В.А. Франк-Каменецкий. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Ленинград: Недра, 1975, с. 309.
40. А.Я. Розовский. Кинетика топохимических реакций. Москва: Химия, 1974.
41. F.H. Chung. Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures // *Appl. Cryst.* 1974, V. 7, p. 519.
42. В. Н. Пармон. // *Кинет. и Катал.* 1966, Т. 37, с. 476.
43. Л.М. Плясова, В.В. Аверьянов, Е.А. Паукштис и др. // *Кинет. и Катал.* 2005, Т. 46, с. 302.
44. Л.М. Плясова, Т.А. Кригер, А.А. Хасин, В.Н. Пармон // *ДАН. физ. химия.* 2002, Т. 382, с. 505.
45. Л.М. Плясова, В.В. Аверьянов, А.А. Хасин, А.В. Куликова, В.Н. Пармон. // *ДАН. Физическая химия.* 2005, Т. 401, с. 23.
46. A. Lienard // *L'Eclairage Electr.* 1898. V. 16, p. 5.
47. G.A. Schott // *Ann.d.Physik.* 1907, V. 24, p. 641.
48. G.A. Schott // *Phil. Mag.* 1907, V. 13, p. 189.
49. G.A. Schott. *Electromagnetic Radiation.* Cambridge University Press. Cambridge. 1912.
50. J.P. Blewett. // *Phys.Rew.* 1946, V. 69, p. 87.
51. F.R. Elder // *Phys.Rew.* 1947, V. 71, p. 829.
52. G.C. Baldwin // *Physics Today* 1975, V. 28, p. 9.
53. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т. II. Теория поля. М. Наука. 1973. с. 255.
54. H.Tombouliau, P.L.Hartman. // *Phys.Rev.* 1956, V. 102, p. 1423.
55. R.P.Madden, K.Codling // *Phys.Rev.Lett.* 1963, V. 10, p. 516.
56. R.P.Madden, K.Codling. // *Phys.Rev.Lett.* 1964, V. 12, p. 106.
57. K.Codling, R.P.Madden. // *J.Appl.Phys.* 1965, V. 36, p. 380.
58. Г.Н. Кулипанов, А.Н. Скринский. // *УФН* 1977, Т. 122, №3, с. 369.
59. <http://ssrc.inp.nsk.su/CKP/beamlines.html>

## Глава 3. Исследования катализаторов методами рентгенографии *in situ* (XRD *in situ*) и терморентгенографии

### 3.1. Особенности полиморфизма при формировании некоторых оксидных катализаторов

При исследовании генезиса ряда оксидных простых и сложных катализаторов наблюдалось явление монотропного или энантиотропного полиморфизма [1]. Полиморфизм – это способность вещества одного и того же химического состава кристаллизоваться в зависимости от условий формирования в различных структурах. Полиморфный переход – это фазовый переход, аналогичный кристаллизации или плавлению. Как и любое фазовое превращение, он характеризуется скоростью. Если скорость превращения низка, то вещество может находиться в метастабильном состоянии вне условий его устойчивости. Метастабильность высокотемпературных модификаций некоторых соединений при комнатной температуре затрудняет исследование последовательности фазовых превращений **после** прокаливания при температурах фазовых превращений (установленных, например, методом ДТА) и их рентгенографирования при комнатной температуре. Для точного установления последовательности фазовых превращений, в частности, при изучении формирования катализаторов с регулируемыми каталитическими свойствами, необходимо использовать методы высокотемпературной рентгенографии в контролируемых условиях. Ниже приведены некоторые примеры исследования каталитических систем с полиморфными превращениями, которые были нашим первым опытом использования методов высокотемпературной рентгенографии (терморентгенографии и XRD *in situ*) при изучении катализаторов.

#### ***Исследование Ni-, Co-, Fe-Mo-оксидных катализаторов***

**Ni-Mo<sup>6+</sup>-O** и **Co-Mo<sup>6+</sup>-O** системы довольно широко используются в катализе, как самостоятельно [2–3], так и в качестве составной части сложных многокомпонентных катализаторов [4–6]. Изучение этих систем с точки зрения фазообразования важно для целенаправленного регулирования фазового состава для получения фаз с определенными каталитическими свойствами. Однако генезис этих систем однозначно удалось установить только методом терморентгенографии, с помощью которого были устранены трудности и неоднозначности, связанные с особенностями полиморфизма молибдатов. MMoO<sub>4</sub>, где M = Ni, Co. Результаты их исследования изложены в работах [2–3, 7–9]. Ниже представлены основные выводы из этих работ.

Ni- и Co-Mo-O системы изоструктурны. При получении катализаторов методом соосаждения из растворов аммонийных солей в них после высушивания формируются осадки  $MO_xMoO_{4y}(NH_3)_z \cdot nH_2O$ , которые затем прокаливают до получения оксидных фаз. К началу наших работ в литературе не было ясности в отношении генезиса этих систем.

Высокотемпературными экспериментами (дифрактометр типа ДРОН, высокотемпературная камера КРВ-1200, Си-K $\alpha$  монохроматизированное излучение, T = 20–1000 °C) было показано, что из свежих осадков с соотношением -M/Mo – 1 (где M = Co, Ni) при температуре 330–400 °C для Co-Mo системы и 320–450 °C для Ni-Mo системы образуется устойчивая при высокой температуре модификация  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub> ( $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub>), метастабильная при комнатной температуре. Переход  $\beta$ -фазы в низкотемпературную  $\alpha$ -MMoO<sub>4</sub> происходит при температуре 35 °C для CoMoO<sub>4</sub> и 60 °C для NiMoO<sub>4</sub>, а при последующем нагревании  $\alpha \rightarrow \beta$  переход происходит при 400–430 °C для CoMoO<sub>4</sub> и 600–620 °C для NiMoO<sub>4</sub> (рис. 3.1.1).

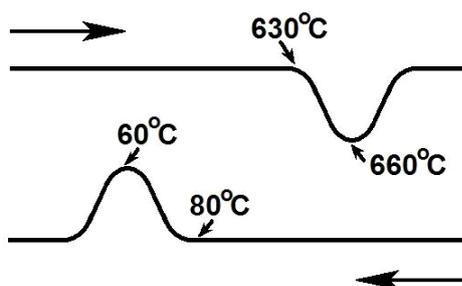


Рис. 3.1.1. Данные ДТА для NiMoO<sub>4</sub>.

При комнатной температуре переходу метастабильной высокотемпературной  $\beta$ -фазы в стабильную низкотемпературную  $\alpha$ -фазу способствует механическое воздействие – растирание, прессование и т.д. Полнота перехода зависит как от температуры предшествующего прокаливания, так и от степени механического воздействия: чем выше была температура нагрева, тем меньшие механические нагрузки требуются для осуществления полиморфного перехода  $\beta \rightarrow \alpha$ -MMoO<sub>4</sub>.

В области составов M/Mo = 1–1.2 высокотемпературная модификация, охлажденная после нагрева до температуры 500 °C, отличается большей устойчивостью при комнатной температуре и не изменяется при растирании, в то время как образцы, нагретые до более высоких температур (900 °C), легко переходят в  $\alpha$ -MMoO<sub>4</sub>. Детальное сопоставление рентгенограмм таких образцов свидетельствует о том, что в первом случае отсутствует фаза оксида кобальта (или никеля). Проведенные

измерения параметров решетки и пикнометрической плотности таких образцов показали, что в области составов  $M/Mo = 1-1.1$  для  $Co-Mo$  системы и  $1-1.2$  для  $Ni-Mo$  системы происходит образование твердых растворов вычитания на основе структуры  $\beta-MoO_4$  [9], более устойчивых при комнатной температуре, чем стехиометрические молибдаты. При повышении температуры нагрева выше  $700^\circ C$  твердые растворы распадаются и образуются фазы  $\alpha-MoO_4$  и соответствующего оксида  $MO$ .

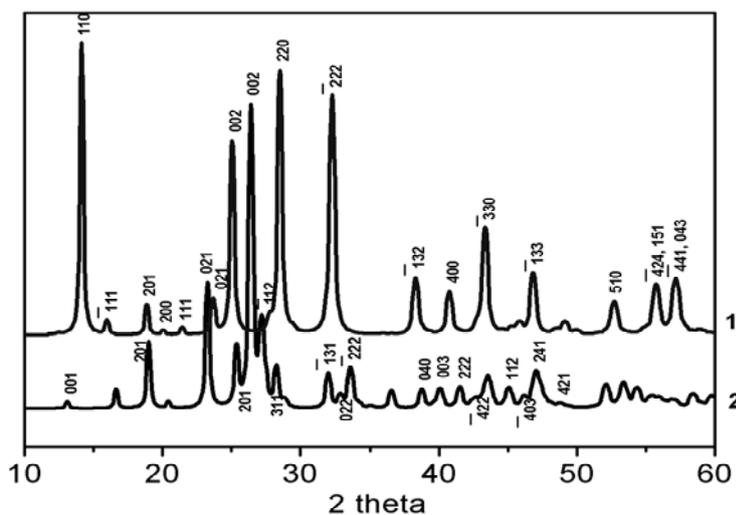
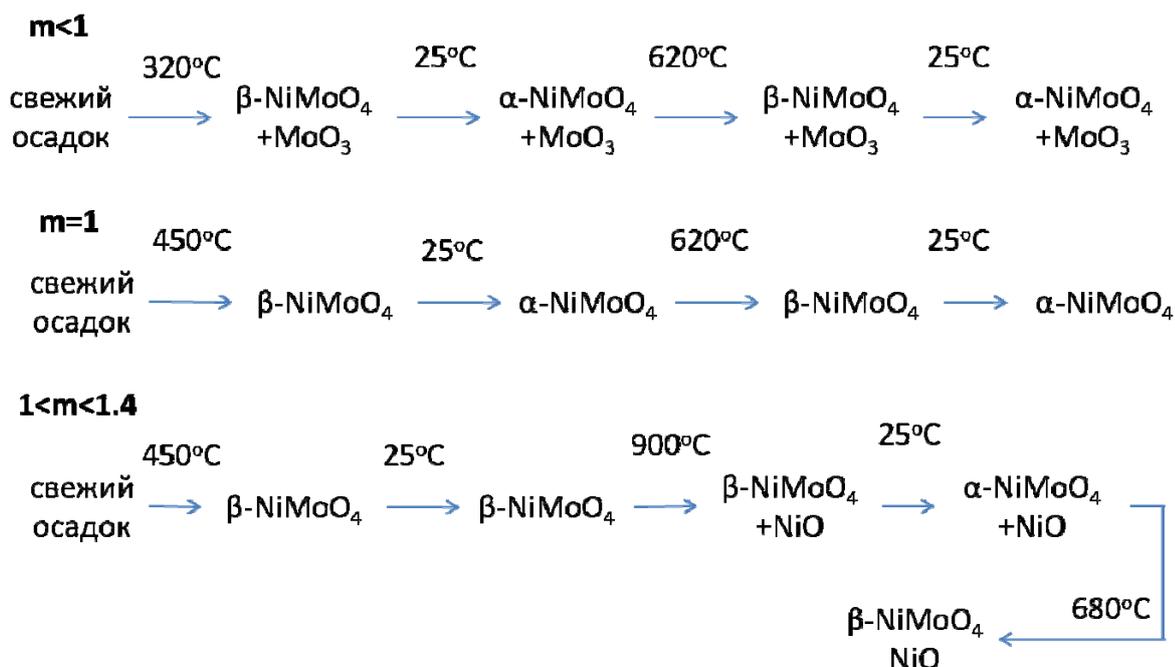


Рис. 3.1.2. Дифрактограммы низко- (1) и высокотемпературной (2) модификаций  $CoMoO_4$ .

Ниже на схеме представлены результаты исследования фазовых превращений в зависимости от соотношения компонентов на примере  $Ni-Mo-O$  системы ( $Ni/Mo = m$ ):



На рис. 3.1.2 представлены типичные дифрактограммы  $\alpha$ - и  $\beta$ - модификаций фаз  $M\text{MoO}_4$ . По дифрактограммам были уточнены параметры решетки всех фаз, которые представлены ниже. Данные для  $\beta$ - $\text{CoMoO}_4$  нами получены впервые и представлены в базе данных JCDPS 25–1434. Для остальных фаз параметры решетки согласуются с литературными [10].

Низкотемпературные модификации:

$\alpha$ - $\text{NiMoO}_4$ :  $a=9.566 \text{ \AA}$ ,  $b=8.734 \text{ \AA}$ ,  $c=7.649 \text{ \AA}$ ,  $\beta=114.2^\circ$ ,  $C1\ 2/m\ 1$ ,  $Z=8$

$\alpha$ - $\text{CoMoO}_4$ :  $a=9.671 \text{ \AA}$ ,  $b=8.852 \text{ \AA}$ ,  $c=7.764 \text{ \AA}$ ,  $\beta=113.4^\circ$ ,  $C1\ 2/m\ 1$ ,  $Z=8$

Высокотемпературные модификации:

$\beta$ - $\text{NiMoO}_4$ :  $a=10.132 \text{ \AA}$ ,  $b=9.174 \text{ \AA}$ ,  $c=7.015 \text{ \AA}$ ,  $\beta=106.5^\circ$ ,  $C1\ 2/m\ 1$ ,  $Z=8$

$\beta$ - $\text{CoMoO}_4$ :  $a=10.21 \text{ \AA}$ ,  $b=9.32 \text{ \AA}$ ,  $c=7.01 \text{ \AA}$ ,  $\beta=106.4^\circ$ ,  $C1\ 2/m\ 1$ ,  $Z=8$

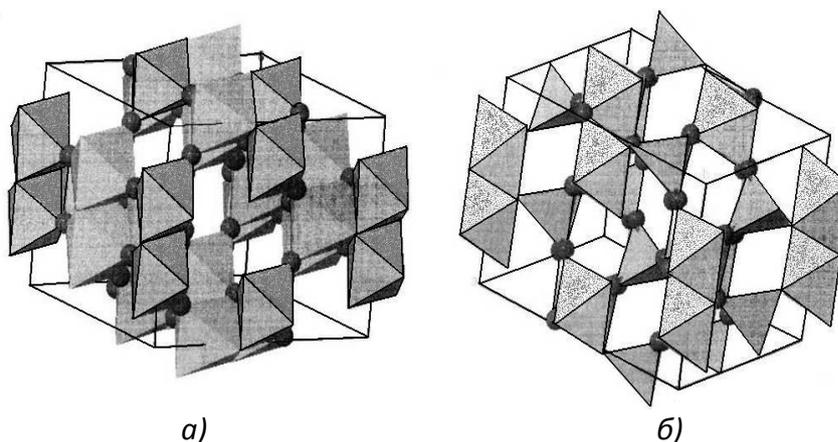


Рис. 3.1.3. Кристаллическая структура низкотемпературной (а) и высокотемпературной (б) модификации  $M\text{MoO}_4$ , где  $M = \text{Co}, \text{Ni}$ .

Кристаллическая структура низкотемпературных модификаций была определена на примере изучения  $\alpha$ - $\text{CoMoO}_4$  [11]. Она базируется на искаженной кубической гранецентрированной плотнейшей упаковке анионов, характерной для структурного типа  $\text{NaCl-CoO}$ , но имеет в отличие от последних два типа катионов ( $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$ ), распределенных определенным образом по октаэдрическим пустотам, как показано на рис. 3.1.3. Кристаллическая структура высокотемпературных модификаций  $\beta$ - $M\text{MoO}_4$  впервые была определена в работе [12] (см. рис. 3.1.3). На рис. 3.1.4 сравнены проекции (XOZ) структур низко и высоко температурной модификации  $M\text{MoO}_4$ , откуда видно, что при полиморфном переходе катионы остаются на своих местах, а происходит смещение ионов кислорода, вследствие чего при полиморфном переходе

изменяется координация ионов  $\text{Mo}^{6+}$  с октаэдрической на тетраэдрическую. С точки зрения классификации полиморфизма, предложенной в [1], наблюдаемые нами фазовые превращения относятся к энантиотропному полиморфизму 1-го типа (с изменением координации катионов).

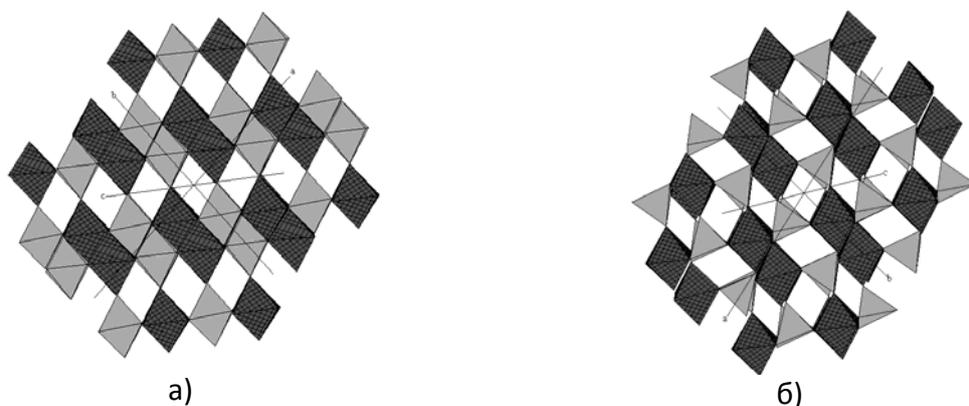


Рис. 3.1.4. Проекция XOZ низко- (а) и высокотемпературной модификации (б)  $\text{MMoO}_4$ . Серые полиэдры заняты катионами Mo, черные полиэдры – заняты катионами M.

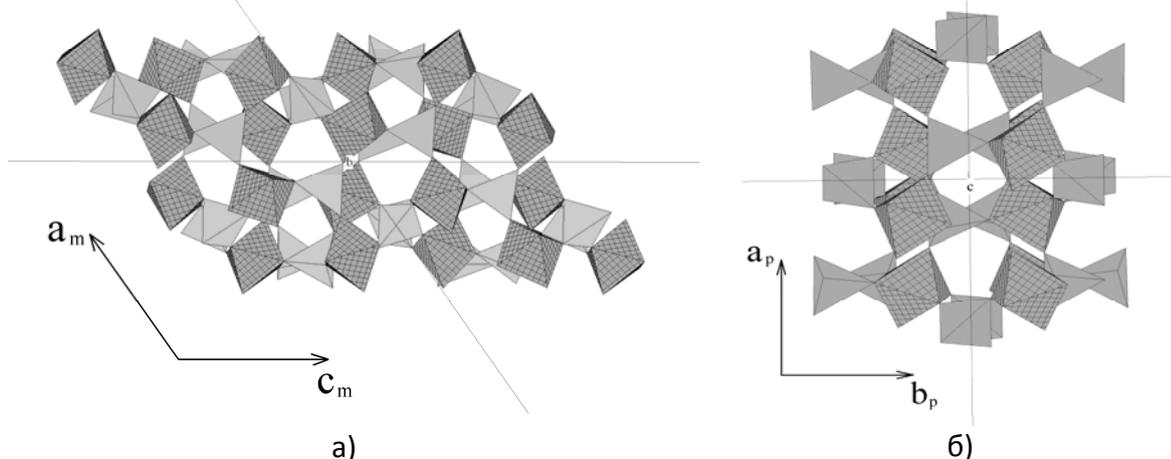


Рис. 3.1.5. Полиморфное превращение в молибдате железа. Обозначения: темные октаэдры заняты ионами  $\text{Fe}^{3+}$ ; серые тетраэдры заняты ионами  $\text{Mo}^{6+}$ .

Также для **молибдата железа**  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  [13–16] – основного компонента катализатора окисления метанола в формальдегид – в работе [17] был показан обратимый эндоэффект в области  $T = 480\text{--}510\text{ }^\circ\text{C}$ , связанный с полиморфным переходом моноклинной модификации  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 15.65\text{ \AA}$ ,  $b = 9.2\text{ \AA}$ ,  $c = 18.21\text{ \AA}$ ,  $\beta = 125^\circ 38'$ ) в орторомбическую модификацию, (пр.гр.  $Pbcp$ ;  $a = 12.75\text{ \AA}$ ,  $b = 9.14\text{ \AA}$ ,  $c = 9.2\text{ \AA}$ ), см. рис. 3.1.5. Моноклинная и орторомбическая ячейки связаны между собой соотношениями:  $\overline{a}_p = (2\overline{a}_m + \overline{c}_m)/2$ ,  $\overline{b}_p = \overline{c}_m/2$ ,  $\overline{c}_p = \overline{b}_m$ , рис. 3.1.5.

В заключение этого раздела приведем данные об изменении фазового состава некоторых молибдатов в условиях реакций парциального окисления углеводородов [18].

Обратимые полиморфные превращения молибдатов и возможность воздействия компонентов реакционной среды приводят к тому, что фазовый состав катализаторов при комнатной температуре на воздухе может не соответствовать таковому в условиях реакции. Поэтому возникает необходимость изучения фазового состава катализаторов, в которых образуются молибдаты, непосредственно в реакционных условиях.

В работе [18] получена информация о фазовом составе и температурах полиморфных переходов некоторых молибдатов непосредственно в среде, состоящей из водяного пара, кислорода и углеводородов. Для исследования молибдаты Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Mg были приготовлены соосаждением из растворов парамолибдата аммония и азотнокислых солей. Растворимый молибдат магния был приготовлен упариванием растворов и перекристаллизован. Свежеосажденные молибдаты были прокалены при температурах кристаллизации, установленных с помощью термического анализа. Фазовый состав образцов изучался в высокотемпературной рентгеновской камере, приспособленной для работы в реакционной среде с водяным паром [19]. Съёмки проводились в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении в диапазоне температур  $20\div 750$  °C. Условия, в которых проводились съёмки, и фазовый состав образцов приведены в таблице 3.1.1.

Скорости подачи компонентов реакционной смеси и температуры для каждого образца соответствовали скоростям и температурам, при которых измерялась каталитическая активность. В реакционной среде, состоящей из кислорода и водяного пара, мольное отношение кислород: водяной пар равно 1:20. В среде кислорода, углеводорода и водяного пара мольное отношение кислород : углеводород : водяной пар составляет 1:1:20. Следует отметить, что в каталитическом реакторе при таком соотношении в реакционной среде остается непрореагировавший кислород, поэтому такую среду следует считать окислительной. В среде углеводорода с водяным паром (восстановительная среда) мольное отношение углеводород : водяной пар составляло 1:20.

Полученные результаты показали, что при наличии кислорода в реакционной среде водяной пар и углеводороды не влияют на фазовый состав и температуры полиморфных превращений изученных молибдатов. При отсутствии кислорода в реакционной среде некоторые молибдаты могут восстанавливаться углеводородами до низших окислов и даже металлов, причем различные молибдаты обладают разной

устойчивостью к восстановлению. Так, если на полиморфный переход  $\alpha$ - в  $\beta$ - $\text{CoMoO}_4$  газовая среда не влияет и  $\beta$ - $\text{CoMoO}_4$  устойчив в восстановительной среде, то для  $\text{NiMoO}_4$  температура перехода  $\alpha$ - в  $\beta$ - снижается под воздействием водяного пара, а в восстановительной среде  $\beta$ - $\text{NiMoO}_4$  неустойчив и разлагается на  $\text{Ni}$  и  $\text{MoO}_2$ . Твердые растворы ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{NiMoO}_4$  более устойчивы к восстановлению, что позволяет проводить реакции парциального окисления (например, окислительное дегидрирование *n*-бутана) при более низких разбавлениях кислородом, что обеспечивает большую избирательность катализаторов.

Понимание процессов фазообразования в  $\text{Co-Mo}$  и  $\text{Ni-Mo}$  системах и выяснение влияния окислительно-восстановительных свойств среды на фазовый состав катализаторов способствовали осуществлению целенаправленного синтеза катализаторов заданного фазового состава, детальному изучению каталитических свойств соединений в реакциях дегидрирования углеводородов. В работе [3] показано, что каталитическая активность кобальт-молибденовой системы в реакциях окислительного дегидрирования *n*-бутиленов и *n*-бутанов обусловлена молибдатом кобальта, который существует в условиях реакции в виде высокотемпературной модификации. Результаты изучения полиморфизма молибдатов кобальта и никеля, условий образования твердых растворов и их устойчивости дали возможность предложить способ повышения устойчивости молибдатов к восстановлению и разработать новый способ приготовления молибдатных катализаторов дегидрирования [8–9]. В катализаторах на основе молибдатов  $\text{Fe}^{3+}$  в восстановительной среде происходит восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  и образование полиморфных модификаций  $\alpha$  – или  $\beta$ -  $\text{FeMoO}_4$  в зависимости от температуры.

Катализаторы на основе кобальт-молибденовой системы используются также на второй стадии окисления пропилена в акриловую кислоту. Знание фазового состава кобальт-молибденовой системы позволило изучить каталитические свойства отдельных фаз в этой реакции и рекомендовать условия получения катализатора с оптимальными каталитическими свойствами для синтеза акриловой кислоты [4].

Табл. 3.1.1.

Номер опыта	Реакционная среда	Молибдат Никеля		Молибдат кобальта		Молибдат Железа		Молибдат марганца		Молибдат Хрома		Молибдат магния		Молибдат кальция	
		T, °C	Фазовый состав	T, °C	Фазовый состав	T, °C	Фазовый состав	T, °C	Фазовый состав	T, °C	Фазовый состав	T, °C	Фазовый состав	T, °C	Фазовый состав
1	Воздух	20	$\alpha$ -NiMoO <sub>4</sub>	20	$\alpha$ -CoMoO <sub>4</sub>	20	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	MnMoO <sub>4</sub>	0	Cr <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	$\chi$ -MgMoO <sub>4</sub>	20	CaMoO <sub>4</sub>
2	Водяной пар + кислород	600	$\alpha$ -NiMoO <sub>4</sub>	400	$\beta$ -CoMoO <sub>4</sub>	600	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	600	MnMoO <sub>4</sub>	600	Cr <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	600	$\chi$ -MgMoO <sub>4</sub>	600	CaMoO <sub>4</sub>
3	Водяной пар + кислород + углеводород	600	$\alpha$ -NiMoO <sub>4</sub>	750	$\beta$ -CoMoO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	Водяной пар + кислород	660	$\beta$ -NiMoO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Водяной пар + кислород + углеводород	660	$\beta$ -NiMoO <sub>4</sub>	-	-	-	$\beta$ -FeMoO <sub>4</sub> + $\alpha$ FeMoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
6	Воздух	20	$\beta$ -NiMoO <sub>4</sub> + $\alpha$ -NiMoO <sub>4</sub>	20	$\beta$ -CoMoO <sub>4</sub>	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Водяной пар + углеводород	450-600	Ni + NiO + MoO <sub>2</sub>	400-600	$\beta$ -CoMoO <sub>4</sub>	400-600	$\beta$ -FeMoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub>	600	MnMoO <sub>4</sub>	500	MoO <sub>2</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	$\chi$ -MgMoO <sub>4</sub>	600	CaMoO <sub>4</sub>
8	Водяной пар + кислород	450-600	$\beta$ -NiMoO <sub>4</sub>	-	-	400	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	-	-	50	$\alpha$ -MgMoO <sub>4</sub>	-	-
9	Водяной пар + углеводород	450-600	Ni + NiO + MoO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	600	$\alpha$ -MgMoO <sub>4</sub>	-	-
10	Водяной пар + кислород	450-600	$\beta$ -NiMoO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Углеводород	600	-	600	$\beta$ -CoMoO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	Воздух + 3 % метанола	-	-	-	-	400	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
13	Азот + 3 % метанола	-	-	-	-	400	$\beta$ -FeMoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-

### Полиморфные превращения в никельсодержащих катализаторах

Полиморфные превращения характерны для многих Ni-содержащих структур, встречающихся в каталитических системах. Например, оксид никеля. Он существует в двух полиморфных модификациях: ромбоэдрической ( $a = 2.9552 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 60.10^\circ$ , пр.гр.  $R-3m$  (№ 166), (ICDD, PDF-2 00-044-1159) и кубической гранецентрированной с параметром  $a = 4.177 \text{ \AA}$ , пр.гр.  $Fm-3m$  (№ 225), (ICDD, PDF-2 00-047-1049).

Наличие ромбоэдрического искажения кубических решеток известно давно [20] и объясняется несоответствием размера ионного радиуса катиона ( $R(\text{Ni}^{2+}) = 0.71 \text{ \AA}$ ) и соответствующей октаэдрической пустоты в кубической плотнейшей упаковке анионов ( $R(\text{O}^{2-}) = 0.61 \text{ \AA}$ ) [21]. При повышенных температурах происходит термическое расширение решетки, увеличивается размер октаэдрических пустот и ромбоэдрическое искажение исчезает. Согласно данным [20], замещение ионов никеля на ионы с меньшим ионным радиусом ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ) также снимает ромбоэдрическое искажение.

Кристаллографическая сущность изменения симметрии при переходе  $\text{NiO}_R \leftrightarrow \text{NiO}_C$  состоит в том, что если положения атомов отклоняются от идеальных узлов ГКЦ-решетки, и угол элементарного ромбоэдра, вписанного в ГКЦ-решетку, отклоняется от  $60^\circ$ , то вместо четырёх осей  $L_3$ , присущих пространственной группе  $Fm-3m$ , остаётся только одна – вдоль главной диагонали элементарного ромбоэдра, и симметрия понижается до  $R-3m$ , см. рис. 3.1.6.

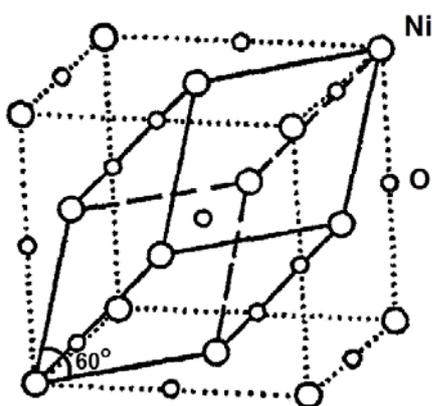


Рис. 3.1.6. Связь между ГКЦ-решеткой и ромбоэдром.

Заметим, что наличие OH-групп в анионном каркасе при низкотемпературном прокаливании разрыхляет анионный каркас структуры NiO и также уменьшает степень ромбоэдрического искажения [22]. Нами изучены особенности полиморфизма оксида никеля в зависимости от условий термообработки. Образцы NiO были получены

разложением гидроксида никеля при температурах 350–1100 °С. Рентгенографические исследования проведены в высокотемпературной камере при нагревании до 1000 °С (Cu-K $\alpha$  излучение, внутренний стандарт Pt, 20° < 2 $\theta$  < 135°). Сравнительное определение параметров решетки проводили в кубическом и псевдокубическом аспекте ( $\Delta a = 0.0005 \text{ \AA}$ ). Сравнение дифрактограмм NiO<sub>R</sub> – NiO<sub>C</sub> приведено в таблице 3.1.2.

Табл. 3.1.2. Сравнение дифрактограмм ромбического (NiO<sub>R</sub>) и кубического (NiO<sub>C</sub>) оксида никеля NiO.

NiO <sub>R</sub> $a = 2.952 \text{ \AA}; \alpha = 60.1^\circ$				NiO <sub>C</sub> $a = 4.177 \text{ \AA}$			
HKL	2 $\theta$ , deg	d, $\text{\AA}$	I, rel	HKL	2 $\theta$ , deg	d, $\text{\AA}$	I, rel
1 0 1	37.288	2.40956	56.69	1 1 1	37.246	2.4121	75.44
0 0 3	37.350	2.40567	18.81	–	–	–	–
0 1 2	43.344	2.08590	100.00	2 0 0	43.276	2.089	100.00
1 1 0	62.924	1.47585	28.85	2 2 0	62.863	1.477	57.61
1 0 4	63.010	1.47406	28.71	–	–	–	–
0 2 1	75.477	1.25854	7.16	3 1 1	75.394	1.259	28.58
1 1 3	75.516	1.25798	14.29	–	–	–	–
0 1 5	75.595	1.25687	7.12	–	–	–	–
2 0 2	79.489	1.20478	13.38	2 2 2	79.387	1.206	17.82
0 0 6	79.644	1.20283	4.43	–	–	–	–
0 2 4	95.221	1.04295	8.67	4 0 0	95.035	1.044	8.66
2 1 1	107.101	0.95763	7.40	3 3 1	106.96	0.938	14.74
2 0 5	107.221	0.95689	3.70	–	–	–	–
1 0 7	107.340	0.95616	3.70	–	–	–	–
1 2 2	111.249	0.93330	15.14	4 2 0	111.082	0.934	30.14
1 1 6	111.412	0.93239	15.14	–	–	–	–
3 0 0	129.383	0.85208	8.68	4 2 2	129.17	0.8528	34.46
2 1 4	129.481	0.85174	17.39	–	–	–	–
0 1 8	129.777	0.85070	8.74	–	–	–	–

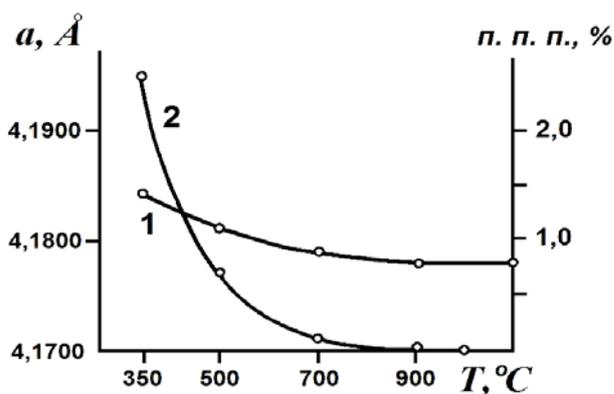


Рис. 3.1.7. Параметры решетки NiO от температуры формирования в (псевдо)-кубическом аспекте (кривая 1) в сравнении с кривой потери веса (данные ДТГ (кривая 2)).

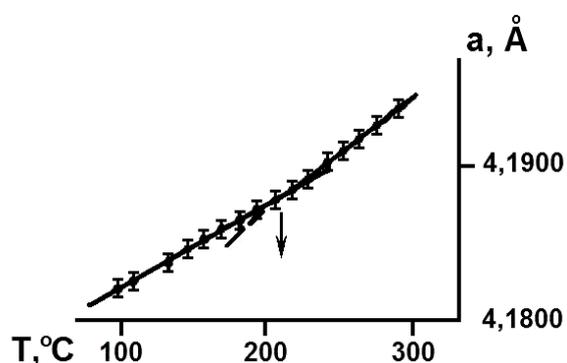


Рис. 3.1.8. Изменение параметра решетки NiO ( $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в (псевдо)кубическом аспекте в области температур исследования 100–300 °С.

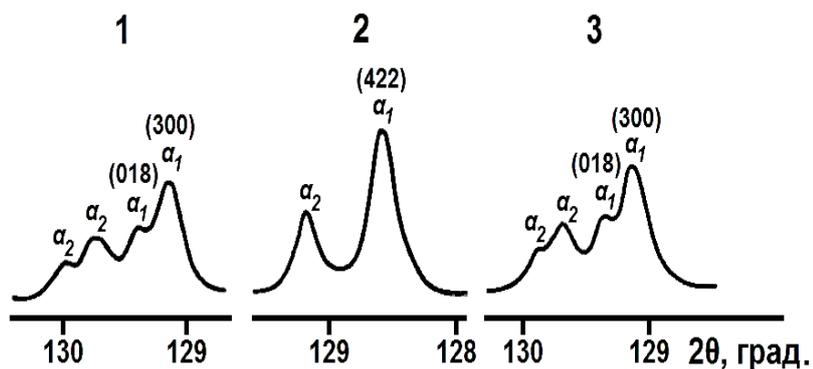


Рис. 3.1.9. Фрагменты дифрактограмм в области углов  $125^\circ < 2\theta < 135^\circ$  для образцов NiO, полученных прокалкой гидроксида при  $T=1000^\circ\text{C}$  и снятых при температурах : комнатная (кривая 1),  $220^\circ\text{C}$  (кривая 2) и после остывания до  $T_{\text{комн}}$  (кривая 3).

Из табл. 3.1.2 видно, что в области углов  $2\theta < 75^\circ$  (CuK $\alpha$ -излучение), которая обычно используется при фазовом анализе, линии NiO<sub>c</sub> и NiO<sub>r</sub> практически совпадают, поэтому обычно дифрактограммы NiO относят к кубической сингонии и игнорируют ромбоэдрическое искажение. Однако на дифрактограммах образцов, прогретых при температурах, выше  $700^\circ\text{C}$ , в области углов, выше  $2\theta = 75^\circ$ , имеется полный набор рефлексов для ромбоэдрической структуры. Поэтому мы следили за полиморфным переходом NiO<sub>r</sub>  $\leftrightarrow$  NiO<sub>c</sub> в области углов  $125^\circ < 2\theta < 135^\circ$ . На рис. 3.1.7 приведены параметры решетки NiO при различных температурах формирования в (псевдо)-кубическом аспекте (кривая 1 рис. 3.1.7 в сравнении с кривой потери веса (данные ДТГ, кривая 2 на рис. 3.1.7). Корреляция кривых  $a = f(T)$  и ДТГ свидетельствует о том, что при низких температурах прокаливания в анионном каркасе NiO содержатся остаточные OH-группы, что приводит к разупорядочиванию структуры, увеличению параметра решетки, уширению дифракционных линий, что затушевывает эффект ромбоэдрического искажения, а возможно и уменьшает его. Детальное измерение параметров решетки NiO, сформированного при  $T = 1100^\circ\text{C}$ , и исследованного в области температур  $100\text{--}350^\circ\text{C}$ , показало, что кривая  $a = f(T)$  имеет перегиб при  $T = 210^\circ\text{C}$  (рис. 3.1.8)

На рис. 3.1.9 приведены фрагменты дифрактограмм в области углов  $125^\circ < 2\theta < 135^\circ$  для образцов NiO, полученных прокалкой гидроксида никеля при  $T = 1000^\circ\text{C}$  и снятых при  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $220^\circ\text{C}$  и  $20^\circ\text{C}$ . На дифрактограммах образцов, прокаленных при  $T = 1000^\circ\text{C}$  и снятых при  $T < 210^\circ\text{C}$ , в области углов  $2\theta = 125\text{--}135^\circ$  наблюдаются две линии (003) и (018) ромбоэдрической структуры, а при  $T = 220^\circ\text{C}$ , – одна линия (422) от кубической ГЦК структуры, и при остывании образца – снова две

линии (003) и (018) ромбоэдрической структуры. Этот эффект обратим и указывает на энантиотропное полиморфное превращение в области 210 °С.

Среди изученных нами Ni–содержащих катализаторов неожиданным полиморфным превращением обладает **хромит никеля** NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При приготовлении катализаторов гидрирования органических соединений и оксидов углерода [23] обычно используют метод соосаждения нитратов (или карбонатов) Ni<sup>2+</sup> и Cr<sup>3+</sup> с последующим прокаливанием до 400–600 °С.

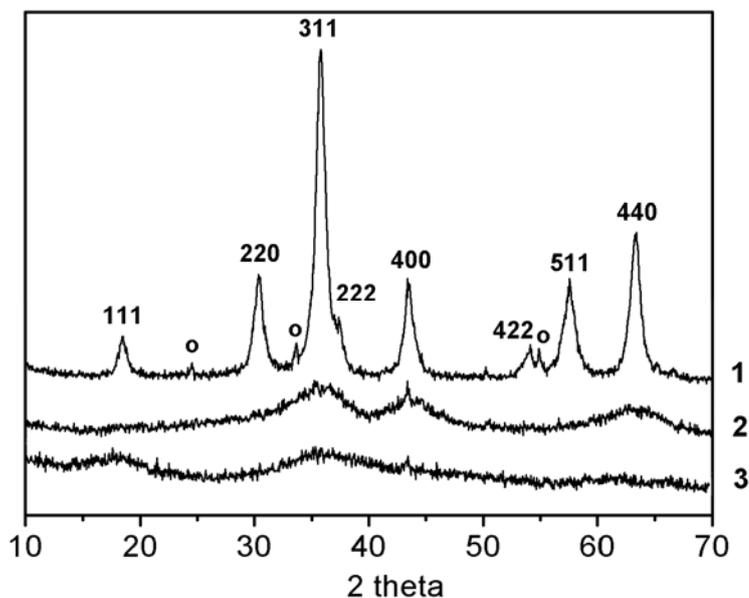


Рис. 3.1.10. Дифрактограммы оксидных Ni/Cr катализаторов. 3 – исходный (высушенный) образец, 2 – прокалка при  $T = 400$  °С; 1 – прокалка при  $T = 600$  °С.

При прокалке предшественника никель-хромовых катализаторов, с соотношением Ni/Cr = 1/2, в инертном газе при средних температурах (300–400 °С), которые часто используются при термообработках катализаторов, формируется разупорядоченная структура никель-хромовой шпинели (протошпинель [24]), которая после прокаливании при  $T = 600$  °С образует фазу NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> **кубической** шпинели, с параметром ячейки  $a = 8.320 \pm 0.005$  Å пр.гр.Fd3m (рис. 3.1.10) [23].

Однако, согласно данным [25] хромит никеля имеет две полиморфные модификации, как и хромит меди [26]. Установлено [25], что при комнатной температуре хромиты меди и никеля имеют структуру **тетрагональной** шпинели, которая переходит в **кубическую** для NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при  $T = 60$  °С, а для CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – при  $T = 560$  °С (что было подтверждено нами для CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в работе [26]). Наблюдение же

$\text{NiCr}_2\text{O}_4$  в кубической модификации при комнатной температуре после нагрева до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  свидетельствует о том, что кубическая фаза находится при комнатной температуре в **метастабильном** состоянии, устойчивость которого при  $T_{\text{комн.}}$  зависит от температуры предварительного прогрева, аналогично молибдатам Ni и Co:

На схеме показаны фазовые превращения в Ni/Cr-шпинелях в зависимости от температуры прогрева хромита никеля.

ГОК Ni,Cr  $\rightarrow 60\text{--}600\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{NiCr}_2\text{O}_4$ (кубич)  $\rightarrow 20\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{NiCr}_2\text{O}_4$ (кубич.  $a = 8.320\text{ \AA}$ , Fd3m)

ГОК Ni,Cr  $\rightarrow 1200\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{NiCr}_2\text{O}_4$ (кубич)  $\rightarrow 20\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{NiCr}_2\text{O}_4$ (тетр.,  $a = 5.837\text{ \AA}$ ,  $c = 8.43\text{ \AA}$ , I41/md)

На рис. 3.1.11 приведены дифрактограммы  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , предварительно прокаленного при  $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ , демонстрирующие полиморфный переход тетрагональный  $\rightarrow$  кубический  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  при  $T = 50\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ .

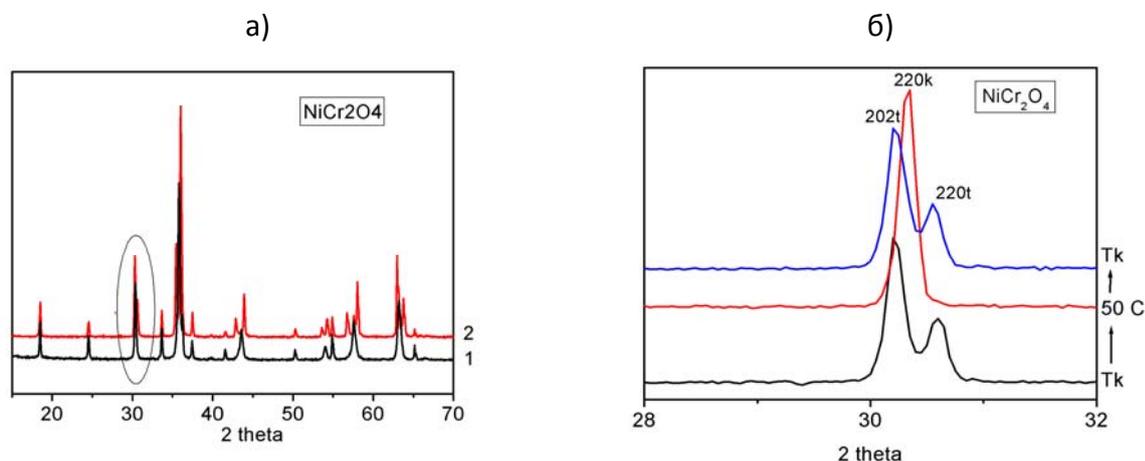


Рис. 3.1.11. а) Дифрактограммы образца НХ-1/2: 1) нагретого до  $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$  и 2) – после остывания в камере до  $T_{\text{комн.}}$  б) Фрагменты дифрактограмм снятые при  $T_{\text{комн.}}$ ,  $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{комн.}}$  (Дифрактометр D8-Bruker,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, высокотемпературная камера НТК -16).

Полиморфные превращения хромитов никеля и меди можно отнести по классификации [1] к полиморфизму III-го типа (превращение типа порядок-беспорядок за счет антиферромагнитного упорядочения [27]).

### **Список литературы к разделу 3.1**

1. В.С. Урусов Теоретическая кристаллохимия. М.: МГУ, 1987, с. 208.
2. В.Г. Ситников, М.М. Андрушкевич, Р.А. Буянов, Л.М. Плясова, // Кинетика и катализ. 1974, Т. 15, № 4, с. 943.
3. М.М. Андрушкевич, Р.А. Буянов, Л.М. Плясова, Г.А. Храмова // Кинетика и катализ. 1973, Т. 14, № 4, с. 1015.
4. Т.В. Андрушкевич, Попова Г.Я., Боресков Г.К. и др.// Кинетика и катализ. 1978, Т. 19, № 1, с. 184.
5. М.И. Локтев, А. Слинкин // Итоги науки и техники. Серия «Кинетика и катализ». 1980, Т. 7, с. 3.
6. Л.П. Милова, Н.М. Зайдман, М.А. Лурье // Кинетика и катализ. 1983, Т. 24, № 5, с. 1115.
7. Л.М. Плясова, Х.Х. Иванченко, М.М. Андрушкевич, Р.А. Буянов // Кинетика и катализ. 1973, Т. 14, № 4, с. 1010.
8. Л.М. Плясова, М.М. Андрушкевич, И.Ш. Итенберг, Р.А. Буянов // Кинетика и катализ. 1973, Т. 14, № 5, с. 1345.
9. И.Ш. Итенберг, М.М. Андрушкевич, Р.А. Буянов, Л.М. Плясова.// Кинетика и катализ. 1976, Т. 17, № 4, с. 999.
10. ICDD, PDF-2 Win, 00-021-0068; 00-025-1434; 00-033-0948; 00-045-0142.
11. G. W. Smith, G.A. Ibers // Acta Cryst 1965. V. 19, p. 269.
12. S.C. Abrahams, J.M. Reddy // J. Chem. Phys. 1965, V. 43, N 7, p. 2533.
13. Л.М. Плясова, Л.М. Кефели // Неорганические материалы. 1967, Т. 3, с. 906.
14. Л.М. Плясова, Р.Ф. Клевцова, С.В. Борисов, Л.М. Кефели // Кристаллография. 1976, Т. 12, с. 939.
15. S.C. Abrahams, J.L. Varstein.// J.Chem.Phys. 1966, V. 45, p. 2765.
16. Л.М. Плясова, Р.Ф. Клевцова, С.В. Борисов // Кристаллография. 1976, Т. 12, с. 939.
17. Л.М. Плясова // ЖСХ 1976, Т. 17, № 4, с. 738
18. Л.М. Плясова, М.М. Андрушкевич // Кинетика и катализ. 1974, Т. 15, № 5, с. 1360.
19. Л.М. Плясова сб. Методы исследования каталитических систем 1. «Рентгенография катализаторов». Новосибирск, ИК СО РАН, 1977, с. 85.
20. Н.Р. Rooksby // Acta Cryst. 1948, N 1, p. 226.
21. Г.Б. Бокий. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971, с. 138.
22. Т.А. Кригер, Л.М. Плясова, Т.М. Юрьева, Т.П. Минюкова, А.В. Шкарин // Изв. Со РАН СССР. 1988, № 19, с. 76.
23. И.И. Сименцова, Т.П. Минюкова, А.А. Хасин, Л.М. Плясова и др. // Изв. АН, сер. хим. 2010, № 11, с. 2002.
24. Б.Г. Эренбург, В.П. Фатеева и др.// Изв СО АН СССР. 1981, В. 1, № 2, с. 51.
25. O. Grottaz, F. Kubel, H. Schmid // J. Mater.Chem. 1997, V. 7, N 1, p. 143
26. ICDD, PDF-2, 00-0023-1271, 00-023-0432.
27. Л.М. Плясова, И.Ю. Молина, Т.А. Кригер, Л.П. Давыдова, В.В. Малахов, Л.С. Довлитова, Т.М. Юрьева // Кинетика и катализ. 2001, Т. 42, № 1, с. 139.
28. Л.М. Плясова, В.Ф. Ануфриенко, А.И. Бескровный, И.Ю. Молина, Т.А. Кригер, Н. Икорский, Т.В. Ларина, Л.П. Давыдова, Т.М. Юрьева // ЖСХ. 2002, Т. 43, № 2, с. 274.

### 3.2. Структурные превращения при взаимодействии оксидных катализаторов с водородом

В настоящем разделе представлен обзор работ, в которых метод XRD in situ был применен для исследования структурных превращений при активации медь-содержащих катализаторов, которые широко используют в качестве модельных и промышленных катализаторов (или их составных компонентов) в различных реакциях гидрирования органических соединений и оксидов углерода [1]. Эти катализаторы перед работой активируют в токе водорода или в реакционной среде. Данные о закономерностях формирования из оксидов активных состояний вызывают неизменный интерес, поскольку знание этих закономерностей способствует целенаправленному выбору оптимальных условий активации и работы катализаторов.

Далее рассмотрены структурные превращения при взаимодействии с водородом оксидных медьсодержащих катализаторов на примере хромита и алюмината меди, медно-цинкового оксида, гидрооксосиликатов меди и цинка. Все образцы Cu-содержащих катализаторов были приготовлены в лаборатории каталитических превращений оксидов углерода (ЛКПОУ) и были предоставлены нам для исследования. Результаты опубликованы в совместных работах, указанных в списке литературы к разделу 3.2

#### ***Хромит и алюминат меди***

Образцы хромита и алюмината меди получены соосаждением соответствующих гидроксокарбонатов с последующим прокаливанием при  $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Структура хромита меди представляет собой тетрагонально-искаженную шпинель с параметрами решётки  $a = 8.537\text{ \AA}$ ,  $c = 7.792\text{ \AA}$ , пр.гр.  $I\bar{4}2d$  (ICDD, PDF-2, [00-026-0508]). Тетраэдрическое искажение структуры появляется вследствие упорядоченной ориентации тетраэдров, искаженных за счет эффекта Яна-Теллера [2–3]. При повышении температуры из-за теплового движения происходит разориентация тетраэдров и шпинель становится статистически кубической с параметром решетки  $a = 8.344\text{ \AA}$ , пр.гр.  $Fd\bar{3}m$  (ICDD, PDF-2, [00-026-0509]). Анионы кислорода занимают позиции  $32e$ , ионы  $\text{Cr}^{3+} - 16d$  (октаэдрические позиции) и ионы  $\text{Cu}^{2+} - 8a$  (тетраэдрические позиции). Полиморфный переход тетр.  $\rightarrow$  кубич.  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  обратим и происходит при  $T \sim 560\text{ }^{\circ}\text{C}$  [2–3].

Алюминат меди кристаллизуется в структуре кубической шпинели с параметром решетки  $a = 8.06 \text{ \AA}$ , пр.гр.  $Fd\bar{3}m$  (ICDD, PDF-2 [00-033-0448]) с частично обращенным распределением катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  по октаэдрическим 16d и тетраэдрическим 8a позициям. Ионы  $\text{O}^{2-}$  занимают позиции 32e в кубической ГЦК решетке [4].

Исследования методом XRD *in situ* проводились в среде водорода в области температур 20–450 °С. На отдельных этапах привлекали методы нейтронографии, ИК-спектроскопии, химического фазового анализа, электронной микроскопии [3, 5–11, 15].

До начала наших исследований в работах французских учёных [12–13] было отмечено, что хромит меди представляет собой оксидную систему, способную аккумулировать водород в своей структуре, что и определяет его каталитические свойства. Нами было изучено влияние воздействия водорода на состояние хромита меди и его свойства в реакции гидрирования ацетона в изопропанол [5]. Методом XRD *in situ* показано, что в зависимости от температуры восстановления могут быть получены три различных состояния катализатора с разными каталитическими свойствами. На рис. 3.2.1-а приведена зависимость каталитических свойств (скорость гидрирования ацетона в изопропанол) от температуры активации. Видно, что состояние катализатора, полученное при обработке водородом в области температур ~290–320 °С, проявляет наиболее высокую активность в отношении реакции гидрирования ацетона.

На рис. 3.2.1 б приведены дифрактограммы хромита меди, полученные в процессе взаимодействия образца с водородом при различных температурах. До  $T = 180 \text{ °C}$  не происходит заметных изменений дифрактограммы. Наблюдается фаза тетрагональной шпинели (рис. 3.2.1-б, кр. 1). В области температур 180–370 °С из хромита меди выделяется до 50 ат. % меди, образующей по данным электронной микроскопии плоские частицы  $\text{Cu}^0$ , которые эпитаксиально связаны с кристаллами шпинели кубической модификации (рис. 3.2.1.а и рис. 3.2.1 б, кр. 2 и 3). При замене водорода на гелий со следовым количеством кислорода (~0.05 об. %) –  $\text{He}^*$  – происходит обратный процесс. Фаза  $\text{Cu}^0$  исчезает и вновь появляется дифракционная картина хромита меди с тетрагональным искажением (рис. 3.2.1-б, кр.3–4). Взаимодействие хромита меди с водородом при более высокой температуре (450 °С) приводит к полному выделению  $\text{Cu}^0$  и исчезновению дифракционных линий шпинелевой структуры (рис. 3.2.1 б. кр. 5).

Образовавшиеся при  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  частицы меди имеют шарообразную форму и слабо связаны с оксидом (рис. 3.2.1 а). Прогрев такой системы фаз в  $\text{He}^*$  при  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  не приводит к образованию хромита меди. Полученные результаты позволили предложить режим активации медно-хромовых катализаторов гидрирования, обеспечивающий их активность [5].

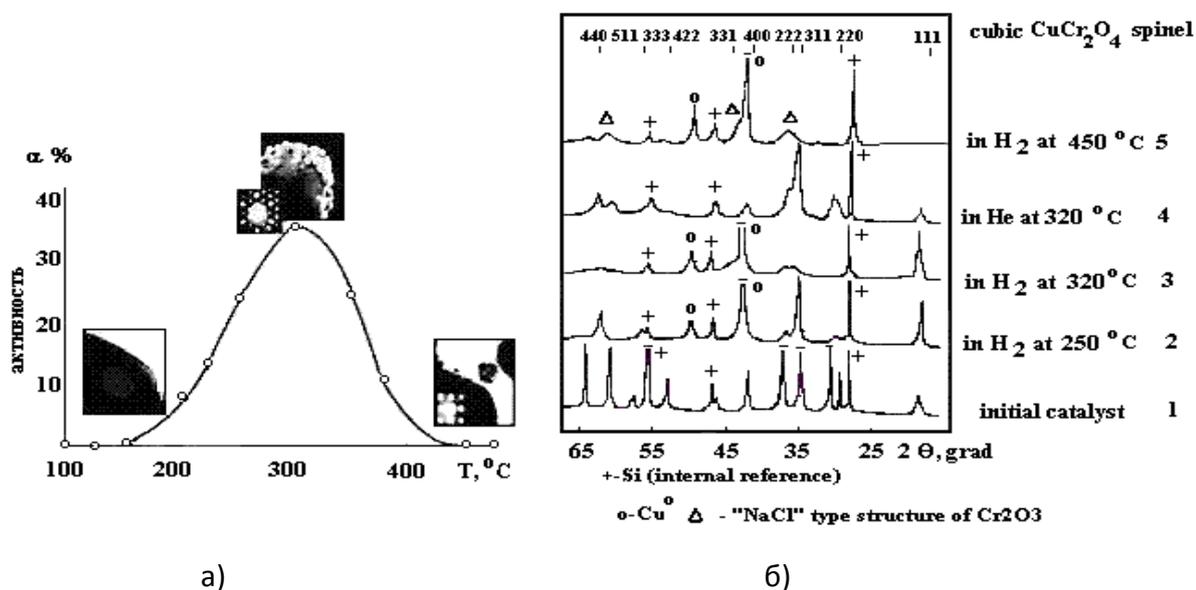


Рис. 3.2.1. а) Каталитическая активность хромита меди в зависимости от температуры активации.

б) Дифрактограммы хромита меди, снятые в условиях взаимодействия с водородом и гелием, обозначения:  $\circ$  - Cu,  $\Delta$  -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  кубический,  $+$  - внутренний стандарт Si.

На рис. 3.2.2 выделены дифрактограммы, подтверждающие обратимое превращение хромита меди  $\text{тетр.} \rightarrow \text{куб.} + \text{Cu}^0 \rightarrow \text{тетр.}$  при замене газовой среды в области температур, ниже температуры полиморфного превращения ( $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Детально структура водородсодержащего хромита, а также структурные особенности его реокисления изучены в работах [6–9] с привлечением методов нейтронной дифракции. Для структурных исследований рентгенографическим методом образцы хромита меди восстанавливали при  $T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$  в токе водорода в течение двух часов в рентгеновской камере и, чтобы исключить влияние на интенсивность дифракционных пиков температурных эффектов, после экспозиции образца в данных условиях, температуру понижали до комнатной и проводили съёмку дифрактограмм в токе водорода. Расчеты проводили по программе «Поликристалл» [14].

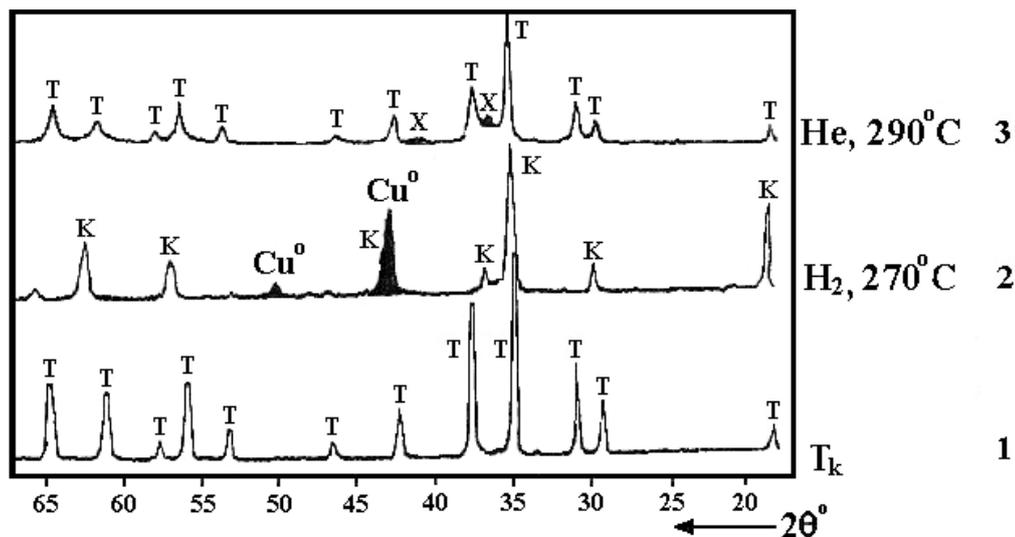
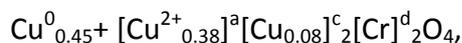


Рис. 3.2.2. Диффрактограммы хромита меди полученные 1) на воздухе при  $T_{комн}$ , 2) в токе водорода при  $T = 270^\circ\text{C}$ , 3) в токе  $\text{He} + 0.05\% \text{O}_2$ .

На рис. 3.2.3. представлены экспериментальная и теоретически рассчитанная диффрактограммы при R-факторе 0.038. Уточнение проведено в рамках пространственной группы  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 8.348 \text{ \AA}$ .

С учетом выделившейся  $\text{Cu}^0$  на поверхность кристаллов шпинели, можно записать фазовый состав восстановленного образца следующим образом:



где  $[ ]^{a,c,d}$  – кристаллографические позиции ионов в структуре шпинели в соответствии с обозначениями в Интернациональных таблицах. В табл. 3.2.1 приведены полученные структурные данные для восстановленного хромита меди.

Нарушение стехиометрии, по-видимому, компенсируется протонами. Поиски форм растворенного водорода и распределение их в структуре проводили нейтронографически, так как дифракция нейтронов более чувствительна к распределению легких атомов, в том числе и водорода [29]. Образец для нейтронографических исследований получали восстановлением хромита меди в токе водорода в реакторе при  $T = 320^\circ\text{C}$ , помещали без контакта с воздухом в кварцевую ампулу, запаивали и сканировали в области углов  $2\theta = 8\text{--}80^\circ$ ,  $\lambda = 1.21 \text{ \AA}$ . Нейтронограммы получены в Нейтронографическом центре HMI-BeNSC (Германия). Уточнение структуры проведено по программе [14] до R-фактора равного 0.056. Координаты всех атомов, включая водород, степень заселенности позиций, изотропные тепловые параметры приведены в табл. 3.2.1а.

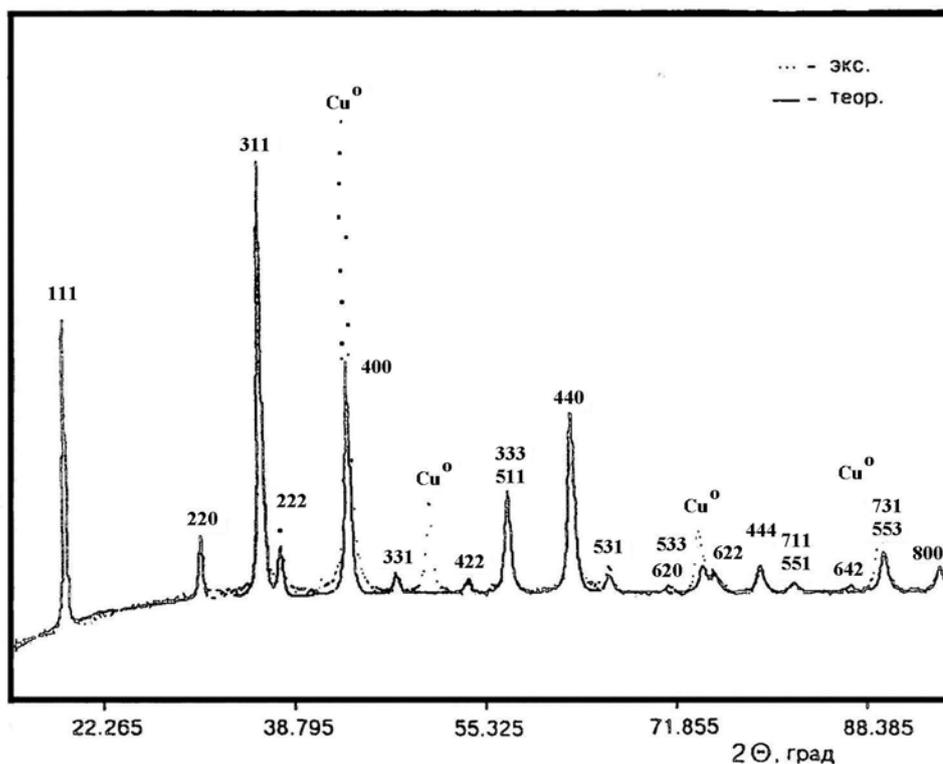


Рис. 3.2.3. Дифрактограмма восстановленного хромита меди (...) и рассчитанная по модели (---), R-фактор = 0.038.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 3.2.1 и 3.2.1-а показывает некоторое различие в распределении ионов меди, найденное рентгенографически и из дифракции нейтронов. Это объясняется разницей в степени восстановления образцов в рентгеновской камере и в химическом реакторе, но при этом принципиальной разницы в распределении ионов меди в структуре нет. Проведенный анализ межатомных расстояний, показал, что атом H1 в тетраэдре смещен к одному из ионов  $O^{2-}$  так, что расстояние O-H = 0.96 Å, (три других равны 2.33 Å), что свидетельствует об образовании ковалентной связи O-H, подобной связи в молекуле воды [29]. Водород  $H_2$ , расположенный в центрах пустых в шпинели октаэдров 16с, представляет собой незаряженное состояние водорода, найденное ранее в работах [12–13]. Для соблюдения электронейтральности формульной единицы, ионы меди в октаэдрических позициях должны иметь заряд  $Cu^{1+}$ , как было показано в работах [30–32]. С учетом выделившихся на поверхность хромита атомов  $Cu^0$ , количества и форм растворенного водорода, электронейтральности формульной единицы, фазовый состав образца можно представить формулой:

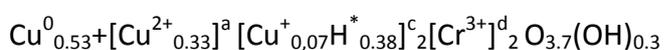


Табл. 3.2.1. Координаты, тепловые параметры атомов, заполнение позиций для модели восстановленного хромита меди (по данным рентгеновской дифракции  $R = 0.038$ ) [9].

атом	Позиция	заполнение	x	Y	Z	тепловой параметр
Cu <sup>2+</sup>	8a	0.379	0.125	0.125	0.125	2.07
Cu <sup>1+</sup>	16c	0.086	0	0	0	1.3
Cr	16d	1	0.5	0.5	0.5	0.24
O	32e	1	0.254	0.254	0.254	1.75

Табл. 3.2.1a. Координаты, тепловые параметры атомов, заполнение позиций для модели восстановленного хромита меди (по данным нейтронной дифракции,  $R = 0.042$ ) [9].

атом	Позиция	заполнение	X	y	Z	тепловой параметр
Cu <sup>2+</sup>	8a	0.322	0.125	0.125	0.125	1.49
Cu <sup>1+</sup>	16c	0.073	0	0	0	1
Cr	16d	1	0.5	0.5	0.5	0.23
O	32e	1	0.255	0.255	0.255	1.74
H1=H <sup>-</sup>	32e	0.310	0.187	0.187	0.187	1.03
H2=H <sup>*</sup>	16c	0.379	0	0	0	0.70

Таким образом, ионы меди в результате обменного взаимодействия с водородом восстанавливаются частично до Cu<sup>0</sup> и выходят на поверхность кристаллов шпинели (данные электронной микроскопии, рис. 3.2.1 a), а частично – до Cu<sup>1+</sup> и диффундируют в октаэдрические позиции 16c. Ионы Cr<sup>3+</sup> не взаимодействуют с водородом и их положение при восстановлении не изменяется. Поглощенный водород находится в двух состояниях: 1) атомарный, внедрённый в октаэдрические междуузлия, и 2) протоны в тетраэдрах, центры которых до восстановления занимали ионы меди. Протоны, взаимодействуя с решеточным кислородом, образуют ковалентную связь O–H. При этом симметрия катиондефицитной водородсодержащей шпинели меняется с тетрагональной на кубическую, а при удалении водорода – вновь становится тетрагональной.

Для реокисленного хромита меди также было проведено уточнение его атомной структуры и сравнение с исходным хромитом методами XRD in situ и нейтронографии. Нейтронографические эксперименты (ex situ) проведены в ОИЯИ в Дубне [3, 8, 9].

На рис. 3.2.4 и 3.2.5 представлены дифрактограммы исходного и реокисленного образцов в сравнении с теоретическими расчетами по уточненным моделям (R-факторы 0.05 и 0.07 соответственно для исходного и реокисленного). Реокисленный хромит при комнатной температуре также имеет структуру тетрагонально-искаженной

шпинели, но параметры решетки в исходном и реокисленном хромите существенно различаются (см. табл. 3.2.2). Кроме того, из рис. 3.2.5 видно уширение дифракционных линий реокисленного хромита. Расчет размера ОКР в направлении [111] показал, что в процессе восстановления-реокисления дисперсность изменяется от  $\sim 1500 \text{ \AA}$  в исходном до  $\sim 500 \text{ \AA}$  в реокисленном состоянии. Также в реокисленном образце коэффициент заполнения позиций 8a ионами меди меньше, чем у исходного (0.8 и 1 соответственно). Следовательно, в реокисленном состоянии осталось некоторое количество протонов.

В таблице 3.2.2 приведены уточненные структурные данные для исходного и реокисленного после восстановления хромита меди.

Табл. 3.2.2. Уточненные структуры исходного и реокисленного после восстановления хромита меди [8].

образец	R	Пр.гр.	a, Å	c, Å	c/a	Координаты атомов*		
						Cu	Cr	O
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Исх.	0.05	I-42d	6.03(2)	7.78(6)	1.29	x=0 y=0 z=0	x=0.497 y=0.250 z=0.125	x=0.281 y=0.015 z=0.118
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Реок.	0.07	I-42d	5.99(6)	7.91(3)	1.32	x=0 y=0 z=0	x=0.478 y=0.250 z=0.125	x=0.268 y=0.011 z=0.117

\*– степень заполнения позиции (Cu) после реокисления составляла 0.8.

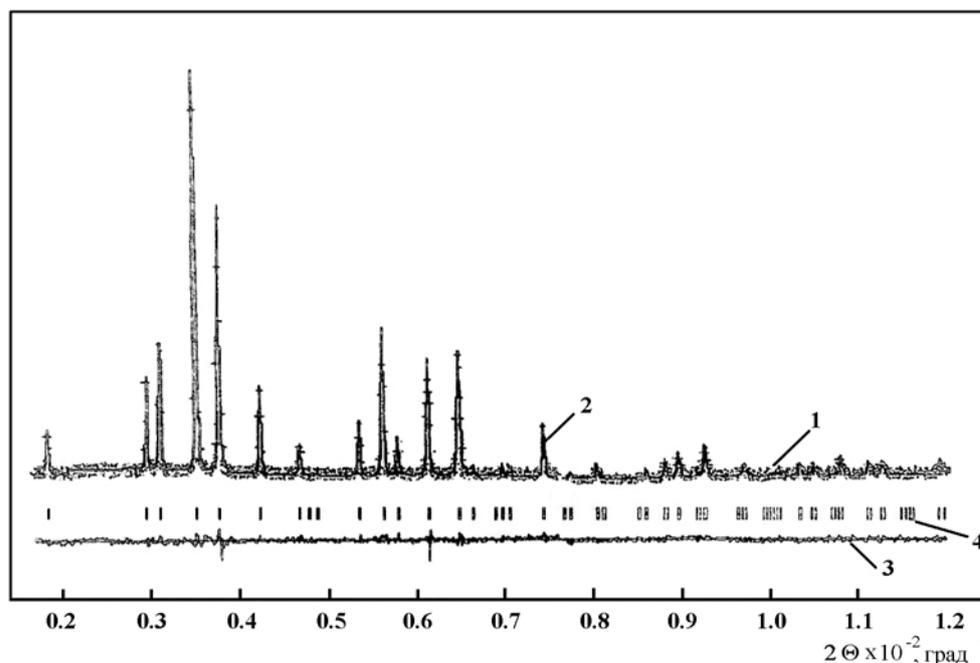


Рис. 3.2.4. Экспериментальная (1, точки) и рассчитанная (2, линии) по заключительной модели при факторе расходимости  $R = 0.05$  дифрактограммы исходного  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , 3 – разностная кривая, 4 – штрихдиаграмма.

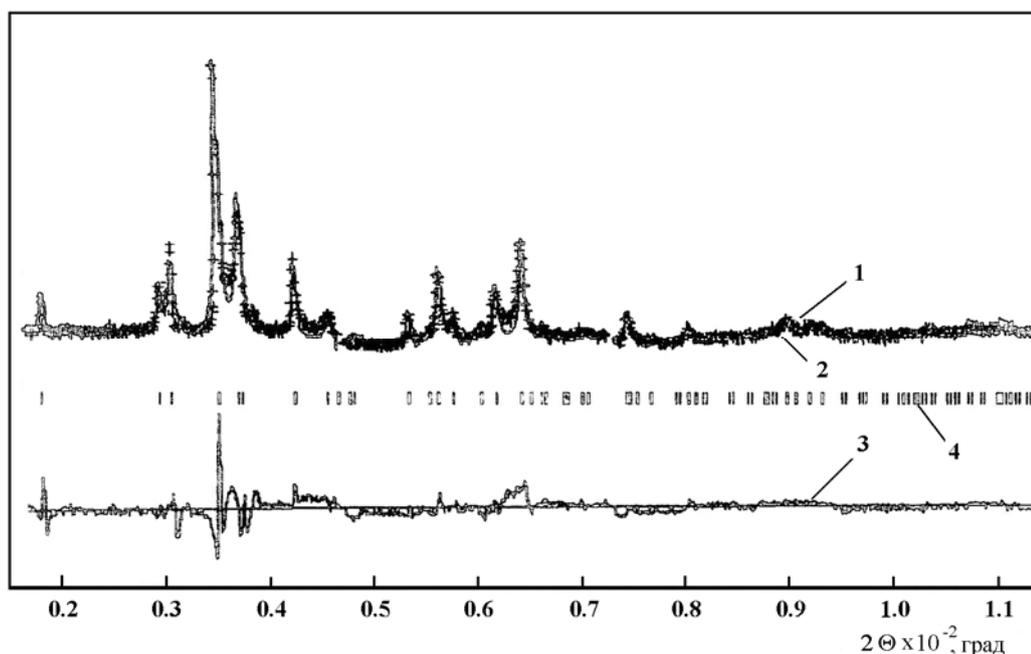


Рис. 3.2.5. Экспериментальная (1, точки) и рассчитанная (2, линии) по заключительной модели при факторе расходимости  $R = 0.07$  дифрактограммы реокисленного хромита меди, 3 – разностная кривая, 4 – штрихдиаграмма.

Детальное сравнение (методом прецизионной рентгенографии и дифференцирующего растворения [9]) исходного и реокисленного образцов показало, что из-за разрушения поверхностного слоя шпинели при восстановлении исходной структуры обратимость не может быть полной. Реокисленная шпинель является нестехиометрической и содержит некоторое количество водорода в виде протонов, связанных с решеточным кислородом (ОН–группы), а на её поверхности остаётся некоторое количество оксида меди:  $\text{CuO} + [\text{Cu}^{2+}]^a_{0.8} [\text{Cr}^{3+}]^d_2 \text{O}_{3.9} (\text{OH})_{0.1}$

Отметим, что структурное превращение кубическая – тетрагональная шпинель при восстановлении – реокислении нельзя назвать полиморфным превращением, так как в результате этого превращения изменяется стехиометрия шпинели.

Исследования восстановления хромита меди методом неупругого рассеяния нейтронов [10] подтвердили, что хромит меди представляет собой оксидную систему, способную окислять водород и аккумулировать протоны в своей структуре.

Схема структурных превращений хромита меди в окислительно-восстановительных условиях представлена на рис. 3.2.6.

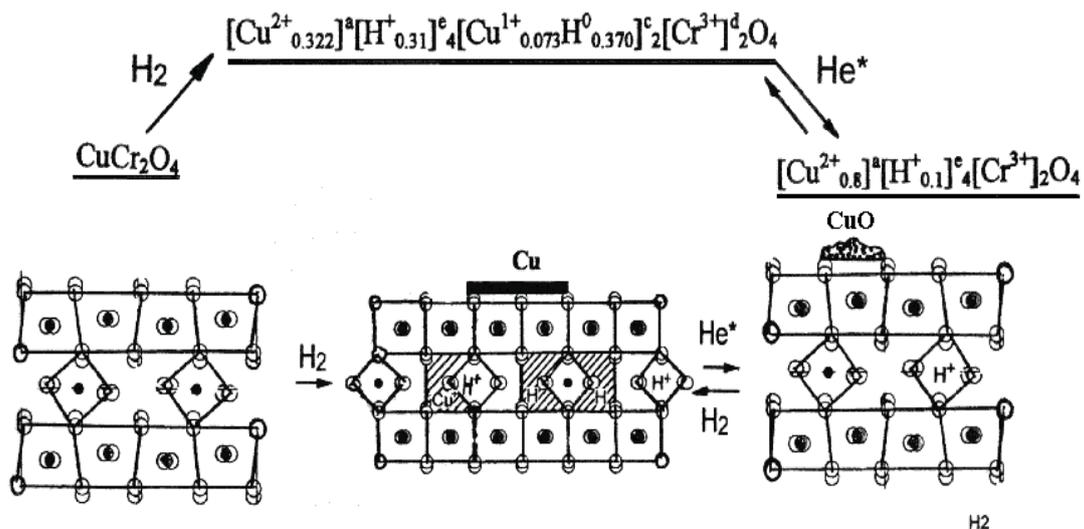


Рис. 3.2.6. Схема структурных превращений хромита меди в окислительно-восстановительных условиях ( $T = 250\text{--}320^\circ\text{C}$ ).

Таким образом, в результате окислительно-восстановительного взаимодействия объёмных ионов меди шпинели и активированного водорода образуются атомы  $\text{Cu}^0$  и протоны. Медь выделяется на поверхности дефектной шпинели, а протоны обратимо взаимодействуют с решеточным кислородом.

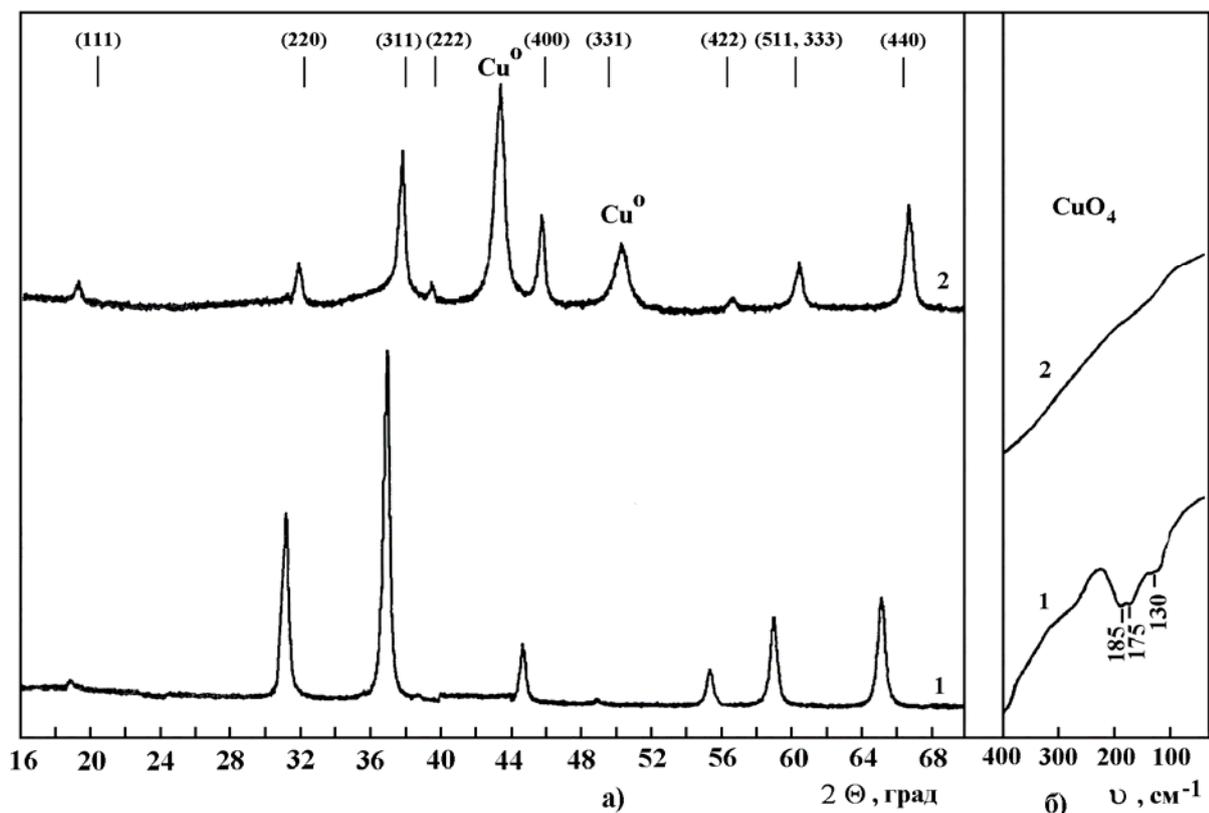


Рис. 3.2.7. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) исходного образца (1) и восстановленного при  $400^\circ\text{C}$  алюмината меди (2).

В работе [15] изучена динамика структурных превращений в водороде **алюмината меди**  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , который был получен в условиях, аналогичных хромиту меди. Для уточнения катионного распределения использованы рентгено- и нейтронограммы.

На рис. 3.2.7 представлены дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) алюмината меди исходного (1) и восстановленного при  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$  (2). В таблице 3.2.3 представлены структурные характеристики  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , восстановленного при разных температурах.

Табл. 3.2.3. Структурные характеристики  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , восстановленного при различных температурах.

T, °C и среда	Структурная формула и распределение катионов в шпинелях*	Кислородный параметр x***	R****, %
900, в-х	$[\text{Cu}_{0.60}\text{Al}_{0.40}]^{8a}[\text{Cu}_{0.20}\text{Al}_{0.80}]_2^{16d}\text{O}_4$	0.3841(5)	4.4
	$[\text{Cu}_{0.60}\text{Al}_{0.40}]^{8a}[\text{Cu}_{0.20}\text{Al}_{0.80}]_2^{16d}\text{O}_4^{**}$	0.3866(1)	6.4
270, $\text{H}_2$	$[\text{Cu}_{0.23}\text{Al}_{0.79}]^{8a}[\text{Cu}_{0.20}\text{Al}_{0.62}]_2^{16d}\text{O}_{3.35}\text{OH}_{0.65}$	0.3808(5)	5.6
320, $\text{H}_2$	$[\text{Al}_{0.84}]^{8a}[\text{Cu}_{0.16}\text{Al}_{0.58}]_2^{16d}\text{O}_{2.64}\text{OH}_{1.36}$	0.3790(3)	7.2
400, $\text{H}_2$	$[\text{Al}_{0.83}]^{8a}[\text{Cu}_{0.05}\text{Al}_{0.70}]_2^{16d}\text{O}_{2.88}\text{OH}_{1.12}$	0.3777(3)	4.5
	$[\text{Al}_{0.85}]^{8a}[\text{Cu}_{0.16}\text{Al}_{0.58}]_2^{16d}\text{O}_{3.17}\text{OH}_{0.64}^{**}$	0.3794(2)	9.1

\*—8а-тетраэдрические, 16d-октаэдрические позиции в структуре шпинели.

\*\*—по нейтронографическим данным,

\*\*\*—координаты атомы кислорода, занимающего в структуре шпинели (пространственная группа Fd3m) кристаллографическую позицию 32e с координатами (x,x,x),

\*\*\*\*—фактор расходимости экспериментальной и рассчитанной для модели дифрактограмм.

На рис. 3.2.8 показано изменение параметра решетки алюмината меди (1) и количества восстановленной меди (2) в зависимости от температуры восстановления. Уточнение катионного распределения в шпинелях, исходной и восстановленной при  $T = 270, 300, 350$  и  $400\text{ }^\circ\text{C}$  показало, что при  $T < 300\text{ }^\circ\text{C}$  происходит восстановление меди из тетраэдрических позиций шпинели и только при  $T > 300\text{ }^\circ\text{C}$  — из октаэдрических. При этом одновременно происходит перераспределение ионов алюминия, которые стремятся равновероятно распределиться по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. Электронейтральность при этом, по-видимому, достигается за счет образования OH-групп, появление которых в восстановленных образцах наблюдается методом ИКС и подтверждено нейтронографически [15]. Разрушение кислородного каркаса наблюдается лишь при  $T \geq 400\text{ }^\circ\text{C}$ .

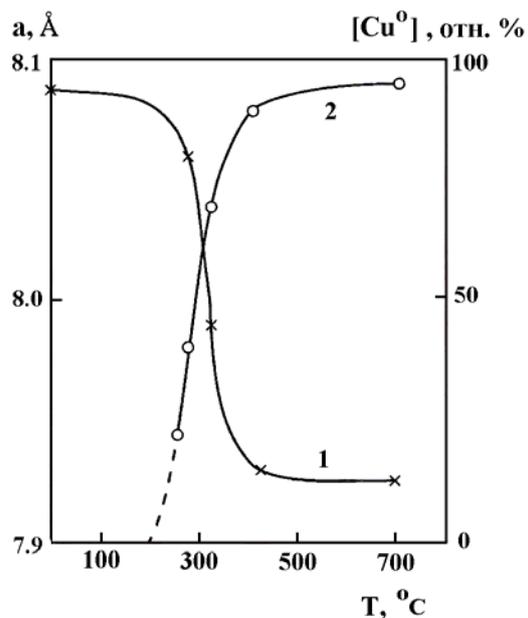


Рис. 3.2.8. Изменение параметра решетки алюмината меди (1) и количества восстановленной меди (2) в зависимости от температуры восстановления.

Если сравнить структуры восстановленных хромита и алюмината меди, то видно что из обеих структур сначала происходит выход тетраэдрически координированных ионов меди, а затем октаэдрически координированных. Частицы  $\text{Cu}^0$  кристаллизуются на поверхности катиондефицитной шпинели. Но в случае хромита меди частицы  $\text{Cu}^0$  эпитаксиально связаны с поверхностью шпинели, а для алюмината меди – эта связь отсутствует (данные ПЭМВР [15]). Стабилизация катиондефицитного хромита происходит за счёт взаимодействия протонов, сконцентрированных в тетраэдрах, из которых вышли ионы меди, с решеточным кислородом с образованием OH-групп, остающихся в структуре. Этим компенсируется недостающий положительный заряд.

В восстановленном алюминате меди кислородный каркас начинает разрушаться при более низкой температуре, а ионы алюминия мигрируют по структуре, занимая и часть тетраэдрических позиций, освободившихся в результате выхода из них меди. При повышении температуры часть водорода также взаимодействует и с решеточным кислородом, образуя молекулы воды (данные ИКС [15]), и кристаллы шпинели, которые потеряли часть кислорода (а также ионы меди), становятся пористыми. Эти различия могут быть причиной различия каталитических свойств хромита и алюмината меди.

### Медно-цинковые оксидные катализаторы

В работах [16–21] проведен анализ процесса формирования структуры **медно-цинкового** катализатора синтеза метанола на всех этапах приготовления, включая формирование активного состояния при активации водородом. (см. рис. 3.2.9).

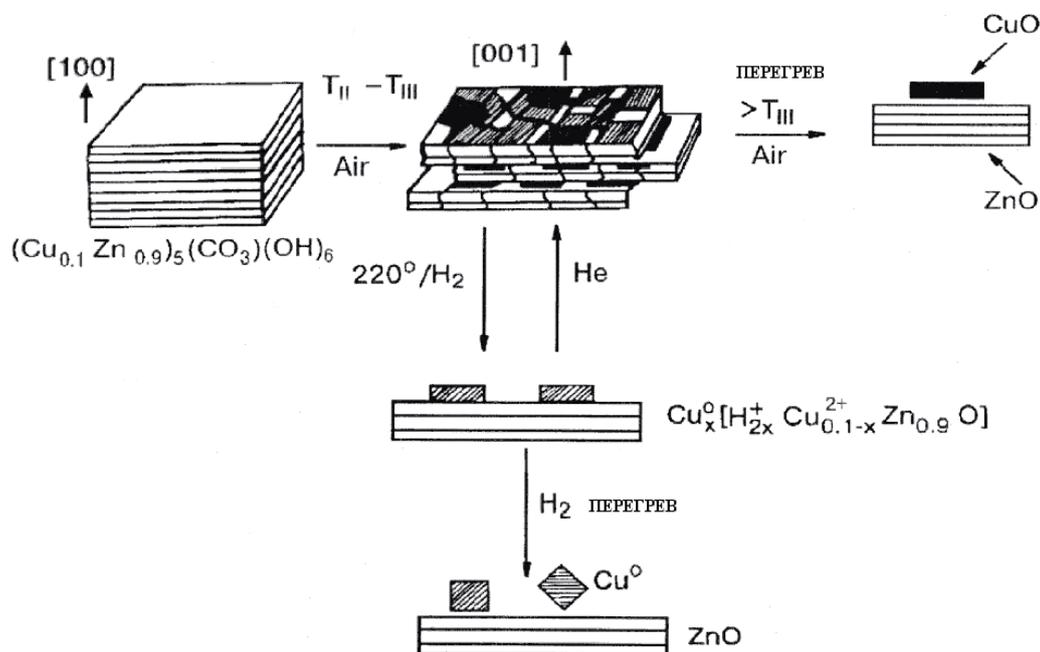


Рис. 3.2.9. Схема структурных превращений в катализаторе синтеза метанола.

Показано, что при соосаждении солей меди и цинка образуются гидрокарбонаты (ГОКCuZn) переменного состава [16]. В основе их структуры лежит двухслойный гидроксильный пакет, в октаэдрических пустотах которого расположено 3/5 катионов (меди и цинка). Оставшиеся 2/5 катионов (цинка) распределены в межслое и имеют тетраэдрическую координацию кислородом. В области низких температур прокаливания (до 350°C) из исходных смешанных гидрокарбонатов меди-цинка со структурой гидроцинкита формируется концентрационно-неоднородный твёрдый раствор кластеров из ионов меди в анионномодифицированном оксиде цинка со структурой типа вюрцита (гексагональная плотнейшая упаковка из ионов кислорода, в которой половина тетраэдрических пустот занято ионами  $\text{Zn}^{2+}$ ). Параметры элементарной ячейки в пр.гр.  $R\bar{6}_3mc$   $a = 3.249 \text{ \AA}$ ;  $c = 5.206 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ ,  $c/a = 1.633$  (ICDS PDF-2 [00-036-1451]). При перегреве катализатора на воздухе происходит выделение примесных анионов и распад на оксиды меди и цинка.

В области температур активации катализатора синтеза метанола в среде водорода (220 °С) наблюдается образование частиц металлической меди с размером ОКР ~50 Å. Параметр решетки ZnO при этом незначительно уменьшается, что может быть связано с выделением меди из структуры анионномодифицированного ZnO. Это состояние в среде водорода представляет собой систему из насыщенного водородом медноцинкового твердого раствора, из которого выделилось около 50 % меди в виде  $\text{Cu}^0$ , часть из которых эпитаксиально связаны с матрицей, а часть распределены в порах оксида цинка (рис. 3.2.10). Это состояние при замене  $\text{H}_2$  на  $\text{He} + 0.05\% \text{O}_2$  обратимо возвращается в исходное состояние, как показано в таблице 3.2.4. и на рис. 3.2.11. При перегреве в среде  $\text{H}_2$  система распадается на  $\text{Cu}^0 + \text{ZnO}$ .

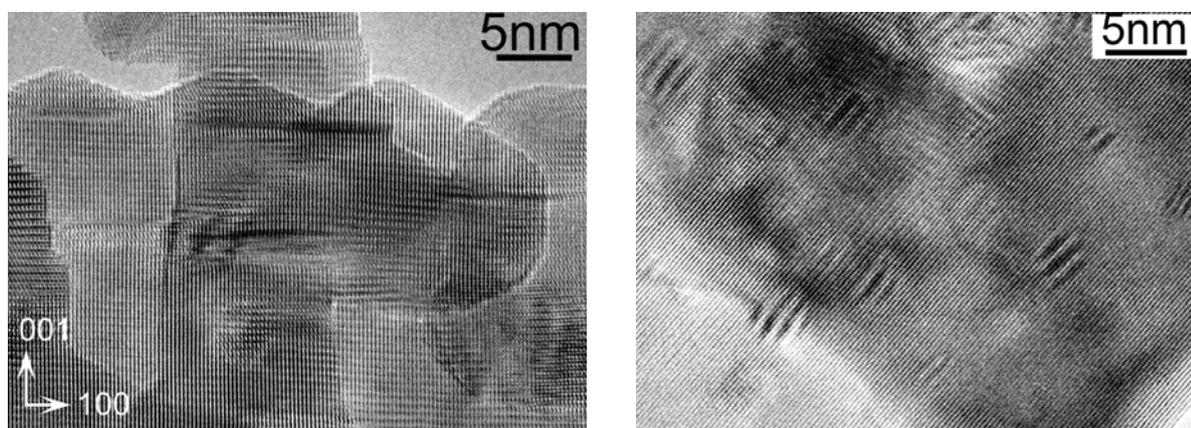


Рис. 3.2.10. Электронномикроскопические снимки высокого разрешения Cu-ZnO образца, исходного и восстановленного при  $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$ .

Табл. 3.2.4. Изменение параметров решетки ZnO в зависимости от среды и температуры.

Среда, T	a, Å	c, Å	Фазовый состав
Воздух, 20 °С	3.2485	5.1952	$\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}^*$
$\text{H}_2$ , 220 °С	3.2493	5.2126	$\text{Cu}^0 + \text{H}^+_{2x}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_{0.9}\text{O}^*$
He, 220 °С	3.2481	5.1969	$\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}^*$
Воздух (900 °С)	3.2504	5.2086	$\text{CuO} + \text{ZnO}$

Примечание: \* – отмечены анионномодифицированные оксиды.

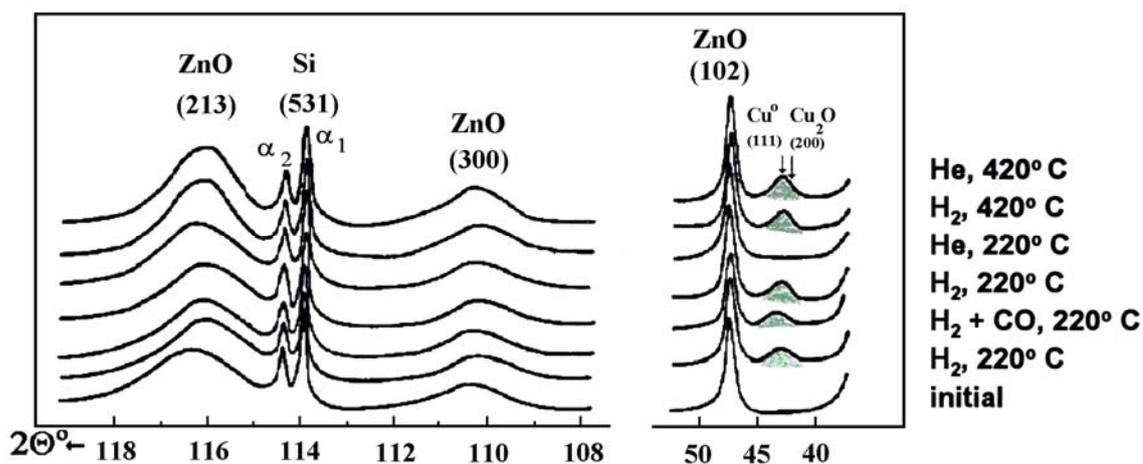


Рис. 3.2.11. Изменение дифрактограмм Cu-ZnO катализатора при изменении температуры и среды.

Разрушение химического взаимодействия компонентов и пространственное разделение фаз на любом этапе приготовления или работы катализатора приводит к потере каталитической активности [5].

### **Структурные превращения гидросиликатов меди и цинка при взаимодействии с водородом**

Cu-, Zn- и Cu-Zn- гидросиликаты были исследованы в связи с изучением их каталитических свойств в реакции синтеза метанола и его дегидрирования (до метилформиата или до  $\text{CO} + \text{H}_2$ ) [23].

Модельные CuSi-, Zn-Si и CuZnSi- оксогидроксидные соединения получены методом гомогенного нанесения-осаждения на  $\text{SiO}_2$  из растворов нитратов меди и цинка в присутствии мочевины [24]. После завершения осаждения осадок отфильтровывали, промывали и высушивали при  $T = 450^\circ\text{C}$ . На рис. 3.2.12. показаны дифрактограммы исходных образцов Cu-, Zn- и CuZn- гидросиликатов. Видно, что соединения рентгеноаморфны, а дифрактограммы малоинформативны. Для образца Cu-Si-O (кр. 1 на рис. 3.2.12) наблюдается гало в области углов  $2\theta = 20\text{--}27^\circ$ . С добавлением и увеличением содержания в образцах ионов цинка, на фоне гало в области углов  $2\theta = 20\text{--}27^\circ$  увеличивается интенсивность дифракционных линий с  $d = 2.56 \text{ \AA}$  и  $d = 1.53 \text{ \AA}$ . Отметим, что на дифрактограммах отсутствуют линии оксидов CuO и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . С использованием методов ИК-спектроскопии и магнитной восприимчивости [23–24] было показано, что во всех образцах присутствует Cu-Si-оксогидроксид ( $\text{Cu}_4\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (хризоколл), а в присутствии ионов  $\text{Zn}^{2+}$  –

нанодисперсный цинксиллит –  $Zn_3[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$  (идентифицируемый рентгенографически по двум дифракционным линиям, упомянутым выше, согласно данным ICDD, PDF-2, [00-029-1393]), который может содержать также и ионы меди.

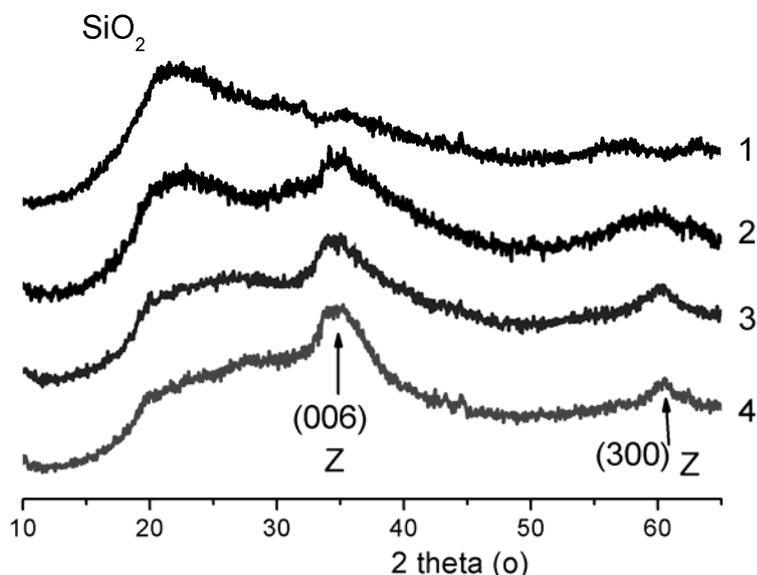


Рис. 3.2.12. Дифрактограммы силикатов меди (1), и меди-цинка с соотношением  $Cu:Zn:Si = 15:7:75$  (2);  $15:15:70$  (3),  $15:30:55$  (4).

Согласно [26] минерал хризоколла ( $Cu_4H_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot nH_2O$ ) представляет собой гидрогель или желатинообразный осадок, состав которого меняется в широких пределах ( $CuO - 32\% - 42\%$ ;  $SiO_2 - 38 - 42.5\%$ ). По данным [25] структура хризоколлы имеет «скрытокристаллический» характер, т.е. представляет собой агрегаты с беспорядочно ориентированными наноразмерными кристаллитами. Модель структуры предложена в работе [27] на основе интерпретации картин микродифракции и электронограмм. Структура представляет собой непрерывные сетки из  $Cu(O,OH)$ -октаэдров, связанных с непрерывными сетками из  $SiO_4$ -тетраэдров. Тетраэдры в плоскости (рис. 3.2.13) образуют шестичленные кольца. Вершинами тетраэдры обращены в разные стороны от плоскости их оснований (вдоль оси  $c$ ). Октаэдры сильно искажены, имеют форму тетрагональной бипирамиды, вытянутой вдоль оси  $a$ . Упорядоченность структуры может сильно нарушаться вследствие смещений тетраэдрической сетки относительно октаэдрической (вдоль оси  $b$ ). Структура представлена в орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 5.7 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.85 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.7 \text{ \AA}$ . (пр.гр. не определена).

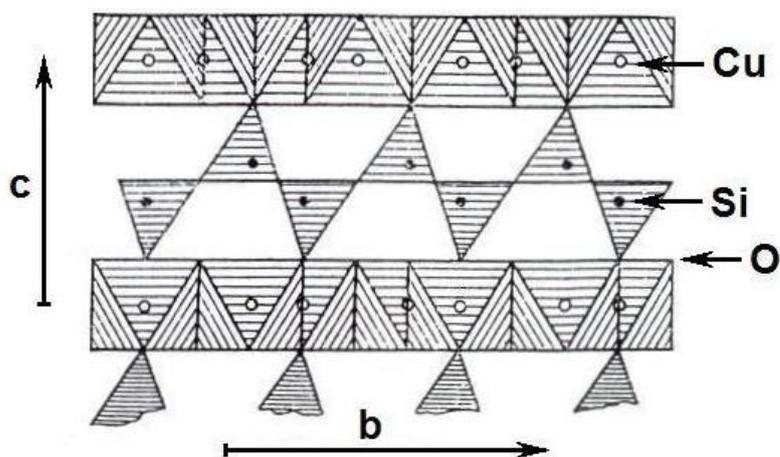


Рис. 3.2.13.  
Структура хризотиллы  
[26–27].

Цинксилит  $Zn_3[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$  имеет слоистую структуру, относящуюся к группе триоктаэдрических смектитов, содержащих тетра- и октаэдрические сетки в отношении 2:1 [26], причем ионы кремния занимают тетраэдрические позиции, а ионы Zn распределены в октаэдрических (из ионов кислорода) сетках и в межслое (рис. 3.2.14а). Причем в межслое ионы цинка координированы ионами кислорода воды и OH-групп, распределенных в межслоевом пространстве.

В Cu-цинксилите с аналогичной структурой из-за сильной её разупорядоченности и близкой рассеивающей способности ионов меди и цинка трудно определить распределение ионов меди в структуре. Однако можно полагать, что ионы меди, расположенные в пакете 2:1 в октаэдрическом окружении ионами кислорода, общими с  $SiO_4$  тетраэдрами, и ионы меди, расположенные в межпакетном пространстве и координированные молекулами воды, будут иметь различные свойства к восстановлению. В связи с этим образцы Cu-цинксилита были исследованы при нагреве в потоке водорода до  $T = 450\text{ }^\circ\text{C}$  методами XRD in situ.

На рис. 3.2.14-б представлены кривые ДТА и ДТГ и кривая изменения интенсивности дифракционной линии (111) меди при нагреве в токе  $H_2$  образца состава  $(0.3Cu+0.7Zn):Si = 3:4$ . Видно, что низкотемпературным эффектам на термических кривых соответствует резкий скачок интенсивности линии Cu(111) в той же области температур  $230\text{--}260\text{ }^\circ\text{C}$ , а второму термическому эффекту соответствует плавный подъём кинетической кривой восстановления меди. Из этих данных следует, что по характеру восстановления Cu-цинксилита можно выделить два сорта ионов меди: ионы меди 1 – быстро восстанавливающиеся в области температур  $230\text{--}260\text{ }^\circ\text{C}$ , и ионы меди 2 – медленно восстанавливающиеся в широкой области температур до  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Исходя из структуры цинксилита, можно полагать, что ионы меди 1 расположены в межпакетном

пространстве и более доступны для взаимодействия с водородом, чем ионы меди 2, расположенные в пакете между двумя кремнийкислородными тетраэдрическими сетками. Таким образом, Cu-цинксиллит можно описать формулой:  $Zn_{x-y}Cu_y(Zn_{3-x-z}Cu_{z-y}\square_x)[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ , где:  $Zn_{x-y}Cu_y$  – ионы, расположенные в межслое,  $(Zn_{3-x-z}Cu_{z-y}\square_x)$  – ионы, расположенные в слое,  $\square$  – катионные вакансии [28]. Температура восстановления ионов меди из межслоя – 230–250 °С; температура восстановления ионов меди из слоя возрастает до 450 °С. Определив количество восстановленной меди при заданной температуре, можно определить соотношение ионов  $Cu^{2+}$  в слое и в межслое. Соотношение ионов меди с различными окислительно-восстановительными свойствами может регулироваться способом приготовления катализаторов, что позволяет целенаправленно изменять их каталитические свойства.

Температуры восстановления меди из силикатов меди и меди-цинка были установлены методом термического анализа в токе водорода [28] и сравнены с данными для механической смеси (табл. 3.2.5).

Табл. 3.2.5.

CuO+SiO <sub>2</sub> (мех. смесь)	Cu:Si:O = 15:0:85	Cu:Si:O = 15:15:70
160–170 °С	185–190 °С	230–240 °С

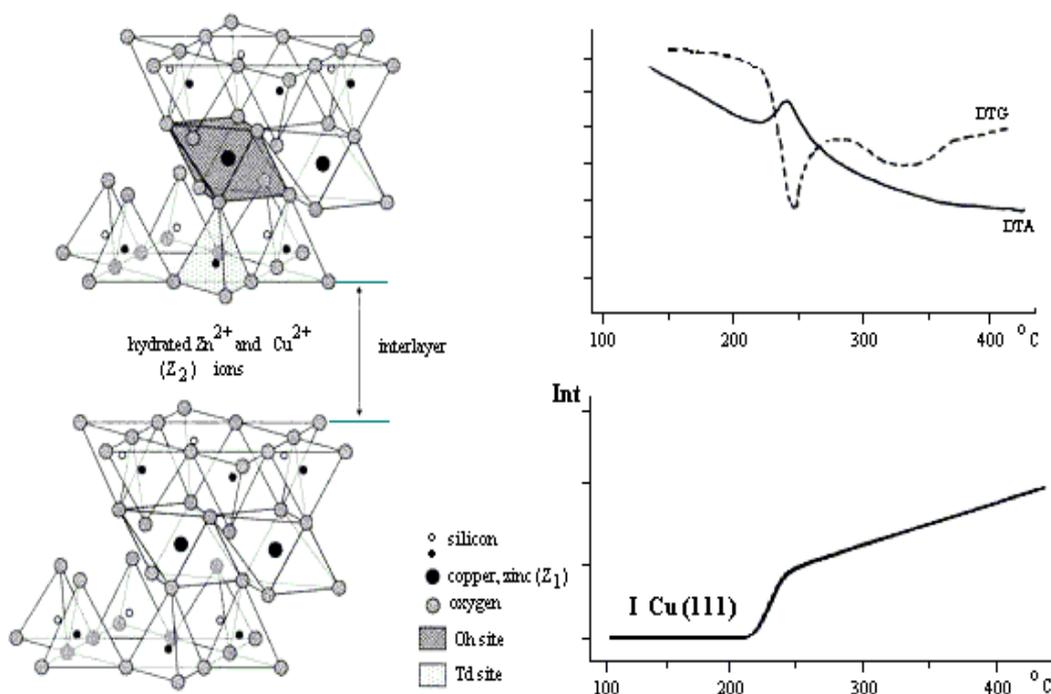


Рис. 3.2.14. Структура Cu-цинксилита:  $Z_2[Z_1][SiO_4](OH)_2nH_2O$ , б) кривые ДТА И ДТГ, кривая изменения интенсивности дифракционной линии (111) меди при нагреве в токе  $H_2$  образца состава  $(0.3Cu+0.7Zn):Si = 3:4$ .

Методом XRD *in situ* изучены образцы CuZnSi-оксидных катализаторов с целью выяснения окислительно-восстановительных свойств ионов меди в зависимости от состава и структуры Cu-содержащих соединений в данной системе. Были исследованы образцы, содержащие 15 ат. % Cu и разное содержание Zn (0, 7, 15 и 30 ат. %). Восстановление проводили в токе водорода в области температур до 400 °С. Реокисление проводили в токе гелия, содержащего ~0.05 % кислорода (He<sup>\*</sup>). На рис. 3.2.15 приведены данные для образца состава Cu:Zn:Si = 5:30:70

Показано, что при взаимодействии водорода с Си-цинксиллитом образование фазы Cu<sup>0</sup> происходит при более высокой температуре, чем при восстановлении хризоколлы и причем в области 2-х температур ~230–250 °С и 350–400 °С, что свидетельствует о восстановлении двух сортов ионов меди – из межслоя и из слоя в соответствии со структурой цинксиллита. При реокислении в He<sup>\*</sup> после восстановления при T = 250 °С и 350 °С фаза Cu<sup>0</sup> исчезает и появляется Cu<sub>2</sub>O (или CuO) на фоне дифракционной картины от цинксиллита. При T > 400 °С фаза Cu<sub>2</sub>O в токе He<sup>\*</sup> исчезает и появляется размытое гало в области углов дифракции ~ 20–30° 2θ, что свидетельствует о взаимодействии ионов меди с силикагелем. Дифракционные эффекты более четко проявляются в методе *ex situ* на образцах после термических обработок в реакторе (рис. 3.2.15 б). Например, более четко видно, что при реокислении ионы меди не возвращаются в структуру цинксиллита, а образуют фазу Cu<sub>2</sub>O.

При повышении температуры восстановления до 600 °С (метод *ex situ*) происходит разрушение цинксиллита, восстановление ионов цинка до Zn<sup>0</sup> и образование Си-Zn сплавов со структурой твердого раствора замещения на основе решетки Cu<sup>0</sup>, что установлено на основании изменения параметра решетки металла: для чистого Cu<sup>0</sup> (a<sub>Cu</sub> = 3.62 Å, для сплава – a = 3.66 Å).

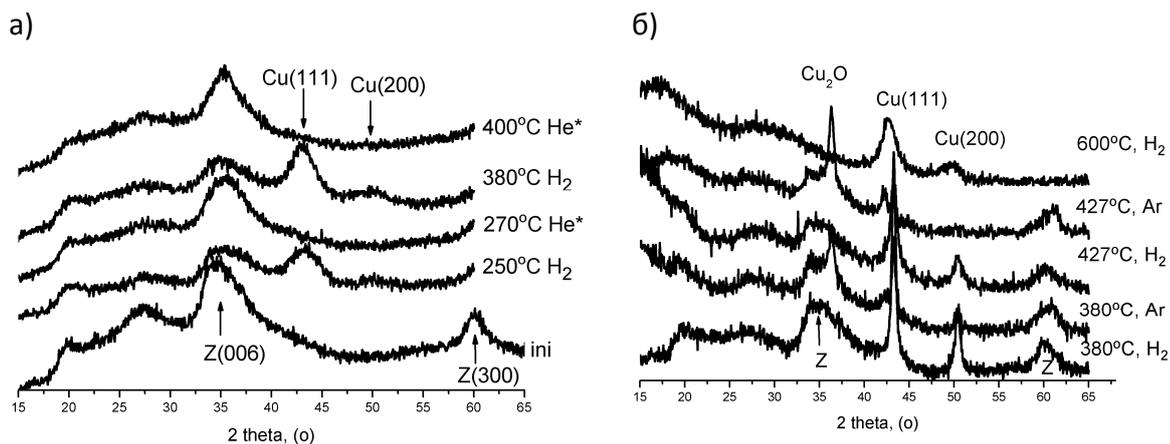


Рис. 3.2.15. Дифрактограммы образца  $Cu:Zn:Si = 15:30:55$  в условиях восстановления-реокисления, а) Съёмки в условиях *in situ* на дифрактометре, б) съёмки *ex situ* после термообработки в среде  $He$  или  $Ar$  в реакторе.

В данном разделе мы показали возможности и перспективность рентгенографического метода *in situ* в изучении строения медь-содержащих катализаторов в условиях активации. Знание закономерностей структурных превращений при взаимодействии  $Cu$ -содержащих катализаторов с водородом способствует целенаправленному выбору состава катализатора, оптимальных условий его активации и работы.

### Список литературы к разделу 3.2

1. а) Т.М. Yurieva, L.M. Plyasova, O.V. Makarova., T.A. Krieger//J.Molec. Catal. A:Chem. 1996, v. 113, p. 455; б) L.I. Kuznetsova, T.M. Yurieva, T.P. Minyukova. // React. Kinet. Catal. Lett. 1982, V. 19, p. 355; в) Т.П. Minyukova, I.I. Simentsova, A.V. Khasin, N.A. Stertsler, A.A. Khasin, T.M. Yurieva //Appl. Catal. A. 2002, V. 237, p. 171.
2. В.М. Устьянцев, В.П. Марьевич.// Изв. АН СССР, Неорг. материалы 1973, Т. 9, с. 336.
3. Л.М. Плясова, В.Ф. Ануфриенко, И. Бескровный, И.Ю. Молина, Т.А. Кригер, В.Н. Икорский, Т.В. Ларина, Л.П. Давыдова // ЖСХ. 2002, Т. 43, № 2, с. 274.
4. M.Lo Jacono, A. Cimino, M. Inversi // J Catal. 1982, V. 76, N 2, p. 320.
5. О.В. Макарова, Т.М. Юрьева, Г.Н. Кустова, Л.М. Плясова // Кинетика и катализ. 1993, Т. 34, № 4, с. 681.
6. L.M. Plyasova, L.P. Solovieva, T.A. Krieger, O.V. Makarova, T.M. Yurieva // J. Molec. Catal. A 1996, V. 105, p. 61.
7. Л.М. Плясова, Л.П. Соловьёва, Т.М. Юрьева, Т.А. Кригер, О.В. Макарова // Кинетика и катализ. 1996, Т. 37, № 4, с. 623;
8. L.M. Plyasova, I.Yu. Molina, T.A. Krieger, L.P. Davydova, T.M. Yurieva // J. Molec.Catal. A 2000, V. 158, p. 331.
9. Л.М. Плясова, И.Ю. Молина, Т.А. Кригер, Л.П. Давыдова, В.В. Малахов, Т.М. Юрьева // Кинетика и катализ. 2001, Т. 42, № 1, с. 139.

10. А.А. Хасин, Т.М. Юрьева, Л.М. Плясова, Г.Н. Кустова, Э. Жобик, В.И. Зайковский, В.Н. Пармон и др. // Рос. Хим. Ж. 2008, Т. L11, № 1, с. 32.
11. Т.М. Yurieva, L.M. Plyasova, O.V. Makarova, T.A. Krieger, V.I. Zaikovskii // 6-th Internat. Symp. on the Scientific Bases for the Prepar. of Heterogeneous Catalysts. –Belgium, 5–8.09.1994.– Proc., V. 2, p. 127–131.
12. L. Yalowicki, M. Daage, J.P. Bounelle //Appl.Catal. 1985, V. 16, p. 1.
13. L. Yalowicki, G. Wrobel, J.P. Bounelle // J.Catal. 1987, V. 107, p. 375.
14. Л.П. Соловьёва, С.В. Цыбуля, В.А. Заболотный. «Поликристалл – система программ для структурных расчетов». Новосибирск, 1988, с. 122.
15. Л.М. Плясова, Т.М. Юрьева, И.Ю. Молина, Т.А. Кригер, А.М. Балагуров, В.И. Зайковский, Г.Н. Кустова, В.В. Малахов, Л.С. Довлитова // Кинетика и катализ. 2000,Т. 41, № 3, с. 472.
16. Л.М. Плясова, Т.М. Юрьева, Т.А. Кригер, О.В. Макарова, В.И. Зайковский, Л.П. Соловьёва, А.Н. Шмаков //Кинетика и катализ. 1995, Т. 36, № 3, с. 464.
17. Л.М. Плясова, Т.М. Юрьева, Т.А. Кригер, О.В. Макарова // Кинетика и катализ. 1995, Т. 36, № 5, с. 769.
18. Т.М. Yurieva, L.M. Plyasova, V.I. Zaikovskii, T.P. Minyukova, A. Bliiek, J.C. Heuvel, L.P. Davydova, M.P. Demeshkina, E. Batyrev // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004, V. 6, p. 4522.
19. V.A. Trounov, V.T. Lebedev, A.E. Sokolov, D. Torok, I.K.van den Hyvel, E. Batyrev, T.M. Yurieva, L.M. Plyasova. // Crystallography Reports. 2007, V. 52, N 3, p. 473.
20. В.А. Трунов, В.Т. Лебедев, А.Е. Соколов, Ю.С. Грушко, Д. Торок, И.К. Ванн ден Хойвель, Э. Батырев, Т.М. Юрьева, Л.М. Плясова // Кристаллография. 2007, Т. 52, № 3, с. 496.
21. О.В. Макарова, Т.М. Юрьева, Л.М. Плясова, Т.А. Кригер, В.И. Зайковский // Кинетика и катализ. 1994, Т. 35, № 3, с. 406.
22. Т.Р. Minyukova, I.I. Simentsova, A.V. Khasin, N.V. Stertsler, N.A. Baronskaya, A.A. Khasin, T.M. Yurieva. // Appl.Catal. A 2002, V. 237, p. 171.
23. Т.П. Минюкова, Н.В. Штерцер, А.А. Хасин, Л.М. Плясова, Г.Н. Кустова, В.И. Зайковский, Л.П. Давыдова, Т.М. Юрьева и др.// Кинетика и катализ. 2008, Т. 49, № 6, с. 865.
24. Т.М. Yurieva, T.P. Minyukova, G.N. Kustova, M.P. Demeshkina, E.K. Poels, A. Bliiek, L.M. Plyasova, T.A. Krieger, V.I. Zaiikovskii // Mat. Res. Innovat. 2001, V. 5, p. 3.
25. К. Хёрлблат, К. Клейн. Минералогия по системе ДЭНА, М., Недра, 1982, с. 576.
26. Минералы. Справочник. Т. 4, В. 2, Слоистые силикаты. М., Наука, 1992, с. 405.
27. Ф.В. Чухров, Б.Б. Звягин, А.Н. Горшков и др. // Изв. АН СССР, сер. геол. 1968, № 6, с. 29.
28. Т.М. Yurieva, T.P. Minyukova, G.N. Kustova, M.P. Demeshkina, L.M. Plyasova, T.A. Krieger, V.I. Zaikovskii, V.V. Malakhov, L.S. Dovlitova // Mat.Res.Innovat. 2001, V. 5, p. 74.
29. Ю.З. Нозик. Р.П. Озеров, К. Хённик. Структурная нейтронография, Т.1, М., Атомиздат, 1979, с. 343.
30. G. Wrobel, A.d`Hauyser, J.P. Bonnelle // N. J. de Chemie. 1984, V. 8, N 5, p. 291.
31. Э.Н. Юрченко, А.И. Боронин, А.В. Зиборов, Л.М. Плясова // Кинетика и катализ. 1992, Т. 33, В. 2, с. 401.
32. R. Bechara, A.d`Hauyser, J.P. Bonnelle, G .Wrobel //J.Chim.Phys. 1992, V. 89, p. 853.

### 3.3. Формирование биметаллических наночастиц палладия с переходными металлами Pd-M (M = Co, Ni, Zn) в водороде

В данном разделе изложены XRD *in situ* данные, полученные при изучении формирования катализатора на основе Pd для реакций каталитического разложения гидразина и восстановления U(VI) до U(IV) гидразином и муравьиной кислотой. Образцы для исследования получены в ИОНХе им. Н.С. Курнакова РАН (Москва) и предоставлены нам для исследования. Все результаты опубликованы в совместных работах [1–2].

Введение благородного металла в координационное окружение металла платиновой группы может кардинально изменить физические и химические, в том числе каталитические, свойства исходного металла. Добавки переходных металлов (Ni, Co, Zn) к палладиевому катализатору значительно повышают его активность и селективность. В качестве соединений-предшественников для получения биметаллических наноматериалов можно использовать гетеробиядерные комплексы  $Pd^{II}(\mu-OOCMe)_4M^{II}L$ , в которых атомы палладия(II) и дополнительного двухвалентного металла прочно связаны карбоксилатными мостиками (M = Ni, Co, Zn, L = OH<sub>2</sub>, NCM, HOOCM) [3–4].

Нами был изучен восстановительный термолиз комплексов  $Pd^{II}(\mu-OOCM)_4Ni^{II}(OH)_2$  (**1**),  $Pd^{II}(\mu-OOCM)_4Co^{II}(OH)_2$  (**2**) и  $Pd^{II}(\mu-OOCM)_4Zn^{II}(OH)_2$  (**3**). Исследование комплексов **1-3** проводили на рентгеновском дифрактометре D-500 (Siemens), снабженном высокотемпературной камерой для исследования *in situ* порошковых образцов при давлении в 1 атм. в различных газовых средах (H<sub>2</sub>, He, воздух) в области 20–450 °C с регулируемой скоростью нагрева и подачи газовых потоков [5]. Скорость нагрева 10 °C/мин, скорость подачи газов 5–10 л/ч. По достижении заданной температуры образцы выдерживали 30 мин в заданной газовой среде и затем записывали очередную дифрактограмму. До и после подачи водорода камеру промывали гелием в течение 10–15 мин. Дифрактограммы регистрировали по схеме Брегга-Брентано. Для анализа фазового состава использовали базу дифракционных данных ICDD, PDF-2 [6]. По положению линии Pd(111), определяли параметр решетки металлической фазы ( $a = \sqrt{3} \cdot d_{111} \text{ \AA}$ , точность составляет  $\Delta a \pm 0.005 \text{ \AA}$ ). Из полуширины этой линии определяли размер области когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Шеррера:  $D = \lambda / \beta \cos \theta$ , где  $\beta$  – физическое уширение линии [7]. Для определения инструментальной ширины

линии использовали международный стандарт базы дифракционных данных ICDD – корунд SRM-676. На данном этапе исследования вклад микроискажений в ширину линии не учитывали, поэтому ошибка в определении размеров ОКР не менее 10 %. Рассмотрим полученные результаты.

### ***Pd-Ni***

На рис. 3.3.1. приведены дифрактограммы Pd-Ni комплекса, снятого при Тк, 190, 460 °С в токе водорода, при Тк после нагрева до 460 °С в токе водорода, при Тк на воздухе после нагрева до 460 °С и охлаждения в токе Н<sub>2</sub>. При Т = 190 °С происходит разложение исходного комплекса и появляются два широких рефлекса, которые при повышении температуры до 460 °С становятся более узкими и несколько смещаются в сторону больших углов 2θ. Эти два рефлекса можно отнести к линиям (111) и (200) ГЦК структуры, к которой принадлежат элементарные ячейки Pd (a = 3.890 Å) [01-046-1043] и Ni (a = 3.523 Å) [01-004-0850]. На рис. 3.3.1 указаны стрелками положения линий (111) и (200) для чистого Pd и Ni соответственно. Экспериментальные линии (111) и (200) лежат в промежутке между таковыми для Pd и Ni. Эти результаты свидетельствуют о том, что при терморазложении данного исходного соединения в токе Н<sub>2</sub> происходит восстановление ионов Pd и Ni и образование Pd-Ni твердого раствора замещения с ГЦК элементарной ячейкой (или Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> сплава), параметр которой с повышением температуры от 190 до 460 °С незначительно уменьшается от a = 3.782 Å до a = 3.767 Å (при Тк a = 3.750 Å), что соответствует, согласно правилу Vegарда, содержанию Ni в твёрдом растворе от 30 до 40 %. Кроме того, на дифрактограмме наблюдается очень слабый рефлекс Ni(111). При этом размер ОКР изменяется в процессе нагрева от 190 до 460 °С от ~ 4 до ~55 нм (данные приведены в таблице 3.3.1).

*Табл. 3.3.1. Параметры решетки и размеры ОКР Pd-Ni образца в зависимости от температуры и среды.*

Условия	a, Å ±0.005	D(111), nm ±10 % D
190C/H <sub>2</sub>	3.782	4
460C/H <sub>2</sub>	3.767	47
Тк/H <sub>2</sub>	3.750	53
Тк/воздух	3.748	55

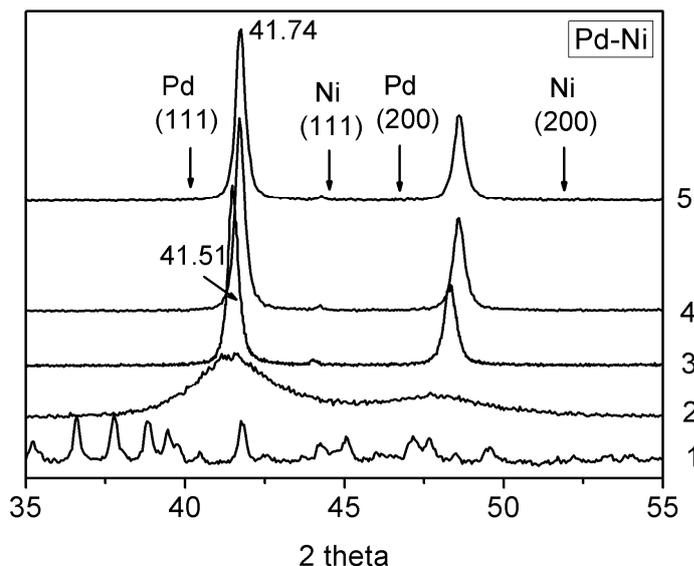


Рис. 3.3.1. Дифрактограммы, зарегистрированные при ступенчатом нагревании комплекса  $Pd^{2+}(\mu-OOCM)_4Ni^{2+}(OH)_2$  (1): 1 – 20 °C/воздух; 2 – 190 °C/H<sub>2</sub>; 3 – 460 °C/H<sub>2</sub>; 4 – 20 °C/H<sub>2</sub>, после 460 °C/H<sub>2</sub>; 5 – 20 °C/воздух, после 460 °C/H<sub>2</sub>.

### **Pd-Co**

Дифрактограммы образца Pd-Co, снятые в токе водорода в области температур от комнатной до 350 °C, представлены на рис. 3.3.2. Видно, что уже при T = 140 °C исходное соединение разрушилось и образовались наноразмерные частицы металла с ГЦК структурой и параметром решетки равным 3.855 Å и размером ОКР равным ~3–4 нм. Это значение параметра решетки меньше, чем для чистого Pd (3.890 Å [01-046-1043]), но больше, чем для Co (куб.) (a = 3.544 Å [01-015-0806]) (см. таблицу 3.4.2). Отметим также, что по мере повышения температуры до 350 °C в токе водорода параметр решетки наблюдаемой фазы постепенно уменьшается, т.е. в системе образуется Pd-Co сплав, причем с повышением температуры концентрация Co в нем растет (от ~20 до 35–40 %, согласно правилу Вегарда). При охлаждении образца в токе H<sub>2</sub> и замене водорода на воздух параметр решетки сплава не меняется и остается равным a = 3.77 Å. Если сплав охладить в потоке H<sub>2</sub> до комнатной температуры и вынести на воздух, то сплав остается устойчивым при комнатной температуре. Возможно, взаимодействие при данных условиях неполное, т.к. на дифрактограмме при T<sub>комн</sub> можно видеть слабые дифракционные линии Pd и Co. Если при T = 350–450 °C заменить поток H<sub>2</sub> на поток He (без очистки), то происходит окисление частиц Co и разложение сплава с выделением Pd и твердых растворов разного состава (рис. 3.3.2, кр. 5).

Табл. 3.3.2. Параметры решетки и размеры ОКР Pd-Co образца в зависимости от температуры и среды.

Условия	a, Å ±0.005	D(111), nm ±10 % D
140С/Н <sub>2</sub>	3.855	4
250С/Н <sub>2</sub>	3.824	4
300С/Н <sub>2</sub>	3.809	5
350С/Н <sub>2</sub>	3.781	6
Тк/Н <sub>2</sub>	3.767	6
Тк/воздух	3.771	6

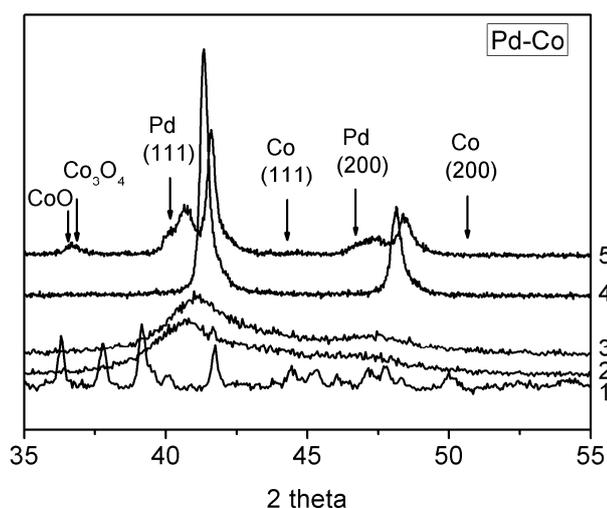


Рис. 3.3.2. Дифрактограммы, зарегистрированные при ступенчатом нагревании комплекса Pd<sup>2+</sup>(μ-OOCM)<sub>4</sub>Co<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub> (2) в атмосфере Н<sub>2</sub>: 1 – 20 °С; 2 – 140 °С; 3 – 250 °С; 4 – 460 °С; 5 – 20 °С/He, после 460 °С/Н<sub>2</sub>.

### Pd-Zn

Дифракционные данные, полученные методом *in situ*, для образца Pd-Zn представлены на рис. 3.3.3. При T = 140 °С исходное соединение разрушается. На дифрактограмме наблюдается широкое, несколько ассиметричное гало в области самых интенсивных рефлексов Pd и PdZn сплава и очень слабые рефлексы от продуктов распада исходного соединения. При повышении температуры до 390 °С дифракционная картина постепенно совершенствуется: уже при T = 250 °С исчезают слабые линии исходной структуры, остальные линии постепенно сужаются, появляются дополнительные рефлексы. При T = 390 °С наблюдаются линии сплава Pd-Zn (ICDD PDF-2, [01-006-0620]) и очень слабые рефлексы ZnO (d=2.81, 2.62, 2.48 Å (ICDD PDF-2 [01-036-1451])). После охлаждения в токе Н<sub>2</sub> дифракционная картина принципиально не изменилась. Наблюдается незначительное смещение дифракционных линий при Тк по сравнению с положением при T = 390 °С, что связано с линейным расширением при нагреве и охлаждении образца. При вынесении образца на воздух дифракционная картина не изменяется.

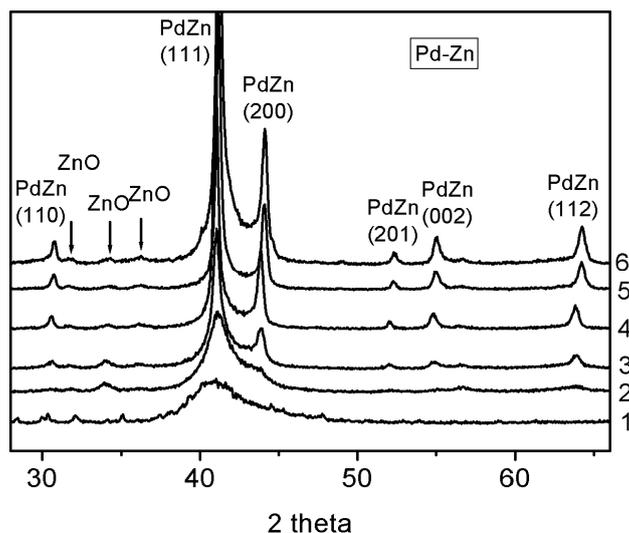


Рис. 3.3.3. Дифрактограммы, зарегистрированные при ступенчатом нагревании комплекса  $\text{Pd}^{2+}(\mu\text{-OOCM})_2\text{Zn}^{2+}(\text{OH})_2$  (3) в атмосфере  $\text{H}_2$ : 1 – 140 °C; 2 – 250 °C; 3 – 325 °C; 4 – 390 °C; 5 – 20 °C,  $\text{H}_2$ , после 390 °C/ $\text{H}_2$ ., 6 – 20 °C, воздух, после 390 °C/ $\text{H}_2$ .

Табл. 3.3.3. Расчет и индцирование дифрактограммы сплава PdZn. \*–рефлексы ZnO.

Pd-Zn – Тк-в-х (после 390 °C/ $\text{H}_2$ ) dhkl (Å)	JCPDS [01-006-0620 ]		Теор.расчет P4/mmm a=4.10 Å, c=3.346 Å	
	hkl	dhkl(Å)	hkl	dhkl(Å)
2.90	110	2.90	110	2.899
2.81*				
2.62*			101	2.592
2.48*				
2.19	111	2.19	111	2.19
2.05	200	2.05	200	2.050
1.86			210	1.833
1.75			201	1.748
1.67	002	1.685	002	1.673
1.62*			211	1.608
1.45	112	1.449	112	1.449

В таблице 3.3.3 приведены межплоскостные расстояния дифракционных линий (dhkl), рассчитанные из дифрактограммы (Тк, воздух) и сравнены с данными, приведенными в статье [6] и в базе данных ICDD-JCPDS [01-006-0620]. Из приведенных данных видно, что не все линии проиндцированы в соответствии с данными JCPDS. Поскольку данные JCPDS были получены в 1950 г., то возможно из-за недостаточного

качества рентгенограмм были неучтены слабые дифракционные линии, поэтому мы провели теоретический расчет  $d_{hkl}$  по программе «Поликристалл» [8] согласно параметрам решетки и симметрии, указанным в картотеке JCPDS [01-006-0620]. Сравнение экспериментальных данных с теоретическим расчетом показывает, что все линии на дифрактограмме принадлежат структуре PdZn.

В целом полученные рентгенографические данные показывают, что при температурах выше 150 °С исходные гетеробиметаллические комплексы разлагаются и появляются широкие рефлексы, которые при повышении температуры сужаются и несколько смещаются в сторону больших углов  $2\theta$ . Подобные изменения дифракционной картины мы связываем с тем, что в атмосфере  $H_2$  происходит восстановление Pd(II) и M(II) и образование смешанно-металлических частиц, укрупняющихся от 3–5 нм до ~50 нм при дальнейшем нагревании. Причем, полнота взаимодействия для Pd-Ni и Pd-Zn не зависит от температуры. Pd-Co сплавы менее устойчивы и для этой системы степень взаимодействия зависит от условий нагрева. На примере изучения реакций каталитического разложения гидразина и восстановления U(VI) до U(IV) гидразином и муравьиной кислотой в [1,2] показано, что каталитическая активность наночастиц Pd-Ni значительно превосходит активность стандартного нанесенного катализатора Pd/SiO<sub>2</sub>, содержащего такое же количество атомов палладия, тогда как наночастицы Pd-Co, Pd-Zn не катализируют изученные реакции.

### **Список литературы к разделу 3.3**

1. А.В. Ананьев, Б.Г. Ершов, Е.В. Абхалимов, Л.М. Плясова, И.Ю. Молина, Д.И. Кочубей, Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев // ДАН. 2010, Т. 433, № 6, с. 773.
2. Б.Г. Ершов, А.В. Ананьев, Л.М. Плясова, М.Н. Варгафтик и др. // Российские нанотехнологии, 2011, Т. 6, № 5–6, с. 79.
3. Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, Н.В. Черкашина, В.Н. Икорский, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев // Известия АН. Сер. хим. 2005, № 9. с. 2149.
4. N.Yu. Kozitsyna, S.E. Nefedov, F.M. Dolgushin, N.V. Cherkashina, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev // Inorg. Chim. Acta. 2006, V. 359, p. 2072.
5. Т.А. Кригер, Л.М. Плясова // В сб. «Катализ и катализаторы» (Фундаментальные исследования). Новосибирск, ИК СО РАН. 1998. с. 210.
6. ICDD, – International Centre for Diffraction Data, PDF-2, PC WIN. 2000.
7. А. Гинье. Рентгенография кристаллов. М., физматгиз, 1961, с. 604.
8. Л.П. Соловьёва, С.В. Цыбуля, В.А. Заболотный. «Поликристалл»- система программ для структурных расчетов. Новосибирск, 1988, с. 122.

### 3.4. Эволюция фазового состава V-Nb-Mo-O катализаторов в зависимости от условий термообработки

Нестехиометрические оксиды молибдена характеризуются широким структурным разнообразием. При восстановлении триоксида молибдена могут образовываться или структуры кристаллографического сдвига (также называемые фазами Магнели), или полигонно-сетчатые структуры. Важной особенностью этих соединений является возможность замещения атомов молибдена переходными элементами, такими, как ванадий, ниобий, вольфрам и др.

Всплеск интереса к смешанным оксидам на основе молибдена с полигонно-сетчатой структурой, наблюдающийся в настоящее время, связан с их каталитической активностью в селективном окислении лёгких алканов и их производных. Так, например, V-Mo-Nb оксиды активны в низкотемпературном окислении этана в этилен [1–4], ацетонитрил [5] и уксусную кислоту [1, 4, 6–7]. Набор образующихся фаз в подобных катализаторах определяется составом и условиями приготовления, в частности условиями термической обработки [1, 4, 7].

Для установления условий термообработки тройных V-Nb-Mo оксидов нами было подробно изучен генезис структуры при термообработке в окислительной среде (на воздухе) и в инертной среде (гелии) на примере образца катионного состава  $V_{0.3}Nb_{0.37}Mo_1$ , обладающего оптимальными каталитическими свойствами в [8]. В качестве исходного для *in situ* исследований использовался образец после сушки на воздухе при 220°C, который затем нагревался в камере дифрактометра в токе гелия или на воздухе. Подобный состав был выбран для исследования процессов формирования, поскольку для него соотношение  $Mo^{6+}/M^{5+}$ , где  $M = V + Nb$ , соответствовало соотношению шести- и пентавалентных катионов в структуре  $Mo_5O_{14}$ . Структура приведена на рис. 3.4.1. Характерной её особенностью является наличие плоской протяжённой сетки, построенной из октаэдров и пентагональных бипирамид. Каждая бипирамида соединяется по рёбрам с пятью октаэдрами, формируя характерный мотив структуры. При формировании трёхмерной структуры сетки накладываются друг на друга трансляционно вдоль оси *c* [9].

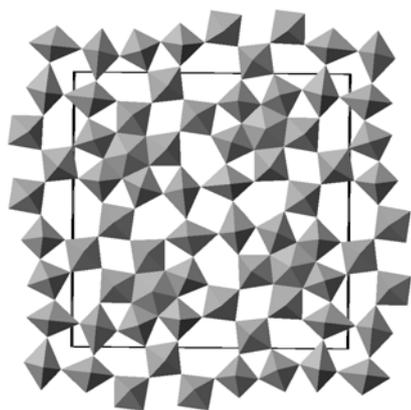


Рис. 3.4.1. Вид структуры типа  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  в плоскости  $ab$ .

В качестве дополнительного независимого метода исследования фазового и химического состава образующихся в результате термообработки соединений был использован метод дифференцирующего растворения (ДР) [10].

На рис. 3.4.2 представлены рентгенограммы образца  $\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.37}\text{Mo}_1\text{O}_x$ , записанные в высокотемпературной камере на воздухе при температурах 25–650 °С (кр. 2–8). Высушенный при 220 °С образец является рентгеноаморфным (рис. 3.5.2, кр. 2). На рентгенограмме наблюдается только два широких и размытых гало при углах  $2\theta \approx 22^\circ$  и  $2\theta \approx 26\text{--}27^\circ$ . При нагревании образца до 300 °С появляется дополнительное широкое гало при  $2\theta = 8^\circ$ , максимумы при  $22^\circ$  и  $26.5^\circ$  становятся более интенсивными (рис. 3.4.2, кр. 3). При дальнейшем нагревании до температуры 500 °С происходит сужение и увеличение интенсивности пика при  $2\theta = 22^\circ$ , при этом интенсивность линий при  $2\theta = 8^\circ$  и  $26.5^\circ$  практически не меняется (рис. 3.4.2, кр. 4–5). При нагревании до 550 °С появляются рефлексы, относящиеся к структуре типа  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ , теоретическая рентгенограмма которого представлена на рис. 3.4.2, кр. 1. Параметры решётки этой фазы составляют  $a = 22.874 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.015 \pm 0.001 \text{ \AA}$ .

При температуре 650 °С на рентгенограмме помимо линий, относящихся к структуре типа  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ , появляется дополнительный рефлекс при  $2\theta = 27.3^\circ$  и увеличивается интенсивность линии при  $2\theta = 12.3^\circ$ . Это свидетельствует о появлении фазы оксида  $\text{MoO}_3$  [ICDD, PDF-2, 00-035-0609]. Поскольку данные дифференцирующего растворения (см. табл. 3.4.1) показывают, что состав и содержание тройной фазы после термообработки при температуре 650 °С не изменяется, по сравнению с образцом, прокалённым на воздухе при 550 °С, то можно сделать вывод о том, что при данных температурах происходит кристаллизация примесных оксидов молибдена (менее 5 % по данным ДР).

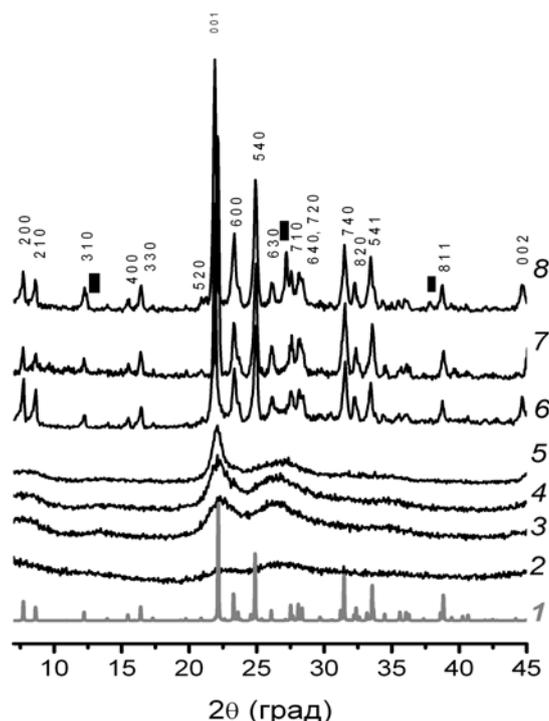


Рис. 3.4.2. Рентгенограммы образца  $V_{0.3}Nb_{0.37}Mo_1O_x$ , полученные в режиме *in situ* на воздухе при температурах: (2) – 25 °С; (3) – 300 °С; (4) – 400 °С; (5) – 500 °С; (6) – 550 °С; (7) – 600 °С; (8) – 650 °С.

Обозначения: (□) –  $MoO_3$ , без обозначения – дифракционные линии фазы типа  $Mo_5O_{14}$ . (1) – теоретическая рентгенограмма структуры типа  $Mo_5O_{14}$ .

Полученные рентгенографические данные сопоставлены в табл. 3.4.1 с данными химического фазового анализа (данные ДР). Видно, что при увеличении температуры прокалики от 300 до 550 °С происходит увеличение количества тройного оксида. При этом изменяется и его состав: содержание ниобия уменьшается, а содержание ванадия увеличивается.

Табл. 3.4.1. Данные ДР и РФА для образца состава  $V_{0.3}Nb_{0.37}Mo_1O_x$  в зависимости от условий термообработки.

Условия термообработки		Данные РФА	Данные ДР	
			Количество $VNbMoO_x$ фазы, %	Катионный состав $VNbMoO_x$ фазы V/Mo/Nb
Среда	Температура, °С			
Воздух	300	Наноструктура	56	0.19/0.54/1
Воздух	400	Наноструктура	82	0.23/0.44/1
Воздух	500	Структура типа $Mo_5O_{14}$	95	0.27/0.36/1
Воздух	650	Структура типа $Mo_5O_{14}$ $MoO_3$ (следы)	95	0.27/0.34/1
Гелий	550	Наноструктура $MoO_2$	88	0.20/0.41/1
Гелий	650	Наноструктура $MoO_2$ $Nb_{18}V_5O_{55}$	83	0.16/0.28/1

На рис. 3.4.3 представлены рентгенограммы высушенного образца, записанные в потоке гелия в высокотемпературной рентгеновской камере при температурах 25, 400, 500 и 550 °С (кр. 2–5), а также прокалённого в реакторе (*ex situ*) в гелии при температуре 650 °С (кр. 6).

При нагревании до 400 °С, так же, как и при прокаливании на воздухе, наблюдаются три широких гало при углах  $2\theta = 8, 22$  и  $26^\circ$  (рис. 3.4.3, кр. 3). При температуре 500 °С происходит увеличение интенсивности и сужение линии при  $2\theta = 22^\circ$  при сохранении двух гало при  $2\theta = 8^\circ$  и  $26^\circ$  (рис. 3.4.3, кр. 4). Увеличение температуры до 550 °С приводит к появлению дополнительных рефлексов при  $2\theta = 26.30, 36.80, 37.50, 41.35,$  и  $53.40^\circ$ , относящихся к структуре типа рутила (ICDD, PDF-2, 00-002-0422, [00-044-0253]), (рис. 3.4.3, кр. 5). При увеличении температуры до 650 °С помимо этих линий появляются также рефлексы при  $2\theta = 20.8, 27.0, 30.5, 33.0, 34.9^\circ$ , которые можно отнести к соединению  $\text{Nb}_{18}\text{V}_4\text{O}_{55}$ . Отклонения рассчитанных параметров решетки ( $a = 7.99 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $b = 16.81 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.15 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ) от литературных данных для последней фазы, возможно, обусловлены некоторыми изменениями его стехиометрии, что подтверждается также данными ДР (см. табл. 3.4.1).

В отличие от прокалики на воздухе, в гелии при температуре 550 °С ещё не произошла кристаллизация V-Nb-Mo фазы, хотя по данным ДР количество соединения  $\text{V}_{0.20}\text{Nb}_{0.41}\text{Mo}_1$  составляет 84 % (табл. 3.4.1). Высокое содержание ниобия в фазе тройного оксида обусловлено образованием V-Mo оксида со структурой типа рутила и, следовательно, недостатком молибдена и ванадия в составе V-Nb-Mo оксида. При температуре 650 °С образуется Nb-V оксид, при этом количество ниобия в составе тройного оксида уменьшается по сравнению с образцом, прокалённым при 550 °С (см. табл. 3.4.1). Отметим, что даже при температуре 650 °С тройной оксид имеет одномерно-упорядоченную структуру (см. рис. 3.4.3), характеризующуюся межплоскостными расстояниями  $d \approx 4 \text{ \AA}$  и  $2 \text{ \AA}$ . С повышением температуры от 400 до 650 °С на дифрактограммах происходит изменение полуширины рефлексов  $00l$  ( $d \approx 4 \text{ \AA}$  и  $2 \text{ \AA}$ ), то есть изменение размеров блоков в направлении [001] от 7 нм при температуре 400 °С до 60 нм при 650 °С. Это соответствует увеличению количества слоёв в блоке от  $\approx 20$  до  $\approx 150$ . Однако, сами слои остаются разупорядоченными, о чем свидетельствует отсутствие на дифрактограмме полного набора линий, соответствующих структуре типа  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ .

Если при  $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  поток гелия заменить на воздух, то согласно дифракционным данным наблюдается только V-Nb-Mo-оксид типа  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  и средним составом  $\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.37}\text{Mo}_1\text{O}_x$  (рис. 3.4.3, кр. 7).

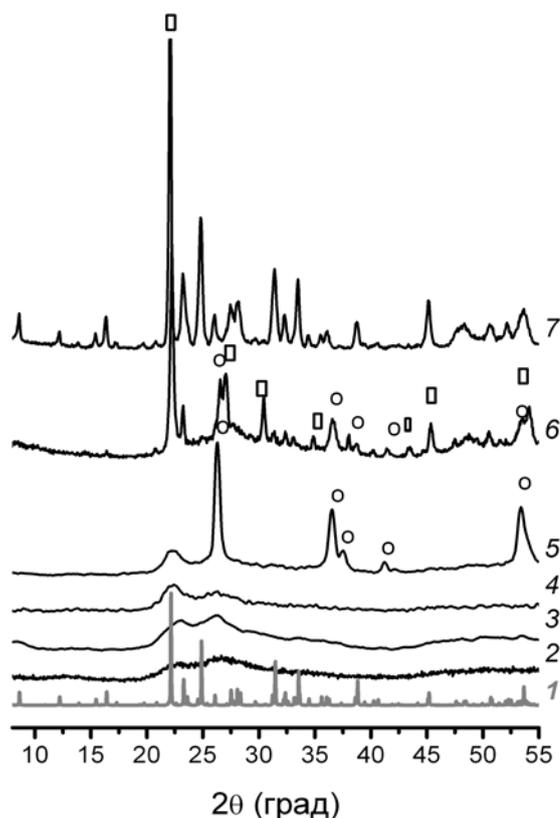


Рис. 3.4.3. Рентгенограммы образца  $\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.37}\text{Mo}_1\text{O}_x$ , полученные в режиме *in situ* в токе гелия при температурах: (2) –  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (3) –  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (4) –  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (5) –  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (6) –  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (7) – на воздухе при  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  после термообработки в токе гелия при  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Обозначения: (o) –  $(\text{V},\text{Mo})\text{O}_2$ , (□) –  $\text{Nb}_{18}\text{V}_5\text{O}_{55}$ ; без обозначения – дифракционные линии фазы типа  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ . (1) – теоретическая рентгенограмма структуры типа  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ .

Таким образом, согласно описанным выше данным рентгеновской дифракции, при термообработке при температурах  $300\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  вне зависимости от среды термообработки в тройном V-Nb-Mo соединении упорядочение произошло только вдоль оси *c*, чем объясняется появление пика 001 на рентгенограмме (см. рис. 3.4.2 и рис. 3.4.3). В плоскости слоя структура ещё не сформирована, о чём говорит отсутствие рефлексов *hk0* структуры  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ .

В литературе подобную дифракционную картину (узкий пик при  $d \approx 4\text{ }^{\circ}\text{A}$  и гало при  $d \approx 3.4\text{ }^{\circ}\text{A}$ ) для близких каталитических систем связывают с образованием наноструктурированных частиц [11–12]. При дальнейшем исследовании аналогичных наноструктурированных предшественников полигонно-сетчатых оксидов молибдена нами была разработана и предложена модель структуры, а также проведено моделирование этой дифракционной картины по формуле Дебая [13]. По нашим

представлениям, наноразмерный домен в предшественнике оксида типа  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  построен из характерных для структуры типа  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  пентагональных кластеров, которые накладываются друг на друга вдоль направления  $[001]$ . Эти структурные фрагменты соединяются между собой разупорядоченными межблочными границами, формируя компактный материал. Модель структуры предшественника представлена на рис. 3.4.4, а на рис. 3.4.5 – приведены дифрактограммы – рассчитанная по данной модели (кр.1) и экспериментальная для наноструктурированного V-Nb-M- оксида (кр. 2).

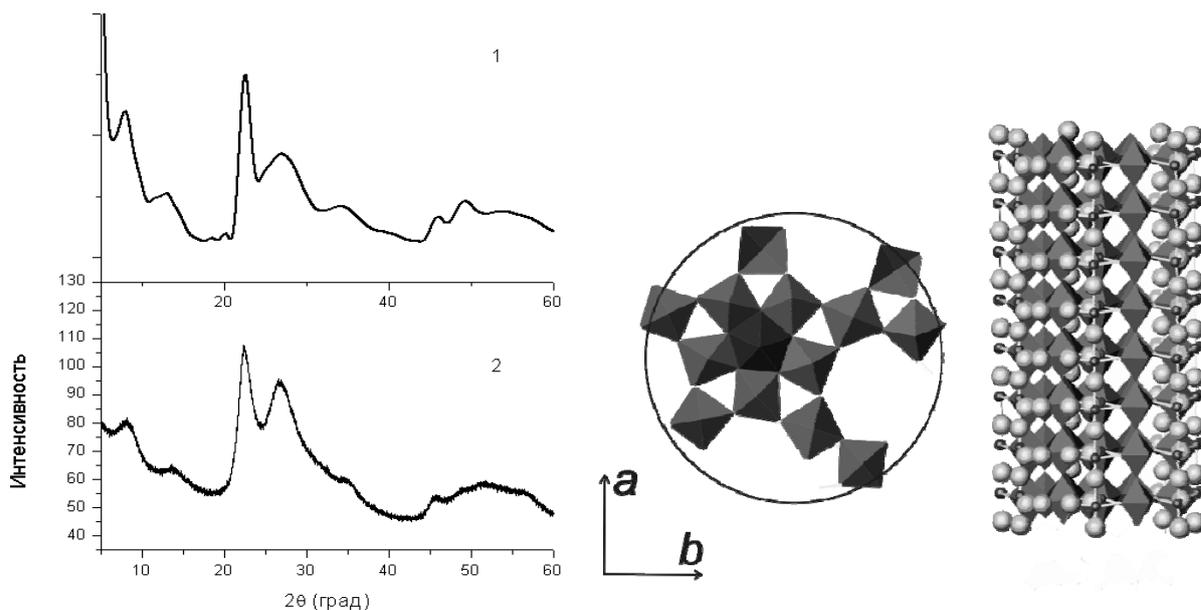


Рис. 3.4.4. Дифракционная картина, рассчитанная для призматической частицы (1) и экспериментальная рентгенограмма (2) для наноструктурированного оксида катионного состава  $\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.37}\text{Mo}_1$ .

Рис. 3.4.5. Схематическое изображение призматической частицы.

Применение рентгенографического метода *in situ* для исследования процесса формирования многокомпонентных VNbMo оксидных катализаторов позволило выявить условия формирования и стабильности наноструктурированного оксида. Исследования каталитических свойств этих образцов показало, что именно наноструктура наиболее активна и селективна в отношении продуктов парциального окисления этана, а формирование кристаллических фаз (оксида  $(\text{V,Nb,Mo})_5\text{O}_{14}$  на воздухе или  $\text{MoO}_2$  в гелии) приводит к ухудшению каталитических свойств [13–14].

### **Список литературы к разделу 3.4**

1. E.M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young, P.H. Kasai. // *J. Catal.* 1978, V. 52, N5, p. 116.
2. R. Burch, R. Swarnakar. // *Appl. Catal.* 1991, V. 70, p. 129.
3. O. Desponds, R.L. Keiski, G.A. Somorjai. // *Catal. Lett.* 1993, V. 19, p. 17.
4. P. Botella, J.M. Lopez Nieto, A. Dejoz, M.I. Vazquez, A. Martinez-Arias. // *Catal. Today.* 2003, V. 78, p. 507.
5. V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, G.I. Aleshina, L.M. Plyasova, L.S. Dovlitova, O.B. Lapina, D.F. Khabibulin, A.A. Vlasov. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2006, V. 87, N 2, p. 377.
6. M. Merzuoki, B. Taouk, L. Monceaux, E. Bordes, P. Courtine. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1992, V. 72, p. 165.
7. K.R. Ruth, R. Burch. // *J. Catal.* 1998, V. 175, p. 16.
8. Т.Ю. Кардаш, Л.М. Плясова, В.М. Бондарева, Т.В. Андрушкевич, А.В. Ищенко, Ю.А. Чесалов, Л.С. Довлитова. // *Кинет. Катал.* 2009, Т. 50, № 1, с. 54.
9. L. Kihlborg. // *Arkiv Kemi* 1963, V. 21, p. 427.
10. V.V. Malakhov, A.A. Vlasov // *Kinet. Katal.* 1995, V. 36, p. 503.
11. S. Knobl, G.A. Zenkovets, G.N. Kryukova, O. Ovsitser, D. Niemeyer, R. Schlogl, G. Mestl. // *J. Catal.* 2003, V. 215, p. 177.
12. H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfander, U. Wild, R. Shlogl. // *Cat. Lett.* 1997, V. 44, p. 153.
13. Т.Ю. Кардаш. Дисс. канд. хим. наук. Новосибирск: Институт Катализа СО РАН, 2010.
14. T.Yu. Kardash, L.M. Plyasova, V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, L.S. Dovlitova, A.I. Ischenko, A.I. Nizovskii, A.V. Kalinkin. // *Appl. Catal. A* 2010, V. 375, p. 26.

### 3.5. Исследование железо-хром-калиевого оксидного катализатора в условиях приготовления, активации и работы

Железо-хром-калиевая оксидная система используется в качестве катализатора дегидрирования алкилароматических углеводородов и была исследована нами в связи с решением задач по усовершенствованию технологии приготовления этого катализатора.

Промышленный катализатор готовят смешением соответствующих оксидов (70 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 20 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 8 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 2 %  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) в виде пасты с последующим формованием, сушкой при 110 °С, прокаливанием при 650 °С. Модельные образцы и образцы катализаторов были приготовлены в лаборатории дегидрирования и предоставлены нам для рентгенографического исследования. Результаты опубликованы в совместных работах [1–6].

Предварительные исследования показали, что в катализаторе имеют место обратимые превращения, и при обычных условиях наблюдаются лишь продукты распада активных соединений [1]. В связи с этим нами было проведено изучение этого катализатора методом *in situ* в условиях приготовления (воздух), активации (азот + водяной пар) и работы (углеводород + водяной пар) сначала на модельных системах. Были изучены отдельные составляющие катализатора с постепенным добавлением компонентов. При этом было установлено, что:

— Карбонат калия, вводимый в катализатор в виде  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , обезвоживается при температуре 200–250 °С, превращаясь в  $\beta\text{-K}_2\text{CO}_3$  моноклинной сингонии ( $a = 5.65 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.85 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.91 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.50$ ) и при 425 °С в  $\beta\text{-K}_2\text{CO}_3$  гексагональной сингонии ( $a = 5.70 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.16 \text{ \AA}$ ) [7]. Эти превращения обратимы. Ни азот, ни водяной пар, ни углеводороды не влияют на фазовый состав карбоната калия.

— В системе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  при температуре выше 600 °С происходит взаимодействие между компонентами с образованием феррита калия  $\text{KFeO}_2$  (структурный тип  $\beta$ -кристобалита, пр.гр.  $\text{Fd}3\text{m}$ ,  $a = 7.958 \text{ \AA}$  [8–9]), который при комнатной температуре неустойчив, и разлагается на  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и аморфную  $\text{K}_2\text{O}$ .  $\text{K}_2\text{O}$  реагирует с  $\text{CO}_2$ , содержащемся в воздухе, превращаясь в  $\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . Азот с водяным паром снижают температуру взаимодействия окиси железа с карбонатом

калия до 400–450 °С. В углеводородной среде феррит калия также неустойчив и частично разлагается на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-K}_2\text{CO}_3$ .  $\rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ .

— Добавление к этой системе силиката калия ведет к стабилизации структуры  $\text{KFeO}_2$  в углеводородной среде. Силикат калия при повышении температуры разлагается на  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  [9].  $\text{SiO}_2$  при  $T > 200$  °С имеет структуру  $\beta$ -кristобалита и образует с ферритом калия изоморфную смесь, что отражается на величине параметра решетки  $\text{KFeO}_2$ .

Структура феррита калия принадлежит к структурному типу  $\beta$ -кristобалита. Структура имеет в своей основе кубическую плотнейшую упаковку ионов кислорода, в которой ионы  $\text{Si}^{4+}$  в  $\beta\text{-SiO}_2$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в феррите калия занимают одни и те же тетраэдрические позиции (рис. 3.5.1). Ионы калия в структуре занимают пустоты с к.ч. 12. Этим объясняется их неограниченная взаимная растворимость, а добавление к  $\text{KFeO}_2$  устойчивых к восстановлению ионов кремния способствует повышению его устойчивости в условиях реакции.

— Оксид хрома взаимодействует с карбонатом калия, образуя  $\alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4$  [10–11], который при температуре  $> 600$  °С обратимо переходит в  $\beta\text{-K}_2\text{CrO}_4$ . В углеводородной среде хромат калия разлагается,  $\text{Cr}^{6+}$  восстанавливается до  $\text{Cr}^{3+}$ , который в катализаторе в зависимости от условий восстановления может образовывать  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (который способствует закоксуыванию катализатора) или изоморфно замещать  $\text{Fe}^{3+}$  в феррите калия, что улучшает его каталитические свойства. Установление этого эффекта позволило выбрать оптимальные условия регенерации катализатора.

Проанализировав данные для модельных систем, можно выявить, что происходит с катализатором на разных стадиях его формирования и работы.

1) При активации в среде (азот+водяной пар,  $T = 600$  °С) происходит формирование его структуры. В этих условиях он содержит фазы:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_x\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ .

2) При дегидрировании (бутилен + вод. пар,  $T = 600$  °С) заканчивается формирование активного компонента:  $\text{Fe}^{3+}$ , входящий в состав  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , и  $\text{Cr}^{6+}$  восстанавливаются, образуя шпинель  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Феррит калия, стабилизированный кремнием, остаётся без изменений. Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  могут также замещать ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в феррите калия.

3) При регенерации ( $O_2$  + водяной пар,  $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) происходит окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  с образованием  $\gamma - \alpha-Fe_2O_3$  и  $\beta-K_2CrO_4$ .

4) После охлаждения катализатора наблюдаются  $\alpha-Fe_2O_3$  или  $Fe_3O_4$  (в зависимости от среды охлаждения),  $\alpha-K_2CrO_4$ , и  $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ . Феррит калия разлагается.

Табл. 3.5.1. Фазовый состав FeCrKSi- катализатора в различных условиях.

Условия	Фазовый состав катализатора
Воздух, 20 °С	$\alpha-Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O + K_2SiO_3 \cdot nH_2O$
$N_2$ + в. пар, 650 °С	$\alpha-Fe_2O_3 + KFe_{1-x}Si_{0.75x}Cr_{0.25x}O_2 + \beta-K_2CrO_4$
Углевод. + в. пар, 600 °С	$Fe_3O_4 + KFe_{1-x}Si_{0.75x}Cr_{0.25x}O_2$
$O_2$ + в. пар = 1:10, 600 °С	$\alpha-Fe_2O_3 + KFe_{1-x}Si_{0.75x}Cr_{0.25x}O_2 + \beta-K_2CrO_4$
Воздух, 20 °С, через 12 ч	$\alpha-Fe_2O_3 + \alpha-K_2CrO_4 + KHCO_3 + Cr_2O_3$

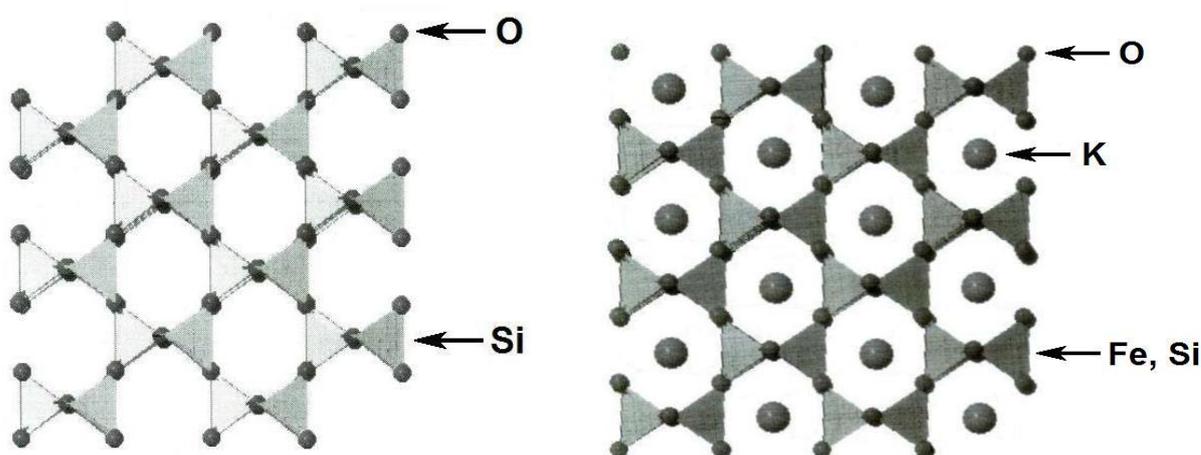


Рис. 3.5.1. Структура  $\beta$ -кристобалита и твердого раствора кремния в феррите калия.

Конечные результаты исследования фазового состава катализатора представлены в табл. 3.5.1 и детально изложены в работах [1–6]. На рис. 3.5.1 изображена структура феррита калия, стабилизированного кремнием.

Таким образом, сопоставление результатов исследования фазового состава образцов, снятых при комнатной температуре и при температуре реакции в разных средах показало, что в данном катализаторе имеют место обратимые превращения, как в отдельных компонентах, так и в самом катализаторе, и что при комнатной температуре наблюдаются лишь продукты распада активных соединений.

Так как основной составляющей (до 70 вес. %) в данном катализаторе является оксид железа, то фаза феррита калия формируется на его поверхности, то есть с точки

зрения закономерностей формирования, фазообразование в данной системе происходит в результате топохимической реакции между оксидом железа и другими компонентами шихты. Продуктами взаимодействия являются обычные кислородные соединения – твердые растворы замещения на основе структуры феррита калия. При этом глубина взаимодействия, а следовательно, количество и распределение активного компонента зависят от дисперсности оксида железа, температуры, времени контакта, и подбирая  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разной оптимальной дисперсности, можно регулировать процесс фазообразования [6].

Сопоставление фазового состава Fe-Cr-K-Si катализатора и модельных систем с каталитическими свойствами в реакции дегидрирования алкилароматических углеводородов позволило впервые, благодаря использованию методов высокотемпературной рентгенографии в контролируемых условиях, выявить активный компонент этого катализатора – твердый раствор хрома и кремния в феррите калия, который на воздухе при комнатной температуре неустойчив. Понимание процессов, происходящих на разных стадиях приготовления и эксплуатации катализатора, позволило усовершенствовать технологию его приготовления и регенерации [3–4]. Знание структуры активного компонента дало возможность предложить новые катализаторы дегидрирования углеводородов среди соединений, изоструктурных ферриту калия [5].

### **Список литературы к разделу 3.5**

1. Л.М. Плясова, М.М. Андрушкевич, Р.Г. Котельников, Р.А. Буянов, Г.А.Храмова, Г.Н. Кустова, М.В. Виллерт // Кинетика и катализ. 1976, Т. 17, № 3, с. 750.
2. Л.М. Плясова, М.М. Андрушкевич, Р.Г. Котельников, Р.А. Буянов, Г.А. Храмова, Г.Н. Кустова, С.Ф.Беднов // Кинетика и катализ. 1976, Т. 17, № 5, с. 1295.
3. М.М. Андрушкевич, Л.М. Плясова, В.В. Молчанов, Р.А. Буянов, Г.П. Котельников, В.К. Абрамов // Кинетика и катализ. 1978, Т. 19, № 2, с. 422.
4. М.М. Андрушкевич, Л.М. Плясова, В.В. Молчанов, Г.П. Котельников // Кинетика и катализ. 1988, Т. 29, с. 1271.
5. В.В. Молчанов, Л.М. Плясова, М.М. Андрушкевич // Кинетика и катализ. 1989, Т. 30, с. 1508.
6. В.В. Молчанов, М.М. Андрушкевич, Л.М. Плясова // Кинетика и катализ. 1991, Т. 32, с. 1008.
7. S.J. Scheider, E.M. Levin // J.Amer.Ceram.Soc. 1973, V. 56, p. 219.
8. T.F.W. Barth.// J.Chem.Phys., V. 3, P. 323.
9. R.W.G. Wyckoff. Crystal structures, V. 1, 1962.
10. J. Choinocki, R. Kozlowski, J. Haber.// J.Solid St.Chem. 1974, V. 11, p. 150.
11. C. Pristorius.// Z. Phys.Chem. В 1962, V. 35, p. 109.

### 3.6. Формирование активного состояния Cu-Co-O – катализатора синтеза высших спиртов из синтез-газа

Катализаторы на основе меди и кобальта применяют для прямого высокоселективного синтеза высших спиртов из синтез-газа [1–2]. В работе [3] показано, что при приготовлении этих катализаторов в зависимости от соотношения компонентов могут образоваться два типа оксидных соединений – со структурами типа шпинели и делафосита. Наиболее высокую селективность в реакции образования спиртов проявляет делафосит –  $\text{Cu}^{1+}\text{Co}^{3+}\text{O}_2$ . Согласно [4–5], структура делафосита – слоистая, Ионы  $\text{Co}^{3+}$  расположены в октаэдрических позициях двухслойных пакетов из ионов кислорода, а ионы  $\text{Cu}^{1+}$  находятся между слоями октаэдров в середине рёбер тригональных призм, образованных атомами кислорода соседних пакетов (рис. 3.6.1). Элементарная ячейка  $\text{Cu}^{1+}\text{Co}^{3+}\text{O}_2$  в ромбоэдрической установке R3-m (пр. гр. 166) имеет параметры:  $a = 5.95 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 27.7^\circ$  [5] или в гексагональной установке [6]:  $a = 2.849 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.141 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .

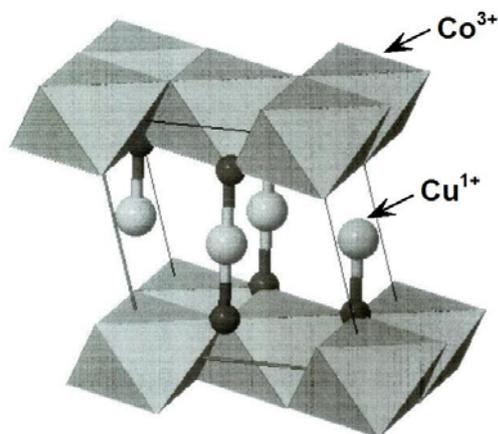


Рис. 3.6.1. Структура делафосита  $\text{CuCoO}_2$ .

Как показано в работах [7–9], каталитические свойства делафосита зависят от температуры реакции: при  $T = 200\text{--}290^\circ\text{C}$  образуются преимущественно углеводороды, при  $T = 300\text{--}370^\circ\text{C}$  – углеводороды + высшие спирты, при  $T > 370^\circ\text{C}$  – только углеводороды.

В связи с этим катализаторы со структурой делафосита были изучены методом XRD *in situ* в трёх температурных областях, различающихся направлением гидрирования CO: при  $T = 250, 350$  и  $400^\circ\text{C}$  в условиях активации водородом и в условиях гидрирования CO (в среде  $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Образцы получены в ЛКПОУ и предоставлены нам для рентгенографического исследования. Методика исследования методом XRD *in situ*

описана в гл. 2 и в [9, 10]. В качестве стандарта использован порошок кремния. Параметры решетки металлических фаз определяли по положению рефлекса (311),  $\Delta a = \pm 0.001 \text{ \AA}$  при комнатной температуре в среде после выдерживания при соответствующей температуре. Результаты подробно изложены в работах [7–9]. На рис. 3.6.2 показаны фрагменты дифрактограмм Cu-Co – катализатора при взаимодействии с водородом (процесс активации катализатора). Показано, что модельный катализатор синтеза спиртов  $\text{CuCoO}_2$  при восстановлении водородом в процессе активации полностью переходит в сплав меди-кобальта  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$  (с параметром решетки  $a = 3.587 \text{ \AA}$ ), который при  $T > 350 \text{ }^\circ\text{C}$  распадается на  $\text{Cu}^0$  ( $a = 3.615 \text{ \AA}$ ) [10] и  $\beta\text{-Co}$  ( $a = 3.557 \text{ \AA}$ ) [11].

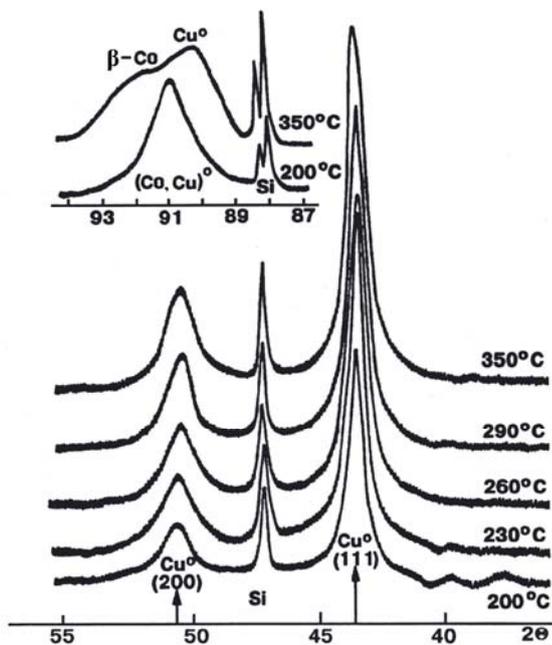


Рис. 3.6.2. Фрагменты дифрактограмм Cu-Co – катализатора при взаимодействии с водородом.

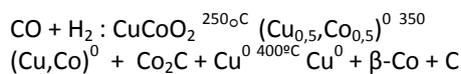
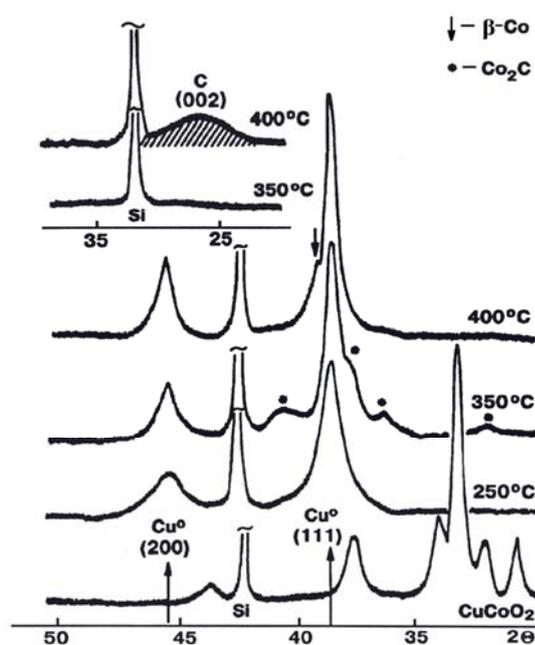


Рис. 3.6.3. Фрагменты дифрактограмм Cu-Co – катализатора в среде  $(\text{CO} + \text{H}_2)$ .

Под воздействием реакционной среды  $(\text{CO} + \text{H}_2)$  (рис. 3.6.3) катализатор претерпевает следующие изменения: при повышении температуры до  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  образуется сплав  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ , который выше  $310 \text{ }^\circ\text{C}$  частично распадается, переходя в карбид кобальта [10] и  $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$  сплав, обедненный кобальтом ( $a = 3.605 \text{ \AA}$ ). Согласно данным электронной микроскопии [7–9], фаза  $\text{Co}_2\text{C}$  образуется на поверхности частиц сплава, покрывая его поверхность. Нагревание до  $370 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к разрушению

карбида кобальта и CuCo-сплава с образованием отдельных фаз  $\beta$ -кобальта и меди. Одновременно образуется углерод из карбида кобальта. Причем, на электронно-микроскопических снимках видно, что частицы фазы  $\beta$ -Co расположены на концах углеродных нитей [7]. В таблице 3.6.1 приведен фазовый состав катализатора в реакционной среде и состав продуктов гидрирования CO при различных температурах.

Табл. 3.6.1. Фазовый состав CuCoO–катализатора в реакционной среде и состав продуктов гидрирования CO при различных температурах.

Температура °С	Фазовый состав катализатора	Состав продуктов реакции
230–280	$\text{CuCo}^0$	Углеводороды
280–370	$\text{CuCo}^0 + \text{Co}_2\text{C} + \text{Cu}^0$	Спирты+ углеводороды
>370	$\text{Cu}^0 + \beta\text{Co} + \text{C}$	Углеводороды

Таким образом, установлена взаимосвязь между фазовым составом катализатора в реакционной среде и селективностью реакции гидрирования CO. Выявлена роль карбида в образовании центров, активных в синтезе высших спиртов. Показано, что восстановление меднокобальтового катализатора с образованием сплава CuCo еще не обеспечивает возможность синтеза спиртов, и только формирование наряду с Co или CuCo-фазой карбида кобальта приводит к созданию активных центров, на которых могут образовываться спирты.

### Список литературы к разделу 3.6

1. P. Courty, D. Durand, A. Sagier, E. Freund // J. Molek. Catal. 1982, V. 17, N 1–2, p. 241.
2. X. Xiaoding, E.B.M. Doesburg, J.J.F. Scholten // Catal.Today. 1987, N 2, p. 125.
3. Г.Г. Волкова, Т.М. Юрьева, Л.М. Плясова // Кинетика и катализ. 1995, Т. 36, N 6, с. 883.
4. А.С.Поваренных. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, Наук. думка, 1968, с. 256.
5. E.F. Bertaut, C. Delorne //COREA 1954, V. 238, p. 1829.
6. E.F. Bertaut, C. Delorne //Bull.de la Socite Frans. De Mineralogie et de Crystallogr. 1958, V. 81, p. 19.
7. Г.Г. Волкова, Л.М. Плясова, Т.А. Кригер, В.И. Зайковский, Т.М. Юрьева //Кинетика и катализ. 1998, Т. 39, № 5, с. 1.
8. G.G. Volkova, T.A. Krieger, L.M. Plyasova, V.A. Zaikovskii, T.M. Yurieva // Stud.Sur. Sci. Catal. 1997, V. 7, p. 67.
9. G. G Volkova, T.M. Yurieva et al // J. Molec. Catal. A 2000, V. 158, p. 389.
10. ICDD, PDF-2 00-004-0836 (Cu, a = 3.615Å).
11. ICDD, PDF-2, 00-015-0806.(Co-cub, a = 3.557Å).
12. ICDD, PDF-2, 00-005-0704 (Co<sub>2</sub>C).

### 3.7. Формирование и структура активного состояния Co-Al-O катализатора Фишера–Тропша

Нанесенные на различные носители кобальтовые системы являются катализаторами синтеза Фишера–Тропша (СФТ), которые селективны в отношении образования линейных алканов [1]. В данном параграфе будет рассматриваться катализатор типа Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Предшественником активного компонента катализатора является оксид кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, который активируется восстановлением. После восстановления Co-содержащие катализаторы содержат высокодисперсный металлический кобальт и CoO. Свойства катализаторов СФТ существенно зависят от условий их восстановления. Вопрос о восстановлении кобальтовых катализаторов в литературе освещен в основном с помощью метода температурно-программируемого восстановления [2–4], который не является прямым, и выводы о течении процесса, как правило, не подкреплены структурными данными. Для того, чтобы понять, как зависит структура, размер частиц, соотношение образующихся фаз от условий обработки катализатора (среды, температуры, времени восстановления и режима нагрева) и уметь регулировать эти характеристики, влияющие на активность, селективность, стабильность катализатора, необходимо разобраться в механизме восстановления на макро- и микроуровне. Для этого необходимо следить за структурными изменениями в процессе восстановления нанесенных катализаторов. Полезным также является проведение исследований с использованием модельных систем, в качестве которых могут служить нанокристаллические образцы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и твердые растворы Co<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub>. Однако исследования *ex situ* этих объектов являются недостаточными, т.к. наноразмерные частицы кобальта реокисляются на воздухе.

Поэтому в данной работе было проведено *in situ* исследование процесса восстановления нанесенного катализатора Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сравнении с модельными системами, монофазными образцами Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и твердыми растворами Co<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (x = 0.05, 0.1, 0.2).

### Исследование исходных образцов $\text{Co}_3\text{O}_4$

Исследовался процесс восстановления образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  массивного и нанесенного на оксид алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , различного происхождения (табл. 3.7.1). Все образцы представляют собой структуру  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с размерами частиц 130–330 Å, значения удельной поверхности оксида кобальта находятся в диапазоне 18–100 м<sup>2</sup>/г.

Отметим, что один из монофазных образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а именно,  $\text{Co}_3\text{O}_4(1)$  имеет примерно тот же средний размер областей когерентного рассеивания и удельную поверхность (табл. 3.7.1), что и нанесенный образец  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (5).

Табл. 3.7.1. Методы приготовления, параметры микроструктуры, параметр элементарной ячейки исходных образцов.

Образец	Метод приготовления	Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	ОКР, Å	Параметр ячейки, Å
$\text{Co}_3\text{O}_4(1)$	Получен из $\text{Co}(\text{OH})\text{CO}_3$ разложением на воздухе при $T = 300$ °С	100	140	8.083(1)
$\text{Co}_3\text{O}_4(2)$	Получен из образца (1) прокаливанием на воздухе при $T = 500$ °С 4 часа	22.3	310	8.084(1)
$\text{Co}_3\text{O}_4(3)$	ч. д. а.	22.5	330	8.083(1)
$\text{Co}_3\text{O}_4(4)$	ч. д. а.	16	320	8.086(1)
$\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5)	Получен из нитрата кобальта методом пропитки с последующим терморазложением при температуре 250 °С. В образце содержится 18 % $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	70/200	130	8.085(3)

Оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  имеет структуру шпинели (пространственная группа симметрии  $Fd\bar{3}m$ , кристаллохимическая формула  $\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$ , где  $\text{Co}^{2+}$  находится в тетраэдрической позиции 8a (1/8,1/8,1/8),  $\text{Co}^{3+}$  находится в октаэдрической позиции 16d (1/2,1/2,1/2). В табл. 3.7.2 приведены результаты уточнения структуры исходных образцов. При уточнении проводилось варьирование координаты кислорода, заселенности катионных позиций и тепловых параметров. Результаты уточнения показывают, что во всех исследуемых образцах, несмотря на их различное происхождение, обнаруживается большое количество вакансий, как в тетраэдрических, так и октаэдрических позициях (заселенность обеих катионных позиций существенно меньше 1). Кроме того, для образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4(2)$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4(3)$  (табл. 3.7.2) обнаруживается наличие атомов кобальта в дополнительной (“нешпинельной”) октаэдрической позиции 16c (0,0,0).

Таким образом, из структурного анализа видно, что во всех образцах оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  присутствует значительное количество катионных вакансий, т.е. кристаллохимическая формула  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ . Наличие катионных вакансий согласуется с литературными данными [5]. В данном случае, формально не соблюдается условие электронейтральности. Данные ИК-спектроскопии показали, что во всех образцах присутствуют карбонат и нитрат анионы, которые, очевидно, компенсируют с точки зрения электронейтральности недостаток катионов в структуре шпинели.

### **Рентгеновское дифракционное исследование *in situ* в токе 100 % $\text{H}_2$**

Для определения минимальной температуры восстановления и фазового состава на разных стадиях процесса были проведены рентгеновские исследования *in situ*. Восстановление проводили чистым водородом. Для монофазных образцов минимальная температура восстановления (фиксирувалась по появлению рефлексов фазы  $\text{Co}$  (г.п.у.)) составила для  $\text{Co}_3\text{O}_4(1)$  – 190 °С,  $\text{Co}_3\text{O}_4(2)$  – 210 °С,  $\text{Co}_3\text{O}_4(3)$  – 190 °С, т.е. минимальные температуры восстановления массивных образцов близки, но слегка отличаются. Если сравнить два образца  $\text{Co}_3\text{O}_4(1)$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4(2)$ , полученные из одного предшественника, то можно предположить, что минимальная температура восстановления зависит от удельной площади поверхности (размера частиц). С ее уменьшением увеличивается минимальная температура восстановления. При одинаковой удельной площади поверхности для образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4(2)$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4(3)$  также наблюдаются различия в минимальной температуре восстановления. Возможно, этот эффект связан с различным содержанием точечных дефектов в структуре исходных образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4(2,3)$ .

Для нанесенного образца  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(5)$  температура начала восстановления в среде 100 %  $\text{H}_2$  (появления рефлексов фазы  $\text{CoO}$ ) составила 180 °С. Рефлексы металлического  $\text{Co}$  появляются только при дальнейшем увеличении температуры до 260 °С.

После определения минимальной температуры восстановления была проведена серия экспериментов для уточнения кристаллической структуры  $\text{Co}_3\text{O}_4$  перед началом восстановления. Для этого при температуре ниже на 10°, чем минимальная температура восстановления, проводилась съемка рентгенограмм в интервале углов  $2\theta = 30^\circ \dots 50^\circ$  до тех пор, пока прекратятся изменения в интенсивностях пиков, т.е. пока структура образцов не станет стабильной при данной температуре. Только после этого проводилась съемка в диапазоне углов  $2\theta = 15^\circ - 70^\circ$ . Уточнение структуры показало, что структура всех исследуемых образцов оксида кобальта перед восстановлением перестраивается.

В образцах  $\text{Co}_3\text{O}_4(1)$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4(2)$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4(3)$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(5)$  наблюдается увеличение заселенности октаэдрических и тетраэдрических позиций, а также для  $\text{Co}_3\text{O}_4(1)$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4(3)$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(5)$  увеличение заселенности дополнительной “нешпинельной” позиции (табл. 3.7.2), т.е. в образцах уменьшается количество одних дефектов (катионных вакансий) и нарастает количество других дефектов (межузельных атомов) [6].

Табл. 3.7.2. Кристаллическая структура исходного  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и перед началом восстановления.

Образец	Позиция	Исходная структура, Tкомн.		Структура перед восстановлением, при T °C		
		Заселенность позиции	Co/O	Заселенность позиции	Co/O	T, °C
$\text{Co}_3\text{O}_4(1)$	8a	0.77	0.77	0.79	0.64	170
	16d	0.81	0.81	0.84		
	16c	0 – 0.01	0 – 0.01	0.04		
$\text{Co}_3\text{O}_4(2)$	8a	0.77	0.77	0.86	0.73	200
	16d	0.82	0.82	1.00		
	16c	0.05	0.05	0.03		
$\text{Co}_3\text{O}_4(3)$	8a	0.81	0.81	0.86	0.70	180
	16d	0.85	0.85	0.88		
	16c	0.04	0.04	0.08		
$\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(5)$	8a	0.87	0.87	0.89	0.72	170
	16d	0.84	0.84	0.91		
	16c	0 – 0.01	0 – 0.01	0.08		

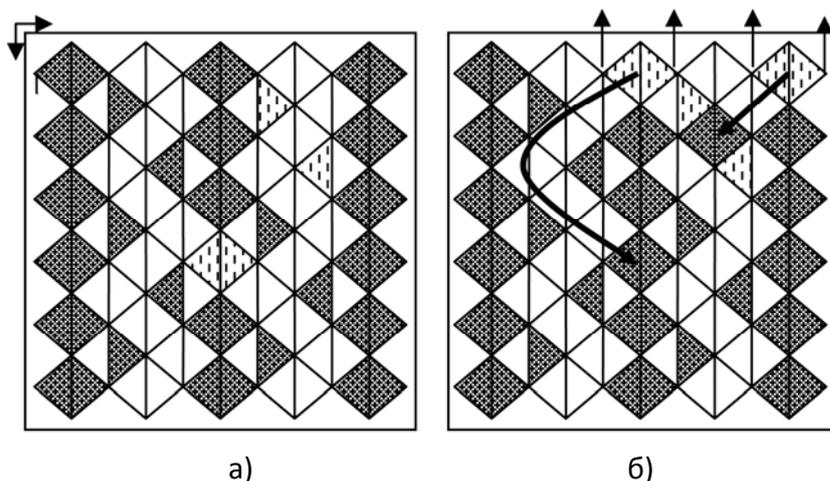


Рис. 3.7.1. а) Точечные дефекты (вакансии в структуре шпинели); б) частичное заполнение вакансий и дополнительных октаэдрических пустот при восстановлении.

Исходя из полученных данных можно предположить структурный механизм восстановления оксида кобальта: в изначально дефектном образце  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (вакансии в октаэдрических и тетраэдрических позициях, рис. 3.7.1а) под действием водорода и температуры уходит избыточный кислород, катионы по каналам заполняют вакансии в

основных позициях и дополнительные «нешпинельные» октаэдрические позиции (рис. 3.7.1б). Наличие атомов кобальта в «нешпинельных» позициях означает заполнение двух соседних октаэдров, стыкующихся по ребрам, т.е. появление фрагментов структуры CoO в структуре Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (при этом фазы CoO не наблюдается). Из этого следует, что в структуре как монофазного, так и нанесенного Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> образуются кластеры со структурой CoO.

### **Исследование процесса восстановления монофазного Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Тем не менее, для монофазных образцов не наблюдается появления кристаллической фазы CoO, а Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сразу восстанавливается до металлического Co (г.п.у.). Процесс полного восстановления происходит при температуре, при которой началось восстановление.

В процессе реакции для монофазного образца Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на рентгенограммах (рис. 3.7.2) не наблюдается сужения дифракционных линий металлического кобальта (которое свидетельствовало бы об увеличении размера образующихся частиц), а происходит только увеличение их интенсивности. Таким образом, после начала восстановления рентгенографически сразу фиксируется появление достаточно крупных металлических частиц Co (~200 Å), и в дальнейшем наблюдается увеличение их количества. Это, по-видимому, говорит о том, что в рамках отдельной частицы восстановление до металлического кобальта идет очень быстро.

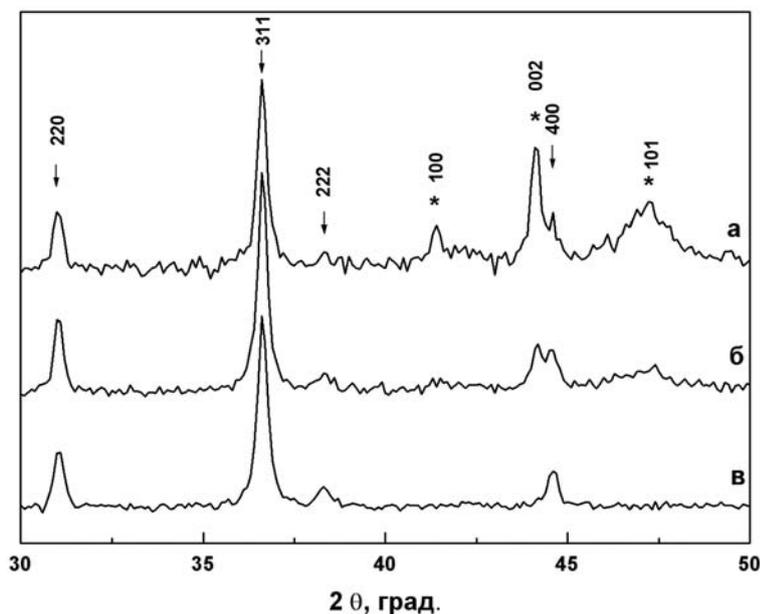


Рис. 3.7.2. Рентгенограммы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в процессе восстановления при T=190 °C с выдержкой на температуре а) 70 мин., б) 40 мин., в) 10 мин. Стрелками обозначены рефлексы фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, символом (\*) – Co (г.п.у.).

### **Рентгеновское дифракционное исследование *in situ* $\text{Co}_3\text{O}_4$ в атмосфере 6 % $\text{H}_2$ + 94 % $\text{He}$**

На первый взгляд возникает противоречие с литературными данными [2–4], которые свидетельствуют о двухстадийности восстановления ( $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ ) с результатами дифракционных экспериментов в токе чистого водорода (восстановление в одну стадию  $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Co}$ ). Поэтому были проведены дополнительные рентгеновские дифракционные эксперименты методического характера, в которых изменялись условия восстановления: изменялась концентрация водорода в смеси газа и скорость потока.

Так как ТПВ эксперименты проводятся в основном в среде 5–10 % водорода, то для прояснения роли концентрации  $\text{H}_2$  мы проводили *in situ* эксперимент в токе газовой смеси 6 %  $\text{H}_2$  + 94 %  $\text{He}$  (скорость потока  $50 \text{ см}^3/\text{мин.}$ ). На рис. 3.7.3 представлены экспериментальные дифракционные картины для образца  $\text{Co}_3\text{O}_4(1)$  при температурах 190–280 °C в токе 6 % водорода. На рис. 3.7.3 видно, что при  $T = 250 \text{ °C}$  наблюдается появление дополнительного пика ( $2\Theta = 42.36^\circ$ ), который соответствует рефлексу 200 фазы  $\text{CoO}$ . Таким образом, в токе 6 % водорода восстановление массивного образца происходит через образование промежуточной фазы  $\text{CoO}$ . Конечным продуктом восстановления является металлический кобальт со структурой г.п.у.

Таким образом, из приведенных данных видно, что различия в результатах, полученных различными методами при восстановлении массивных образцов, связаны с концентрацией водорода. В чистом водороде восстановление  $\text{Co}_3\text{O}_4(1)$  идет в одну стадию до металлического кобальта, а при уменьшении концентрации водорода отчетливо наблюдается двухстадийность процесса.

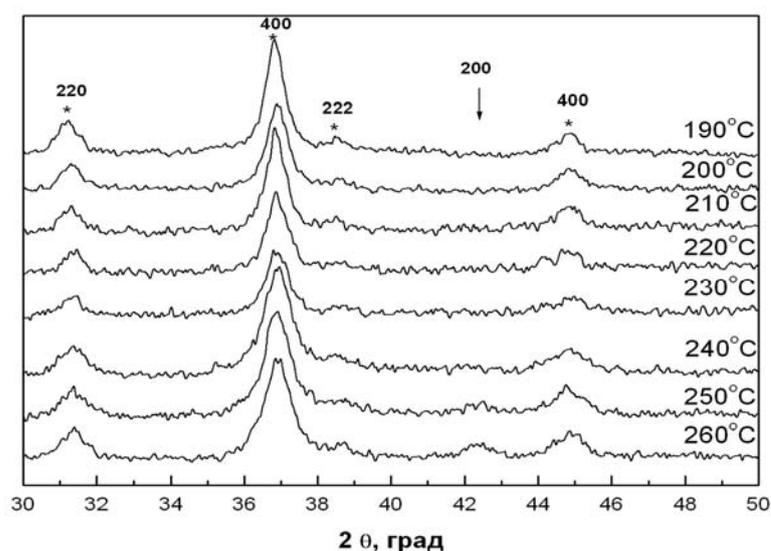


Рис. 3.7.3. Рентгенограммы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (1) при восстановлении смесью 6 %  $\text{H}_2$  + 94 %  $\text{He}$  при температурах 190–260 °C. Символом (\*) обозначены рефлексы фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , стрелками –  $\text{CoO}$ .

### Рентгенографические *in situ* исследования в атмосфере 100 % H<sub>2</sub> при варьировании скорости потока

Помимо концентрации водорода, по-видимому, может оказывать влияние на стадийность химической реакции также скорость потока восстановительной смеси. Поэтому были проведены эксперименты по восстановлению оксида кобальта с различными скоростями потока неразбавленного водорода (25, 10 см<sup>3</sup>/мин). На рис. 3.7.4 приведены рентгенограммы образца Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(3), нагретого в чистом водороде со скоростью потока 25 см<sup>3</sup>/мин. Видно, что при температуре 250 °С в области по 2θ ~ 44,5° появляется пик, соответствующий рефлексу 002 металлического Co (г.п.у.).

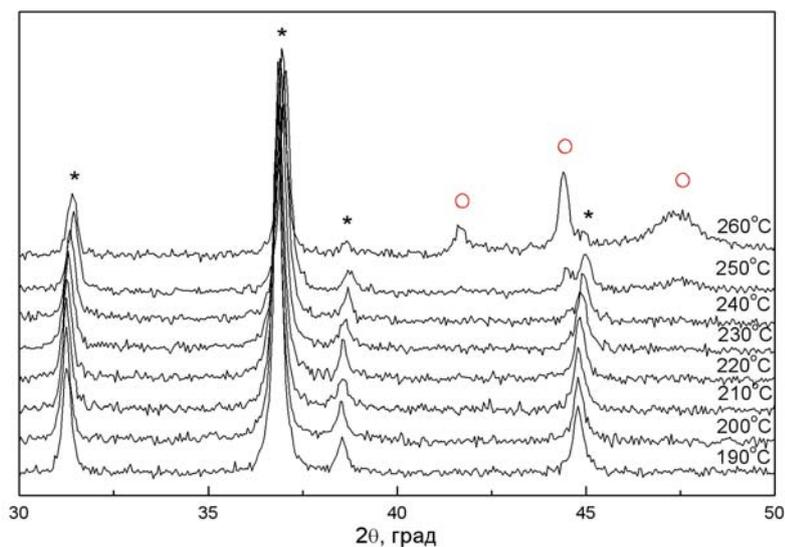


Рис. 3.7.4. Рентгенограммы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (4) при восстановлении в атмосфере 100 % H<sub>2</sub> со скоростью потока 25 см<sup>3</sup>/мин при температурах 190–260 °С. Символом (\*) обозначены рефлексы фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (o) – Co(г.п.у.).

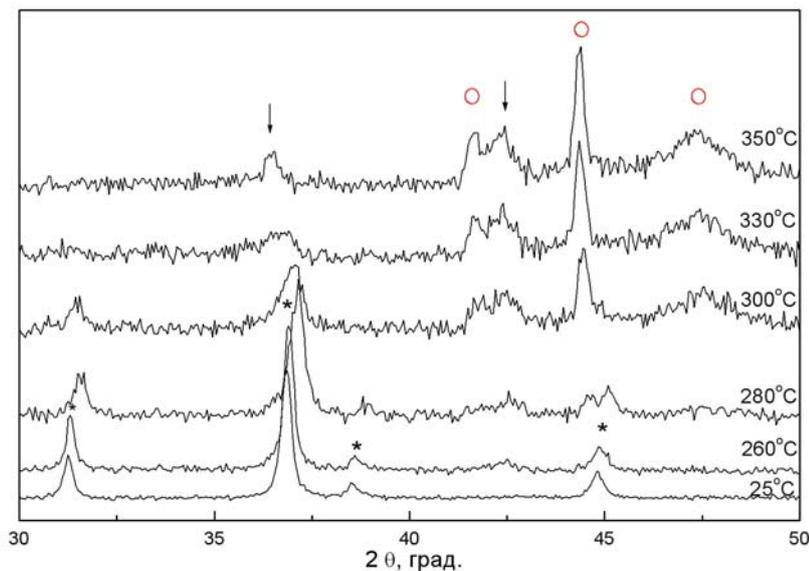


Рис. 3.7.5. Рентгенограммы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (4) при восстановлении в атмосфере 100 % H<sub>2</sub> со скоростью потока 10 см<sup>3</sup>/мин при температурах 190–260 °С. Символом (\*) обозначены рефлексы фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (o) – Co(г.п.у.), стрелочкой – CoO.

При уменьшении потока до  $10 \text{ см}^3/\text{мин}$  (рис. 3.7.4) при температуре  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается появление дополнительного пика при  $2\Theta \sim 42,5^\circ$ , который соответствует рефлексу 200 фазы CoO. При дальнейшем увеличении температуры на рентгенограмме видны рефлексы, соответствующие Co (г.п.у.). Таким образом, при уменьшении потока до  $10 \text{ см}^3/\text{мин}$  наблюдается образование кристаллической фазы CoO, что говорит о двухстадийности восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Похожие эффекты наблюдались в работе [7], где исследовался процесс восстановления CuO водородом, показано, что в зависимости от скорости потока различается стадийность восстановления.

Таким образом, очевидно, что можно говорить о конкуренции процесса восстановления и процесса формирования кристаллической фазы CoO. По-видимому, количество стадий восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4$  зависит от поступления водорода в единицу времени.

#### ***Исследование процесса восстановления $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$***

На нанесенном оксиде кобальта восстановление начинается при температуре  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  до оксида CoO, затем при увеличении температуры до  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается появление фазы металлического кобальта (г.ц.к.), хотя стабильной ниже  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  является модификация Co с г.п.у. структурой [8].

Тем не менее, оксид кобальта даже при температуре  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  (стандартная температура восстановления в промышленном реакторе) не восстанавливается полностью до металлического кобальта (рис. 3.7.6). Помимо металлического кобальта на рентгенограммах наблюдаются рефлексы фазы CoO. При восстановлении нанесенного оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(5)$  средние размеры ОКР для CoO при  $T = 260 \text{ }^\circ\text{C} - 80 \text{ \AA}$ , при  $T = 350 \text{ }^\circ\text{C} - 40 \text{ \AA}$ , для Co (г.ц.к.) в интервале температур  $300\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$  средний размер ОКР около  $70 \text{ \AA}$ . Таким образом, рентгенографически установлено, что средние размеры ОКР для CoO в процессе восстановления уменьшаются.

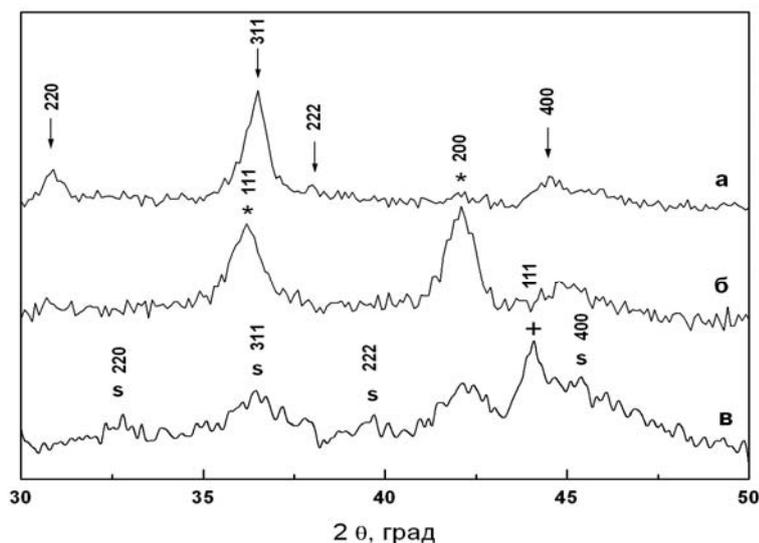


Рис. 3.7.6. Рентгенограммы образца  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (5) в процессе восстановления при температурах а) 25, б) 190, в) 350 °С. Стрелками обозначены рефлексы фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , символом (\*) –  $\text{CoO}$ , (+) –  $\text{Co}$  (з.ц.к.), (s) –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Это соответствует литературным данным, где утверждается, что относительно крупные частицы  $\text{CoO}$ , слабо связанные с носителем, легко восстанавливаются до металлического  $\text{Co}$ , а мелкие кристаллиты оксида кобальта, имеющие прочную связь с носителем, трудновосстанавливаемы, т.е. восстанавливаются при достаточно высоких температурах.

Для того, чтобы понять, что представляет собой трудно восстанавливаемая часть оксида кобальта, был привлечен метод дифференцирующего растворения (ДР). Данные ДР для исходного образца  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  позволяют выделить два основных состояния кобальта: фазу смешанного  $\text{Co-Al}$ -соединения и фазу соединения кобальта. Последняя ассоциируется с рентгенографически наблюдаемой фазой  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Стехиограмма смешанной фазы соответствует соотношению  $\text{Co} : \text{Al} = 0.05$ . Количественные оценки показывают, что в этой фазе находится около 6 % атомов кобальта и 93 % атомов алюминия от всего количества этих элементов, имеющих в образце. Таким образом, данные ДР свидетельствуют о сильном взаимодействии носителя с активным компонентом с образованием смешанной фазы.

Из электронномикроскопического изображения  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (5) (рис. 3.7.7) видно, что кристаллиты  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (с регулярной структурой) и блоки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  стыкуются друг с другом с образованием развитых межфазных границ. Возможно взаимное растворение оксидов кобальта и алюминия и образование на границе твердого раствора.

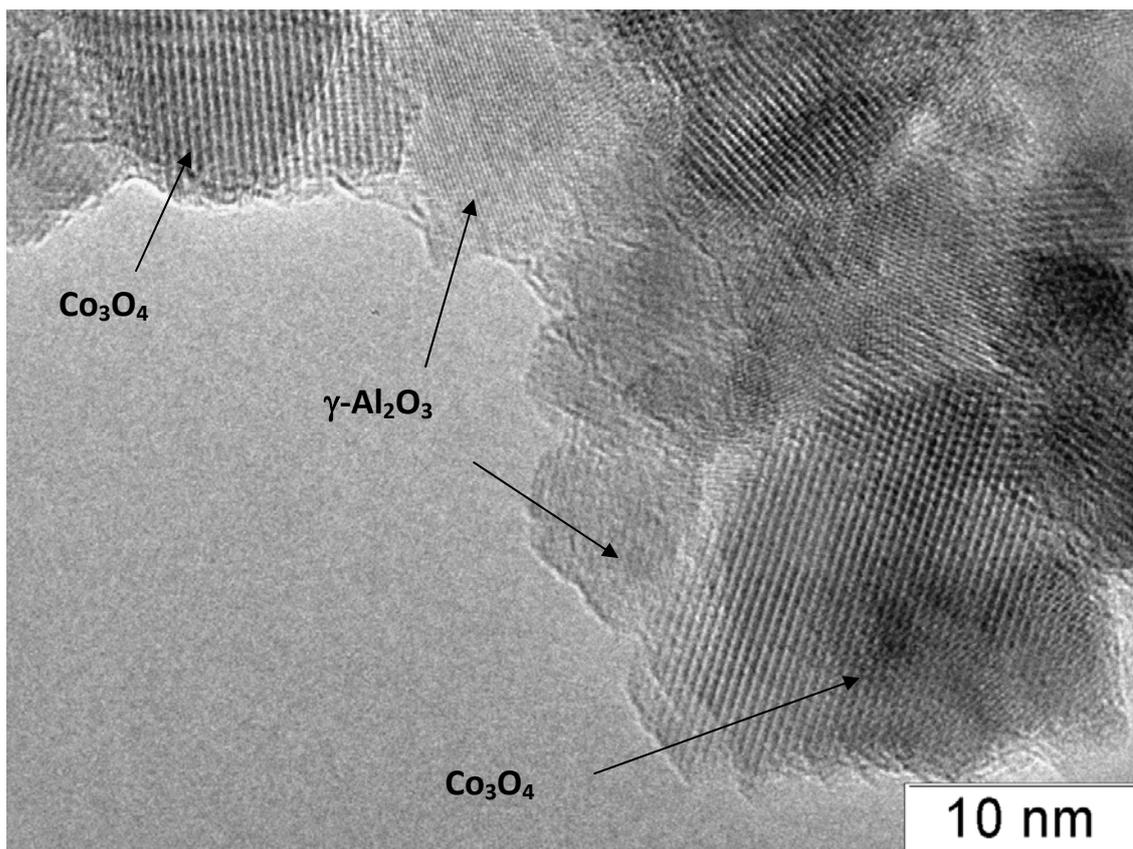


Рис. 3.7.7. Микроструктура образца  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Вернемся к процессам восстановления катализаторов, и здесь следует отметить, что и процесс восстановления той части  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , которая не столь прочно связана с носителем, идет по иному, чем процесс восстановления на монофазных образцах. Действительно, на нанесенных образцах не наблюдается фазы металлического кобальта сразу после начала восстановления ( $T = 190^\circ\text{C}$ ), как в случае монофазных образцов. Очевидно, что влияние носителя не ограничивается образованием фазы взаимодействия. Наличие этой фазы не объясняет тот факт, что процесс восстановления в одинаковых условиях (чистый водород,  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) массивных и нанесенных образцов протекает через различные стадии и ведет к различным продуктам. Так, для нанесенных образцов процесс восстановления происходит в два шага: первый шаг –  $\text{Co}_3\text{O}_4$  переходит в  $\text{CoO}$ , второй шаг –  $\text{CoO}$  восстанавливается до металлического  $\text{Co}$  (г.ц.к.). Для монофазных образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  происходит полное восстановление до металлического  $\text{Co}$  (г.п.у.) в одну стадию без формирования кристаллической фазы  $\text{CoO}$  [9].

Интересным является тот факт, что при восстановлении нанесенного оксида кобальта образование фазы металлического кобальта (г.ц.к.) происходит при температуре 260 °С, хотя стабильной при этой температуре считается Со (г.п.у.).

Превращение одной модификации кобальта в другую происходит около 400 °С. До 400 °С стабилен  $\alpha$ -кобальт с г.п.у. структурой, выше 400 °С –  $\beta$ -кобальт с г.ц.к. структурой [8]. Превращение  $\alpha$ -кобальта в  $\beta$ -кобальт при нагревании протекает медленно и сопровождается поглощением тепла.

В работе [10] при восстановлении твердого раствора  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $x = 0.1$ ), который рентгенографически не различим с СоО, также наблюдалось появление высокотемпературной модификации кобальта при температурах ниже фазового перехода г.п.у.  $\rightarrow$  г.ц.к. Со. Подобное явление объяснялось тем, что стабилизация метастабильной кубической структуры Со обусловлена кубической структурой соединения предшественника – СоО. Наши же эксперименты на массивных образцах показали, что при низкой концентрации водорода или небольшом потоке,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  восстанавливается в СоО, который затем переходит в Со (г.п.у.), а не в Со (г.ц.к.), т.е. преимущества структур нет.

Возможно, образование высокотемпературной модификации кобальта связано с локальными перегревами. Реакция восстановления происходит с выделением тепла, поэтому в объеме образца может достигаться температура, достаточная для формирования высокотемпературной модификации металлического кобальта. В то же время появление высокотемпературной модификации кобальта может быть связано с присутствием ионов алюминия в  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Как отмечалось в [11], добавки Al в Со стабилизируют дефекты упаковки в г.п.у. кобальте и ускоряют процесс перехода в кубическую модификацию. Также в работе [10] отмечалось появление высокотемпературной модификации кобальта ниже температуры перехода при восстановлении твердого раствора  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $x = 0.1$ ).

### **Исследование процесса восстановления $\text{Co}_3\text{O}_4$ , допированного ионами алюминия**

Для проверки гипотезы о влиянии частичного растворения ионов алюминия в оксиде кобальта на процесс восстановления была синтезирована серия модельных образцов  $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  с  $x = 0.05, 0.1, 0.2$  методом соосаждения.

Рентгенографически образцы представляют собой структуру  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . В зависимости от содержания алюминия средние размеры ОКР изменяются следующим образом 280, 260, 210, 220 Å от  $x = 0$  до 0.2. Таким образом, можно предположить, что постепенное уменьшение размеров ОКР связано с увеличением содержания ионов алюминия в оксиде кобальта, либо введение алюминия введет к постепенному увеличению количеству микроискажений. При этом, в данной серии твердых растворов других рентгенографически значимых изменений не наблюдалось. Поэтому сделать вывод об образовании твердых растворов с достаточной достоверностью невозможно.

Для определения влияния ионов алюминия на восстановление были проведены рентгенографические эксперименты *in situ* – восстановление образцов  $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.2$ ) 100 % водородом при температуре 350 °С.

На рис. 3.7.8 приведены рентгенограммы восстановленных при 350 °С образцов  $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.2$ ). На рентгенограммах отсутствуют рефлексы фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , в то же время присутствуют пики, соответствующие фазам  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}$ (г.п.у.). Также наблюдается очень широкий рефлекс 200, характерный для  $\text{Co}$ (г.ц.к.). Продукт восстановления зависит от количества алюминия в твердом растворе. Видно, что с увеличением содержания алюминия ( $x$ ) в  $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  происходит увеличение интенсивности пика фазы  $\text{CoO}$ , т.е. уменьшается доля металлического кобальта. Таким образом, показано, что ионы алюминия затрудняют восстановление  $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.2$ ): способствуя стабилизации промежуточной фазы  $\text{CoO}$  и замедляя ее дальнейшее восстановление, что соответствует данным, приведенным в работе [12].

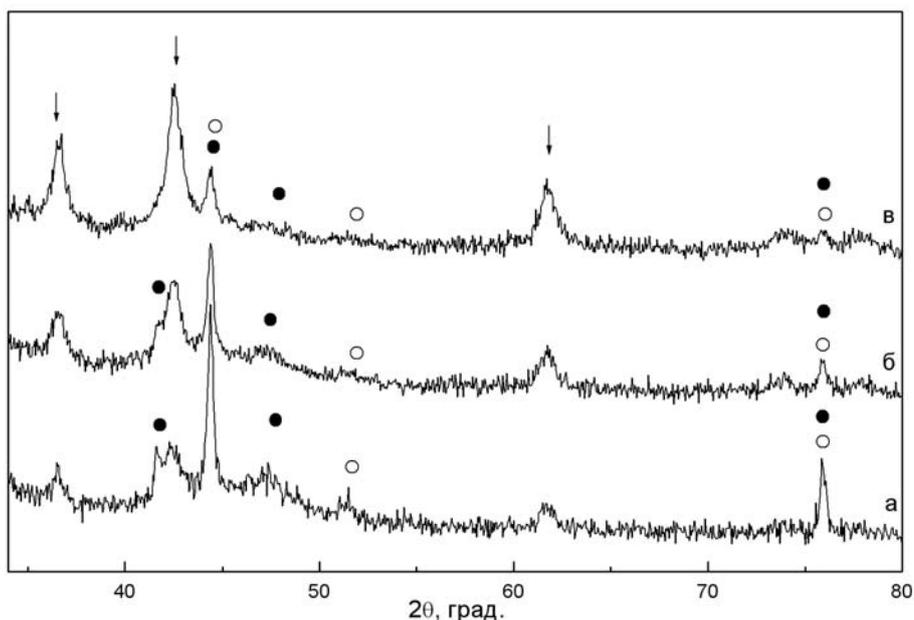


Рис. 3.7.8. Рентгенограммы образцов  $Co_{3-x}Al_xO_4$  а)  $x = 0.05$ , б)  $x = 0.1$ , в)  $x = 0.2$  после восстановления при  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Стрелками обозначены рефлексы  $CoO$ , кружками –  $Co$  (г.п.у.), окружностями –  $Co$  (г.ц.к.).

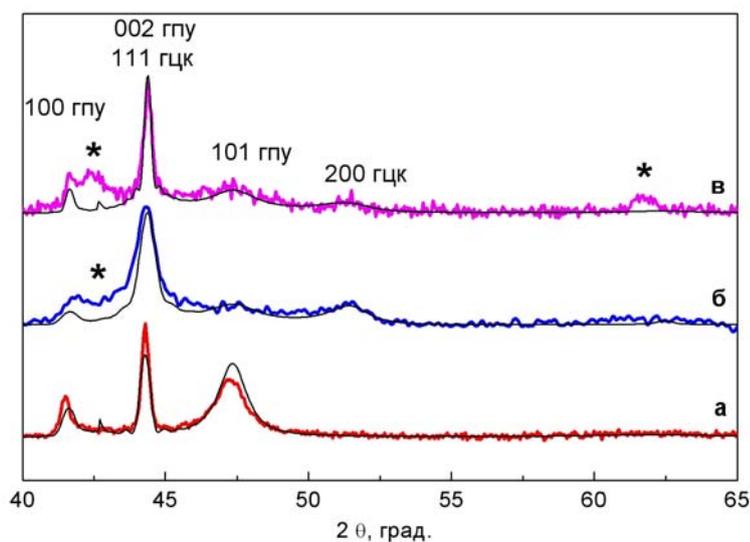


Рис. 3.7.9. Экспериментальные и модельные (гладкие кривые) дифракционные картины восстановленных образцов а) монофазного  $Co_3O_4$ , б) катализатора  $Co_3O_4/\gamma-Al_2O_3$  после вычитания  $\gamma-Al_2O_3$ , в) твердого раствора  $Co_{2.95}Al_{0.05}O_4$ . Звездочкой обозначены пики  $CoO$ .

### **Реальная структура продукта восстановления – частиц металлического кобальта**

Исследована структура металлических частиц кобальта, образованных при восстановлении из различных предшественников. Полученные после восстановления при  $T = 210\text{ }^\circ\text{C}$  монофазных образцов частицы кобальта имеют г.п.у. структуру, которая является несовершенной, т.к. на экспериментальных дифракционных картинах

наблюдается анизотропное уширение пиков (рис. 3.7.9а). Поэтому было выполнено моделирование дифракционных картин для одномерно разупорядоченных кристаллов по программе [13]. Моделирование дифракционных картин показало, что в структуре металлических частиц г.п.у. Со со средними размерами ОКР  $\sim 200 \text{ \AA}$  имеются деформационные дефекты упаковки с концентрацией  $\sim 0.2$  [14].

Восстановленные при  $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  металлические частицы в нанесенном образце и в твердых растворах, содержащих ионы алюминия, имеют дифракционные картины, которые несколько отличаются от рентгенограммы массивного кобальта. На экспериментальных рентгенограммах наблюдаются анизотропное уширение пиков обеих модификаций металлического кобальта. Такие одинаковые эффекты: дифракционная картина (рис. 3.7.9б, в), а также наличие контрастных полос, присутствующих на частицах по данным просвечивающей электронной микроскопии [12], свидетельствуют о нанодоменной структуре с чередованием г.ц.к. и г.п.у. доменов кобальта, имеющих толщину  $10\text{--}20 \text{ \AA}$ .

Обобщая можно сказать, что хотя при температуре ниже  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  стабильной является г.п.у. модификация кобальта, ионы алюминия при восстановлении провоцируют, как в случае нанесенных образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , так и  $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  образование нанодоменов г.ц.к. типа.

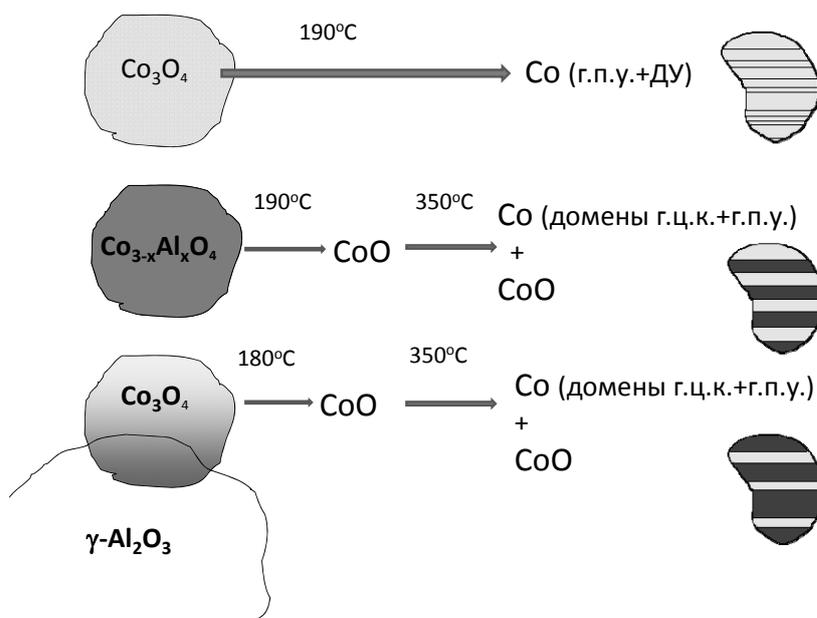


Рис. 3.7.10. Схема восстановления в водороде для  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Выполненные нами исследования нанокристаллических образцов оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с использованием метода рентгеновской дифракции *in situ* позволили детально рассмотреть процесс их восстановления водородом. Охарактеризована структура наноразмерных образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  для модельных и нанесенных катализаторов. Она является дефектной ( $\text{Co}/\text{O} = 0.57\text{--}0.64$ ): содержит вакансии в октаэдрических и тетраэдрических позициях структуры шпинели. Нестехиометрия образцов связана с наличием остаточных анионных групп. Восстановление для двух типов образцов в условиях нашего эксперимента начинается при температуре около  $190\text{ }^\circ\text{C}$ . Однако процесс восстановления модельных и нанесенных образцов протекает через различные стадии и ведет к различным продуктам.

Так для нанесенных образцов процесс восстановления происходит в две стадии: первая стадия –  $\text{Co}_3\text{O}_4$  переходит в  $\text{CoO}$ , вторая стадия –  $\text{CoO}$  восстанавливается до металлического  $\text{Co}$  (рис. 3.7.10). При этом при  $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$  остается невосстановившаяся фаза оксида кобальта  $\text{CoO}$ .

Восстановление монофазных образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в водороде протекает без образования кристаллической фазы  $\text{CoO}$  до металлического  $\text{Co}$  (г.п.у.). В то же время, при меньших парциальных давлениях водорода (6–10 %  $\text{H}_2$ +инертный газ) или при уменьшении скорости потока от 50 до  $10\text{ см}^3/\text{мин}$  водорода восстановление происходит в две стадии.

Так как восстановление  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , нанесенного на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  значительно отличается от массивного, что, вероятно, связано с модифицирующим влиянием алюминия, то были выполнены исследования  $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.2$ ). Показано, что их восстановление происходит в две стадии через образование промежуточной фазы  $\text{CoO}$ . С увеличением содержания алюминия ( $x$ ) затрудняется вторая стадия восстановления: при температуре восстановления  $350\text{ }^\circ\text{C}$  увеличивается доля оставшегося  $\text{CoO}$ .

Полученные после восстановления при  $T = 210\text{ }^\circ\text{C}$  монофазные частицы металлического кобальта имеют г.п.у. структуру. Моделирование дифракционных картин показало, что в структуре металлических частиц с размерами ОКР  $200\text{ \AA}$  имеются деформационные дефекты упаковки с концентрацией  $\sim 0.2$ . Восстановленные при  $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$  металлические частицы в нанесенном образце и в  $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  имеют сходную структуру г.ц.к.-г.п.у. типа. Таким образом,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и твердые растворы

$\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  имеют похожее поведение при восстановлении: затрудненное восстановление промежуточного оксида  $\text{CoO}$ ; образование нанодоменной структуры с чередованием г.ц.к. и г.п.у. доменов  $\text{Co}$ .

Поведение при восстановлении нанесенного образца  $\text{Co}_3\text{O}_4$  отличается от массивного «чистого»  $\text{Co}_3\text{O}_4$  вследствие образования в нанесенном образце фазы взаимодействия, которая, по нашему мнению, представляет собой твердый раствор в областях (межфазных границ) между частицами оксидов кобальта и алюминия. По всей вероятности, в этих областях существует градиент распределения ионов  $\text{Al}$  по оксиду кобальта. Малые концентрации ионов алюминия приводят к образованию г.ц.к. доменов ниже температуры перехода г.п.у.  $\rightarrow$  г.ц.к. для металлического кобальта, большие же концентрации ионов алюминия препятствуют восстановлению промежуточной фазы  $\text{CoO}$ .

### **Список литературы к разделу 3.7**

1. Г. Сторч, Н. Голамбик, Р. Андерсон. Синтез углеводов из оксида углерода и водорода. – М: ИЛ, 1954, с. 516.
2. P. Arnoldy, J.A. Moulijn // J. Catal. 1985, V. 93, N 2, p. 38.
3. G. Jacobs, T.K. Das, Y. Zhang, J. Li et. al. // Appl. Catal. A: General. 2002, V. 223, N 1–2, p. 263.
4. Y. Zhang, D. Wei, S. Hammache, J.G. Goodwin // J. Catal. 1999, V. 188, N 2, p. 281.
5. M. Casas-Cabanas, G. Binotto, D. Larcher, A. Lecup, V. Giordani, J.–M. Tarascon // Chem. Mater. 2009, V. 21, p. 1939.
6. O.A. Bulavchenko, S.V. Cherepanova, S.V. Tsybulya // Z. fur Kristallographie 2009, V. 30, p. 329.
7. J.A. Rodriguez, J.Y. Kim, J.C. Hanson, M. Perez, A.I. Frenkel // Catal. Lett. 2003, V. 83., N 3–4., p. 247.
8. Ч.С. Баррет, Т.Б. Массальский Структура металлов: в 2т. – М.: Металлургия, 1984 – с. 352
9. О.А. Булавченко, С.В. Черепанова, В.В. Малахов, Л.С. Довлитова, А.В. Ищенко, С.В. Цыбуля // Кинетика и катализ, 2009, Т. 50, № 2, с. 205.
10. А.А. Хасин, Т.М. Юрьева, В.И. Зайковский, Л.М. Плясова, В.Н. Пармон // Кинетика и катализ, 1998, Т. 39, № 3, с. 431.
11. В.К. Портной, К.В. Третьяков, В.И. Фадеева // Неорганические материалы. 2004, Т. 40, № 9, с. 1073.
12. S. Cherepanova, O. Bulavchenko, I. Simentsova, E. Gerasimov, A.Khassin // Z. fur kristallographie, 2011, in press.
13. S.V. Cherepanova, S.V. Tsybulya // Materials Science Forum, 2004, V. 443, N 4. p. 87.
14. С.В. Черепанова, О.А. Булавченко, С.В. Цыбуля // Журнал структурной химии, 2008, Т. 49, № 3, с. 530.

### 3.8. Фазово-структурные превращения в алюмомарганцевых оксидных катализаторах глубокого окисления углеводородов и CO

Алюмомарганцевые катализаторы глубокого окисления представляют собой высокоактивные, термостабильные системы, исследованию каталитических свойств которых посвящен ряд публикаций [1–4]. В работе [3] был обнаружен эффект значительного увеличения каталитической активности в системе  $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  после ее прокаливания в области температур 900–1000 °С, получивший название “эффекта термоактивации” [5]. Было установлено, что рост активности катализатора в реакциях окисления связан с появлением высокодисперсной оксидной фазы, формирующейся в результате химических и фазовых превращений, происходящих в системе [6]. Активный компонент имеет дефектную структуру, близкую к структуре тетрагональной шпинели  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ . Одновременно с образованием высокодисперсной фазы шпинельного типа уже при температуре 900 °С, в системе появляется фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , хотя при прокаливании низкотемпературных оксидов алюминия образование этой стабильной модификации происходит при температурах более 1150 °С [7].

Необычность обнаруженного явления (диспергация активного компонента в узком интервале температур прокаливания, термостабильность образующегося высокодисперсного состояния, образование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при температуре значительно более низкой, чем характерно для этой фазы) послужили поводом для систематического исследования данной системы. В данном разделе будут описаны основные результаты исследования структуры и микроструктуры катализатора, процесса его формирования и структурные исследования поведения модельной шпинели  $\text{Mn}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$  в зависимости от условий термообработки.

#### ***Микроструктура алюмомарганцевого катализатора***

На рис. 3.8.1 представлены микрофотографии образца, прокаленного при температуре 970 °С в течение 24 часов. Наряду с частицами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в образце присутствуют достаточно крупные (около 100 нм) агрегаты, состоящие из частиц с размерами 8 – 10 нм. Микрофотография высокого разрешения (рис. 3.8.1б) показывает, что кристаллические наночастицы в агрегатах соседствуют с областями, имеющими разупорядоченную структуру, по-видимому, рентгеноаморфными. Структура упорядоченных областей соответствует структуре  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ . Данные микроанализа

указывают на то, что агрегаты частиц весьма неоднородны по составу. Наряду с областями оксида марганца, допированного ионами Al, в агрегатах присутствуют области с большим атомным содержанием ионов Al и относительно меньшим количеством ионов Mn.

Очевидно, что наблюдаемые агрегаты наночастиц находятся в неравновесном (метастабильном) состоянии, которое вряд ли могло сформироваться и сохраняться в течение достаточно длительного времени прокаливания непосредственно в процессе высокотемпературного (равновесного) синтеза. Скорее можно было ожидать, что наблюдаемое наногетерогенное состояние является результатом частичного распада высокотемпературной фазы, равновесной при температуре синтеза, в процессе ее охлаждения до комнатной температуры. Это предположение можно было проверить, проведя дифракционный эксперимент с использованием высокотемпературной рентгеновской камеры.

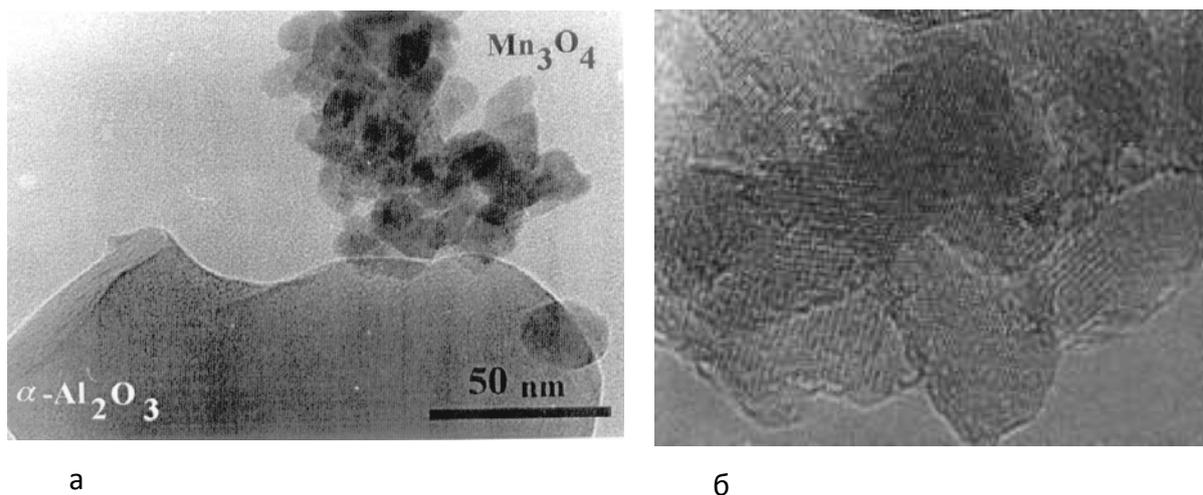


Рис. 3.8.1. Микрофотографии частиц алюмомарганцевой фазы в образце, прокаленном 24 часа при 970 °С: а) общий вид агрегатов частиц; б) микрофотография высокого разрешения.

### **Результаты высокотемпературного дифракционного исследования поведения катализатора**

Алюмомарганцевый катализатор (рис. 3.8.2а) представляет собой систему, состоящую из  $\alpha-Al_2O_3$  и фазу на основе  $\beta-Mn_3O_4$ . После нагрева до температуры 950 °С дифракционная картина исследуемого образца принципиально меняется (рис. 3.8.2б). На этой дифракционной картине отсутствуют пики нанокристаллической тетрагональной фазы. Вместе с тем, наряду с дифракционными пиками  $\alpha-Al_2O_3$ , наблюдаются достаточно узкие дифракционные пики, соответствующие структуре

кубической шпинели. Таким образом, при нагреве происходит фазовый переход “тетрагональная – кубическая шпинель” и изменение наноструктуры образца (рекристаллизация).

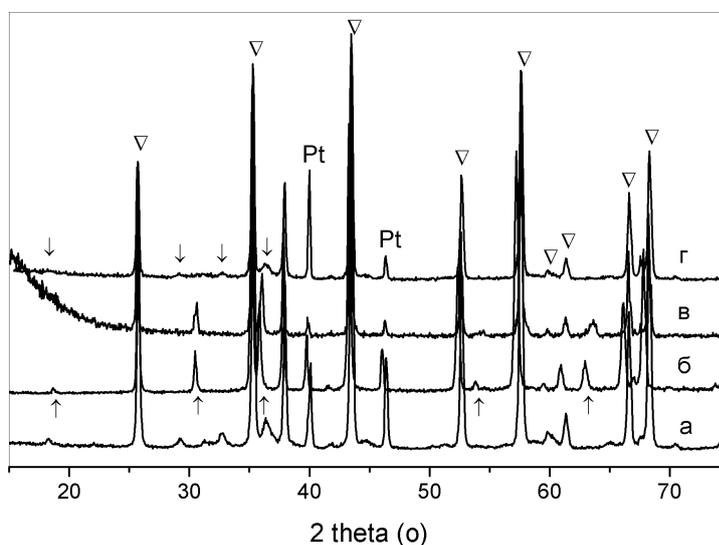


Рис. 3.8.2. Рентгенограммы катализатора, полученные при съемке в высокотемпературной камере: а – исходный образец; б – после нагрева до 950 °С; в – после быстрого охлаждения (“закаленный” образец); г – после медленного охлаждения.  
 $\uparrow$  – кубическая шпинель;  $\downarrow$  – тетрагональная шпинель  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4^*$ ;  $\nabla$  –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
 Pt – платиновый нагреватель камеры.

Было обнаружено, что поведение системы при охлаждении определяется режимом охлаждения. Охлаждение проводили двумя путями: 1) быстрое охлаждение путем отключения источника температуры после достижения 950 °С; 2) медленное охлаждение, при котором температура уменьшалась со скоростью 10°/мин и через каждые 50 °С проводилась запись дифракционной картины.

На рис. 3.8.2-в приведена рентгенограмма образца, охлажденного до комнатной температуры путем быстрого охлаждения. Она практически идентична дифракционной картине, зафиксированной нами при температуре 950 °С, т.е. ее основной особенностью является наличие дифракционных пиков, соответствующих фазе кубической шпинели. Параметр решетки  $a = 8.287(1) \text{ \AA}$  соответствует составу  $\text{Mn}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ .

Таким образом, высокотемпературную кубическую фазу оказалось достаточно легко закалить. В то же время, при комнатной температуре она является метастабильной, что обнаруживается при медленном охлаждении образца. Такой режим охлаждения приводит к переходу хорошо окристаллизованной кубической фазы в нанокристаллическую тетрагональную (рис. 3.8.2-г), дифракционная картина

которой в основных чертах соответствует дифракционной картине исходного образца. Таким образом, обратимыми являются как переход “тетрагональная-кубическая шпинель”, так и наноструктурное устройство алюмомарганцевой фазы. Отметим, что способ постепенного охлаждения в большей степени соответствует медленному режиму охлаждения в муфеле, в результате чего при синтезе катализаторов также формируется нанокристаллическое состояние активного компонента.

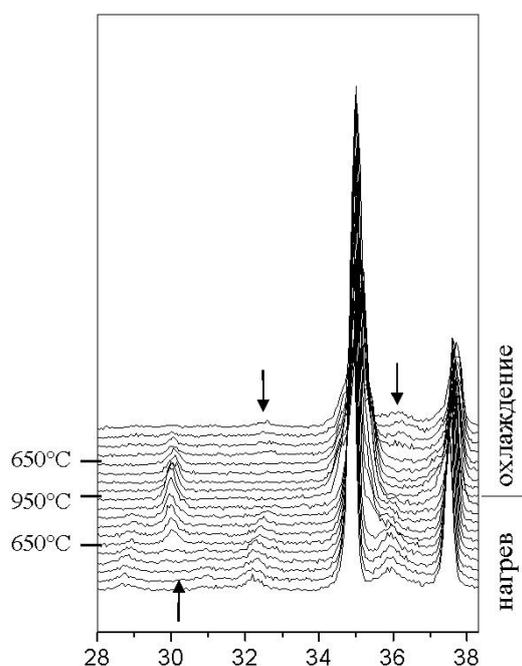


Рис. 3.8.3. Последовательность фазовых превращений алюмомарганцевой системы при нагреве в высокотемпературной рентгеновской камере: ↓ – тетрагональная фаза; ↑ – кубическая фаза.

Последовательность фазовых превращений в процессе нагрева и охлаждения образца представлена на рис. 3.8.3, из которого видно, что исчезновение дифракционных пиков тетрагональной фазы и появление кубической (так же как и обратный процесс) происходит достаточно медленно, и при этом обнаруживаются температурные интервалы сосуществования обеих фаз. Так, в процессе нагрева кубическая фаза появляется уже при 650 °С, тогда как тетрагональная фаза полностью исчезает только при 800 °С. При охлаждении тетрагональная фаза регистрируется при температуре 650 °С, а пики кубической фазы полностью исчезают при 500 °С. В момент перехода в кубическую структуру при 650 °С алюмомарганцевая фаза имеет состав  $Mn_{2.1}Al_{0.9}O_4$ , а при температуре 950 °С, как это отмечалось выше, – состав  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ .

Эти данные однозначно свидетельствуют об имеющем место процессе диффузии ионов алюминия в объем структуры шпинели. При охлаждении происходит обратный процесс распада образовавшегося твердого раствора. Таким образом, исследуемая нами алюмомарганцевая фаза, представляющая собой наногетерогенную систему, является

продуктом частичного распада твердого раствора  $Mn_{3-x}Al_xO_4$ , равновесного при температуре синтеза, но метастабильного при понижении температуры и испытывающего фазовый переход при  $x < 0.9$  (состав  $x = 0.9$  находится в равновесии при  $\sim 650$  °C).

Обратимый высокотемпературный фазовый переход “тетрагональная-кубическая шпинель” известен как для фазы  $\beta$ - $Mn_3O_4$  [5], так и для твердых растворов  $Mn_{3-x}Al_xO_4$  при  $0.2 \leq x < 0.9$  [8]. Природа этого перехода обусловлена кооперативным эффектом Яна-Теллера – пространственно синхронизированным понижением симметрии координационных полиэдров, в которых находятся катионы переходных металлов в орбитально вырожденных состояниях [9]. К числу таких ян-теллеровских катионов, вызывающих структурный фазовый переход, сопровождающийся деформацией всего кристалла, относится ион  $Mn^{3+}$  в октаэдрической координации. Поэтому сам по себе фазовый переход при достаточно большой концентрации катионов  $Mn^{3+}$  является вполне закономерным. Интересным, однако, является факт распада твердых растворов  $Mn_{3-x}Al_xO_4$  состава  $0.9 \leq x \leq 1.5$  при их охлаждении и структура образующегося нанокристаллического состояния. Метастабильный характер исследуемых твердых растворов, очевидно, связан со склонностью ионов  $Mn^{3+}$  к кластерированию в шпинельных структурах [5], что приводит к вытеснению ионов алюминия при понижении температуры.

#### ***Получение $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ .***

Для более детального изучения процессов расслоения твердого раствора, вначале был синтезирован однофазный образец шпинели  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ . В отличие от катализатора, в котором данная шпинель образуется на воздухе при 950 °C, в системе с содержанием  $Mn:Al = 1:1$  (смесь оксидов  $Mn_3O_4$  и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ), кубическая шпинель не образуется при нагреве до 950 °C на воздухе. При нагреве на воздухе до 1050 °C происходит появление фазы корунда и шпинели состава  $Mn_2Al_1O_4$ , одновременно происходит окисление  $Mn_3O_4$  до  $Mn_2O_3$ . Это связано с тем, в области температур 500–950 °C из оксидов марганца стабильной является фаза  $Mn_2O_3$  [5]. Так как на воздухе образуется фаза  $Mn_2O_3$ , то часть катионов  $Mn^{2+}$  окисляется до  $Mn^{3+}$ . И, видимо, именно увеличение концентрации  $Mn^{3+}$  провоцирует образование из метастабильной фазы оксида алюминия  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -корунда, инертного в дальнейших превращениях. Выше температуры 1150 °C из исходной смеси с соотношением  $Mn:Al = 1:1$  формируется шпинель  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ . Это связано с тем, что в этой области температур стабильными

являются оксиды марганца шпинельного типа, содержащие наряду с катионами  $Mn^{3+}$ , катионы  $Mn^{2+}$  [5].

Изменение среды приводит к уменьшению температуры образования шпинели. Так нагрев при  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  в инертной среде (аргон) приводит к формированию однофазной шпинели  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  из того же предшественника. В условиях низкого парциального давления кислорода, окисления не происходит, а наоборот может происходить частичное восстановление  $Mn^{3+}$  до  $Mn^{2+}$ . Катионы  $Mn^{2+}$  входят в дефектную структуру  $\gamma\text{-}Al_2O_3$  и стабилизируют ее; идет формирование шпинели  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ . Это подтверждает мысль о том, что образование  $Mn^{2+}$  приводит к стабилизации шпинели, в то же время, катионы  $Mn^{3+}$  способствуют переходу низкотемпературных форм оксида алюминия в корунд.

В катализаторе состава 8–10 вес. %  $MnO_2/Al_2O_3$  шпинель образуется при прокаливании на воздухе при  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Нам же пришлось прокалывать в условиях низкого парциального давления кислорода при  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это, очевидно, связано с кинетикой протекания твердофазных реакций. В катализаторе, в котором присутствует избыток оксида алюминия, хотя и образуется корунд, но имеющегося оксида алюминия достаточно и для образования равновесной при температуре синтеза алюмомарганцевой фазы со структурой кубической шпинели [10].

#### ***Поведение шпинели $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ при нагреве и охлаждении в средах с различным парциальным давлением кислорода***

С помощью высокотемпературной рентгенографии исследовалось поведение  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  при нагреве и охлаждении в различных средах. Вначале шпинель охлаждалась от  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  до комнатной температуры в вакууме с различными скоростями (закаливание –  $10^{\circ}/\text{сек}$ , медленное охлаждение –  $0.5^{\circ}/\text{сек}$ ). Варьирование скорости не приводит к изменениям фазового состава образца, структура и состав кубической шпинели сохраняются. Этот важный факт свидетельствует о стабильности данного твердого раствора при низком содержании кислорода в атмосфере.

Чтобы исследовать фазовые превращения шпинели на воздухе, образец последовательно нагревался (охлаждался) в рентгеновской камере от комнатной температуры до  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  (от  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). При этом для установления равновесия при температурах 300, 400, 500, 600, 700, 800,  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  образец выдерживался 30 мин перед съемкой дифракционной картины.

В процессе ступенчатого охлаждения образца на воздухе происходят следующие превращения: исходная шпинель при температуре 950 °С сохраняет свою структуру и состав, но уже при 800 °С появляются слабые уширенные рефлексы новой фазы, и с уменьшением температуры до 700 °С рефлексы исходной шпинели полностью исчезают (рис. 3.8.4-а), при дальнейшем уменьшении температуры значительных изменений дифракционной картины не происходит.

Исследовалось также поведение образца  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  при его ступенчатом нагреве на воздухе. В процессе нагрева (рис. 3.8.4-б) исходная шпинель до 400 °С сохраняется, при температуре 600 °С почти полностью исчезает, и на рентгеновской картине появляются широкие пики новой фазы. При дальнейшем увеличении температуры до 950 °С вновь образуется кубическая шпинель.

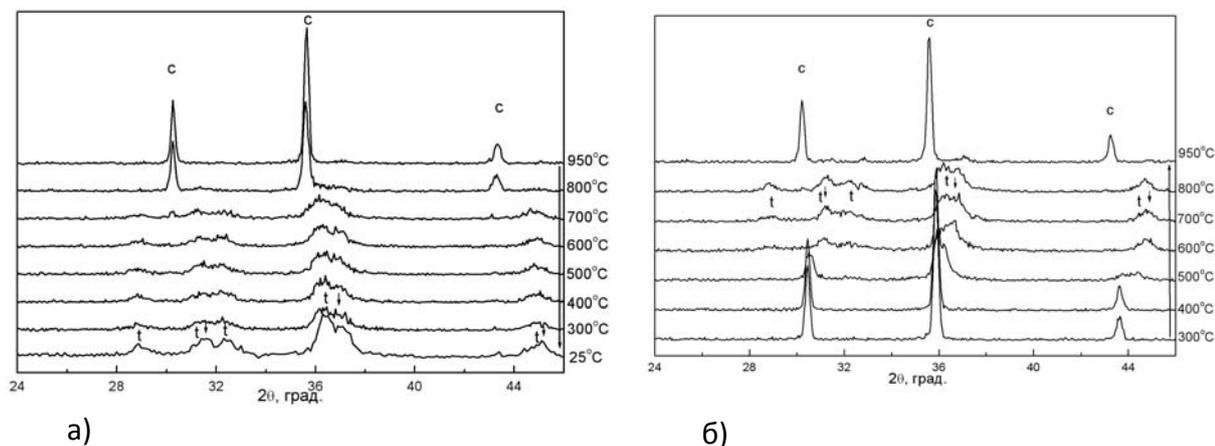


Рис. 3.8.4. *In situ* дифрактограммы алюмомарганцевой шпинели а) при ступенчатом охлаждении от 950 °С до 25 °С, б) при ступенчатом нагреве от 300 °С до 950 °С. Символом (с) обозначены рефлексы алюмомарганцевой кубической шпинели  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ , (t) – тетрагональной фазы на основе шпинели  $\beta-Mn_3O_4$ , стрелками – новая фаза.

Можно видеть, что в интервале температур 600–700 °С рентгенограммы образцов, полученных путем нагрева и охлаждения, подобны (рис. 3.8.4 а, б). Какому фазовому составу они соответствуют? При исследовании алюмомарганцевых катализаторов [11] было показано, что кубическая шпинель при медленном охлаждении превращается в области температур 650–700 °С в тетрагональную шпинель на основе  $\beta-Mn_3O_4$  за счет сегрегации катионов марганца и вытеснения катионов алюминия, причем считалось, что алюминий находится в составе рентгеноаморфной фазы.

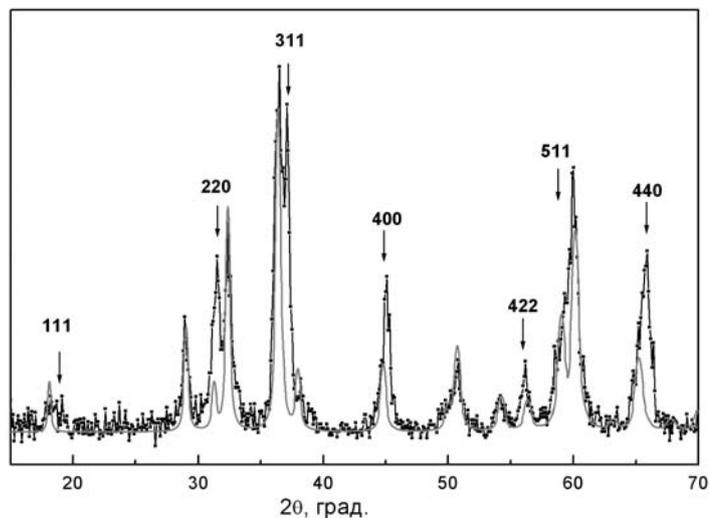


Рис. 3.8.5. Дифрактограммы при комнатной температуре после нагрева до 700 °С. Модельная рентгенограмма  $\beta$ - $Mn_3O_4$  с параметрами ячейки  $a = b = 5.721 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.475 \text{ \AA}$ , ОКР  $\sim 250 \text{ \AA}$  (серая кривая). Стрелками обозначены рефлексы кубической фазы  $Mn_{0.4}Al_{2.4}[ ]_{0.2}O_4$ . Моделирование дифракционного профиля  $\beta$ - $Mn_3O_4$  выполнено методом Ритвельда с использованием программы PowderCell [11].

В нашем же случае на рентгеновских дифракционных картинах ступенчатого нагрева и охлаждения хорошо видны некоторые особенности рентгенограмм: присутствуют дополнительные пики, которые не принадлежат ни предшествующей кубической шпинели, ни тетрагональной фазе. Наглядно это видно на рис. 3.8.5, где приведены экспериментальная дифракционная картина закаленного образца при комнатной температуре после его нагрева до 700 °С и модельная рентгенограмма тетрагональной фазы  $\beta$ - $Mn_3O_4$  (с параметрами ячейки  $a = b = 5.721 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.475 \text{ \AA}$ , которые соответствуют содержанию алюминия в этой фазе 15–20 ат. %, средний размер ОКР около 250  $\text{\AA}$ ). Видно, что остаются пики, которые индицируются в гранецентрированной кубической ячейке с параметром 8.040(3)  $\text{\AA}$ , что соответствует составу  $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$ . Электронейтральность обеспечивается в том случае, если все ионы марганца находятся в степени окисления 2+. В этом соединении должны присутствовать катионные вакансии:  $Mn_{0.4}Al_{2.4}[ ]_{0.2}O_4$ .

Поскольку процессы расслоения идут только на воздухе, то, очевидно, они связаны с присоединением и потерей кислорода. На рис. 3.8.6 приведены кривые изменения температуры (1), веса (2) и первой производной изменения веса (3) при нагреве и охлаждении образца на воздухе. Из данных рис. 3.8.6 видно, что при нагреве образца от 300 °С до 650 °С наблюдается набор веса (+1.5 %), затем до 1000 °С – потеря (–1.5 %). При охлаждении образец также набирает вес до 500 °С (+1.5 %), далее изменений веса

не происходит. Приращение веса соответствует присоединению кислорода, потеря – уходу. Таким образом, сравнивая данные термогравиметрии с данными высокотемпературной рентгеновской дифракции, можно полагать, что при нагреве от 300 °С до 650 °С образец присоединяет кислород, а, следовательно, часть  $Mn^{2+}$  окисляется до  $Mn^{3+}$ . При этом исходная шпинель расслаивается на фазы, обогащенные, как было показано выше, ионами марганца или алюминия,  $Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$  и  $Mn_{0.4}Al_{2.4}[ ]_{0.2}O_4$ , соответственно. При дальнейшем нагреве от 650 °С до 1000 °С уходит кислород ( $Mn^{3+}$  частично восстанавливается до  $Mn^{2+}$ ), и образец вновь становится кубической шпинелью  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ . При охлаждении от 1000 °С, так же, как и при нагреве до 650 °С,  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  присоединяет кислород, образуются фазы шпинельного типа, обогащенные марганцем или алюминием,  $Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$  и  $Mn_{0.4}Al_{2.4}[ ]_{0.2}O_4$ , которые при дальнейшем охлаждении остаются стабильными.

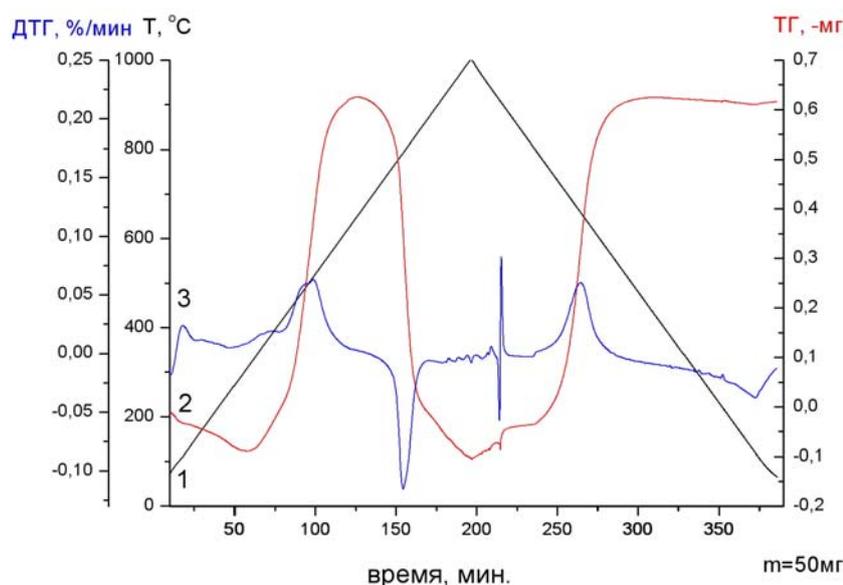


Рис. 3.8.6. График изменения температуры от времени (1), кривая термогравиметрии (2), дифференциальный вид кривой термогравиметрии (3) при нагреве и охлаждении образца на воздухе.

### Структурные механизмы расслоения $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ .

Рассмотрим подробнее процесс расслоения  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  при нагреве и охлаждении на воздухе, контролируя параметры решетки твердых растворов в этих процессах. Чтобы исключить эффект термического расширения, образцы после нагрева до определенных температур закаливались путем быстрого охлаждения со скоростью 10°/сек, после этого определялись параметры решетки. На рис. 3.8.7 представлен график зависимости приведенного объема элементарной ячейки на количество формульных единиц от

температуры прокаливания. При нагреве от комнатной температуры до 800 °С наблюдается уменьшение объема для кубической шпинели. Этот факт, согласно графику зависимости приведенного объема от содержания алюминия в шпинели, свидетельствует об изменении состава кубической шпинели, т.е. об уменьшении относительного содержания марганца в структуре от  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  до  $Mn_{0.4}Al_{2.4}[ ]_{0.2}O_4$  (выход из структуры ионов марганца). Это коррелирует с появлением тетрагональной шпинели типа  $\beta$ - $Mn_3O_4$ . При нагреве до температуры 950 °С образец вновь превращается в кубическую шпинель. Значения параметра решетки и, соответственно, объема ячейки почти полностью возвращаются к исходным (более точная оценка показывает, что параметр после прокаливания при 950 °С равен 8.307(1) Å, что соответствует составу  $Mn_{1.6}Al_{1.4}O_4$ , и, согласно фазовой диаграмме [12], именно раствор такого состава является равновесным при данной температуре в атмосфере воздуха).

Представляло интерес проследить также за расслоением алюмомарганцевой шпинели в процессе ее охлаждения. Для этого исходный образец  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  предварительно нагревали в вакууме до 950 °С (во избежание частичного расслоения при нагреве на воздухе), затем температуру снижали до определенного значения, и в камеру напускали воздух. При охлаждении до температуры 800 °С наблюдается некоторое увеличение объема кубической фазы (рис. 3.8.7), что соответствует изменению состава до  $Mn_{1.65}Al_{1.35}O_4$  (вероятнее всего, за счет вытеснения из исходной шпинели ионов алюминия). При дальнейшем охлаждении образец расслаивается на две фазы, кубическую и тетрагональную шпинели, как и в случае нагрева.

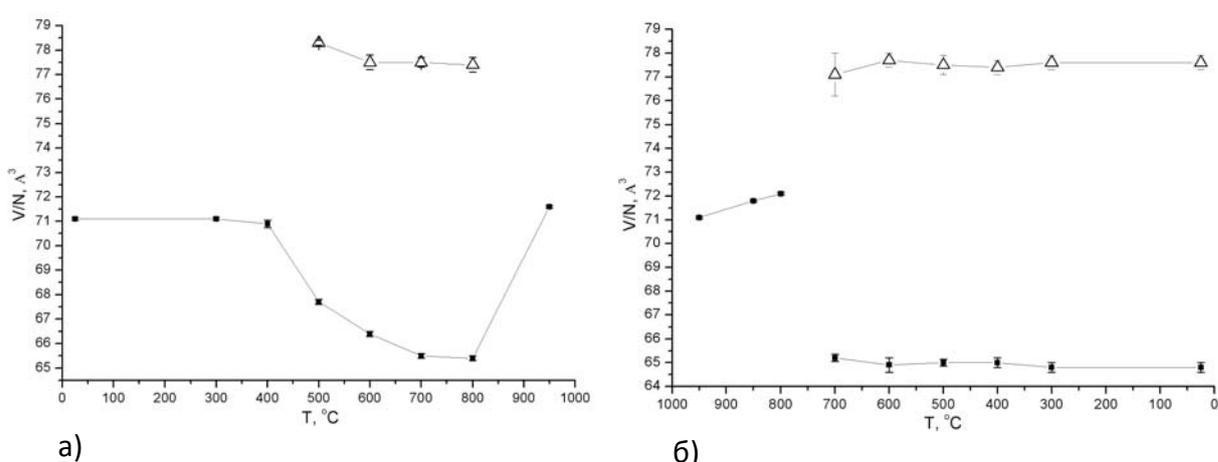


Рис. 3.8.7. Зависимость приведенного объема элементарных ячеек фаз от температуры прокаливания (для закаленных образцов) при: а) ступенчатом нагреве и б) охлаждении. Квадратом обозначено значение приведенного объема элементарных ячеек для кубической фазы, треугольником – тетрагональной. Погрешность определения величины обозначена отрезком.

Важным отличием процесса расслоения при охлаждении от процесса расслоения при нагреве является именно увеличение (а не уменьшение) параметра элементарной ячейки исходной кубической фазы на начальной стадии расслоения твердого раствора. Это свидетельствует о различном направлении изменения состава шпинели. На начальной стадии расслоения при нагреве из исходной структуры шпинели выходят ионы марганца, при охлаждении вытесняются ионы алюминия [13].

Согласно данным РФЭС, которые дают представление о составе поверхности, при нагреве образца до 600 °С происходит увеличение отношения марганца к алюминию на поверхности от 1.2 до 1.9. При охлаждении от 950 до 800 °С, наоборот, наблюдается его уменьшение до 0.9, т.е. обеднение поверхности ионами марганца. Следовательно, на начальных стадиях распада шпинели при нагреве и охлаждении наблюдаются различные структурные механизмы расслоения.

Характер расслоения шпинели при нагреве и охлаждении можно проиллюстрировать с помощью электронной микроскопии. На рис. 3.8.8 а-г приведены электронно-микроскопические изображения образца, прокаленного при различных температурах. Исходный образец является хорошо окристаллизованной шпинелью с размерами частиц  $>1000 \text{ \AA}$  (рис. 3.8.8 а). При нагреве до 300–400 °С происходит выделение наноразмерных частиц (50–100  $\text{\AA}$ )  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  на поверхность шпинели (рис. 3.8.8 б, в). При увеличении температуры до 600 °С частицы  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  становятся больше (рис. 3.8.8 г), помимо них в образце присутствует также кубическая шпинель с протяженными дефектами. Таким образом, можно предположить, что при нагреве идет расслоение по механизму зародышеобразования.

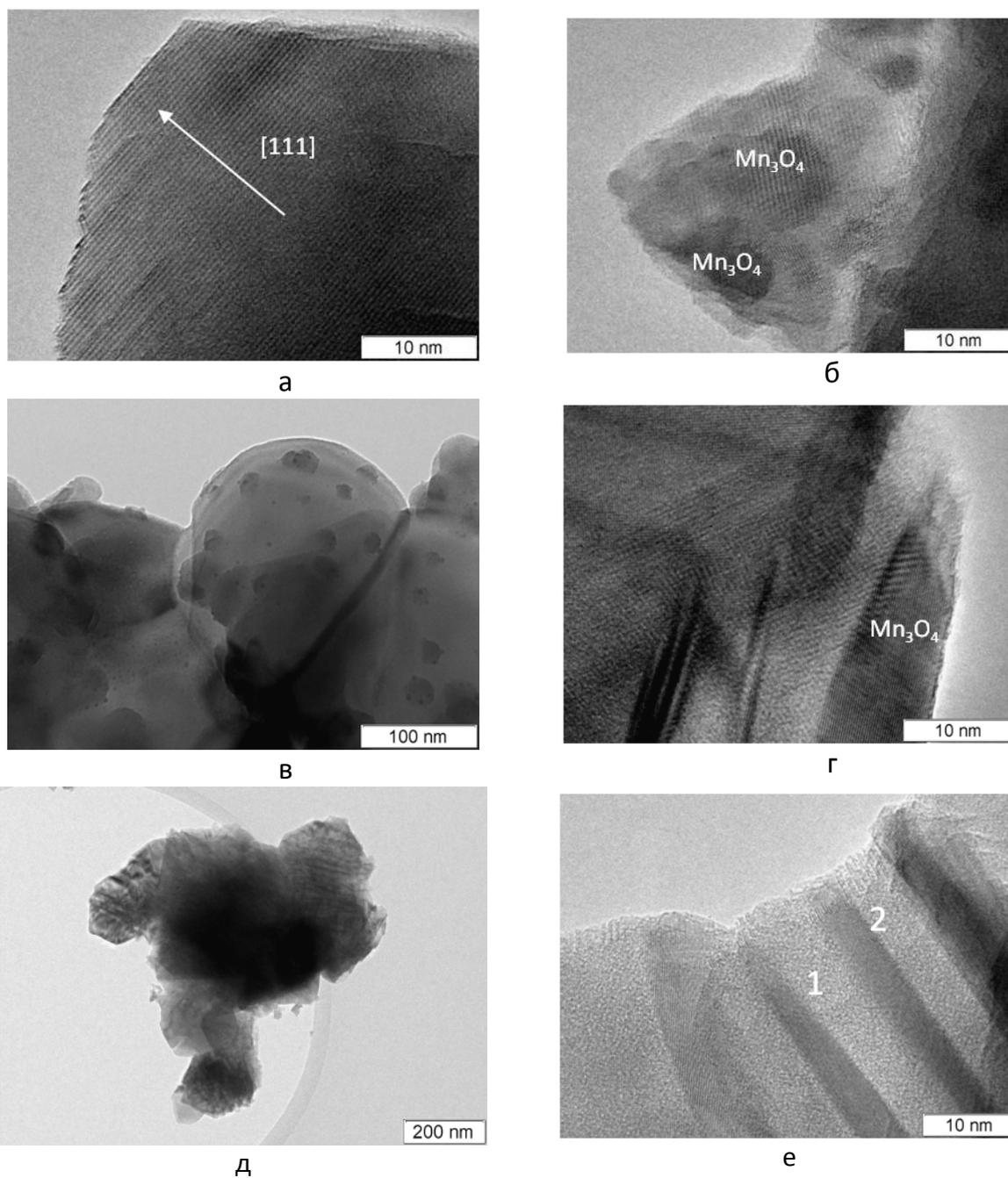


Рис. 3.8.8. Электронно-микроскопическое изображение а) исходный образца, прокаленного при б) 300 °С, в) 400 °С, г) 600 °С, 4ч. д-е) охлажденный в муфеле от 950 °С.

При охлаждении от 950 °С наблюдается другая наноструктура (рис. 3.8.8 д, е). Помимо крупных частиц кубической шпинели в образце присутствуют рупупорядоченные области, характеризующие фазу  $\beta$ - $Mn_3O_4$ . Как видно из микрофотографий (рис. 3.8.8 е), большие частицы представляет собой гетерогенную систему, состоящую из доменов нанометровой толщины различного состава. Рентгеновский микроанализ свидетельствует, что эти области имеют различное содержанием марганца,  $Mn : Al = 52:48$  и  $25:75$  (ат %). Такое чередование областей

характерно для расслоения в объеме исходных частиц (спинодальный распад). На основе полученных данных была предложена схема фазовых превращений алюмомарганцевой шпинели при нагреве и охлаждении на воздухе (рис. 3.8.9).

При нагреве образца от комнатной температуры до 600–700 °С из шпинели частично выходят ионы марганца, шпинель превращается в катионодефицитную, обогащенную алюминием кубическую шпинель приблизительного состава  $Mn_{0,4}Al_{2,4}O_4$ . При этом из шпинели выходят ионы марганца, которые формируют наноразмерные частицы  $\beta-Mn_3O_4$ , которые далее растут. Можно предположить, что при нагреве идет расслоение по механизму зародышеобразования.

При охлаждении наблюдается иная ситуация, ионы алюминия вытесняются из структуры шпинели, и увеличивается относительное содержание в шпинели ионов марганца. Происходит кластерирование катионов  $Mn^{3+}$  в локальных объемах, что ведет к распаду в объеме кубической фазы на  $\beta-Mn_3O_4$  и кубическую шпинель состава  $Mn_{0,4}Al_{2,4}O_4$ .

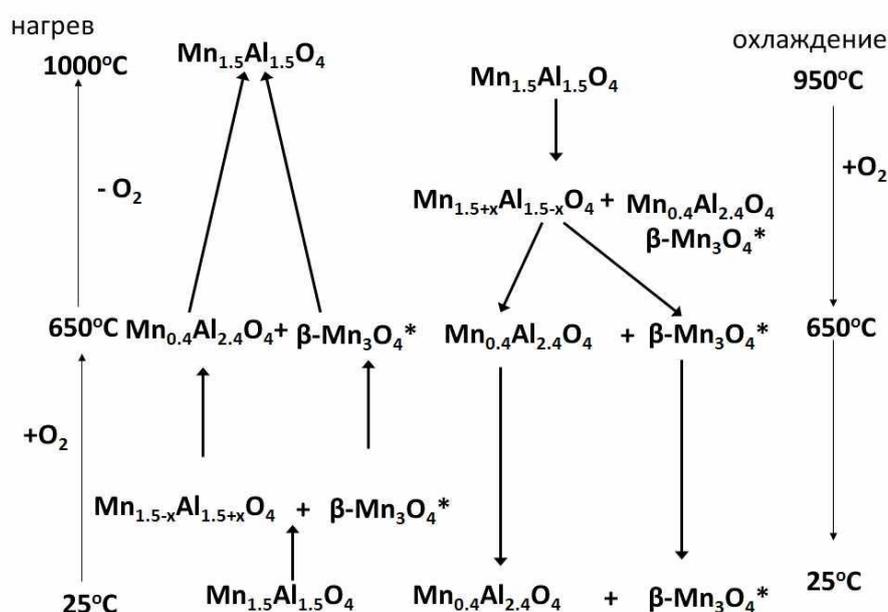


Рис. 3.8.9. Схема фазовых превращений шпинели  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  при нагреве, охлаждении.

На основе данных рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и РФЭС установлены структурные механизмы расслоения твердых растворов при их нагревании на воздухе от комнатной температуры и при их охлаждении от температуры синтеза. В первом случае идет зародышеобразование за счет диффузии и выхода ионов марганца на поверхность шпинели с формированием наночастиц  $\beta-Mn_3O_4$ . Во втором случае имеет место механизм объемного расслоения (спинодального распада) за счет кластерирования катионов  $Mn^{3+}$ .

### **Список литературы к разделу 3.8**

1. Л.П. Кикнадзе, Г.В. Черенков Гетерогенные каталитические процессы. ЛГУ. 1979. С. 52.
2. M.A. Baltanas, A.B. Stilles, J.R. Katzer //Appl. Catal.1986, V. 20, № 15. p. 31.
3. П.Г. Цырульников, В.А. Сальников, В.А. Дроздов, С.А. Штукен, А.В.Бубнов, Е.И. Григоров, А.В. Калинин, В.И. Зайковский //Кинетика и катализ. 1991, Т .32. с. 439.
4. P.G. Tsyulnikov, O.N. Kovalenko, L.L. Gogin, T.G. Starostina, A.S. Noskov, A.V. Kalinkin, G.N. Kryukova, S.V. Tsybulya, E.N. Kudrja, A.V. Bubnov //Appl. Catalysis A 1998, V. 167, p. 31.
5. П.Г. Цырульников Термостабильные катализаторы глубокого окисления на основе оксидной алюмомарганцевой и модифицированной алюмоплатиновой систем. Дисс. д.х.н. Новосибирск. 1997.
6. P.G. Tsyulnikov, S.V. Tsybulya, G.N. Kryukova, A.I. Boronin, T.G. Starostina, A.V. Bubnov, E.N. Kudrya //J. Molec. Catal. 2002, V. 179, p. 213.
7. А.С. Иванова, Е.В. Скрипченко, Э.М. Мороз, Г.С. Литвак, Г.Н. Кустова, О.П. Криворучко //Изв. СО АН СССР, сер. хим.наук. 1989, N 6, с. 116.
8. E.H. Dekker, L.J. Rieck //Z. anorg. allg. Chem. 1975, Vol. 415, pp. 69–80.
9. С. Крупичка Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976, Т. 1, с. 356.
10. О.А. Булавченко, С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова, Т.Н. Афонасенко, П.Г. Цырульников // Журнал структурной химии. 2009, Т. 50, № 3, с. 497.
11. С.В. Цыбуля, Г.Н. Крюкова, Т.А. Кригер, П.Г. Цырульников // Кинетика и катализ. 2003, Т. 44, № 2, с. 311.
12. W. Klaus, G. Nolze // J. Appl. Crystallogr. 1996, V. 29, p. 301.
13. Манганиты: Равновесные и нестабильные состояния / Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г.; под ред. Э.А. Пастухов – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. с. 397.
14. О.А. Булавченко, С.В. Цыбуля, П.Г. Цырульников, Т.Н. Афонасенко, С.В. Черепанова, Е.Ю. Герасимов // Журнал структурной химии. 2010, Т. 51, № 3, с. 518.

### **3.9. Особенности формирования и условия стабильности гетеровалентных твёрдых растворов на основе структуры перовскита**

#### ***Гетеровалентные твёрдые растворы на основе структуры перовскита как объекты структурных исследований***

Оксиды со структурным типом перовскита представляют широкий класс соединений с общей химической формулой  $ABO_{3-\delta}$ , где А – щелочноземельный или редкоземельный металл, В – переходный металл. Большое разнообразие свойств перовскитоподобных оксидов, среди которых ферромагнетизм, сегнето- и пьезоэлектрические свойства, высокотемпературная сверхпроводимость, каталитическая активность, во многом обусловлено широкой областью гомогенности структуры перовскита, позволяющей варьировать функциональные свойства путем частичного замещения структурообразующих катионов. Поэтому особый интерес представляют гетеровалентные твёрдые растворы на основе структуры перовскита.

Как правило, замещение в позиции А трехвалентного металла двухвалентным не приводит к эквивалентной потере кислорода и появлению соответствующего числа анионных вакансий. Электронейтральность обеспечивается (полностью или частично) за счет повышения степени окисления переходного металла в позиции В. Таким образом, важным следствием гетеровалентных замещений является появление так называемой слабосвязанной формы кислорода, обусловленной наличием высокозарядных катионов. Термин «слабосвязанный» означает, что эта часть кислорода относительно легко уходит из структуры перовскита при повышенных температурах. Вместе с тем, речь не идет о метастабильных состояниях, возникающих лишь вследствие определенных условий синтеза. При охлаждении данных твёрдых растворов в кислород-содержащей среде кислород вновь входит в структуру перовскита. Явление обратимой потери-присоединения кислорода, очевидно, является важнейшим фактором каталитической активности этих систем и их кислород-проводящих свойств. Другой стороной этих процессов может быть наличие структурных перестроек при высоких температурах, обусловленных упорядочением кислородных вакансий, фазовых переходов и фазовых превращений, которые могут как позитивно, так и негативно сказываться на свойствах оксидных материалов со структурой перовскита.

Нами были изучены структурные особенности перовскитов на основе феррита лантана  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) [1–6], манганита  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [7–9] и кобальтата стронция, допированного железом и ниобием  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  [11–14].

Для детального изучения структуры и микроструктуры твердых растворов, а также определения влияния слабосвязанной формы кислорода на структурные особенности исследуемых объектов использовался комплекс методов, включавший высокотемпературную рентгенографию, термогравиметрию, масс-спектрометрию, электронную микроскопию и др.

Эксперименты проводились на дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, Германия), оборудованном параболическим зеркалом Гёбеля, а также на станции с использованием температурных камер НТК-16 и ТТК-450 (Anton Paar, Австрия).

### ***Твердые растворы на основе феррита лантана***

Твердые растворы на основе феррита лантана  $\text{La}_{3+1-x}\text{M}^{2+}_x\text{FeO}_{3-\square}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) благодаря кислородной проницаемости и высокой электрической проводимости являются перспективными материалами для создания газовых сенсоров и электродов твердооксидных топливных элементов, они хорошо себя зарекомендовали и в качестве катализаторов полного окисления в различных реакциях газоочистки. Эти процессы протекают при повышенных температурах, что может приводить к структурным изменениям и, в свою очередь, к изменению функциональных свойств материала. При нагревании исследуемых твердых растворов на воздухе наблюдается потеря веса, которую обычно связывают с частичной потерей слабосвязанного кислорода; в процессе охлаждения происходит увеличение веса, вследствие того, что образцы реокисляются.

Влияние содержания слабосвязанного кислорода на структурные особенности образцов серий  $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{M}^{2+}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  до наших исследований детально не изучалось, отсутствовали систематические *in situ* исследования этих оксидов в условиях повышенных температур и при различном парциальном давлении кислорода. Не были установлены характерные температуры, при которых идет процесс потери кислорода, не выяснено, связан ли он с регулярной кристаллической структурой или локализован в межблочных границах. Наконец, оставалось не вполне ясно, как связана стабильность твердых растворов с содержанием в них слабосвязанного кислорода.

### Исследования твердых растворов $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$

Представленные нам для исследования образцы  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  были синтезированы механокерамическим методом, включающим в себя предварительную механическую обработку смеси исходных реагентов (простых оксидов) в шаровой мельнице и последующее прокаливание при температуре 1200 °С [3]. Согласно данным рентгенографического анализа, полученным с использованием синхротронного излучения, твердые растворы в области  $x < 0.3$  относятся к ромбической модификации перовскита (табл. 3.9.1), при  $x > 0.4$  дифракционные картины соответствуют фазе перовскита кубической модификации. Рентгенограммы образцов  $x = 0.3-0.4$ , относящихся к области морфотропного фазового перехода, характеризуются заметным уширением пиков. Однако это уширение связано, главным образом, с перекрыванием дифракционных пиков двух фаз твердых растворов с близкими параметрами решетки. Об этом свидетельствует исследование образца с  $x = 0.4$ , выполненные на станции высокого разрешения (СИ): все дифракционные пики расщепляются, как это показано на примере дифракционного пика 200 (индексы кубической фазы) (рис. 3.9.1, а). Образцы представляют собой смесь двух фаз – твердых растворов на основе структуры перовскита кубической и ромбической модификации (на присутствие последней указывает наличие некоторых очень слабых рефлексов, характерных только для ромбической фазы). Для этого образца наблюдается разупорядоченная микроблочная структура (рис. 3.9.1, б), поэтому можно предполагать, что фазы ромбической и кубической модификаций перовскита образуют единую частицу с блочной структурой.

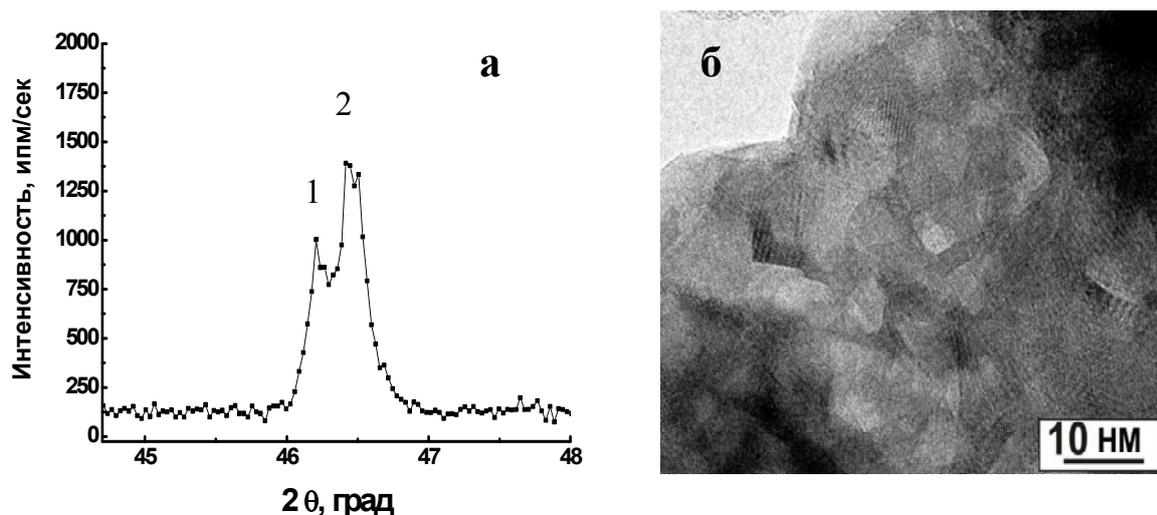


Рис. 3.9.1. Участок рентгенограммы высокого разрешения для образца  $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$  из ОМП (1 – ромбическая фаза, 2 – кубическая фаза), полученный с использованием синхротронного излучения ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) (а) и микроструктура образца  $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$  (б).

Параметры элементарных ячеек (ПЭЯ) исследованных твердых растворов приведены в табл. 3.9.1. С увеличением содержания катионов стронция в образцах наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки (в расчете на одну формульную единицу), несмотря на то, что эффективный радиус катиона  $\text{La}^{3+} = 1.36$  (координационное число  $N_k = 12$ ), согласно таблицам Шеннона, меньше, чем радиус  $\text{Sr}^{2+} = 1.44$  ( $N_k = 12$ ). При переходе от ромбической модификации перовскита к кубической объем элементарной ячейки меняется скачком (табл. 3.9.1).

Согласно данным высокотемпературной рентгенографии, для образцов из области морфотропного перехода (ОМП) с увеличением температуры наблюдалось исчезновение слабых дифракционных рефлексов, характерных для ромбической модификации, а также сужение дифракционных пиков. Образцы становились однофазными при температуре выше  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . По совокупности проведенных температурных исследований для образцов серии  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  был уточнен участок фазовой диаграммы  $0 \leq x \leq 0.7$ ,  $-190\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1200\text{ }^\circ\text{C}$  (рис 3.9.2).

При нагревании образцов на воздухе до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (температуры синтеза) происходящие структурные изменения являются обратимыми. Для составов  $0 \leq x < 0.3$  переход из ромбической модификации в кубическую является обратимым и наблюдается как на воздухе, так и в вакууме, температура этого перехода уменьшается с увеличением содержания стронция в образцах. Нагрев в вакууме образцов из ОМП ( $x = 0.3, 0.4$ ) приводит к формированию фазы кубического перовскита, которая сохраняется при охлаждении. Таким образом, формирование двухфазного состояния для составов из ОМП происходит вследствие реокисления на воздухе.

Табл. 3.9.1. Параметры решётки образцов состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ .

x	Ромбическая фаза (Pnma, Z = 4)					Кубическая фаза (Pm3m, Z = 1)	
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	(V/Z), Å <sup>3</sup>	a, Å	V/Z, Å <sup>3</sup>
0	5.563(1)	7.858(1)	5.562(1)	243.14	60.78	–	–
0.2	5.551(4)	7.865(8)	5.544(3)	242.03	60.51	–	–
0.3	5.545(7)	7.860(1)	5.540(5)	241.38	60.35	3.892(2)	58.95
0.4	5.604(4)	7.991(8)	5.374(6)	240.66	60.17	3.889(2)	58.82
0.6	–	–	–	–	–	3.880(1)	58.41
0.7	–	–	–	–	–	3.874(1)	58.14
0.75	–	–	–	–	–	3.871(1)	58.01
1.0	–	–	–	–	–	3.868(1)	57.87

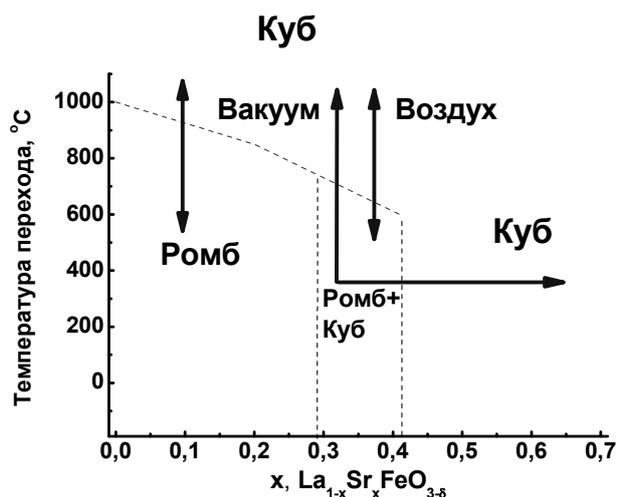


Рис. 3.9.2.  
Участок фазовой диаграммы системы  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ .

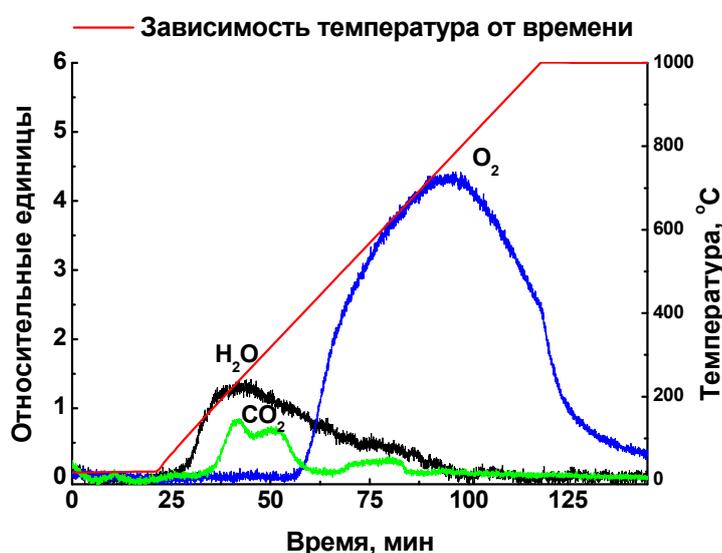


Рис. 3.9.3.  
Масс-спектрометрический анализ продуктов, выделяющихся при нагревании в токе гелия образца состава  $La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-\delta}$ .

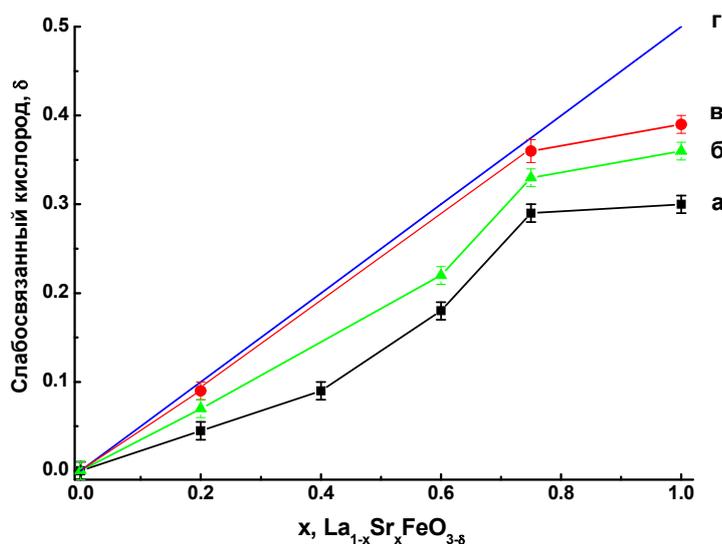


Рис. 3.9.4.  
Зависимость количества слабосвязанного кислорода для образцов серии  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ :  
а) выделившегося при нагревании на воздухе до  $1200^\circ C$ ,  
б) выделившегося при нагревании в гелии до  $1000^\circ C$  и  
в) до  $1200^\circ C$ ,  
г) предельно возможное содержание слаосвязанного кислорода с учетом компенсации заряда.

Табл. 3.9.2. Изменение параметра кубической элементарной ячейки фазы  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$  после прокаливания в вакууме.\*

Температура прокаливания, °C	Pm3m (Z=1)	
	a, Å	V, Å <sup>3</sup>
30	3.881(1)	58.46
300	3.881(1)	58.46
400	3.884(1)	58.59
600	3.889(1)	58.82
800	3.905(1)	59.55
1000	3.911(1)	59.82
1200	3.911(1)	59.82

\*Измерения проведены при 30 °C

Согласно данным термического анализа, нагрев образцов исследуемой серии на воздухе приводит к потере веса, после охлаждения вес восстанавливается. Например, для образца состава  $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{3-\delta}$ , при температуре 1200 °C наблюдается потеря около 2,5% от исходного веса. При охлаждении вес образца почти полностью восстанавливается.

Потеря кислорода для образцов серии  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  начинается при температуре около 400 °C (рис. 3.9.3), которая практически не зависит от содержания стронция. Присоединение кислорода в образцах, предварительно прогретых и охлажденных в среде с низким парциальным давлением кислорода, также наблюдается при температуре около 400 °C. Данные термического анализа, приведенные с учетом необратимой потери адсорбированных молекул, свидетельствует об увеличении количества слабосвязанного кислорода в образцах с увеличением содержания стронция (рис. 3.9.4).

Для понимания роли слабосвязанной формы кислорода в процессах структурной перестройки и ее влияния на стабильность твердых растворов была проведена серия высокотемпературных дифракционных исследований на твердом растворе  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ . Образец нагревался в вакууме до определенной температуры и затем охлаждался, после чего проводилось измерение ПЭЯ (табл. 3.9.2).

Изменение ПЭЯ, превышающее погрешность эксперимента, начинается с температуры 400 °C (табл. 3.9.2). Поскольку методом масс-спектрометрии было

показано, что при этой температуре начинает выделяться кислород (рис. 3.9.3), то полученные данные высокотемпературной рентгенографии и масс-спектрометрии хорошо согласуются. Таким образом, именно потеря слабосвязанного кислорода и, соответственно, увеличение числа кислородных вакансий в структуре перовскита приводит к существенному увеличению ПЭЯ.

Следовательно, слабосвязанный кислород покидает регулярные позиции, причем этот процесс затрагивает весь объем образца (объем частиц микронных размеров), т.к. сказывается на среднем параметре решетки.

При нагревании на воздухе до температуры синтеза (1200 °С) во всем диапазоне составов серии  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x < 1$ ) структура перовскита сохраняется. Для твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x \geq 0.75$ ) нагрев в вакууме сопровождается упорядочением кислородных вакансий и формированием фазы типа Гринье ( $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ ) и браунмиллерита. Для феррита стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  при температуре 1200 °С на воздухе наблюдается появление небольших дополнительных дифракционных пиков (наиболее интенсивный в области  $32.3^\circ$  (рис. 3.9.5)).

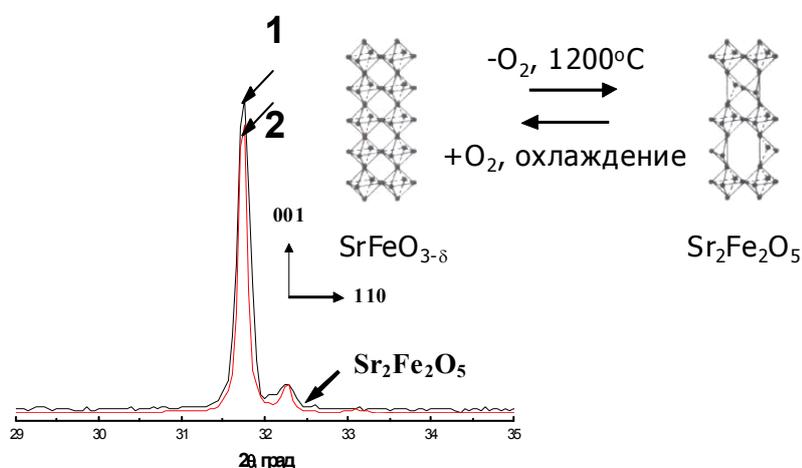


Рис. 3.9.5. Фрагмент рентгенограммы образца  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  при 1200 °С (1) и модельная рентгенограмма (2), соответствующая соотношению 20 % браунмиллерита – 80 % перовскита.

Согласно результатам моделирования дифракционной картины, это может соответствовать появлению около 20 % фазы со структурой браунмиллерита  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .

Таким образом, высокотемпературные исследования феррита стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  позволяют сделать вывод о возможности локального вакансионного упорядочения для этого образца при нагревании до высоких температур на воздухе, что ранее во внимание не принималось.

### Исследование твердых растворов $La_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$

Проведено исследование серии твердых растворов  $La_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ , приготовленных механокерамическим методом (температура синтеза 1200 °С). Согласно данным РФА, наблюдается морфотропный фазовый переход при  $x \sim 0.3$ . Параметры элементарных ячеек приведены в табл. 3.9.3.

Табл. 3.9.3. Параметры элементарных ячеек твердых растворов  $La_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ .

x	Ромбическая фаза (Pnma, Z=4)					Кубическая фаза (Pm3m, Z=1)	
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	(V/Z), Å <sup>3</sup>	a, Å	V/Z, Å <sup>3</sup>
0	5.563(1)	7.858(1)	5.562(1)	243.14	60.78	–	–
0.1	5.563(1)	7.860(2)	5.558(2)	243.03	60.76	–	–
0.2	5.565(2)	7.870(2)	5.563(1)	243.64	60.91	–	–
0.3	–	–	–	–	–	3.9360(8)	60.98
0.4	–	–	–	–	–	3.9370(7)	61.05
0.6	–	–	–	–	–	3.9441(7)	61.35
0.8	–	–	–	–	–	3.9770(8)	62.90

Особенностью серии  $La_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$  является значительное уширение дифракционных пиков, которое не связано с формированием двухфазных состояний, как это имело место для  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  ( $x = 0.3$ ,  $x = 0.4$ ). Для оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины микроискажений использовался метод Вильямсона-Холла. Учет инструментального уширения проводился методом аппроксимации с использованием функции Гаусса. Для исходного феррита лантана  $LaFeO_3$  размеры ОКР составляют около 90 нм, а величина микроискажений  $\epsilon = 0.001$ ; для состава  $x = 0.4$ , также как и для состава  $x = 0.3$  из ОМП величина микроискажений не изменяется ( $\epsilon = 0.001$ ), но наблюдается уменьшение размеров ОКР  $\sim 40$  нм. Для состава с высокой степенью замещения лантана,  $x = 0.8$ , наблюдается увеличение размера ОКР до 70 нм и одновременно с этим возрастет величина микроискажений  $\epsilon = 0.004$ . Не исключено, что в области морфотропного фазового перехода микронапряжения «сбрасываются» на границы раздела и именно поэтому микроблоки имеют меньший размер.

Для твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  выделение кислорода по данным масс-спектрометрии для всей серии происходит при температуре около  $400^\circ\text{C}$ . Максимальная скорость присоединения кислорода к фазам с высоким содержанием кислородных вакансий происходит около  $400^\circ\text{C}$ . Количество слабосвязанного кислорода возрастает с увеличением содержания бария, но нелинейным образом. По данным термогравиметрии для твердых растворов серии  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  можно выделить две области составов, в одной из них  $0 \leq x \leq 0.4$  фазы являются полностью реокисленными, то есть, в исходном состоянии  $\delta \sim 0$ ; в другой области составов ( $0.6 \leq x \leq 0.8$ ) количество выделяющегося кислорода практически не увеличивается с увеличением  $x$ , а значит, в исходном состоянии для них  $\delta > 0$ . Это указывает на смену механизма компенсации заряда, то есть, на появление значительного числа кислородных вакансий в структуре перовскита при  $x > 0,5$ , что подтверждается данными рентгено-структурного анализа (РСА) (рис. 3.9.6). Из уточнения структуры,  $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$  следует, что заселенность позиции кислорода  $\mu\text{O} = 0,92$ , при этом R-фактор = 3.2 % (табл. 3.9.4). В тоже время, повышение только заселенности позиции кислорода до  $\mu\text{O} = 1.0$  (при этом все остальные величины остаются неизменными) приводит к заметному увеличению R-фактора до 5.8 %. Тоже самое наблюдается для твердого раствора  $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ . Увеличение объема элементарной ячейки для составов  $x > 0.4$  (табл.3.9.3) очевидно, связано с появлением кислородных вакансий в кристаллической структуре.

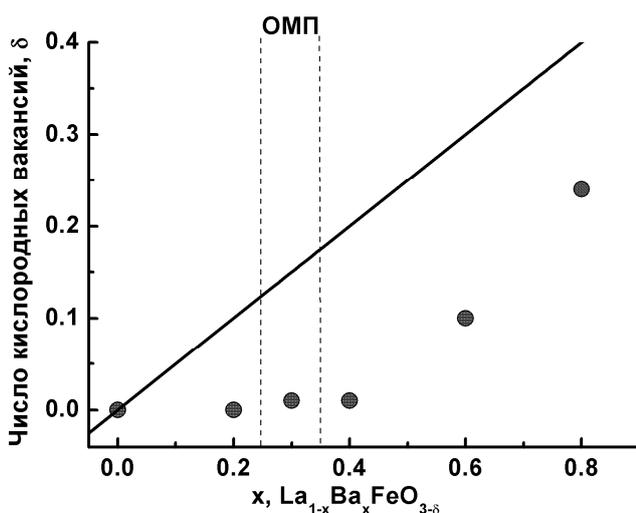


Рис. 3.9.6. Зависимость числа вакансий от содержания бария для  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  системы (линией обозначено число вакансий, необходимое для сохранения заряда  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Табл. 3.9.4. Результаты уточнения структуры  $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$ .

Элемент	Координаты $x, y, z$	Заселенность позиции, $\mu_j$	Тепловой параметр, $B_j$
La, Ba	0, 0, 0	1.0	0.64
Fe	1/2, 1/2, 1/2	1.0	1.33
O	0, 1/2, 1/2	0.92	1.64

При нагревании в вакууме твердого раствора  $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$  вследствие необратимой потери слабосвязанного кислорода происходит упорядочение кислородных вакансий и формирование на поверхности частиц фазы со структурой браунмиллерита (рис. 3.9.7). Упорядочение является лишь локальным по отношению ко всему объему, так как основные пики рентгенограммы соответствуют кубической структуре перовскита (рис. 3.9.8). Характерным признаком упорядочения является появление дополнительного дифракционного пика в области  $32^\circ$  ( $2\theta$ ), пик в области  $28^\circ$  ( $2\theta$ ) (рис. 3.9.8) наблюдается лишь при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в вакууме, а при охлаждении исчезает, и, вероятно, связан с особенностями стыковки блоков фаз со структурой перовскита и браунмиллерита.

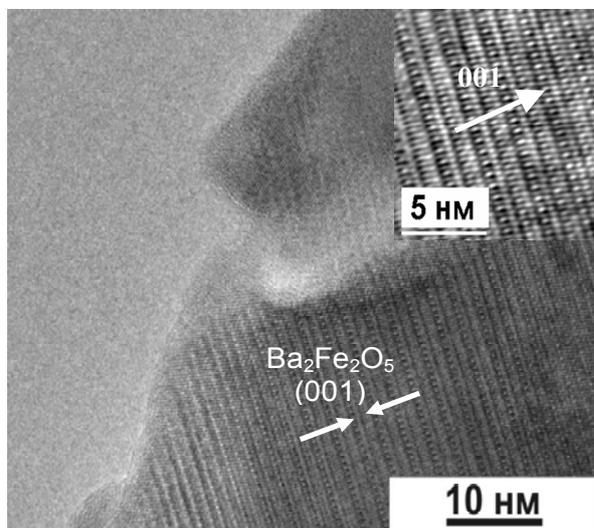


Рис. 3.9.7. Микроструктура образца  $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$ , охлажденного в вакууме.

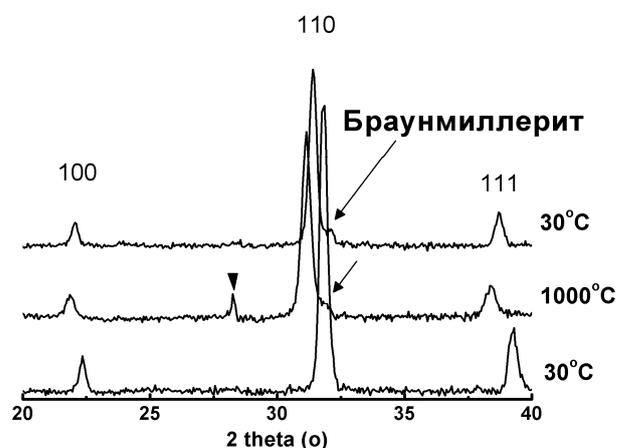


Рис. 3.9.8. Рентгенограммы образца  $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$  при нагревании/охлаждении в высокотемпературной камере в вакууме

### Исследование твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Проведено исследование серии твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , синтезированных методом Пекини из сложноэфирных полимерных предшественников с последующей термообработкой при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  [6]. Согласно РФА, образцы состава  $x \leq 0.4$  относятся к ромбической модификации перовскита, а  $0.5 \leq x \leq 0.7$  к кубической. Дальнейшее увеличение содержания кальция приводит к появлению фазы браунмиллерита, и образцы состава  $x = 0.8$  и  $0.9$  являются смесями фаз перовскита и браунмиллерита. Для состава  $x = 1.0$  наблюдается формирование фазы со структурой браунмиллерита  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . С увеличением содержания кальция объем элементарной ячейки уменьшается (рис. 3.9.9).

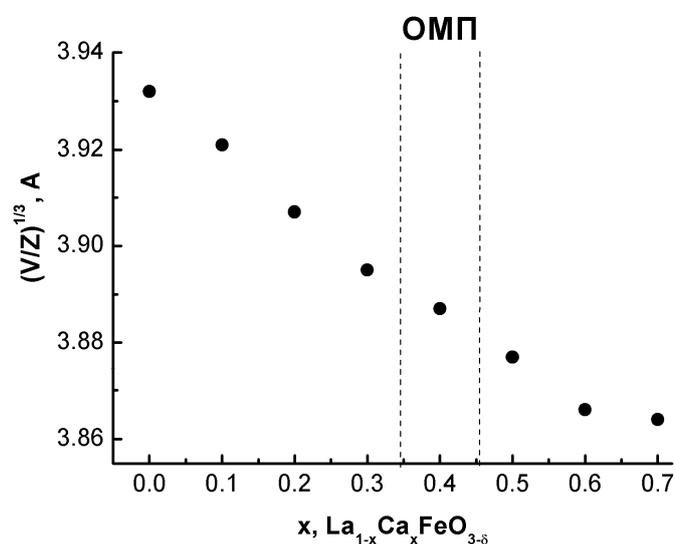


Рис. 3.9.9. Изменение параметра псевдокубической / кубической элементарной ячейки для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  от содержания кальция в интервале  $0 \leq x \leq 0.7$ .

Изменение при переходе от ромбической модификации к кубической в серии  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  происходит без скачка объема ячейки. По данным термогравиметрии для образцов серии  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  характерно наличие слабосвязанного кислорода, так же, как и для серий  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . Количество этого кислорода нелинейно зависит от содержания кальция. Согласно высокотемпературным исследованиям, фазовый состав твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) не изменяется в интервале температур до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе и в вакууме. Прогрев в вакууме всех образцов серии  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (температуры синтеза) приводит только к увеличению объема элементарной ячейки без изменения симметрии. Как и в случае систем  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , слабосвязанная форма кислорода в твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) локализована в кристаллической структуре образцов.

Нагрев твердых растворов  $x \geq 0.6$  выше температуры синтеза приводит к необратимой перестройке и распаду с образованием вакансионно-упорядоченных фаз (рис. 3.9.10 – 3.9.11) Такое поведение твердых растворов серии  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  при нагревании до высоких температур на воздухе объясняет ограниченную растворимость кальция при керамическом или любом другом высокотемпературном методе синтеза. При охлаждении на воздухе вакансионно-упорядоченная фаза (фаза Гринье) сохраняется, повторный нагрев на воздухе не приводил к образованию исходного рентгенографически однофазного твердого раствора. Фазы с  $x = 0.6$  и  $x = 0.7$  при нагревании ведут себя одинаково.

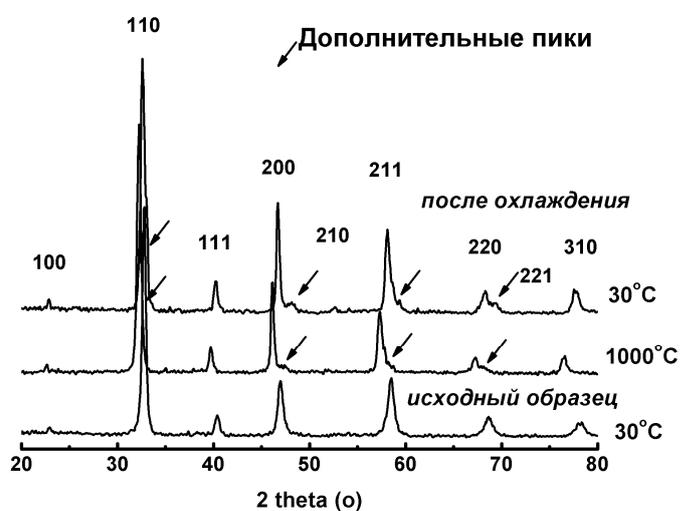


Рис. 3.9.10. Рентгенограммы образца  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$  в высокотемпературной камере при нагревании на воздухе.

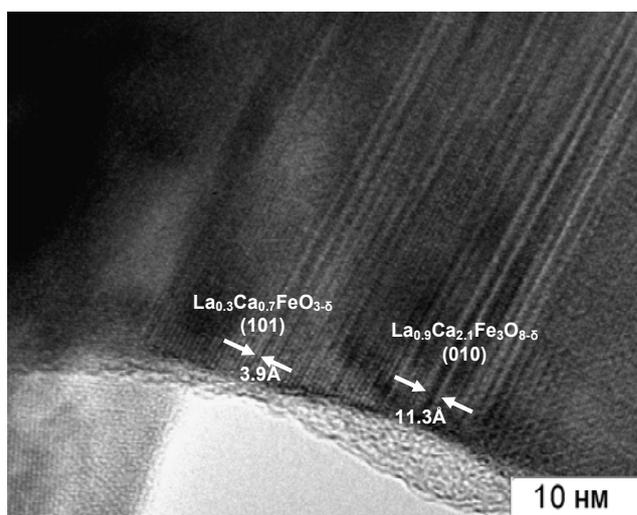


Рис. 3.9.11. Микроструктура образца  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$ .

Таким образом, при исследовании твердых растворов на основе феррита лантана  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) методом прецизионной высокотемпературной рентгенографии показано, что в интервале температур до  $1200^\circ\text{C}$  твердые растворы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  являются

стабильными и сохраняют структуру перовскита на воздухе при составах  $0 < x < 1.0$  и в вакууме – при  $x < 0.75$ . Твердые растворы  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  составов  $0 \leq x < 0.8$  стабильны как на воздухе, так и в вакууме до  $1200^\circ\text{C}$ , но с увеличением температуры возрастают микродеформации в их структуре. Фазовый состав серии  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) не изменяется в интервале температур до  $800^\circ\text{C}$  на воздухе и в вакууме.

Комплексом методов рентгеноструктурного анализа поликристаллов, термического анализа, масс-спектрометрии и РФЭС показано, что для всех изученных твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) характерно наличие слабосвязанной формы кислорода, локализованной в регулярной структуре перовскита.

Максимальное содержание этой формы кислорода составляет  $\sim 7$  ат. % для твердых растворов  $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ , и  $\sim 12$  ат. % для  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . Фазы с содержанием стронция  $0 \leq x \leq 0.75$ , бария и кальция –  $0 \leq x \leq 0.4$  в исходном состоянии являются полностью окисленными ( $\delta \sim 0$ ), а при большем содержании щелочноземельных металлов наблюдается появление кислородных вакансий в структуре перовскита.

Нагрев твердых растворов с высоким содержанием щелочноземельного катиона на воздухе, до температуры  $1200^\circ\text{C}$  для  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  и до  $1000^\circ\text{C}$  для  $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$  ведет к локальному упорядочению кислородных вакансий и формированию структур типа браунмиллерита. Эти структурные изменения обратимы и при реокислении на воздухе исходные фазы восстанавливаются. Однако, для твердых растворов  $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$  выше температуры  $1000^\circ\text{C}$  наблюдается необратимый распад с формированием когерентно сращенных фаз со структурами Гринье и перовскита.

### ***Исследования поведения твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при прокаливании на воздухе и в вакууме***

Твердые растворы ряда  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  были синтезированы методом полимерно – солевых композиций [8]. Отметим, что эти составы, помимо каталитических приложений, имеют также перспективы использования в качестве материалов для кислородпроводящих мембран и электродов топливных элементов.

Известно, что с увеличением содержания в составе кристалла катиона  $\text{Ca}^{2+}$  и в зависимости от условий синтеза материала могут возникать кислородные вакансии, либо меняться степень окисления катионов Mn. Оба процесса приводят к повышению

подвижности анионов кислорода, что положительно влияет на каталитическую активность образцов, но снижает их термическую стабильность и может приводить к расслоению твердых растворов.

В процессе каталитической реакции на структуру и микроструктуру образца воздействуют изменения температуры и среда с пониженным парциальным давлением кислорода. Поэтому, чтобы отдельно рассмотреть влияние этих факторов, образцы подвергались прокаливанию в вакууме и воздушной среде до температур 1100 °С.

По данным РФА при проведении нагрева  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  до 1100 °С на воздухе не происходит существенных перемен в составе образцов: смещение пиков происходит в силу температурного расширения, появления или исчезновения новых пиков не зафиксировано. Вследствие этого можно говорить о стабильности образцов в данном температурном диапазоне.

Прокаливание образцов в вакууме отчасти моделирует процессы восстановления, происходящие в различных реакциях.

Согласно дифракционным данным и данным электронной микроскопии (рис. 3.9.12) структура  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (также как и образцов с низким содержанием кальция) после прокаливании в вакууме до 1100 °С не изменяется.

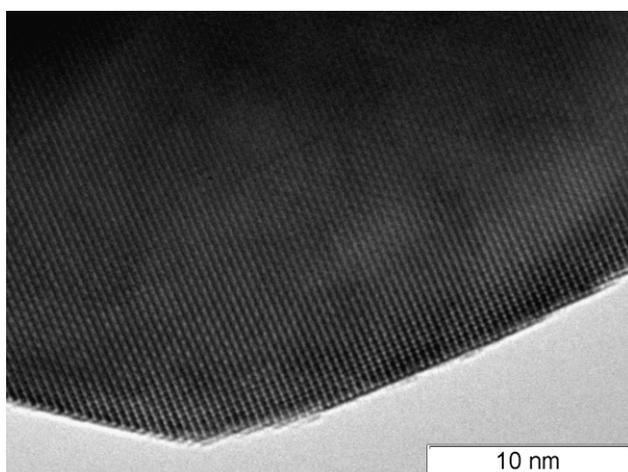


Рис. 3.9.12. Микрофотография образца  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  после прокаливании в вакууме до 1100 °С.

Интерес представляет исследование поведения твердых растворов с большим содержанием кальция.

По результатам рентгенофазового анализа образец  $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_{3-\delta}$  после нагрева в вакууме претерпевает некоторые изменения. На рентгенограммах, приведенных на рис. 3.9.13, видно, что в результате нагрева до 1100 °С появляются следы фазы оксида марганца  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ .

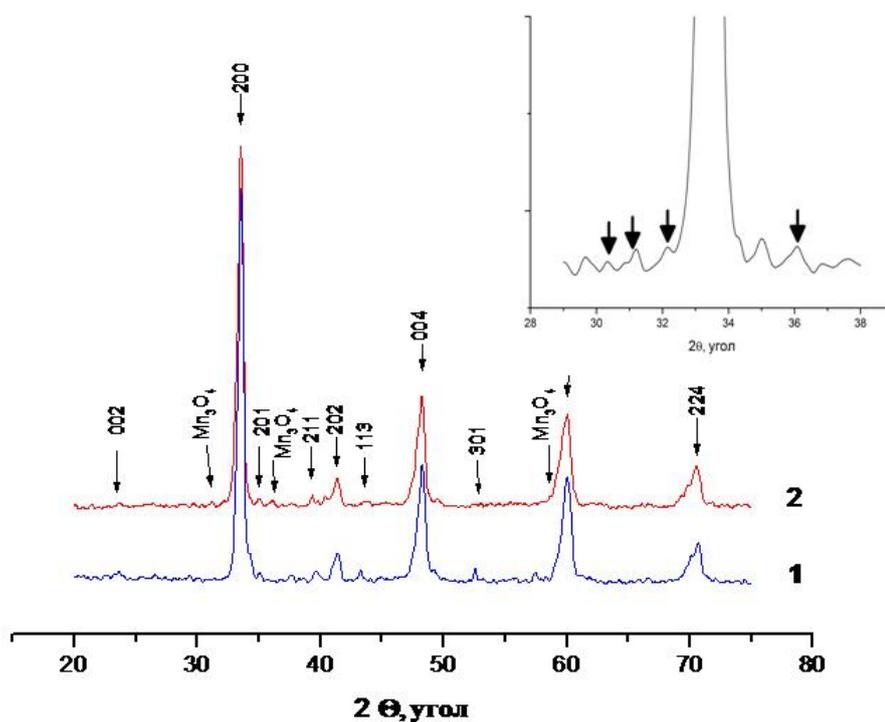


Рис. 3.9.13. Рентгенограммы образца  $La_{0.2}Ca_{0.8}MnO_{3-\delta}$ : 1 – исходный образец, 2 – прокаленный в вакууме при  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . На увеличенной части рентгенограммы маркерами показаны пики фазы  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ .

На рис. 3.9.14 приведена зависимость приведенного объема элементарной ячейки  $V/Z$  ( $\text{\AA}^3$ ) от температуры для образца  $La_{0.2}Ca_{0.8}MnO_{3-\delta}$  в эксперименте нагрев – охлаждение в вакууме. Скорость нагрева и охлаждения была  $10^{\circ}/\text{мин}$  с выдержкой при отмеченных температурах по 30 мин и 2 часа при  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Видно, что нагрев выше  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к отклонению линейной зависимости  $V/Z$  от температуры. Это явление может быть связано с образованием катионных вакансий в позиции Mn, а также удалением кислорода из структуры перовскита. Это совпадает с результатом обнаружения следов фазы  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  на рентгенограммах. При дальнейшем охлаждении от  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  параметр  $V/Z$  несколько превышает значения, измеренные для процесса нагрева, что можно связать с образованием кислородных вакансий в структуре образца. После охлаждения фаза  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  также присутствует на рентгенограмме, что говорит о необратимом выделении частиц оксида марганца.

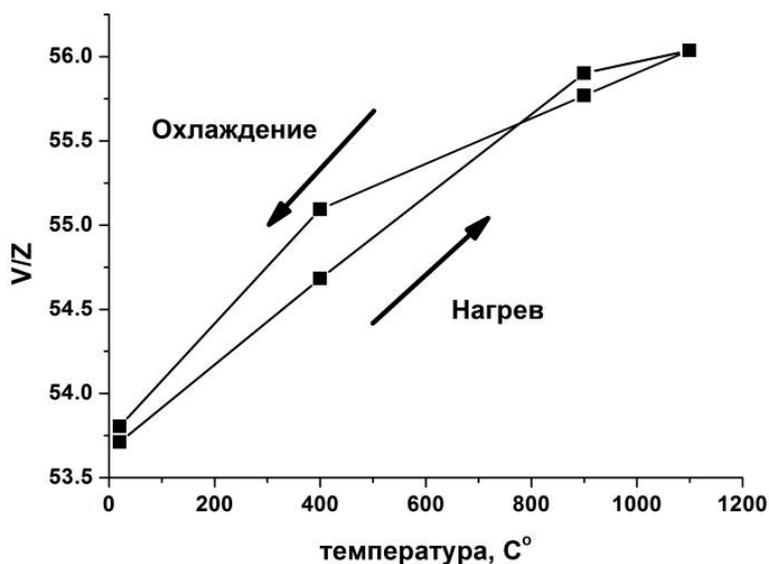


Рис. 3.9.14. Зависимость параметра  $V/Z(\text{Å}^3)$  образца  $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_{3-\delta}$  от температуры в эксперименте нагрев-охлаждение в вакууме.

Методом ПЭМВР также зафиксировано появление кристаллических наночастиц (~10 нм) фазы  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ , эпитаксиально связанных с перовскитом (блоки размерами 100–200 нм). Анализ изображений ПЭМВР показал, что эпитаксия происходит при кристаллографическом контакте плоскостей (111)  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  и (100) перовскита (рис. 3.9.15). Явление выделения оксида марганца свидетельствует о структурных перестройках и частичном распаде твердого раствора, вызванным прокаливанием в условиях низкого парциального давления кислорода (в вакууме). Это очевидно связано с потерей части кислорода и, соответственно, с частичным восстановлением  $\text{Mn}^{4+}$ - $\text{Mn}^{3+}$  до  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{2+}$ .

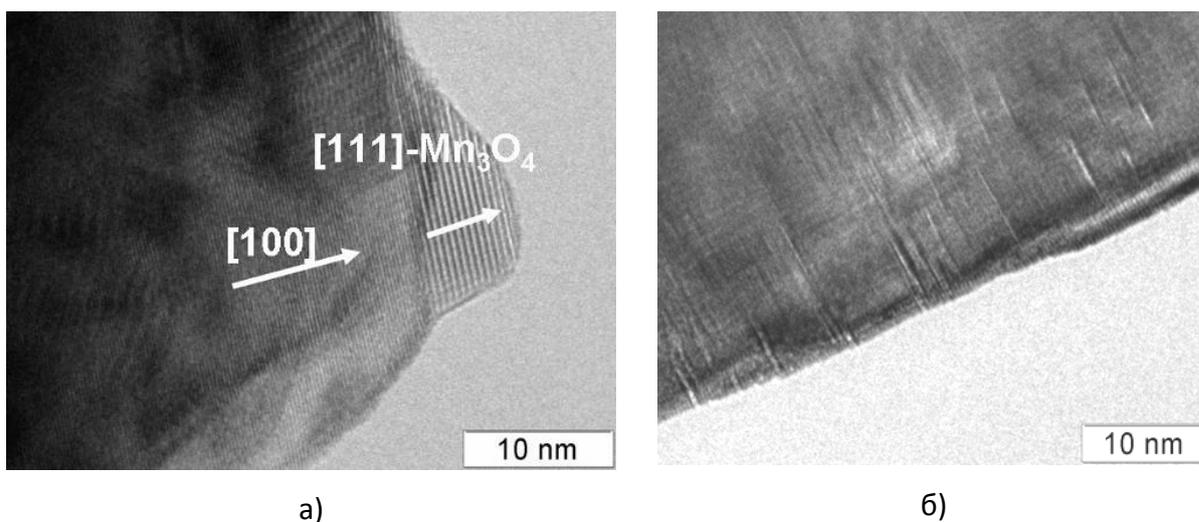


Рис. 3.9.15. Снимок ПЭМВР образца  $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_{3-\delta}$ , после температурной обработки в вакууме: а) наночастица  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ , эпитаксиально связанная с перовскитом. б) протяженные дефекты в структуре перовскита.

В кристаллической структуре перовскита образуются протяженные дефекты, проходящие через объем частицы по плоскостям (101), наблюдаемые в виде параллельных контрастных полос на снимках (рис. 3.9.15б). Эти полосы чаще всего квазипериодичны с характерным интервалом чередования около 10 нм, однако, иногда наблюдается уменьшение интервала чередования вплоть до  $\sim 1$  нм.

### ***Характер структурных изменений с температурой кобальтитов стронция, допированных железом и ниобием***

Одним из уникальных свойств оксидов со структурой перовскита является смешанная электронно-ионная проводимость, позволяющая создавать электроды в твердооксидных топливных элементах, а также кислород-проводящие мембраны для сепарации кислорода из воздуха.

Поскольку получение чистого кислорода является актуальной задачей энергетики и химической промышленности, в настоящее время ведется поиск функциональных материалов для кислородных мембран, обладающих оптимальными характеристиками с точки зрения стабильного во времени кислородного потока. Рядом исследователей было показано [15–16], что нестехиометрический оксид  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  со структурой перовскита обладает исключительными кислород-проводящими свойствами, однако претерпевает упорядочение вакансий по кислороду при нагреве в среде с парциальным давлением кислорода  $P(\text{O}_2) < 0.1$  бар, что приводит как к значительному падению кислородной проводимости, так и к нарушению механической прочности мембраны. В настоящее время активно ведутся работы по оптимизации количества вакансий в структуре путем допирования, что позволяет рассчитывать на получение составов с высокой кислородной проводимостью, не претерпевающих фазовых переходов. Известно, что частичное замещение кобальта ниобием в  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  способствует стабилизации структуры перовскита, но детальные исследования влияния степени допирования ниобием на структуру и кислород проводящие свойства таких материалов ранее не проводились.

Условия эксплуатации кислородных мембран включают широкий интервал температур 20–1000 °С и парциальных давлений кислорода  $10^{-7}$ –0.2 бар, при воздействии которых в материале мембраны могут происходить как обратимые, так и необратимые структурные превращения. Детальный анализ таких превращений может

быть проведен с применением рентгеновской дифракции *in situ*. При этом одним из наиболее успешных методов анализа структуры рассматриваемых соединений является рентгеновская дифракция на синхротронном излучении, позволяющая получать дифракционные картины с высоким угловым и временным разрешением как в обычных условиях, так и в условиях высоких температур и реакционных сред.

Целью данной работы являлось исследование связи структурных особенностей в перовскитоподобных кобальтатах стронция, допированных железом и ниобием  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ), с их кислородной проводимостью в условиях высоких температур и различных парциальных давлений кислорода.

Зачастую образцы, демонстрирующие незначительные искажения структуры, нуждаются в прецизионном анализе для установления тонкого характера структурного превращения, что оказывается затруднительным при использовании лабораторных дифрактометров с традиционными источниками рентгеновского излучения ввиду ограниченной разрешающей способности. Для таких исследований предпочтительнее применение синхротронного излучения, позволяющего существенно повысить как разрешение по углам дифракции, так и разрешение по времени. При этом количественные улучшения характеристик экспериментальной аппаратуры могут привести к обнаружению качественно новых свойств исследуемых образцов. В данном случае для исследования допированных кобальтитов стронция, проведенного в Сибирском Центре СИ, решающую роль сыграли высокое угловое разрешение, получаемое на станции «Аномальное Рассеяние», и разрешение по времени на станции «Прецизионная Дифрактометрия» в условиях высокой температуры и пониженных парциальных давлений кислорода, позволившие выявить эффекты, не наблюдаемые на традиционных дифрактометрах.

Все образцы  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) в исходном состоянии имеют структуру кубического перовскита, пространственная группа  $R\bar{3}m$ . Образцы с содержанием ниобия  $x < 0.2$  в процессе нагрева в вакууме претерпевают ряд структурных превращений, связанных с потерей кислорода и упорядочением кислородных вакансий, приводящих к образованию структуры браунмиллерита. Частичное замещение кобальта ниобием стабилизирует структуру, при  $x \geq 2$  перовскит остается кубическим во всем интервале температур, как на воздухе, так и в вакууме.

Измерение кислородного потока через газоплотную мембрану толщиной 1.5 мм продемонстрировало, что наилучшей кислородной проницаемостью обладает исходный кобальтит стронция, однако его проводимость быстро падает со временем и в течение 15 часов уменьшается в 5 раз. По мере увеличения содержания ниобия уменьшается скорость падения проводимости, но одновременно и сама проводимость падает по сравнению с образцом исходного состава из-за уменьшения количества вакансий в анионной подрешетке. Замещение кобальта ниобием на уровне  $x = 0.3$  приводит к стационарному по времени, но очень низкому кислородному потоку,  $j(\text{O}_2) \approx 0.035 \text{ мл мин}^{-1} \text{ см}^{-2}$ . И лишь мембрана с  $x = 0.2$  обеспечивает удовлетворительный по величине и стабильный поток кислорода  $j(\text{O}_2) \approx 0.25 \text{ мл мин}^{-1} \text{ см}^{-2}$ .

Таким образом, результаты сопоставления структурных особенностей и кислородной проводимости  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  показывают, что наиболее устойчивой структурой и удовлетворительной проницаемостью по кислороду обладает образец состава  $x = 0.2$ . Этот образец в дальнейшем был подвергнут наиболее тщательному анализу методами рентгеновской дифракции высокого разрешения и дифрактометрии *in situ* в условиях высоких температур.

Несмотря на сохранение структурного типа перовскита для образцов состава  $x = 0.2, 0.3$ , в экспериментах, выполненных на лабораторном дифрактометре, наблюдалось увеличение ширины дифракционных максимумов при нагреве в вакууме в интервале температур 400–800 °С. Это уширение рефлексов сохранялось после охлаждения образца в вакууме, в результате которого кислородный состав материала оставался неизменным. Ширины рефлексов сохранялись и при длительном хранении прокаленных в вакууме образцов при нормальных условиях, но при повторном нагреве на воздухе возвращались к исходным значениям. Следовательно, эффект уширения рефлексов связан с изменением содержания кислорода в структуре.

Поскольку уширение рефлексов является результатом изменения кислородной стехиометрии, была предпринята попытка проведения анализа структурных превращений *ex situ*, что предусматривало прогрев образца в вакууме, выдержку его при определенной температуре в течение некоторого времени для установления стационарного состояния, охлаждение в вакууме и рентгенодифракционное исследование на воздухе при нормальной температуре. Дифрактометрия с высоким разрешением показала, что наблюдаемое уширение рефлексов на самом деле

оказывается их расщеплением на два, при этом каких-либо других пиков, соответствующих понижению симметрии или появлению посторонних фаз на рентгенограммах не отмечается (рис. 3.9.16). Таким образом, данное изменение рентгенограмм, свойственное образцам составов  $x = 0.2, 0.3$ , является результатом появления фазы перовскита с увеличенным параметром элементарной ячейки.

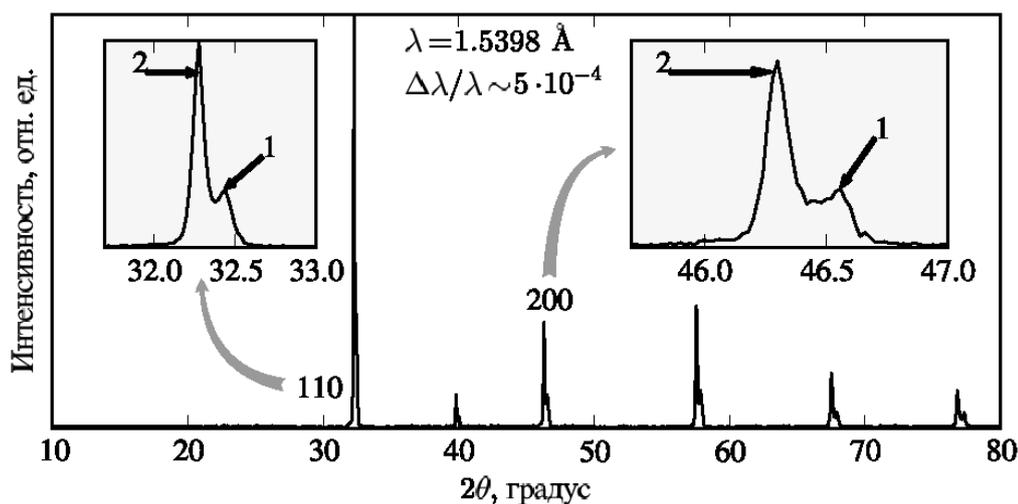


Рис. 3.9.16. Рентгенограмма образца состава  $x=0.2$ , прогретого при  $600^\circ\text{C}$  в вакууме. Рефлексы, отмеченные символами 1 и 2, относятся к исходной и появившейся фазам перовскита, соответственно.

Детальный анализ поведения профилей дифракционных линий при прокаливании образцов с  $x = 0.2$  до соответствующих температур в вакууме показан на рис. 3.9.17. При прогреве образца до  $400^\circ\text{C}$  происходит появление второй фазы перовскита. Повышение температуры прокаливании приводит к перераспределению содержания обеих фаз в пользу второй фазы. При температурах прогрева выше  $750^\circ\text{C}$  в образце присутствует только вторая фаза. Параметры элементарных ячеек обеих фаз приведены на рис. 3.9.18, из которого видно, что параметр решетки второй фазы существенно меняется с температурой прокаливании, тогда как для исходной фазы наблюдается постоянство параметра в пределах оцениваемых погрешностей. Обращает на себя внимание корреляция между температурными границами появления второй фазы перовскита и выхода кислорода из структуры, который, согласно данным термогравиметрического анализа и термодесорбции, происходит при температурах выше  $400^\circ\text{C}$ .

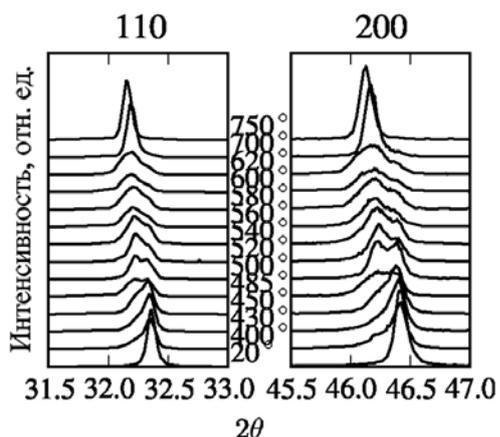


Рис. 3.9.17. Изменение профилей рефлексов 110 и 200 образца состава  $x = 0.2$  по мере увеличения температуры прокаливания в вакууме.

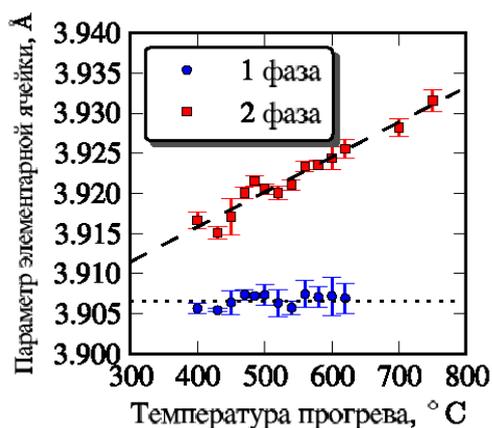


Рис. 3.9.18. Изменение параметров решетки обеих фаз образца состава  $x = 0.2$  по мере увеличения температуры прокаливания в вакууме.

In situ исследования процессов образования двухфазного состояния в условиях вакуума с повышенным разрешением позволяют напрямую наблюдать образование второй кубической фазы перовскита из исходной кубической фазы. На рис. 3.9.19 показано поведение профиля рефлкса 211 при нагреве образца с  $x = 0.2$  в вакууме. Изменение параметров элементарных ячеек обеих фаз с температурой, приведенное на рис. 3.9.20, имеет для второй фазы существенное отклонение от линейного характера, присущего первой фазе. При охлаждении образца от максимальной температуры при постоянном кислородном составе поведение параметра решетки второй фазы также имеет линейный характер. Таким образом, отклонение изменения параметра элементарной ячейки от линейного связано с выходом кислорода из структуры. На рис. 3.9.21 продемонстрировано влияние кислородного состава образца, определенное из данных термогравиметрии при нагреве в инертной среде, на разность параметров решетки первой и второй фаз,  $a_2 - a_1$ . Наблюдается очевидное влияние дефицита по кислороду на параметр решетки второй фазы. Так как различные температуры прогрева образца в вакууме приводят к формированию различного дефицита по кислороду в структуре перовскитоподобного оксида, то отличие в поведении параметров элементарной ячейки обеих фаз, представленное на рис. 3.9.18 и рис. 3.9.20, следует связывать с изменением кислородного состава [14].

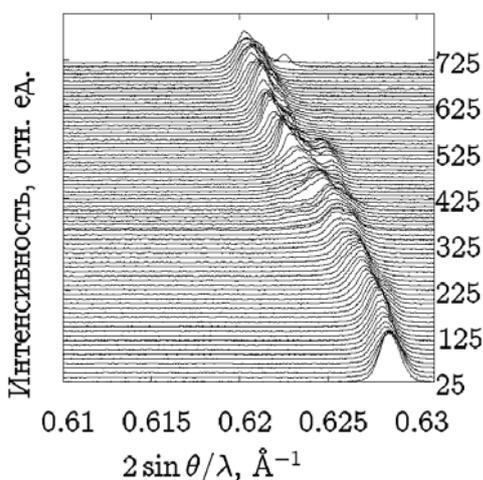


Рис. 3.9.19. Изменение положения рефлекса 211 *In Situ* при нагреве в вакууме.

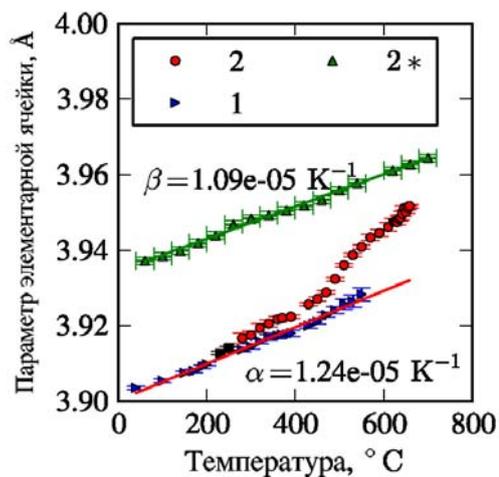


Рис. 3.9.20. Температурная зависимость параметра решетки образца состава  $x = 0.2$  при нагреве в вакууме. 1 – исходная фаза, 2 – кислород-дефицитная фаза, 2\* – при охлаждении.

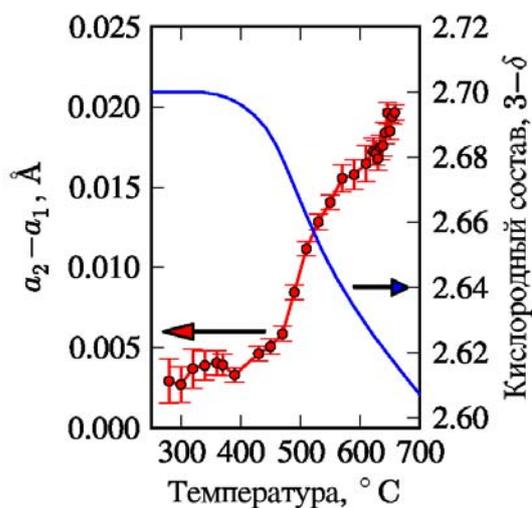


Рис. 3.9.21. Корреляция между выходом кислорода из структуры и разностью параметров решеток обеих фаз.

### Список литературы к разделу 3.9

1. A.N. Nadeev, S.V. Tsybulya, G.N. Kryukova, L.A. Isupova, I.S. Yakovleva // Z. Kristallogr. 2007, Suppl. 26, p. 381.
2. А.Н. Надеев, С.В. Цыбуля, А.Н.Шмаков, Г.Н. Крюкова, И.С.Яковлева, Л.А. Исупова // ЖСХ. 2007, Т. 48, № 6, с. 1170.
3. Л.А. Исупова, А.Н. Надеев, И.С. Яковлева, С.В. Цыбуля // Кинетика и катализ. 2008, Т. 49, № 1. с. 142.
4. A.N. Nadeev, S.V. Tsybulya, I.S. Yakovleva, L.A. Isupova // Acta Cryst. 2008, Suppl. A. 64, p. 520.
5. А.Н. Надеев, С.В. Цыбуля, В.Д.Беляев, И.С.Яковлева, Л.А Исупова // ЖСХ. 2008, Т. 49, № 6. с. 1115.
6. А.Н. Надеев, С.В. Цыбуля, Е.Ю. Герасимов, Н.А. Куликовская, Л.А. Исупова //ЖСХ. 2010, Т. 51, № 5. с. 921.
7. Е.Ю. Герасимов, В.И. Зайковский, С.В. Цыбуля, Л.А. Исупова // Поверхность. 2009, № 10, с. 10.

8. Л.А. Исупова, Е.Ю. Герасимов, В.И. Зайковский, С.В. Цыбуля, Н.А. Куликовская, Н.Ф. Сапутина // Кинетика и катализ. 2009, Т. 50, № 6, с. 1.
9. Е.Ю. Герасимов, В.И. Зайковский, Л.И. Исупова, С.В. Цыбуля // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2009, Т. 4, № 4, с. 59.
10. Л.А. Исупова, Е.Ю. Герасимов, В.И. Зайковский, С.В. Цыбуля // Кинетика и катализ. 2011, Т. 52, № 1, с. 1.
11. O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, A.N. Shmakov, M.G. Ivanov, S.V. Tsybulya, V.A. Rogov //Catalysis Today. 2009, V.1 47, p. 270.
12. М.Г. Иванов, А.Н. Шмаков, О.Ю. Подъячева, З.Р. Исмагилов // ЖСХ. 2010, Т. 51, с. 552.
13. M.G. Ivanov, A.N. Shmakov, S.V. Tsybulya, O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov // Solid State Phenomena. 2010, V. 163, p. 38.
14. M.G.Ivanov, A.N.Shmakov, V.A.Drebushchak, O.Y.Podyacheva // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2010, V. 100, p. 79.
15. S.McIntosh, J.F.Vente, W.G.Haije, et al. // Solid State Ionics. 2006, V. 177, p. 833.
16. S.McIntosh, J.F.Vente, W.G.Haije, et al //Solid State Ionics. 2006, V. 177, p. 1737.

### **3.10. Примеры исследований катализаторов методами высокотемпературной рентгенографии с использованием синхротронного излучения в Сибирском Центре СТИ ИЯФ СОРАН**

#### ***Фазовый состав катализаторов углекислотной конверсии метана на основе интерметаллидов Ni<sub>3</sub>Al***

Несмотря на то, что мировые запасы природного газа превышают нефтяные, лишь малая его доля используется как исходное сырье для получения полезных химических продуктов. Возможность увеличения этой доли обусловлена разработкой новых каталитических процессов и применением эффективных и недорогих катализаторов. Как правило, первой стадией переработки природного газа, более чем на 90 % состоящего из метана, является получение синтез-газа – смеси водорода и монооксида углерода в различных соотношениях. В настоящее время для этой цели в промышленности реализован только метод паровой конверсии метана, в котором в качестве окислителя выступает вода. Получаемое в результате реакции мольное соотношение CO:H<sub>2</sub> = 1:3 удобно для синтеза аммиака, но неудобно для синтеза уксусной кислоты, метанола и углеводородов по методу Фишера-Тропша.

В настоящее время интенсивно исследуется альтернативный способ переработки природного газа в синтез-газ, основанный на углекислотной конверсии метана (УКМ) [1], дающей эквимолярное соотношение продуктов. Активными катализаторами такого процесса являются системы на основе никеля и благородных металлов. Недавно было предложено [2] использование в процессе углекислотной конверсии метана нового типа катализаторов на основе интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al, обладающего высокой термостабильностью, теплопроводностью, устойчивостью к агрессивным средам и каталитической активностью в данном процессе.

Катализатор на основе интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al может быть относительно просто синтезирован методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3]. При этом способе получения фазовый состав продукта оказывается неоднородным вследствие существенно неравновесного характера процесса синтеза.

Катализаторы, получаемые методом СВС, продемонстрировали достаточно высокую каталитическую активность в реакции УКМ (рис. 3.10.1) [3].

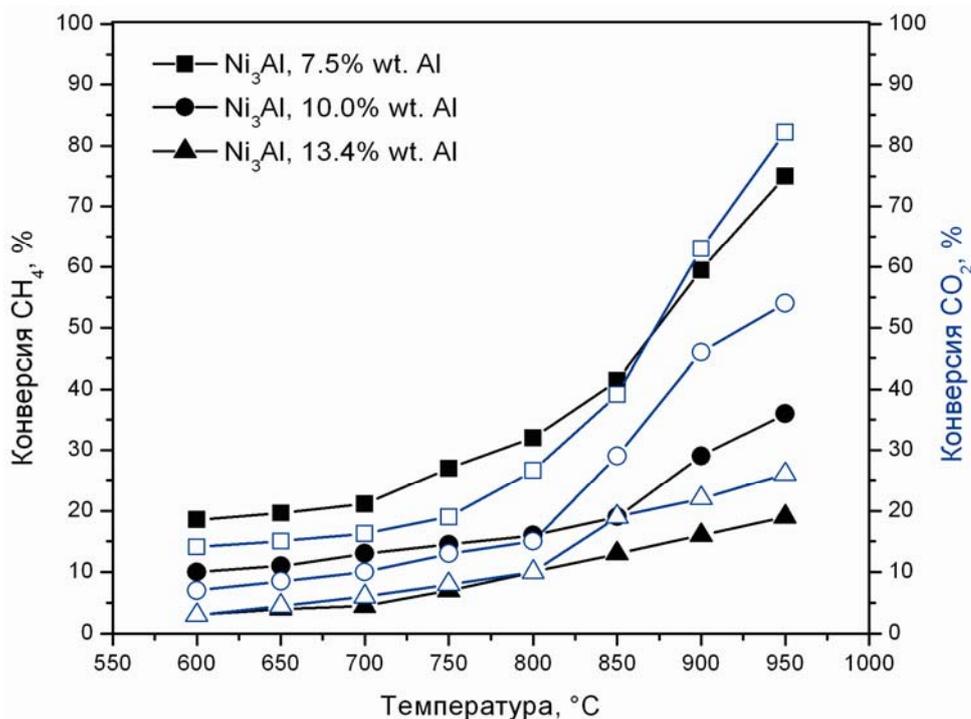


Рис. 3.10.1. Зависимость степени превращения  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  на катализаторах  $\text{Ni}_3\text{Al}$  различного состава от температуры.

Каталитические измерения показали, что из серии образцов с различным содержанием никеля наилучшими с точки зрения катализа являются системы сверхстехиометрического (по отношению к  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) состава, содержащего 7.5 % вес. Al (рис. 3.10.1). Тем не менее, в течение длительного времени (3–5 суток) работы катализатора в жестких условиях воздействия высокой температуры и реакционной среды происходит его дезактивация вследствие накопления углеродных отложений на его поверхности. Для поиска путей повышения стабильности катализаторов и их устойчивости к углеотложению было проведено углубленное исследование фазового состава образцов и его изменения в процессе реакции методами рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения и дифрактометрии In Situ с использованием синхротронного излучения.

На первом этапе исследований было выполнено определение фазового состава исходных и отработанных образцов методом Ex Situ в ЦКП СТИ ИЯФ СО РАН на станции «Аномальное рассеяние». Было показано, что исходные образцы состава (75 % ат. Ni + 25 % ат. Al) представляют собой интерметаллид  $\text{Ni}_3\text{Al}$  с параметром элементарной ячейки  $a = 0.3571 \pm 0.0001$  нм, что соответствует значению, приведенному для  $\text{Ni}_3\text{Al}$  в базе данных ICDD PDF-2 [00-065-712, 00-065-144].

Зарегистрированные рефлексы значительно уширены и имеют слабую асимметрию в сторону больших углов, что может свидетельствовать о присутствии в образце других фаз, например, металлического никеля, рефлексы которого перекрываются с рефлексами интерметаллида. Образцы сверхстехиометрического состава (7.5 % вес. Al) включают в себя интерметаллид  $Ni_3Al$  [ICDD PDF-2 № 00-065-712], твердый раствор Al в Ni с параметром элементарной ячейки 0.3541 нм и фазу металлического никеля. Количественно фазовый состав стехиометрических образцов оценить не удалось вследствие сильного перекрывания рефлексов, тогда как содержание фаз в сверхстехиометрических образцах оценивается как ~20–30 %  $Ni_3Al$ , 20–30 % твердого раствора (условно  $Ni_{4-x}Al_x$ , где  $x \sim 0.4-0.5$ ), остальное – металлический никель.

После реакции УKM при 800–900 °C произошло сужение дифракционных линий вследствие отжига дефектов, что позволило для образцов стехиометрического состава более детально идентифицировать содержащиеся в них фазы. Количество интерметаллида  $Ni_3Al$  в стехиометрических образцах составляет 70–80 %, твердого раствора ~15 %, металлического никеля ~5 %. Имеется незначительное количество фазы, близкой по составу к интерметаллиду  $NiAl$  [9]. Фазовый состав сверхстехиометрических образцов в результате реакции не изменился, наблюдается только некоторое снижение количества интерметаллида и слабый рост количества металла. Как и в предыдущем случае, присутствует фаза  $NiAl$  в количестве не более 2–3 %. Согласно проведенным ранее исследованиям, интерметаллид такого состава является инертным в реакции УKM [2]. Каких-либо новых фаз в результате протекания реакции УKM в образцах обнаружено не было.

Параметры элементарной ячейки  $Ni_3Al$  и Ni в исходных и отработанных образцах приведены в табл. 3.10.1; фрагменты рентгенограмм образцов сверхстехиометрического интерметаллида до и после реакции УKM изображены на рис. 3.10.2. Обращает на себя внимание рост параметров решетки интерметаллида на 0.001–0.002 нм в образцах после реакции, тогда как параметры решетки твердого раствора и металлического никеля остаются неизменными. Этот эффект заметен как для стехиометрических, так и для сверхстехиометрических образцов.

Табл. 3.10.1. Параметры элементарной ячейки исходных образцов и образцов после проведения реакции УКМ.

Образец	Параметр эл.яч. Ni <sub>3</sub> Al, нм	Параметр эл.яч. Ni, нм
13.4 %Al Исходный	0.35669(9)	Не разреш.
13.4 %Al Отработанный	0.35766(5)	0.35264(3)
7.5 %Al Исходный	0.35674(5)	0.35267(5)
7.5 %Al Отработанный	0.35909(2)	0.35275(2)

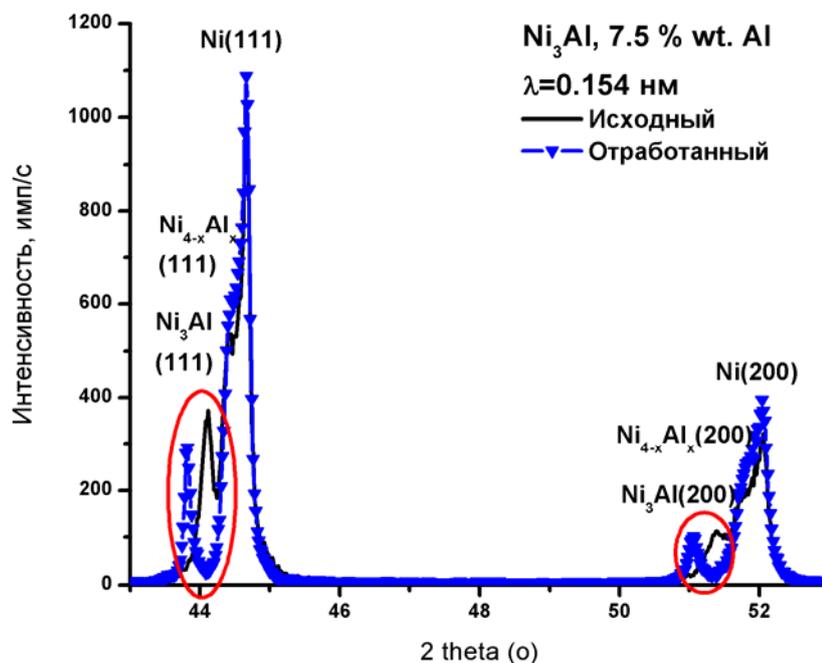


Рис. 3.10.2. Фрагменты рентгенограмм образца сверхстехиометрического интерметаллида до и после реакции УКМ.

Такое изменение параметра элементарной ячейки интерметаллида возможно вследствие насыщения его углеродом, образовавшимся на поверхности катализатора в результате термолиты метана, диспропорционирования СО или других реакций, сопровождающих реакцию УКМ, и диффундировавшего вглубь частиц интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al. В процессе реакции УКМ возможно образование новых фаз, например, карбида никеля, существующего в условиях реакции, но распадающегося на углерод и металл при прекращении подачи реакционной смеси и охлаждении катализатора. Поэтому был проведен рентгенодифракционный эксперимент In Situ с разрешением по времени в условиях высоких температур и реакционной среды.

Эксперимент in situ был выполнен на станции «Прецизионная Дифрактометрия» в Сибирском центре СТИ в ИЯФ СО РАН. Для исследования был выбран сверхстехиометрический интерметаллид, показавший наибольшую активность в реакции УКМ при каталитических испытаниях. Образец помещался в камеру-реактор Anton Paar

ХРК-900 и нагревался до температуры 850 °С со скоростью 10 °С/мин в инертной атмосфере. Затем при рабочей температуре в камеру подавали реакционную смесь  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{He} = 20:20:60$  со скоростью 0.5 мл/сек. В процессе нагрева образца и при проведении реакции в реакционной смеси производилась регистрация рентгенограмм. Рентгенограммы фиксировались позиционно-чувствительным детектором ОД-3М-350 в диапазоне углов 34–66° по  $2\Theta$  при длине волны 0.1731 нм, время экспозиции 1 мин/кадр.

Фрагменты рентгенограмм в области углов вблизи рефлексов (111) никеля, твердого раствора и интерметаллида в процессе реакции УКМ показаны на рис. 3.10.3, характер изменения параметров элементарных ячеек всех компонентов системы представлен на рис. 3.10.4. При подаче в камеру-реактор рабочей смеси при температуре реакции фиксировалось слабое смещение рефлексов интерметаллида в сторону меньших углов, что означало увеличение параметра решетки. Изменение параметра элементарной ячейки интерметаллида начиналось, как только реакционная смесь наполняла камеру, и продолжалось в течение ~50 минут, затем параметр стабилизировался. В то же время параметры решетки твердого раствора и металлического никеля оставались постоянными.

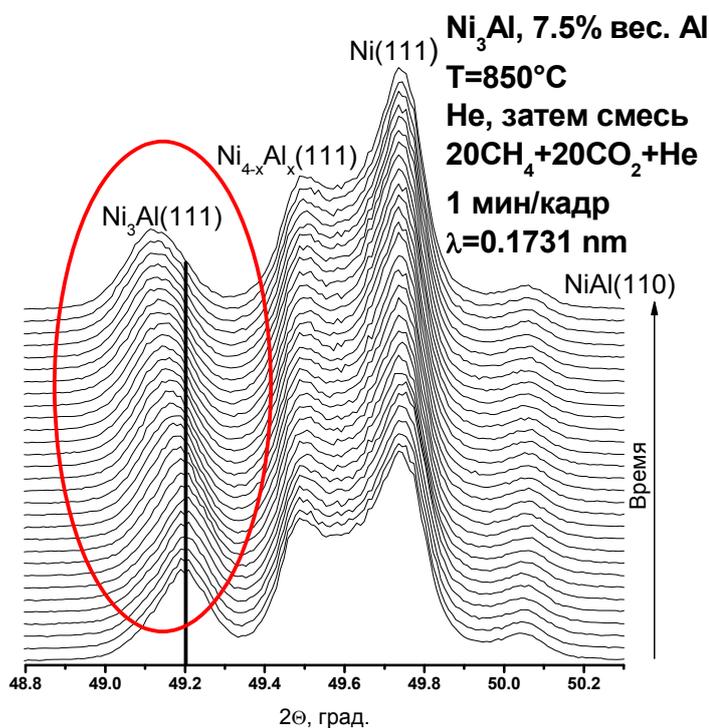


Рис. 3.10.3. Фрагменты рентгенограмм катализатора на начальной стадии реакции УКМ в высокотемпературной камере-реакторе.

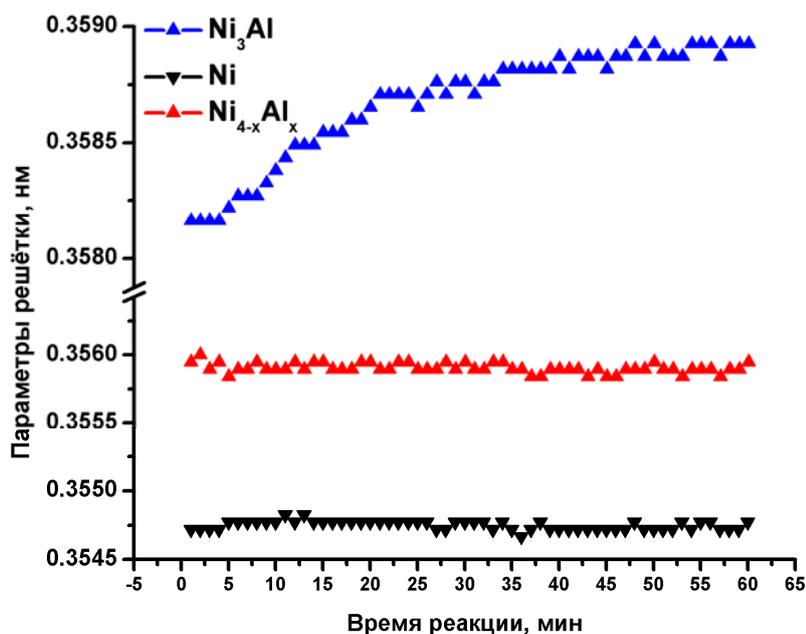


Рис. 3.10.4. Характер поведения параметров элементарных ячеек компонентов системы в течение первого часа реакции УКМ в высокотемпературной камере-реакторе при температуре 850 °С.

По данным сканирующей электронной микроскопии частицы исходного катализатора являются неоднородными и состоят, как правило, из областей, в той или иной мере обогащенных никелем [3]. Энергодисперсионный флуоресцентный элементный анализ (EDX) показывает, что в центре зерна катализатора расположена область с содержанием никеля более 90 %, которую окаймляет область с пониженным содержанием никеля, ~ 80–85 %. В приповерхностном слое регистрируется наибольшее количество алюминия, близкое к 25 %. Такая микроструктура зерна возникает в процессе синтеза никель-алюминиевого интерметаллида при прохождении фронта СВС, при котором температура заведомо превышает температуру плавления алюминия. Алюминий в процессе СВС реагирует с никелем, образуя интерметаллид Ni<sub>3</sub>Al и твердый раствор алюминия в никеле. В условиях избытка никеля в центре зерна остается металлический никель. Таким образом, интерметаллид Ni<sub>3</sub>Al покрывает поверхность зерна катализатора, а твердый раствор и металл, инкапсулированные в слой интерметаллида, располагаются внутри зерна и остаются недоступными для реагентов в реакции УКМ.

Оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) интерметаллида и металла показывают, что в исходном состоянии частицы интерметаллида имеют ОКР порядка 20–25 нм, тогда как никелевые частицы значительно крупнее, их величина

более 50 нм. В ходе реакции размеры ОКР интерметаллида увеличиваются почти вдвое в результате отжига дефектов и спекания, тогда как металлические частицы демонстрируют даже некоторое снижение ОКР с 50 до ~45 нм. Это может быть следствием появления в системе мелкодисперсных частиц металла, поскольку рентгенографическая оценка размеров ОКР дает усредненное значение по всей системе. Сканирующая электронная микроскопия регистрирует в образцах после реакции мелкодисперсные частицы никеля на поверхности частиц интерметаллида, выделившиеся из дефектной структуры матрицы в процессе УКМ. По-видимому, эти частицы и являются основными активными элементами в реакции УКМ, поскольку каталитические измерения показали наличие индукционного периода, в течение которого может происходить сегрегация металлических частиц на поверхности. Сама же матрица  $\text{Ni}_3\text{Al}$  в этом случае выступает как инертный или слабоактивный носитель.

Согласно представлениям о карбидном цикле [4], адсорбированный на поверхности интерметаллида углерод диффундирует вглубь частицы, вызывая увеличение параметра элементарной ячейки, и затем выделяется на определенных гранях кристаллита. Если в условиях реакционной среды на этих гранях присутствует подвижный диссоциативно адсорбированный кислород, будет происходить окисление выделяющегося на грани углерода и уход его в виде  $\text{CO}$  в газовую фазу, без образования углеродных отложений. Если же успевают происходить нуклеация углерода на поверхности, это может привести к росту на частицах углеродных нановолокон и к образованию продуктов уплотнения. Поскольку оцениваемый из параметра элементарной ячейки эффективный радиус «атома» интерметаллида 0.126 нм больше, чем атомный радиус никеля, 0.124 нм, диффузия углерода в интерметаллиде облегчается по сравнению с диффузией в никеле. Следовательно, образование углеродных отложений на интерметаллиде предпочтительнее, чем на никеле. С другой стороны, насыщение интерметаллида углеродом может стимулировать его распад и выделение дополнительного металлического никеля на поверхности частицы, а следовательно, увеличение активности катализатора. Слабое уменьшение интенсивности рефлексов интерметаллида и антибатный рост интенсивности рефлексов никеля на рентгенограммах в процессе реакции УКМ свидетельствует в пользу такого предположения.

### ***In situ* рентгенодифракционное исследование Ni-Co катализатора в процессе роста азотсодержащих углеродных нановолокон**

Каталитический синтез углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ) обладает рядом преимуществ по отношению к другим способам синтеза, таким как рост в электродуговом разряде или лазерная абляция. Он обеспечивает высокий выход продукта при относительно низкой стоимости процесса, а также позволяет целенаправленно регулировать характеристики продукта, подбирая соответствующим образом условия синтеза. В качестве катализаторов при синтезе УНТ-УНВ используются металлические катализаторы подгруппы железа и их сплавы. Структура УНТ-УНВ во многом определяется химическим составом металлического катализатора. Нанотрубки, как правило, формируются в присутствии Fe и Co катализаторов, тогда как волокна со структурой «рыбья кость» образуются на Ni катализаторах.

Общепринятая в настоящее время точка зрения на процесс формирования УНТ-УНВ на металлических катализаторах состоит в рассмотрении трех основных стадий: 1) разложение предшественника на поверхности катализатора с образованием адсорбированных атомов углерода; 2) растворение углерода в объеме металлической частицы и его диффузия через частицу; 3) формирование зародыша и рост углеродной нанотрубки или волокна. При этом существует предположение, что растворение атомов углерода в объеме каталитической частицы сопровождается образованием карбида [6–7]. С другой стороны, в некоторых работах [8] ставится под сомнение участие карбидов в синтезе УНВ и предполагается, что при разложении углеродсодержащих предшественников происходит растворение углерода в металлической частице без образования карбида.

В этой связи использование методик *in situ* позволяет более определенно описывать состояние катализатора в ходе роста углеродных материалов. Так, с помощью рентгенографического фазового анализа (РФА) *In Situ* было установлено, что рост УНТ на Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе протекает через образование Fe<sub>3</sub>C [9], тогда как на Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе УНТ формируются без образования карбида кобальта [10].

Механизм формирования азот-содержащих углеродных наноматериалов (N-УНТ и N-УНВ), в особенности, состояние металлического катализатора в данном процессе, освещены в литературе в значительно меньшей степени. Предполагается, что N-УНТ и N-УНВ образуются по тому же механизму, что и немодифицированные материалы, однако точные данные отсутствуют.

Ранее было исследовано изменение Ni-Cu катализатора ex-situ в процессе разложения  $C_2H_4/NH_3$  смеси [11]. Было показано, что формирование N-УНВ на частице катализатора протекает через стадию образования пересыщенного твердого раствора углерода и азота в никель-обогащенном сплаве « $NiCu_xC_yN_z$ », что приводит к увеличению параметра решетки данного сплава до аномально высоких значений  $a = 3.706 \text{ \AA}$  без разрушения его кубической структуры. Важно, что формирование фазы « $NiCu_xC_yN_z$ » и ее присутствие в системе совпадает по времени с оптимальной продолжительностью синтеза для получения N-УНВ с максимальным содержанием азота в материале и максимальными значениями текстурных параметров.

Никель-медный катализатор, содержащий 65 вес. % никеля, 25 вес. % меди и 10 вес. % оксида алюминия был приготовлен методом соосаждения из водного раствора азотнокислых солей водным раствором NaOH.

Исследование изменений состояния Ni-Cu катализатора in situ в процессе роста N-УНВ при разложении этилен-аммиачной смеси 75 %  $C_2H_4/25 \text{ \% } NH_3$  проводили методом рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением. Образец загружали в открытый держатель, позволяющий реакционной смеси проходить насквозь через объем образца, и помещали в камеру-реактор. Камера располагалась на дифрактометре таким образом, чтобы монохроматический пучок СИ падал на поверхность образца под углом  $\sim 15^\circ$ . Детектор регистрировал дифрагированную интенсивность в диапазоне углов  $2\Theta = 34\text{--}66^\circ$ , фиксируя рефлексy 111 и 200 меди и никеля. Время набора рентгенограммы 30–60 сек.

Первоначально в камеру подавали водород со скоростью 80–100 мл/мин, нагревая при этом образец со скоростью  $30^\circ/\text{мин}$  до  $550^\circ\text{C}$ . Затем его выдерживали при этой температуре в течение 15 мин для удаления адсорбированного кислорода с поверхности катализатора. В процессе нагрева и экспозиции катализатора в восстановительной атмосфере регистрировались рентгенограммы, фрагменты которых представлены на рис. 3.10.5.

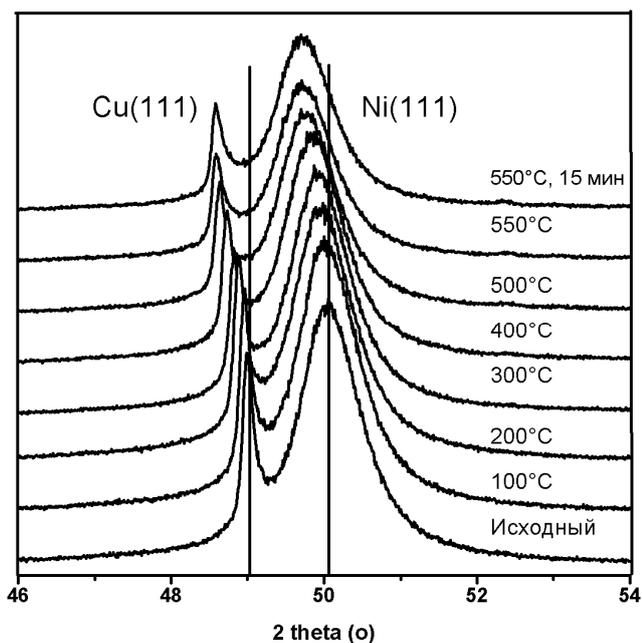


Рис. 3.10.5. Фрагменты рентгенограмм образца катализатора Ni(65) – Cu(25) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области линий Cu(111) и Ni(111) при нагреве в водороде.

Затем в камеру подавали реакционную смесь 75 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/25 % NH<sub>3</sub> со скоростью 40 мл/мин. Образец выдерживали при 550 °С в потоке реакционной смеси в течении 15 мин с одновременной регистрацией рентгенограмм каждые 30 сек. После истечения времени реакции образец охлаждали также в потоке реакционной смеси со скоростью 50°/мин, фиксируя при этом рентгенограммы. В некоторых экспериментах производилось медленное охлаждение образца в реакционной смеси, а также последовательные охлаждение до 350 °С и нагрев до прежней температуры с фиксацией рентгенограмм.

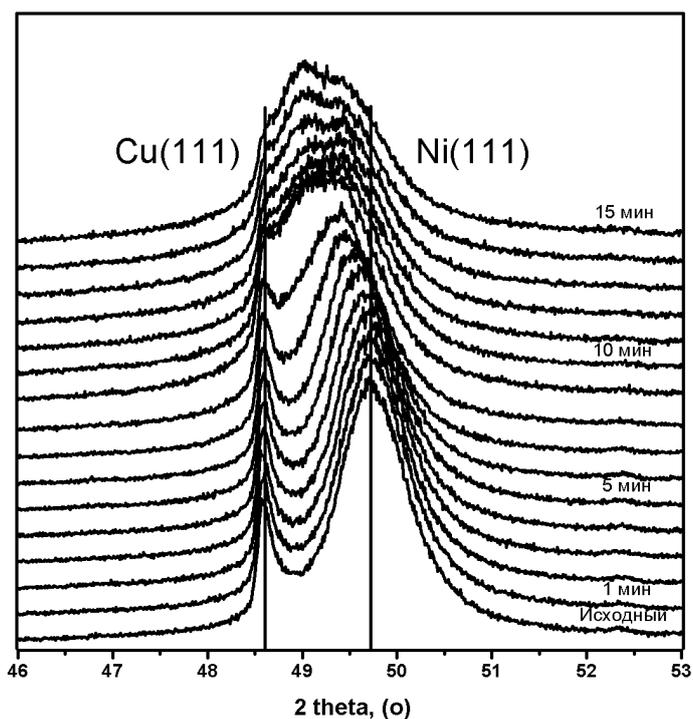


Рис. 3.10.6. Фрагменты рентгенограмм образца катализатора Ni(65) – Cu(25) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области линий Cu(111) и Ni(111) при разложении смеси C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(75 %) – NH<sub>3</sub>(25 %) при 550 °С в течение 15 минут

Фазовый состав исходного Ni-Cu катализатора представлен двумя металлическими фазами – сплавом на основе никеля состава  $\text{Ni}_{0.87}\text{Cu}_{0.13}$  ( $a = 3.536 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ) и сплавом на основе меди состава  $\text{Cu}_{0.93}\text{Ni}_{0.07}$  ( $a = 3.609 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ). При нагреве катализатора в камере-реакторе в токе водорода до  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается смещение рефлексов в сторону меньших углов вследствие термического расширения. Каких-либо иных изменений состояния катализатора на этом этапе эксперимента не отмечается.

Ранее в [11] с использованием РФА *ex situ* были зафиксированы значительные изменения в структуре Ni-Cu катализатора после разложения смеси 75 %  $\text{CH}_4$ /25 %  $\text{NH}_3$ . При проведении реакции в течение 15 минут максимумы, соответствующие Ni-обогащенному сплаву, не регистрировались, в то же время на рентгенограммах фиксировалось формирование фазы с увеличенным параметром г.ц.к. решетки  $a = 3.621\text{--}3.628 \text{ \AA}$ , превышающим параметр решетки чистой меди ( $a_{\text{Cu}} = 3.615 \text{ \AA}$  (ICDD PDF-2 № 4-836) на величину  $\Delta a = 0.006\text{--}0.013 \text{ \AA}$ . Использование эффекта аномального рассеяния в дополнение к обычному методу рентгеновской дифрактометрии позволило установить, что фаза с увеличенным параметром г.ц.к. решетки представляет собой сплав на основе никеля « $\text{NiCu}_x\text{Cu}_y\text{N}_z$ », который формируется на начальном этапе протекания реакции и существует в течение 0.25–3 часов, в зависимости от температуры процесса. Было также отмечено, что Cu-обогащенная фаза не претерпевает в конечном итоге существенных изменений.

На рис. 3.10.6 представлены дифрактограммы Ni-Cu катализатора, полученные *In Situ* в ходе разложения смеси 75 %  $\text{C}_2\text{H}_4$ /25 %  $\text{NH}_3$  при  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  в высокотемпературной рентгеновской камере-реакторе. С первых минут реакции наблюдается смещение рефлекса, относящегося к Ni-обогащенному сплаву, в сторону меньших углов, соответственно происходит увеличение параметра решетки сплава. В течение 15 минут реакции параметр увеличивается с 3.567 до  $3.585 \text{ \AA}$ . В свою очередь, положение рефлекса, относящегося к Cu-обогащенному сплаву, в ходе реакции не изменяется. Как известно, увеличение параметра решетки металлического катализатора при росте углеродных материалов связано с растворением углерода в частице катализатора. В данном случае на основании данных работы [12] увеличение параметра решетки на  $0.018 \text{ \AA}$  соответствует растворению  $\sim 2.5 \text{ ат. \% C}$ .

При охлаждении камеры-реактора в токе реакционной смеси в области 550–460 °С продолжается смещение рефлекса Ni-обогащенного сплава в сторону меньших углов, рис. 3.10.7. Это связано, по-видимому, с продолжающимся насыщением частиц катализатора углеродом и азотом. При температуре 460–440 °С происходит значительное изменение дифракционной картины – на рентгенограмме наблюдается один рефлекс с параметром  $\sim 3.635 \text{ \AA}$ . При дальнейшем охлаждении катализатора его фазовый состав более не меняется.

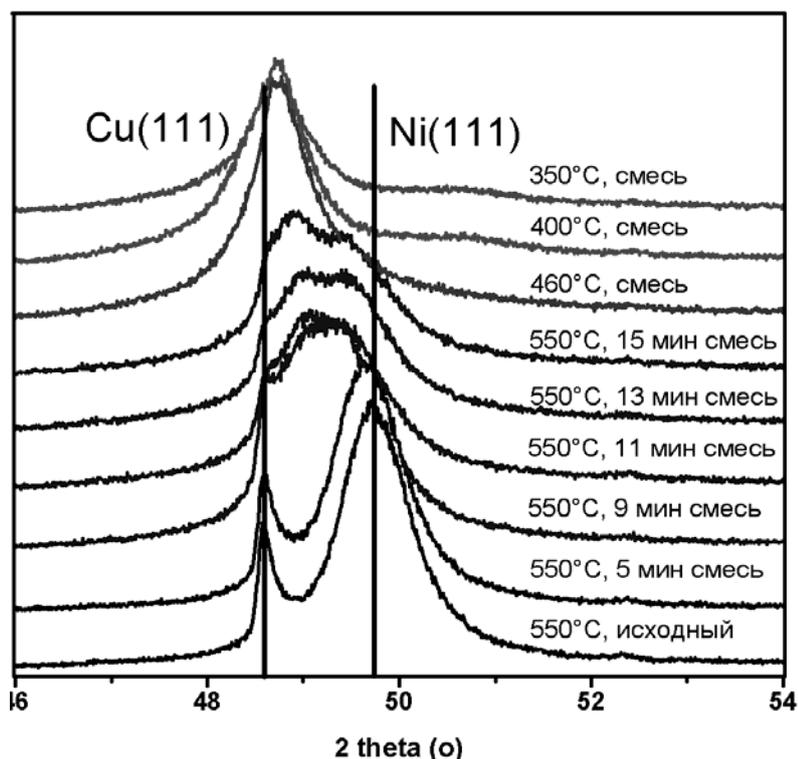


Рис. 3.10.7. Фрагменты рентгенограмм образца катализатора Ni(65) – Cu(25) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области линий Cu(111) и Ni(111) при разложении смеси C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(75 %) – NH<sub>3</sub>(25 %) при 550 °С в течение 15 минут и последующем охлаждении в токе реакционной смеси.

Проведенный эксперимент позволяет точно установить состояние Ni-Cu катализатора в ходе роста N-УНВ при разложении этилен-аммиачной смеси. При протекании реакции при 550 °С катализатор представляет собой двухфазную систему аналогично исходному состоянию: Ni-обогащенный сплав и Cu-обогащенный сплав. В ходе реакции происходит растворение углерода в Ni-обогащенном сплаве, что сопровождается увеличением параметра решетки сплава на 0.018 Å. Cu-обогащенный сплав, по всей видимости, не участвует в реакции, поскольку рефлексы, относящиеся к данной фазе, остаются неизменными в ходе процесса. Такое состояние катализатора сохраняется при охлаждении в токе реакционной смеси до 440–460 °С. При температуре 440–460 °С происходит скачкообразное изменение дифракционной картины, на дифрактограмме

наблюдается один широкий рефлекс с параметром решетки 3.635 Å. При дальнейшем охлаждении катализатора дифракционная картина не меняется.

Таким образом, результаты проведенных нами ранее [11] и представленных в данной работе экспериментов показывают, что в определенных ситуациях исследования *ex situ* не позволяют достоверно описать реальное состояние катализатора в ходе реакции. Для таких экспериментов предназначена разработанная и созданная в Сибирском Центре СИ станция «Прецизионная Дифрактометрия», включающая в себя рентгеновский дифрактометр с позиционно-чувствительным детектором и высокотемпературные рентгеновские камеры, позволяющие работать с высоким разрешением в различных средах и различных температурных диапазонах в режиме реального времени. Такой исследовательский комплекс дает возможность в режиме реального времени следить за изменениями структуры и фазового состава катализатора, что очень важно для изучения сравнительно быстрых каталитических процессов с характерными временами от нескольких секунд до нескольких часов.

### **Список литературы к разделу 3.10**

1. M.C.J. Bradford, M.A. Vannice // *Catalysis Reviews, Science and Engineering*. 1999, V. 41, N 1, p. 1.
2. Л.А. Аркатова, Т.С. Харламова, Л.В. Галактионова, Л.Н. Курина, В.Н. Белоусова, Ю.С. Найбороденко, Н.Г. Касацкий, Н.Н. Голобоков // *Журнал физической химии*. 2006. Т. 80, № 8. с. 1403.
3. А.Г. Мержанов // *Физическая химия. Современные проблемы*. Ежегодник, под ред. акад. Колотыркина, М. «Химия», 1983 г., с. 6–44.
4. Р.А. Буянов, А.Д. Афанасьев, В.В. Чесноков и др. // *Кинетика и Катализ*. 1977, Т. 18. с. 839; 1978, Т. 19, с. 1072; 1979, Т. 20, с. 166.
5. L.A. Arkatova, O.V. Pakhnutov, A.N. Shmakov, Yu.S. Naiborodenko, N.G. Kasatsky // *Catalysis Today*. 2011, V. 171, N 1, p. 156.
6. I. Alstrup // *J. Catal.* 1988, V. 109, p. 241.
7. W.L. Holstein // *J. Catal.* 1995, V. 152, N 1, p. 42.
8. G.G. Tibbetts, M.G. Devour, E.J. Rodda // *Carbon*. 1987, V. 5, p. 367.
9. C. Emmenegger, J.M. Bonard, P. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Zuttel, L. Schlapbach // *Carbon*. 2003, V. 41, p. 539.
10. J.P. Pinheiro, M.C. Schouler, E. Dooryhee // *Solid State Comm.* 2002, V. 123, p. 161.
11. O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, V.A. Ushakov, A.N. Shmakov, S.V. Tsybulya, V.V. Kriventsov, A.V. Ischenko // *Carbon*. 2010, V. 48, p. 2792.
12. L. Zwell, E.J. Fasiska, Y. Nakada, A.S. Keh // *Trans Metallurgical Society AIME*. 1968, V. 242, N 4, p. 765.

## Заключение

Известно, что каталитические явления происходят на поверхности катализатора. Отличие состояния поверхности катализатора в процессе реакции от её состояния до и после реакции, было выявлено экспериментально еще в тридцатые годы 20-ого века, а затем обосновано академиком Г.К. Боресковым (Г.К. Боресков «Гетерогенный катализ», М. Наука, 1986). Это имело важные последствия для развития физико-химических методов в области гетерогенного катализа. Стало очевидно, что для проведения корреляций между каталитическими свойствами и структурными характеристиками поверхности очень важны данные, полученные в условиях *in situ*. Отметим, что устройство поверхности катализатора неразрывно связано с объёмной структурой частиц, на поверхности которых происходят каталитические явления.

Первые вопросы, возникающие при синтезе катализаторов или при разработке новой технологии их приготовления – это вопросы, касающиеся фазового состава и структуры продуктов взаимодействия компонентов катализаторов на различных этапах приготовления и работы, а именно, какое химическое соединение образовалось при том, или ином способе приготовления, какова последовательность фазовых превращений при температурном и реакционном воздействии, область термической и реакционной устойчивости фаз, структурные особенности активных фаз. Все эти вопросы связаны с исследованием фазового состава и структуры катализаторов на каждом этапе в реальных условиях, и здесь высокотемпературная рентгенография в контролируемых условиях играет весьма важную роль.

Обобщая многолетний опыт работы методами высокотемпературной рентгенографии в области исследования гетерогенных катализаторов, представленный в данной монографии, можно сформулировать методологический подход к исследованию закономерностей формирования фазового состава катализаторов, который состоит из следующих этапов:

- 1) фазовый состав 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 (что производится в тесном содружестве с каталитическими лабораториями);

5) изучение термической и реакционной устойчивости фаз;

6) изучение атомной структуры, кристаллохимических особенностей и реальной структуры всех фаз

Кроме того, на примере проведенных исследований видно, что метод является постоянно развивающимся. Усовершенствование, с одной стороны, техники рентгенодифракционного эксперимента (появление новых более мощных источников излучения, новых конструкций специализированных высокотемпературных камер) и, с другой стороны, новых методов анализа и моделирования данных порошковой дифракции наноматериалов, позволяет сейчас более детально охарактеризовать происходящие под воздействием среды и температуры структурные и микроструктурные изменения в катализаторе.

Знание генезиса каталитических систем и их структурных превращений в условиях активации и реакции дает возможность целенаправленно регулировать фазовый состав, выявлять активные фазы и роль каждого компонента в сложных катализаторах, обоснованно выбирать температурный интервал работы.

## Библиография

1. М.М. Андрушкевич, Р.А. Буянов, Г.А. Храмова, В.Г. Ситников, И.Ш. Итенберг, Л.М. Плясова, Г.Н. Кустова, Г.А. Степанов, А.А. Цайлингольд, Ф.С. Пилипенко. Генезис **никельмолибденовых** катализаторов // Кинетика и катализ. Т. 14, № 4, С. 1015, **1973**.
2. Л.М. Плясова, М.М. Андрушкевич, Р.А. Буянов, И.Ш. Итенберг. Определение твердого раствора **молибдата никеля** // Кинетика и катализ. Т. 14, № 5, С. 1345, **1973**.
3. В.Г. Ситников, М.М. Андрушкевич, Р.А. Буянов, Л.М. Плясова, В.С. Бабенко, Г.Н. Кустова, И.Н. Климик. Изучение фазового состава и каталитической активности системы **СоО-МоО<sub>3</sub>** в реакциях окислительного и бескислородного дегидрирования *n*-бутана и *n*-бутиленов // Кинетика и катализ. Т. 15, № 4, С. 943, **1974**.
4. Л.М. Плясова, М.М. Андрушкевич. Изучение фазового состава **молибдатов** в условиях реакций парциального окисления углеводородов // Кинетика и катализ. Т. 15, № 5, С. 1360, **1974**.
5. Л.М. Плясова. О полиморфизме **молибдата железа**// Журнал Структурной химии. Т. 17, № 4, с. 738, **1976**.
6. Л.М. Плясова, М.М. Андрушкевич, Р.Г. Котельников, Р.А. Буянов, Г.А. Храмова, Г.Н. Кустова, С.Ф. Беднов. Изучение фазового состава **железохромкалиевого** катализатора в условиях реакции дегидрирования *n*-бутиленов // Кинетика и катализ. Т. 17, № 5, С. 1295, **1976**.
7. Т.В. Андрушкевич, Г.Я. Попова, Г.К. Боресков, Л.М. Плясова, Н.П. Боронина, Г.Н. Кустова. Каталитические свойства окисной **кобальтмолибденовой** системы в реакции окисления акролеина.// Кинетика и катализ. Т.19, № 1, с.184, **1978**.
8. М.М. Андрушкевич, Л.М. Плясова, В.В. Молчанов, Р.А. Буянов, Г.Р. Котельников, В.К. Абрамов // Кинетика и катализ. Т. 19, № 2, С. 422, **1978**.
9. В.В. Чесноков, Р.А. Буянов, А.Д. Афанасьев, Л.М. Плясова. Изучение методом высокотемпературной рентгенографии **превращений  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** в процессе зауглероживания // Изв. СО АН СССР. с.х., В.5, С. 82, **1980**.
10. Т.А. Кригер, Л.М. Плясова, Т.М. Юрьева, Т.П. Минюкова, А.В. Шкарин. Влияние условий термообработки на структурные особенности **оксида никеля** // Изв. СО АН СССР. с.х., № 19, с. 76, **1988**.
11. М.М. Андрушкевич, Л.М. Плясова, В.В. Молчанов, Г.Р. Котельников. Устойчивость фазового состава катализаторов на основе **феррита калия** // Кинетика и катализ. Т. 29, С. 1271, **1988**.

12. В.В. Молчанов, Л.М. Плясова, М.М. Андрушкевич. Генезис фазового состава катализаторов дегидрирования на основе **ферритов щелочных металлов**.// Кинетика и катализ. Т. 30, С. 1508, **1989**.
13. М.М. Андрушкевич, Л.М. Плясова, В.В. Молчанов, Г.Р. Котельников. Устойчивость фазового состава катализаторов на основе **феррита калия** // Кинетика и катализ. Т. 29, С. 1271, **1988**.
14. В.В. Молчанов, Л.М. Плясова, М.М. Андрушкевич. Генезис фазового состава катализаторов дегидрирования на основе **ферритов щелочных металлов** // Кинетика и катализ. Т. 30, С. 1508, **1989**.
15. А.В. Зиборов, Л.М. Плясова, В.В. Костров «Рентгенографическое исследование кинетических закономерностей синтеза **медь-содержащих катализаторов** на стадии восстановления // 2-е Всесоюзное совещание по основам приготовления катализаторов. Минск, Тезисы. с. 81. **1989**.
16. В.В. Молчанов, М.М. Андрушкевич, Л.М. Плясова // Кинетика и катализ. Т. 32, С. 1008, **1991**.
17. O.S. Morozova, A.V. Ziborov, G.N. Kryukova, L.M. Plyasova. Effect of Shear Deformation under High Rpressure on **NiO** Structure Transformation in Reducing Atmosphere // J. Solid St.Chem. V. 101, p. 353, **1992**.
18. О.В. Макарова, Т.М. Юрьева, Г.Н. Куства, Л.М. Плясова и др. Характер взаимодействия водорода с **оксидными медьсодержащими катализаторами**. 1. Состояние **хромита меди** и его каталитические свойства в гидрировании ацетона в изопропиловый спирт // Кинетика и катализ. Т. 34, № 4, с. 681, **1993**.
19. O.S. Morozova, G.N. Kryukova, A.V. Ziborov, L.M. Plyasova. Peculiarities of **Nickel Oxide** Structure Transformation upon CO Hydrogenation.1. Initial period of Catalyst Activation // J. Catalysis. V. 144, p. 50, **1993**.
20. A.L. Vishhnevskii, V.V. Molchanov, T.A. Krieger, L.M. Plyasova // Intern.Conference Powder Diffraction and Crystal Chemistry, Russia, S-Peterburg, abstr., P. 178, **1994**.
21. О.В. Макарова, Т.М. Юрьева Л.М. Плясова, Т.А. Кригер, В.И. Зайковский Характер взаимодействия водорода с **оксидными медь-содержащими катализаторами**. II Взаимодействие восстановленных водородом хромита меди оксида меди-цинка с ацетоном и оксидом углерода // Кинетика и катализ. Т. 35, № 3, с. 406, **1994**.
22. Л.М. Плясова, Т.М. Юрьева, Т.А. Кригер, О.В. Макарова, В.И. Зайковский, Л.П. Соловьёва, А.Н. Шмаков. Формирование **катализатора синтеза метанола** // Кинетика и Катализ. Т. 36, № 3, с. 464, **1995**.

23. Л.М. Плясова, Т.М. Юрьева, Т.А. Кригер, О.В. Макарова. Характер взаимодействия водорода с оксидными медь-содержащими катализаторами. III Исследование взаимодействия оксидов углерода с активированным водородом **Cu/Zn – оксидным** катализатором // Кинетика и Катализ. № 5, с. 769, **1995**.
24. L.M. Plyasova, L.P. Solovieva, T.A. Krieger, T.M. Yurieva, O.V. Makarova. The nature of hydrogen stabilization in the **reduced copper chromite** // J. Molec. Catal. A, v.105, p. 61–66, **1996**.
25. Л.М. Плясова, Л.П. Соловьёва и др. Характер взаимодействия водорода с оксидными медь-содержащими катализаторами. IV Структура **водородсодержащего хромита** // Кинетика и Катализ. Т. 37, № 4, с. 622–626, **1996**.
26. O.S. Morozova, G.N. Kryukova, D.P. Shashkin, L.M. Plyasova, O.V. Krylov. Peculiarities of **Nickel Oxide** Structure Transformation upon CO Hydrogenation. II Dynamics of Phase Transformation // J. Catalysis. V. 158, p. 13, **1996**.
27. G.G. Volkova, T.A. Krieger, L.M. Plyasova, V.A. Zaikovskii, T.M. Yurieva. **Copper-cobalt** catalysts for higher alcohols synthesis from syngas // Stud. Sur. Sci. Catal. V. 107, p. 67, **1997**.
28. O.S. Morozova, O.V. Krylov, G.N. Kryukova, L.M. Plyasova. Effect of initial **nickel and iron oxide** morphology on their structural transformation in CO/H<sub>2</sub> mixture // Catalysis Today. V. 33, p. 323, **1997**.
29. Г.Г. Волкова, Л.М. Плясова, Т.А. Кригер, В.И. Зайковский, Т.М. Юрьева. Синтез высших спиртов на **Cu-Co содержащих катализаторах**. Исследование катализатора в условиях реакции // Кинетика и катализ. Т. 39, № 5, С. 1, **1998**.
30. G.G. Volkova, L.M. Plyasova, V.A. Zaikovskii, M.I. Naumova, T.M. Yurieva. Role of the **Cu-Co alloy and cobalt carbide** in higher alcohol synthesis // J of Molec.Catalysis A. V. 158, P. 389, **2000**.
31. Л.М. Плясова, Т.М. Юрьева, И.Ю. Молина и др. Динамика структурных превращений при восстановлении **алюмината меди** // Кинетика и катализ. Т. 41, № 3, с. 472, **2000**.
32. L.M. Plyasova, I.Yu. Molina, T.M. Yurieva et al. Structure transformations of **copper chromite** under reduction- reoxidation conditions // J. Molec. Catal. A. V. 158, P. 331, **2000**.
33. Т.М. Yurieva, Т.П. Minyukova, G.N. Kustova, L.M. Plyasova, Т.А. Krieger, М.Р. Demeshkina, V.V. Malakhov, L.S. Dovlitova. Copper ions distribution in synthetic **copper-zinc hydrosilicate** // I. Mat. Res. Innovat. V. 5, P. 74, **2001**.

34. Л.М. Плясова, И.Ю. Молина, Т.А. Кригер, Л.П. Давыдова, В.В. Малахов, Т.М. Юрьева. Характер взаимодействия водорода с оксидными медь-содержащими катализаторами V. Структурные превращения в **хромите меди** при восстановлении-реокислении // Кинетика и катализ. Т. 42, № 1, с. 139, **2001**.
35. Л.М. Плясова, В.Ф. Ануфриенко, А.И. Бескровный, И.Ю. Молина, Т.А. Кригер, В.Н. Икорский, Т.В. Ларина, Л.П. Давыдова. Влияние окислительно-восстановительных обработок на магнитные свойства **хромита меди** // ЖСХ. Т. 43, № 2, с. 274, **2002**.
36. Л.М. Плясова, Т.А. Кригер, А.А. Хасин, В.Н. Пармон. Раздельное измерение **температуры** активного компонента и носителя методом высокотемпературной рентгенографии in situ // ДАН. Т. 382, № 4, с. 505, **2002**.
37. A.A. Khassin, V.F. Anufrienko, V.N. Ikorskii, L.M. Plyasova, G.N. Kustova, T.V. Larina, I.Yu. Molina, V.N. Parmon. Physico-chemical study on the state of **cobalt** in a precipitated **cobalt-aluminum oxide system** // Phys.Chem.Chem. Phys. N 4, P. 4236, **2002**.
38. Л.М. Плясова, В.Ф. Ануфриенко, А.И. Бескровный, И.Ю. Молина, Т.А. Кригер, В.Н. Икорский, Т.В. Ларина, Л.П. Давыдова. Влияние окислительно-восстановительных обработок на магнитные свойства **хромита меди** // ЖСХ. Т. 43, № 2, с. 274, **2002**.
39. T.P. Minyukova, I.I. Simentsova, A.V. Khasin, N.V. Stertser et al. Dehydrogenation of methanol over **copper containing catalysts** // Appl.Catal. A. V. 237, P. 171, **2002**.
40. T.M. Yurieva, L.M. Plyasova, V.I. Zaikovskii, T.P. Minyukova, A.Bliek, J.C. van den Heuvel, T.P. Minyukova, L.P. Davydova, M.P. Demeshkina, E. Batyrev. In situ XRD and HRTEM studies of the composition of as prepared and reduced by hydrogen **Cu/ZnO** and **CuAl/ZnO** catalysts for synthesis of methanol // Phys. Chem. Chem. Phys. V. 6, P. 4522, **2004**.
41. Л.М. Плясова, В.В. Аверьянов, Е.А. Паукштис, Т.А. Кригер, А.А. Хасин, В.Н. Пармон. Разработка бесконтактных методов прямого измерения **температуры наночастиц** активного компонента в функционирующих нанесённых катализаторах // Кинетика и катализ. Т. 46, № 2, с. 302, **2005**.
42. Л.М. Плясова, В.В. Аверьянов, А.А. Хасин, А.В. Куликова, академик В.Н. Пармон. Реальная **температура активного компонента Pt/SiO<sub>2</sub>** катализатора в условиях окисления CO // Доклады АН. Физическая химия. Т. 401, № 1, с. 23, **2005**.
43. V.A. Trounov, V.T. Lebedev, A.E. Sokolov, D. Torok, I.K. Van den Hyvel, T.M. Yurieva, L.M. Plyasova//Crystallgraphie Reports. **2007**, v. 52, N 3, p. 473.

44. В.А. Трунов, А.Е. Соколов, В.Т. Лебедев, А.И. Курбаков, Ван ден Хойвель, Д. Торок, Т.М. Юрьева, Л.М. Плясова. Обнаружение водород-медной кластеризации в катализаторе типа  $Zn_{1-x}Cu_xO$  методами нейтронного рассеяния // ФТТ. Т. 48, № 7, С. 1222, **2006**.
45. В.А. Трунов, В.Т. Лебедев, А.Е. Соколов, Ю.С. Грушко, Д. Торок, И.К. Ван ден Хойвель, Э. Батырев, Т.М. Юрьева, Л.М. Плясова. Исследование водородной емкости композитов на основе **ZnOCu** // Кристаллография. Т. 52, № 3, С. 496, **2007**.
46. V.A. Trounov, V.T. Lebedev, A.E. Sokolov, D. Torok, I.K. van den Hyvel, E. Batyrev, T.M. Yurieva, L.M. Plyasova. Investigation of the Hydrogen Capacity of Based on **ZnOCu** // Crystallography Reports. V. 52, N 3, P. 473, **2007**.
47. A.N. Nadeev, S.V. Tsybulya, G.N. Kryukova, L.A. Isupova, I.S. Yakovleva. Vacancies ordering in  $La^{3+}_{1-x}Ba^{2+}_xFeO_{3-\delta}$  perovskites // Z. Kristallogr., Suppl. V. 26. P. 381, **2007**.
48. А.Н. Надеев, С.В. Цыбуля, А.Н. Шмаков, Г.Н. Крюкова, И.С. Яковлева, Л.А. Исупова. Высокотемпературные исследования твердых растворов  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$  с использованием синхротронного излучения // ЖСХ. Т. 48, № 6, С. 1170, **2007**.
49. Т.П. Минюкова, Н.В. Штерцер, А.А. Хасин, Л.М. Плясова, Г.Н. Кустова, В.И. Зайковский, Ю.Г. Шведенков, Н.А. Баронская, Johannes C. van den Heuvel, А.В. Кузнецова, Л.П. Давыдова, Т.М. Юрьева. Исследование эволюции **Cu-Zn-Si оксидных** катализаторов в ходе их восстановления и реокисления методами in-situ-РФА, ПЭМ и магнитными методами // Кинетика и катализ. Т. 49, № 6, С. 865, **2008**.
50. А.А. Хасин, Т.М. Юрьева, Л.М. Плясова, Г.Н. Кустова, Э. Жобик, В.И. Зайковский, В.Н. Пармон и др. Особенности механизма восстановления **хромита меди** и состояние абсорбированного водорода в структуре восстановленного хромита меди // Рос. хим. ж. Т. L11, № 1, С. 32, **2008**.
51. A.A. Khasin, T.M. Yur'eva, L.M. Plyasova, G.N. Kustova, H. Jobic, A. Ivanov, Y.A. Chesalov, V.I. Zaikovskii, A.V. Khasin, L.P. Davydova, V.N. Parmon. Mechanistic features of reduction of **copper chromite** and state of absorbed hydrogen in the structure of reduced copper chromite Source // RUSSIAN JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY. V. 78, № 11, P. 2203.
52. А.А.Хасин, Т.М.Юрьева, Л.М.Плясова, Г.Н.Кустова, Э.Жобик, А.Иванов, Ю.А.Чесалов, В.И.Зайковский, А.В.Хасин, Л.П.Давыдова, В.Н.Пармон Особенности механизма восстановления хромита меди и состояние абсорбированного водорода в структуре восстановленного **хромита меди** // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). LII, № 1, С. 32, **2008**.

53. Л.А. Исупова, А.Н. Надеев, И.С. Яковлева, С.В. Цыбуля. Механохимический синтез и физикохимические свойства перовскитов ряда  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) // Кинетика и катализ. Т. 49, № 1, С. 142, **2008**.
54. A.N. Nadeev, S.V. Tsybulya, I.S. Yakovleva, L.A. Isupova. Mobile oxygen form and structural stability of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  perovskites // Acta Cryst. Suppl. A. 64, p. 520, **2008**.
55. А.Н. Надеев, С.В. Цыбуля, В.Д. Беляев, И.С. Яковлева, Л.А. Исупова. Подвижная форма кислорода и ее роль в стабильности твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  // ЖСХ. Т. 49, № 6, С. 1115, **2008**.
56. Т.Ю. Кардаш, Л.М. Плясова, В.М. Бондарева, Т.В. Андрушкевич, А.В. Ищенко, Ю.А. Чесалов, Л.С. Довлитова. Влияние условий термообработки на формирование фазового состава и структурные характеристики **V-Mo-Nb-O** катализаторов// Кинетика и катализ. Т. 49, № 1, С. 54, **2009**.
57. A.A.Khassin,G.N.Kustova, L.M.Plyasova et al. The state of absorbed hydrogen in the structure of reduced **copper chromite** from the vibration spectra and thermogravimetry // Phys. Chem. Chem. Phys. V. 11, p. 6090, **2009**.
58. O.A. Bulavchenko, S.V. Cherepanova, S.V. Tsybulya // Zeitschrift fur kristallographie. V. 30, P. 329, **2009**.
59. О.А. Булавченко, С.В. Черепанова, В.В. Малахов, Л.С. Довлитова, А.В. Ищенко, С.В. Цыбуля. Дифракционные исследования процесса восстановления нанокристаллических образцов **оксида кобальта** в условиях in situ // Кинетика и катализ. Т. 50, № 2, С. 205, **2009**.
60. О.А. Булавченко, С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова, Т.Н. Афонасенко, П.Г. Цырульников. Высокотемпературное рентгенографическое исследование процессов формирования и расслоения алюмомарганцевой шпинели  $\text{Mn}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$  // ЖСХ. Т. 50, № 3, С. 497, **2009**.
61. A.A. Khassin, G.A. Filonenko, T.P. Minyukova, I.Yu. Molina, L.M. Plyasova, T.V. Larina, V.F. Anufrienko. Effect of anionic admixtures on the **copper-magnesium** mixed oxide reduction // Reac Kinet.Mech Cat. V. 101. N 1, p. 73, **2010**.
62. Г.А. Филоненко, А.А. Хасин, Л.М. Плясова, В.В. Каичев, А.В.Ищенко, Т.М. Юрьева. Особенности восстановления смешанного Cu-Mg-ОКСИДА // Семинар с международным участием «Горячие точки в химии твердого тела: химия молекулярных кристаллов и разупорядоченных фаз», **2010**.

63. А.В. Ананьев, чл-корр. РАН Б.Г. Ершов, Е.В. Абхалимов, Л.М. Плясова, И.Ю. Молина, Д.И. Кочубей, Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, М.Н. Варгафтик, академик И.И. Моисеев. Ингибирование **кобальтом и цинком** каталитической активности **палладия** в реакции восстановления урана (VI) // ДАН, Физ. Химия. Т. 433, № 6, с. 773, **2010**.
64. О.А. Булавченко, С.В. Цыбуля, П.Г. Цырульников, Т.Н. Афонасенко, С.В. Черепанова, Е.Ю. Герасимов. Химические и структурные превращения в **алюмомарганцевой шпинели состава  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$**  при нагреве и охлаждении на воздухе // ЖСХ. Т. 51, № 3, С. 518, **2010**.
65. S. Cherepanova, O. Bulavchenko, I. Simentsova, E. Gerasimov, A. Khassin. Influence of Al on the reduction of  **$Co_{3-x}Al_xO_4$** : in situ XRD investigation // Zeitschrift fur kristallographie. **2011**, in press.
66. A.N. Nadeev, Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Isupova L.A., Yakovleva I.S. Vacancies ordering in  **$La_{3+1-x}Ba_{2+x}FeO_{3-\delta}$**  perovskites // Z. Kristallogr. – **2007**. – Suppl. 26.P. 381–386.
67. А.Н. Надеев, Цыбуля С.В., Шмаков А.Н., Крюкова Г.Н., Яковлева И.С., Исупова Л.А. Высокотемпературные исследования твердых растворов  **$La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$**  с использованием синхротронного излучения // ЖСХ. – **2007**. – Т. 48, №6, С. 1170–1174.
68. Л.А. Исупова, Надеев А.Н., Яковлева И.С., Цыбуля С.В. Механохимический синтез и физикохимические свойства перовскитов ряда  **$La_{1-x}Ba_xFeO_{3-y}$**  ( $0 \leq x \leq 1$ ) // Кинетика и катализ. – **2008**. – Т. 49, № 1. – С. 142–146.
69. A.N. Nadeev, Tsybulya S.V., Yakovleva I.S., Isupova L.A. Mobile oxygen form and structural stability of  **$La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$**  perovskites // Acta Cryst. – **2008**. – Suppl. A. 64. – P. 520.
70. А.Н. Надеев, Цыбуля С.В., Беляев В.Д., Яковлева И.С., Исупова Л.А. Подвижная форма кислорода и ее роль в стабильности твердых растворов  **$La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$**  // ЖСХ. – **2008**. – Т. 49, № 6. – С. 1115–1122.
71. Л.А. Исупова, Герасимов Е.Ю., Зайковский В.И., Цыбуля С.В. Влияние реакционной среды на структурные изменения в твердых растворах  **$La_{1-x}Ca_xMnO_3$**  ( $x = 0-1$ ), приготовленных методом Pechini // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 1–8.
72. Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R., Shmakov A.N., Ivanov M.G., Tsybulya S.V., Rogov V.A. Properties of Nb-doped  **$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$**  perovskites in oxidizing and reducing environments // Catalysis Today. – **2009**. – V. 147. – P. 270–274.

73. М.Г.Иванов, Шмаков А.Н., Подъячева О.Ю., Исмагилов З.Р. Использование ex situ рентгеновской дифракции на синхротронном излучении для исследования изменений фазового состава перовскитоподобных стронциевых кобальтитов //Журн. структ. хим. –**2010**. –Т. 51. –С. 552–557.
74. Ivanov M.G., Shmakov A.N., Tsybulya S.V., Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R. Correlation between high-temperature structural rearrangements and oxygen outlet in perovskite  $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$  //Solid State Phenomena. –**2010**. –V. 163. –P. 38–41.
75. M.G. Ivanov, A.N. Shmakov, V.A. Drebuschak, O.Y. Podyacheva. Two mechanisms of thermal expansion in perovskite  $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ . // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. **2010**. V. 100. P. 79–82.

Учебное издание

Плясова Людмила Михайловна

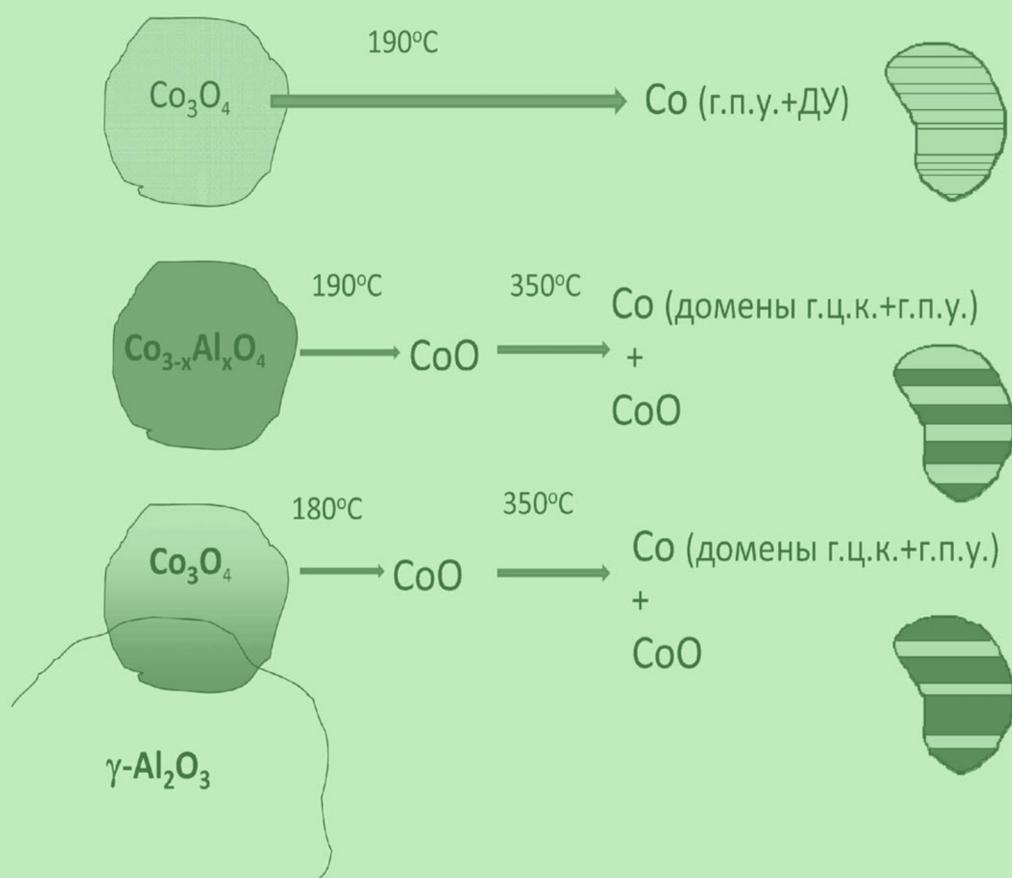
Рентгенография катализаторов  
в контролируемых условиях  
температуры и среды

Подписано в печать 23.11.2011  
Печ. л. 23,0

Формат 60x84/8  
Заказ № 133

Гарнитура Calibri  
Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5



ISBN 978-5-9902557-3-9



9 785990 255739