

На правах рукописи

ШМАКОВ Александр Николаевич

**КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ
РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ
НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Болдырева Елена Владимировна
ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет (г. Новосибирск)

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник
Зубавичус Ян Витаутасович
ФГБУН РНЦ «Курчатовский институт» (г. Москва)

доктор физико-математических наук, профессор
Якимов Игорь Степанович
Институт цветных металлов и материаловедения СФУ
(г. Красноярск)

Ведущая организация

ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук

Защита состоится « 25 » февраля 2015 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01 на базе
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
и на сайте <http://niic.nsc.ru/institute/councils/disser/>

Автореферат разослан «5» декабря 2014 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук



В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Нацеленность современной национальной и мировой экономики на инновационный путь развития стимулирует создание новых перспективных материалов и технологических процессов. К разрабатываемым функциональным материалам предъявляются повышенные требования, многие из них предназначаются для работы в чрезвычайно жестких условиях низких и высоких температур, агрессивных химических и радиационных сред, под воздействием механических нагрузок и т.д. Характер поведения материалов в рабочих условиях, оптимизация методики их синтеза, связь их свойств с атомной, молекулярной и супрамолекулярной структурой являются предметом диагностических исследований с применением самых передовых физико-химических методов. Одним из наиболее востребованных средств диагностики материалов является рентгеновская дифракция, с успехом используемая уже в течение века и получившая мощный стимул для развития с появлением и совершенствованием источников синхротронного излучения.

Среди источников излучения рентгеновского диапазона магнитотормозное, или синхротронное, излучение (СИ) выделяется рядом характерных свойств, которые со времени первого наблюдения СИ на синхротроне General Electric привлекают внимание исследователей в самых разных областях науки и технологии. К числу наиболее важных потребительских характеристик СИ относятся высокая интенсивность пучка, его малая расходимость в вертикальной плоскости и непрерывный гладкий спектр в широком диапазоне энергий фотонов. Специфические особенности СИ существенно расширяют возможности хорошо известных рентгеновских дифракционных методов исследования и позволяют подразделить традиционную рентгеновскую дифракцию на дифрактометрию с высоким разрешением по времени, дифрактометрию с высоким угловым разрешением, дифрактометрию в области резонансного рассеяния, дифрактометрию в скользющем падении и т.д. Дифракционные методы исследования структуры с использованием СИ базируются на перечисленных выше и некоторых других свойствах СИ, таких как, например, линейная поляризация в плоскости орбиты электронов, но в каждом конкретном эксперименте то или иное свойство проявляется наиболее отчетливо и играет определяющую роль. Кроме того, комбинируя различные методы, можно получать важные дополнительные сведения о структуре материалов и ее поведении под действием внешних условий. В этой связи представляется весьма актуальной реализация комплексного подхода к структурным исследованиям на СИ функциональных материалов различного назначения, процессов их синтеза и эксплуатации. Комплексный подход заключается в применении для рентгенодифракционной диагностики на СИ набора экспериментальных методов, которым основные потребительские свойства синхротронного излучения дают ощутимые, а в некоторых случаях принципиальные преимущества перед традиционными лабораторными мето-

дами, а также в привлечении результатов других физико-химических методов исследования, не связанных с рентгеновской дифракцией.

Поскольку инструментально-методическое обеспечение рентгеновской дифрактометрии на СИ отличается от такового для лабораторных источников излучения, создание экспериментального оборудования и развитие рентгеновских дифракционных методов с использованием СИ является первым и необходимым этапом работы, направленной на решение актуальных задач, касающихся исследования атомной структуры вещества. Дифракционные экспериментальные станции на пучках СИ в силу особенностей источника, параметров прецизионной механики и специализированных систем детектирования, должны обладать существенно улучшенными по сравнению с лабораторными дифрактометрами инструментальными характеристиками, позволяющими получать уникальные экспериментальные данные. Логическим продолжением аппаратного и методического этапа представляется выполнение ряда экспериментов с конкретными системами, имеющими значение в химии твердого тела, катализе, материаловедении и т.д. Исходя из этих соображений, были сформулированы цели и задачи настоящей диссертационной работы.

Цели работы. Работа направлена на создание комплекса аппаратуры и методик для рентгенодифракционных исследований поликристаллических материалов с использованием синхротронного излучения и применение его для решения актуальных задач физической химии.

В соответствии с поставленными целями работы решались следующие задачи:

- разработка и создание инструментально-методического комплекса (ИМК) с уникальными техническими характеристиками для проведения исследований структуры и структурных изменений в веществе методами рентгеновской дифракции на пучках СИ;
- отработка рентгенодифракционных экспериментальных методик, в полной мере использующих характерные особенности СИ и его преимущества перед лабораторными источниками излучения в рентгеновском диапазоне;
- проведение на станциях созданного ИМК экспериментальных исследований по актуальным на момент выполнения работ физико-химическим проблемам.

Научная новизна. Впервые в Российской Федерации создан и введен в эксплуатацию рентгенодифракционный ИМК, включающий две экспериментальные станции на каналах №2 и №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3 в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ, Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН); аппаратура и методическое обеспечение комплекса позволяет проводить структурные исследования функциональных материалов с высоким угловым разрешением, с применением резонансных эффектов, а также с разрешением по времени *in situ* в условиях высокой температуры

и реакционной среды. На основании полученных на станциях ИМК экспериментальных данных впервые:

- экспериментально определен характер упорядочения катионных вакансий в шпинелеподобном оксиде железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
- с привлечением данных текстурных методов исследования установлена зависимость структурных и текстурных характеристик мезоструктурированных силикатных и элемент-силикатных материалов от условий синтеза в умеренно кислых средах;
- установлена структура октааммиаката хлорида бария, стабильного в атмосфере аммиака при давлениях свыше 5 бар;
- в перовскитоподобных кобальтатах стронция $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) обнаружен изоструктурный фазовый переход, приводящий к образованию кислород-дефицитной фазы, ответственной за обмен кислородом с окружающей средой;
- в процессе роста углеродных (**УНВ**) и азот-содержащих углеродных нановолокон (**Н-УНВ**) на Ni-Cu катализаторе обнаружено слабое периодическое изменение параметра решетки Ni-обогащенной компоненты катализатора, связанное с изменением концентрации растворенных в ней углерода и азота.

Практическая значимость работы. В процессе работы создано уникальное экспериментальное оборудование для получения рентгеновских дифракционных картин функциональных материалов с высоким угловым разрешением, с применением резонансных эффектов, для проведения исследований структурных изменений в материалах при высоких температурах в условиях реакционной среды с разрешением по времени. Конкретные физико-химические результаты выполнены с применением рентгенодифракционного ИМК работ могут быть полезны при создании эффективных магнитных материалов и интерпретации их свойств; при конструировании устройств сепарации кислорода из атмосферы, окислительных реакторов и топливных элементов с кислород-проводящими мембранами; при разработке каталитических систем на основе мезоструктурированных силикатных и элемент-силикатных материалов; для оптимизации эффективности катализаторов синтеза углеродных нановолокон и нанотрубок.

Полученные в ходе работы результаты могут быть включены в образовательные курсы по использованию физических методов исследования твердого тела, по физической химии, материаловедению, катализу и смежным дисциплинам.

На защиту выносятся:

- разработанный и созданный под руководством и при непосредственном участии автора рентгенодифракционный ИМК, состоящий из двух экспериментальных станций на каналах вывода СИ №2 и №6 накопителя электронов ВЭПП-3 в СЦСТИ и методического обеспечения комплекса;

- результаты исследований по актуальным проблемам физической химии, проведенных с использованием созданного оборудования, выполнение которых в полной мере обусловлено основными потребительскими свойствами синхротронного излучения, и которые принципиально невозможно осуществить с применением традиционных лабораторных рентгеновских дифрактометров.

Личный вклад автора. Автором при участии сотрудников институтов Сибирского отделения РАН созданы экспериментальные станции на каналах №2 и №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3 в СЦСТИ; все результаты рентгенодифракционных экспериментов, описанные в настоящей работе, получены либо самим автором, либо под его руководством. Комплексные физико-химические исследования конкретных систем, включающие недифракционные методы, выполнены совместно с коллегами – соавторами научных публикаций.

Апробация работы. Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на российских и международных научных конференциях, в том числе на Международных конференциях по использованию синхротронного излучения СИ-98, СИ-2000, СИ-2002, СИ-2004, СИ-2008, СИ-2010, СИ-2012 (Новосибирск), Национальных конференциях по использованию рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ-2005, РСНЭ-2009, РСНЭ-2011 (Москва), Международном семинаре Application of Synchrotron Radiation in Crystallography (Beijing, China, 1993 г.), Национальной кристаллохимической конференции (Казань, 2009 г.), Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий Форум» (Улан-Удэ, 2012 г.), II Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ-2013 (Новосибирск, 2013 г.).

Публикации. В процессе подготовки диссертации опубликованы 23 работы, в том числе 21 статья в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, обзор в Журнале структурной химии и глава в монографии «Рентгенография катализаторов в контролируемых условиях температуры и среды» под редакцией д.х.н. Л.М. Плясовой.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 207 страницах, содержит 11 таблиц, 84 рисунка; список литературы включает 257 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении дано обоснование актуальности выполненной работы, сформулированы цели и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор экспериментальных установок для рентгенодифракционных исследований с использованием СИ,

работающих в настоящее время в различных центрах СИ, описание уникальных методик, основанных на особенностях спектрально-углового распределения СИ, и некоторые примеры наиболее показательных работ, демонстрирующих успешное применение специфических свойств СИ в дифракционных экспериментах.

Вторая глава посвящена рентгенодифракционному ИМК в СЦСТИ, характеристикам источника СИ, параметрам аппаратуры и экспериментальным методикам, реализованным на станциях комплекса.

Представленные в работе исследования выполнены в СЦСТИ, где источником излучения являлся трёхполюсный вигглер, установленный на накопителе электронов ВЭПП-3. Энергия электронов в накопителе 2.0 ГэВ, средний ток пучка 100 мА, поле в точке излучения 2.0 Тл. Оценка интенсивности, вертикальной расходимости и критической длины волн пучка СИ даёт следующие значения:

- спектральный поток фотонов при $\lambda \sim 0.1\text{--}0.2$ нм и $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-4}$ $N = 5 \cdot 10^9$ фотон \cdot сек $^{-1}$ \cdot мрад $^{-2}$;
- вертикальная расходимость при $\lambda \sim 0.1\text{--}0.2$ нм $\delta\psi \sim 0.25$ мрад;
- критическая длина волны $\lambda_c = 0.25$ нм.

Рентгенодифракционный ИМК в СЦСТИ состоит из двух экспериментальных станций, смонтированных на каналах вывода СИ №2 и №6. Станция на канале СИ №2 носит название «Аномальное рассеяние» и предназначена для проведения статических экспериментов с высоким угловым разрешением и с использованием широкого спектрального диапазона СИ. Динамические эксперименты по исследованию структурных преобразований в материалах под воздействием высоких температур и реакционных сред с характерными временами протекания процессов более одной секунды выполняются на станции канала СИ №6 «Прецизионная дифрактометрия».

Канал СИ №2. Схема экспериментальной станции на канале СИ №2 представлена на рис.1. Поскольку СИ в плоскости орбиты электронов (горизонтальной плоскости) имеет линейную поляризацию, выбрана вертикальная плоскость дифракции. Апертура входного пучка СИ формируется горизонтальными и вертикальными входными танталовыми щелями, имеющими размеры соответственно $\sim 0.1 \div 2.5$ и 5 мм. Расстояние от точки излучения до входных щелей станции ~ 10 м. Для монохроматизации первичного «белого» пучка СИ используется совершенный плоский кристалл Si с прорезью по рабочей плоскости 111. Такой кристалл обеспечивает получение монохроматического излучения в диапазоне длин волн от 0.05 до 0.4 нм со степенью монохроматизации $\Delta\lambda/\lambda \sim (1\text{--}3) \cdot 10^{-4}$.

За монохроматором установлена горизонтальная фоновая щель и танталовая ловушка прямого пучка, прошедшего сквозь кристалл. Мониторинг интенсивности входного монохроматического пучка осуществляется сцинтилляционным детектором «NaI(Tl) – ФЭУ–130» по интенсив-

ности излучения, рассеянного на тонком (1–10 $\mu\text{м}$) рассеивателе из легкого металла, например, алюминия. Детектор имеет амплитудное разрешение $\sim 40\%$ и работает в режиме счёта импульсов. Типичное значение интенсивности в мониторе (3–8) $\cdot 10^4$ фотон/сек в зависимости от тока в накопителе. Кроме того, этот детектор используется при настройке монохроматора на нужную длину волны излучения. Для этого на место тонкого рассеивателя устанавливается фольга, содержащая элемент, край поглощения которого близок к требуемой длине волны, и регистрируется его спектр поглощения по флуоресценции. Затем, используя край поглощения как репер, производится настройка монохроматора на нужную длину волны. При этом ошибка, как правило, не превышает $(1\text{--}5) \cdot 10^{-5}$ нм. Точное значение длины волны определяется обычно по положению рефлексов эталонного образца в области больших углов дифракции $2\Theta \sim 120\text{--}130^\circ$.

Между образцом и детектором установлен плоский совершенный кристалл Ge(111), который обеспечивает высокое инструментальное разрешение дифрактометра, выполняя роль узкой «приемной щели», подавляет некогерентно рассеянное и флуоресцентное излучение, а также делает дифрактометр нечувствительным к проникновению излучения вглубь

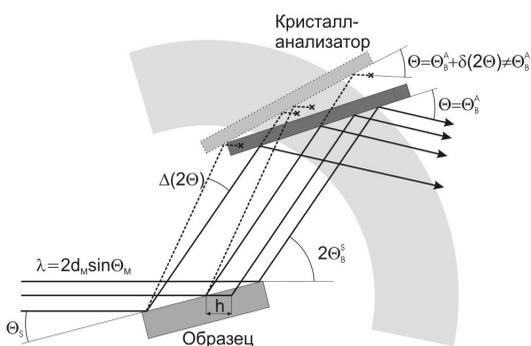


Рис. 2. Схема работы кристалла-анализатора. Здесь d_m и Θ_m – межплоскостное расстояние и угол Брэгга монохроматора, $2\Theta_B^s$ – угол Брэгга рефлекса образца, $\Delta(2\Theta)$ – отклонение плеча детектора от угла Брэгга

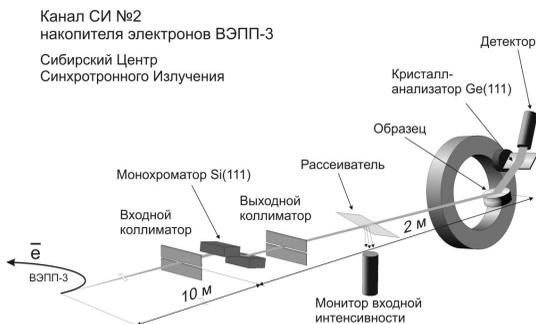


Рис. 1. Общая схема экспериментальной станции на канале СИ №2 накопителя электронов ВЭПП-3

образца, смещению образца и нарушению соотношения $\Theta\text{--}2\Theta$. Работа кристалла-анализатора проиллюстрирована на рис.2.

Для определения инструментального разрешения дифрактометра был выполнен эксперимент с использованием эталонного образца SRM640 (кремний); длина волны излучения $\lambda = 0.154$ нм, вертикальный размер входной щели 1 мм, кристалл-анализатор Ge(111).

Для сравнения были получены расчетные значения ширин дифракционных линий, вычисленные как свертка углового и спектрального распределения излучения с функциями пропускания всех оптических элементов дифрактометра в предположении, что они имеют гауссову форму. Пренебрегая ширинами рефлексов монохроматора и анализатора, малыми в сравнении с вертикальной расходимостью первичного пучка, получаем:

$$(\Delta_{instr}(2\Theta))^2 = \left(1 + 2 \frac{tg\Theta}{tg\Theta_m} + \frac{tg\Theta_a}{tg\Theta_m} \right)^2 \alpha^2,$$

где индексы m и a относятся к монохроматору и анализатору, а α – вертикальная расходимость первичного пучка, ограниченная входной щелью. С учетом уширения, вызванного расходимостью Φ дифрагированного пучка в плоскости, перпендикулярной плоскости дифракции:

$$\Delta_H(2\Theta) = (0.25\Phi)^2 (\text{ctg}2\Theta + \text{tg}\Theta_a)$$

и уширения вследствие конечного размера областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц образца:

$$\Delta_s(2\Theta) = 0.94\lambda / (L \cos\Theta),$$

где L – средний размер кристаллитов в образце (~500 нм), получаем выражение для ширины дифракционных линий:

$$(\Delta_{tot}(2\Theta))^2 = (\Delta_{instr}(2\Theta))^2 + (\Delta_H(2\Theta))^2 + (\Delta_s(2\Theta))^2.$$

Принятые в расчетах величины:

- вертикальная расходимость первичного пучка СИ ~0.1 мрад;
- азимутальная расходимость дифрагированного пучка, определяемая как угловой размер приемного окна детектора, отнесенный к радиусу дифрактометра, $\Phi \sim 0.05$ рад.

На рис. 3а показаны экспериментальная и расчетная зависимости ширин дифракционных линий от угла дифракции. Рис. 3б демонстрирует аппроксимацию рефлекса Si(533) функцией псевдо-Фойгта.

Как показала практика, инструментального разрешения, которым обладает дифрактометр на канале СИ №2 в СЦСТИ, вполне достаточно для решения большинства задач. Едва ли не более ценными качествами дифрактометра являются практическое отсутствие инструментальных аберраций и высокая точность получаемых с его применением экспериментальных данных.

На станции реализован ряд дифракционных методик, осуществление которых с использованием лабораторных дифрактометров чрезвычайно затруднительно, а в некоторых случаях принципиально невозможно:

- дифракция с высоким угловым разрешением;
- дифракция в скользящем падении (Grazing Incidence Diffraction);
- малоугловая дифракция (дифракция на длиннопериодных структурах);
- получение функций радиального распределения электронной плотности;
- дифракция с использованием эффекта резонансного рассеяния.

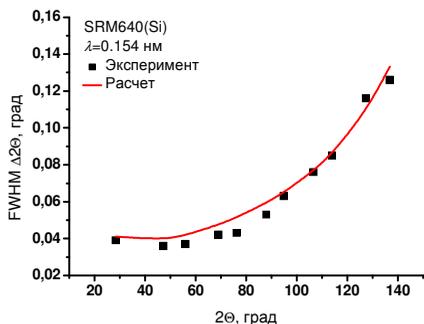


Рис. 3а. Зависимость ширины рефлексов стандарта SRM640 (Si) от угла дифракции

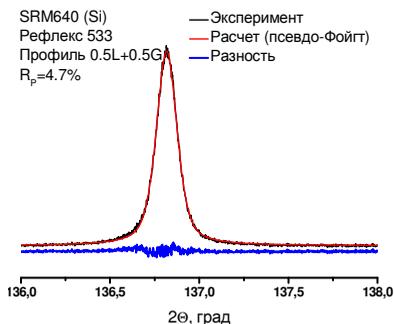


Рис. 3б. Профиль рефлекса Si(533) и его аппроксимация функцией псевдо-Фойгта

Канал СИ №6. Станция, смонтированная на канале №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3, предназначена для исследования структуры и структурных превращений в твердом теле под воздействием различных внешних условий методами рентгеновской дифракции с разрешением по времени. Эксперименты на станции проводятся с использованием монохроматического излучения с дисперсией по углу. Станция включает в себя монохроматор и систему коллимации излучения, систему детектирования дифрагированного образцом излучения, рентгеновские камеры, в которых помещается образец и могут быть созданы различные условия, а также вспомогательное оборудование. Общая схема станции представлена на рис.4.

Монохроматизация первичного «белого» пучка СИ осуществляется однократным отражением излучения от плоского совершенного кристалла с отклонением монохроматического пучка в вертикальной плоскости на фиксированный угол. Величина угла определяется геометрическими условиями расположения станции и составляет $\sim 30^\circ$ к медианной плоскости накопителя. Рабочая энергия излучения зависит от типа кристалла, используемого в качестве монохроматора. На станции применяются три типа кристаллов – Ge(111), Si(111) и Si(220). Выбор рабочей энергии диктуется условиями эксперимента, возможные значения энергий (длин волн) излучения составляют 7.162 кэВ (0.1731 нм) для кристалла Ge(111), 7.460 кэВ (0.1662 нм) для Si(111) и 12.183 кэВ (0.10176 нм) для Si(220). Вертикальный размер пучка ограничен входны-

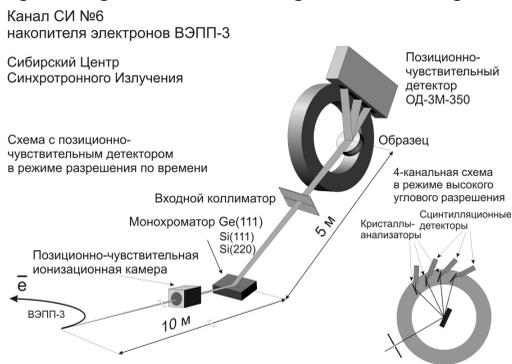


Рис. 4. Общая схема экспериментальной станции на канале №6 накопителя электронов ВЭПП-3

ми щелями дифрактометра шириной $\sim 0.1 \div 0.2$ мм, соответственно, энергетическое разрешение монохроматора оценивается как $\Delta E/E = \Delta \lambda / \lambda \sim 10^{-4}$.

Регистрация рентгенограмм в процессе эксперимента производится позиционно-чувствительным рентгеновским однокоординатным детектором «ОД-3М-350», разработанным и созданным в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН. Детектор позволяет фиксировать дифрагированную интенсивность одновременно в диапазоне углов $\sim 30^\circ$ с дискретностью $\sim 0.01^\circ$. Конструкция детектора допускает микросекундное разрешение по времени, однако характерные времена исследуемых процессов не требуют столь высокого быстродействия, и экспозиция составляет, как правило, от одной до нескольких десятков секунд на кадр. Детектор установлен на прецизионном гониометре «HUBER 480» и может быть позиционирован по углу 2Θ в требуемое положение, определяемое конкретными условиями эксперимента. Непосредственно перед проведением измерений выполняется градуировка детектора по рентгенограмме стандартного образца корунда. Процедура градуировки состоит в сопоставлении номера канала детектора соответствующему углу дифракции на рентгенограмме. Градуировку производят при том положении детектора, которое будет рабочим для данного конкретного эксперимента. В случае необходимости детектор может быть оперативно перемещен в требуемую позицию поворотом гониометра на заданный угол. В комплект экспериментальной станции входят рентгеновские высокотемпературные камеры НТК-2000 и ХРК-900 производства «Anton Paar», Австрия. Камера НТК-2000 предназначена для проведения рентгенодифракционных исследований структуры и структурных превращений в образце под действием высокой температуры на воздухе, в инертной среде или в вакууме. Температурный диапазон варьируется от комнатной температуры до $\sim 1300 \div 1400^\circ\text{C}$ на воздухе и до 2000°C в вакууме при давлениях не ниже 10^{-7} мбар.

Камера-реактор ХРК-900 позволяет проводить эксперименты по исследованию структурных и фазовых превращений в образце при температурах до 900°C в окислительных, восстановительных и инертных газовых средах при давлениях от 0.1 мбар до 10 бар. Конструкция камеры допускает прохождение газовой смеси сквозь образец и выход газофазных продуктов реакции через выпускной патрубок. Контроль температуры производится термопарой, расположенной в непосредственной близости от образца.

Для проведения исследований *in situ* в реакционных средах на станции имеется система подготовки газов для создания газовой смеси требуемого состава перед подачей ее в камеру-реактор. К выходу камеры-реактора может быть подключен анализатор состава газофазных продуктов реакции, например, квадрупольный масс-спектрометр.

В качестве эксперимента по отработке методики высокотемпературных исследований была зарегистрирована серия рентгенограмм корунда в процессе его нагрева на воздухе от комнатной температуры до 700°C с экспозицией 1 мин/кадр. По положениям рефлексов корунда были определены параметры его элементарной ячейки и их зависимость от температуры при равномерном нагреве со скоростью 10°C/мин, которая представлена на рис.5. Полученные из этой зависимости коэффициенты термического расширения корунда хорошо согласуются с известными литературными значениями.

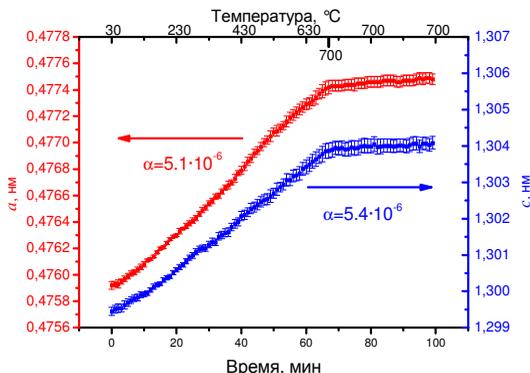


Рис. 5. Зависимость параметров решетки от температуры и коэффициенты термического расширения корунда

Таким образом, на станции реализована методика рентгенографии *in situ* с разрешением по времени, которая позволяет исследовать характер структурных и фазовых превращений в образце, протекающих с умеренными скоростями, в результате воздействия высоких температур и реакционных сред. Кроме того, возможен оперативный анализ состава газофазных продуктов реакции.

В последующих главах диссертации изложены результаты исследований материалов и процессов, для которых ключевыми являются рентгенодифракционные эксперименты, проведенные с использованием созданного оборудования и уникальных свойств синхротронного излучения. **В третьей главе** представлены результаты исследований, выполнение которых стало возможным благодаря особенностям спектрально-углового распределения СИ.

Характер упорядочения катионных вакансий в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Оксид железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является промышленно важным объектом, широко используемым в производстве магнитных материалов, катализаторов и др. Кристаллическая структура $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ близка к структуре обращенной шпинели Fe_3O_4 , но содержит вакансии в катионной подрешетке, характер распределения которых не удавалось установить. Получение рентгенограмм $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с удовлетворительной статистикой и разрешением, достаточным для анализа структуры, на излучении CuK_α оказалось невозможным вследствие сильного поглощения излучения в образце. Эксперименты с применением рентгеновских трубок с железным или кобальтовым анодами не дали желаемого результата из-за ограниченной интенсивности первичного пучка. Решением проблемы стал дифракционный эксперимент на пучке СИ с использованием излучения с энергией ниже энергии K-края поглощения железа.

Рентгенограммы образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были получены в диапазоне углов 2Θ от 10° до 90° с шагом 0.02° , кристалл-анализатор Ge(111). Для уменьшения поглощения излучения в образце и повышения отношения «сигнал-фон» была выбрана длина волны излучения $\lambda=0.17711$ нм ($\lambda_{\text{FeK}}=0.17435$ нм). В результате на рентгенограмме отчётливо проявились более 20 рефлексов слабой интенсивности, относящиеся к сверхструктурной тетрагональной ячейке (рис.6). Расщепления основных «кубических» рефлексов на рентгенограмме не наблюдалось.

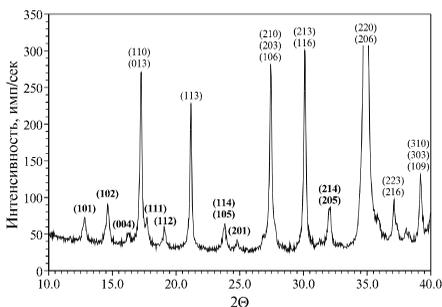


Рис. 6. Фрагмент рентгенограммы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Индексы сверхструктурных рефлексов выделены жирным шрифтом

Уточнение структуры проводилось с использованием системы программ ПОЛИКРИСТАЛЛ методом наименьших квадратов по интегральным интенсивностям.

Для корректного расчёта интегральных интенсивностей необходимо учитывать дисперсионные поправки к атомному фактору рассеяния железа $\Delta f'$ и $\Delta f''$ для данной длины волны излучения. Расчёт поправок был выполнен с использованием программы Д. Кромера. Для $\lambda=0.17711$ нм $\Delta f'=-3.88$, $\Delta f''=0.48$ эл. ед., поэтому учитывалась только поправка $\Delta f'$.

Отсутствие на рентгенограмме расщепления основных рефлексов даёт основание сохранить кубическую симметрию базовой ячейки. Уточнение её параметров решётки проводилось по 12 опорным рефлексам, взятым по всему диапазону рентгенограммы. В результате уточнения получено значение параметра ячейки $a=0.83474(2)$ нм.

Для уточнения структуры в качестве исходной была взята структура LiFe_5O_8 с пространственной группой R_{32} в предположении, что 4 атома Li в ячейке заменены $1\frac{1}{3}$ атомами Fe.

На первом этапе уточнения структуры был проведён анализ заселённости позиций железа. В результате уточнения наименьший R-фактор и, одновременно, наилучшее совпадение со стехиометрией были получены в случае, когда 4-кратная октаэдрическая позиция ($\frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$) была заполнена на $\frac{1}{3}$, т.е., когда её заселённость составляла 1.34(2) атома.

Результаты уточнения координат атомов в пространственной группе R_{32} приведены в табл. 1. Фактор недостоверности по интегральным интенсивностям $R_1=6.9\%$. Температурный изотропный фактор для всех атомов находился в пределах $0.004-0.005$ нм².

**Результаты уточнения структуры γ -Fe₂O₃
(базовая шпинелеподобная элементарная ячейка, простр. гр. P4₃32)**

№	Атом	Кратность	X	Y	Z	Заселённость
1	Fe	8	0.9921(5)	0.9921(5)	0.9921(5)	8
2	Fe	12	0.8650(5)	0.6150(5)	0.875	12
3	Fe	4	0.375	0.125	0.875	0.33(1)
1	O	8	0.861(1)	0.861(1)	0.861(1)	8
2	O	24	0.372(1)	0.377(1)	0.876(2)	24
Межатомные расстояния, нм						
Тетраэдр Fe ³⁺		Октаэдр Fe ³⁺		Октаэдр Fe ³⁺		
Fe(1)–O(1)	0.189(1)	Fe(2)–O(1) [×2]	0.206(1)	Fe(3)–O(2) [×6]	0.211(1)	
Fe(1)–O(2) [×3]	0.184(1)	Fe(2)–O(2) [×2]	0.201(1)			
		Fe(1)–O(2) [×2]	0.207(1)			
Среднее Fe–O	0.185	Среднее Fe–O	0.205	Среднее Fe–O	0.211	

Наличие слабых рефлексов на рентгенограмме γ -Fe₂O₃ связано с упорядочением катионных вакансий и образованием сверхструктурной тетрагональной ячейки с периодами $a'=a$ и $c'\sim 3a$, пространственная группа P4₁2₁2. На втором этапе было проведено уточнение параметров элементарной ячейки в тетрагональной системе с включением в процесс уточнения сверхструктурных рефлексов, которое дало значения $a=0.83474(2)$, $c=2.50422(8)$ нм, т.е. $c/a=3.0$ с высокой точностью, что свидетельствует о том, что основной мотив структуры не подвержен деформации.

Переход от кубической элементарной ячейки (простр. гр. P4₃32) к утроенной тетрагональной элементарной ячейке (простр. гр. P4₁2₁2) осуществляется преобразованием: $x - \frac{1}{4}$, $y, (z - \frac{7}{8})/3$. При таком преобразовании 4-кратная октаэдрическая позиция железа ($\frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{7}{8}$) в кубической группе симметрии переходит в 4- и 8-кратные независимые позиции ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, 0$) и ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{2}{3}$) в тетрагональной группе симметрии. Поэтому возможны два варианта упорядочения катионных вакансий по утроенной элементарной ячейке: 1) 4-кратная позиция ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, 0$) является полностью занятой, а 8-кратная позиция ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{2}{3}$) полностью вакантна; 2) 4-кратная позиция ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, 0$) полностью вакантна, а 4 атома железа статистически распределены по 8-кратной позиции ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{2}{3}$). Были проведены оценки достоверности обоих возможных вариантов упорядочения катионных вакансий, для чего по соответствующим моделям были рассчитаны теоретические рентгенограммы. В обоих случаях имел место слабый рост фактора недостоверности (до 7.2%) по сравнению с полученным при уточнении структуры в

базовой шпинелеподобной ячейке, что связано, по-видимому, с включением в рассмотрение дополнительных слабых рефлексов. Однако модель, предполагающая полную занятость 4-кратной позиции $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, 0)$, дала достаточно хорошее совпадение теоретически рассчитанных значений интенсивности сверхструктурных рефлексов с экспериментальными, тогда как при статистическом заполнении 8-кратной позиции 4 атомами железа интенсивность сверхструктурных рефлексов, рассчитанная теоретически, была вдвое меньше экспериментальной для всех сверхструктурных рефлексов.

Таким образом, можно сделать вывод, что упорядочение катионных вакансий происходит по 8-кратной октаэдрической позиции $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{2}{3})$, а атомы Fe занимают, соответственно, 4-кратную октаэдрическую позицию $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, 0)$. На рис.7 представлена конечная модель структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Синтез и структура мезоструктурированных мезофазных силикатных и элемент-силикатных материалов. Мезоструктурированные силикатные и элемент-силикатные материалы демонстрируют упорядочение структурных единиц – мезопор нанометрового диапазона – при возможном отсутствии дальнего порядка на атомном уровне. Эти материалы характеризуются весьма высокой удельной поверхностью, $700 \div 1000 \text{ м}^2/\text{г}$, и большим удельным объемом мезопор, $0,7 \div 1,4 \text{ см}^3/\text{г}$. Такие особенности материалов делают их чрезвычайно привлекательными с точки зрения использования их в различных технологических процессах, в частности, в гетерогенном катализе.

Механизм синтеза (соосаждения из растворов) мезоструктурированных силикатных материалов основан на электростатическом взаимодействии «поверхностно-активное вещество (ПАВ) – неорганический компонент», поэтому уровень кислотности среды неизбежно должен повлиять на процесс самосборки мезофазы и на структурно-текстурные характеристики продукта. Поскольку значения pH осаждения из растворов каталитически важных элементов лежат в интервале $\sim 1,6 \div 4,0$, а создание каталитических систем на основе мезоструктурированных силикатов выглядит весьма привлекательным и многообещающим, представляется необходимым провести исследование структурных и текстурных пара-

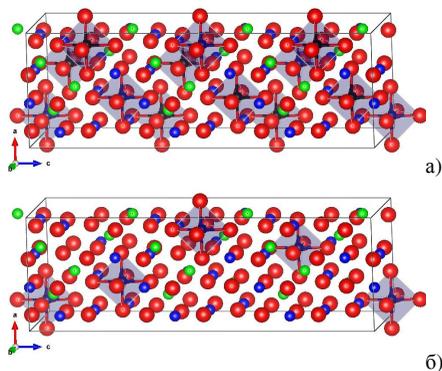


Рис. 7. Модели структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с показанными (а) и скрытыми (б) вакантными позициями.
 ● – кислород, ● – железо в октаэдрах, ● – железо в тетраэдрах. Черным цветом на рис. а) выделены вакантные октаэдрические позиции

метров мезоструктурированных силикатов, получаемых в указанной области кислотности. Интерес представляют такие параметры, как удельная поверхность силикатных мезофаз, удельный объем мезопор, распределение мезопор по размерам, параметр элементарной ячейки двумерно-гексагональной упаковки мезопор и степень их упорядоченности, а также зависимость этих значений от pH осаждения мезофазы.

Синтез образцов мезоструктурированных силикатных материалов в умеренно кислой среде проводили по ранее отработанной технологии, предполагающей использование силиката натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ в качестве источника кремнезема и алкиламмонийного ионогенного ПАВ $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$ (гексадецилтриметиламмоний бромид). Процесс осаждения мезоструктурированного продукта из растворов включал два этапа. На первом этапе раствор ПАВ с $\text{pH} \sim 0.6 \div 0.8$ смешивали с раствором силиката натрия с близким значением pH при интенсивном перемешивании и выдерживали в течение 3 часов (первое смешение). На этом этапе в систему могут быть введены каталитически активные гетероатомы, например, Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{2+} и др., в виде раствора с соответствующим значением pH. Затем в систему вносили дополнительно щелочной раствор силиката натрия до получения заданного значения pH в интервале $2.5 \div 5$ (второе смешение). Как правило, количество вводимого на втором этапе силиката не превышало 20% от общего содержания SiO_2 .

Полученный продукт разделяли на две части, одна из которых выдерживалась в течение суток при комнатной температуре (серия I), а вторую нагревали до 50°C и выдерживали при этой температуре 20 часов (серия II). Для удаления органического компонента часть образцов прокачивали на воздухе при температуре 200°C в течение 1 часа, затем при 550°C в течение 3 часов.

Характерной особенностью мезоструктурированных силикатных материалов является пространственное упорядочение мезопор как структурных единиц, образующих регулярную решетку с периодом в несколько нанометров. Такое длиннопериодное распределение электронной плотности в образце на рентгенодифракционных картинах выражается в появлении отчетливых рефлексов в области малых углов дифракции. Получение рентгенограмм синтезированных в различных условиях образцов было проведено по отработанной ранее методике с ограничением азимутальной расходимости дифрагированного пучка. Анализ рентгенограмм состоял в определении периода двумерно-гексагональной упаковки мезопор и в оценке степени упорядоченности структурных единиц по величине уширения дифракционного максимума 10. Свидетельством высокой упорядоченности структуры мезофазы считалось наличие на рентгенограммах рефлексов высших порядков 11, 20, 21 и т.д.

Наряду с дифракционными данными необходима достоверная информация, получаемая текстурологическими методами, такими, например, как низкотемпературная адсорбция азота. Как известно, адсорбцион-

ный метод позволяет определять, кроме удельной поверхности образца, также величину внешней поверхности, удельный объем мезопор и распределение мезопор по размерам. Поэтому совместное применение дифракционного и адсорбционного методов обеспечивает достаточно полное представление о структуре и текстуре мезоструктурированного силикатного материала.

Рентгенограммы исходных и прокаленных образцов были получены на дифрактометре канала СИ №2 с использованием излучения с длиной волны 0.154 нм в диапазоне углов $2\Theta=1\div 7^\circ$ с шагом по углу 0.01° . Прокаленные образцы исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Micromeritics ASAP-2400. Результаты проведенных синтезов и исследований структурно-текстурных характеристик синтезируемых материалов показали возможность получения мезоструктурированных силикатов типа SBA-3 с диаметром мезопор $\sim 3\div 3.5$ нм и толщиной силикатной стенки ~ 1 нм в области $pH=1\div 5$. На рис.8 приведены сводные данные для основных структурных и текстурных параметров образцов в зависимости от pH синтеза.

Представленные на рис.8 зависимости характеризуют следующие структурные и текстурные параметры образцов:

- а) ширина распределения мезопор по размерам;
- б) ширина рефлекса 10 на рентгенограммах;
- в) параметр ячейки двумерно-гексагональной упаковки мезопор;
- г) изменение параметра ячейки в результате прокаливания;
- д) величина удельной поверхности мезопор;
- е) величина внешней поверхности материала;
- ж) удельный объем мезопор;
- з) средний диаметр мезопор, определяемый как $d_{mc}=a_0\varepsilon^{1/2}$, где ε – пористость мезофазы.

В первую очередь обращает на себя внимание тот факт, что ширина распределения мезопор по размерам и ширина рефлекса 10 для образцов серии I практически не зависят от pH синтеза. Это свидетельствует о достаточно высокой степени упорядоченности мезофазы. В то же время, для образцов серии II наблюдается значительный рост этих параметров с увеличением pH. Следовательно, термическая обработка даже при относительно невысокой температуре в 50°C ведет в случае $pH>3.5$ к ухудшению организованности структуры мезофазы (рис.8(а) и (б)). При этом в области $pH<3.5$ оба эти параметра практически не отличаются для обеих серий образцов и в пределах оцениваемых погрешностей не зависят от pH. Далее, параметр элементарной ячейки и средний диаметр мезопор (рис.8(в) и (з)) явно коррелируют и имеют минимум в области $pH\sim 3.5$, что соответствует изоэлектрической точке для различных форм силиката.

Различие в параметрах элементарной ячейки и диаметрах мезопор для образцов серий I и II может быть объяснено термическим расширением мицелл ПАВ при температурной обработке. Кроме того, термическое расширение является причиной ухудшения организации структуры образцов серии II, синтезированных при значениях $pH>3.5$, когда медлен-

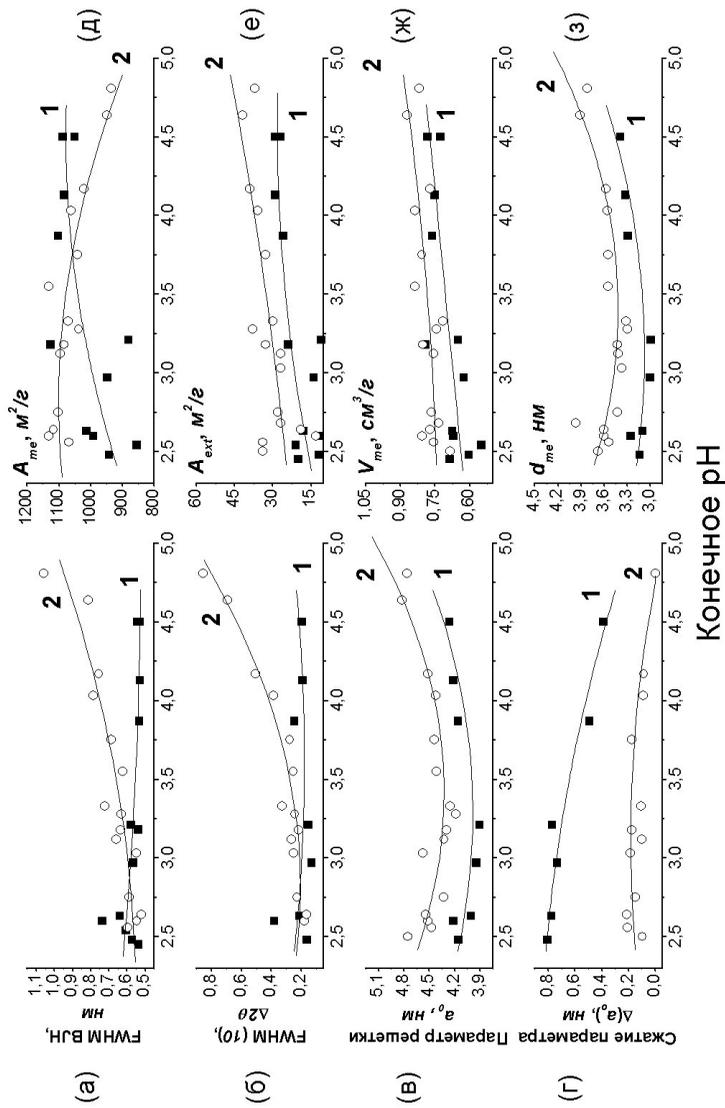


Рис. 8. Структурно-текстурные параметры образцов мезоструктурированных силикатов в зависимости от pH синтеза. Обозначения: ■ для образцов серии I, ○ для образцов серии II.

ный процесс поликонденсации силикатного каркаса еще не закончился, и расширяющиеся мицеллы разрушают слабые связи в силикатной стенке.

Можно отметить также, что удельная поверхность и удельный объем мезопор слабо зависят от рН синтеза (рис.8(д) и (ж)). Значительный рост с рН демонстрирует величина внешней поверхности мезофазы (рис.8 (е)), что, возможно, связано с диспергированием частиц материала, однако величина внешней поверхности обычно не превышает 4-5% от общей поверхности и не вносит заметного вклада в свойства мезоструктурированного силиката.

Наконец, уменьшение параметра решетки мезоструктурированного материала при прокаливании (рис.8(г)) представляется весьма существенным для образцов серии I, синтезированных в области $\text{pH} < 3.5$, и уменьшается при $\text{pH} > 3.5$, тогда как для образцов серии II эта величина незначительна во всем диапазоне рН. Скорость поликонденсации силанольных групп в области $\text{pH} < 3.5$ слабо зависит от рН, но возрастает при повышении температуры. При повышении рН поликонденсация протекает быстрее, в результате изменение Δa_0 при прокаливании мезофазы уменьшается. Но в то же время, термическое расширение мицелл ПАВ приводит к ухудшению степени упорядоченности мезофазы, так что уменьшение усадки структуры при прокаливании для образцов серии II не обеспечивает совершенства структуры.

Таким образом, в результате проведенного с использованием комбинации структурных и текстурных методов исследования продуктов синтеза мезофазы показана возможность синтеза высокоорганизованных силикатных и элемент-силикатных мезоструктурированных материалов в умеренно кислой области. Получены значения структурных и текстурных параметров образцов и их зависимость от рН и температурного режима синтеза.

Распределение катионов Nb^{5+} в двойном оксиде Nb-Mo. Интерес к промотированным нестехиометрическим оксидам молибдена с полигонно-сетчатой структурой вызван их каталитическими свойствами в реакциях парциального окисления легких углеводородов, окисления акролеина в акриловую кислоту, окислительного аммонолиза этана в ацетонитрил. С этой точки зрения пристальное внимание привлекает двойной оксид ниобия-молибдена $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ и его производные. Для выявления роли каждого компонента катализатора в реакции необходима информация о характере распределения катионов в структуре. Согласно литературным данным, активная фаза катализатора формируется на основе бинарного соединения Nb-Mo. Структура этого соединения известна, он отнесен к структурному типу Mo_5O_{14} , однако определить взаимное расположение в ячейке атомов Nb и Mo из лабораторных экспериментов практически невозможно из-за очень близкой рассеивающей способности ниобия и молибдена. Поэтому была предпринята попытка увеличить контраст между этими атомами путем использования резонансных эффектов вблизи K-края поглощения ниобия и установить характер распределения катионов ниобия в элементарной ячейке.

Атомы ниобия могут располагаться в решетке Mo_5O_{14} статистически, либо занимать определенные кристаллографические позиции. В первом случае структуру можно рассматривать как состоящую из синтетических катионов Me со средним фактором рассеяния $f_{\text{Me}}=0.2f_{\text{Nb}}+0.3f_{\text{Mo}}$. Соотношение интенсивностей рефлексов в резонансной области Nb должно уменьшиться соответственно уменьшению фактора рассеяния всей катионной подрешетки. Интенсивность рефлексов, содержащих вклады только от анионной подрешетки, останется неизменной. Во втором случае изменению будут подвержены те рефлексы, в структурные амплитуды которых вносит вклад атом Nb. Интенсивность рефлексов от кристаллографических плоскостей, которые не содержат атомов Nb, не изменится. Таким образом, использование эффекта резонансного рассеяния рентгеновского излучения вблизи K -края поглощения ниобия позволит сделать заключение о структуре катионной подрешетки соединения $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$.

Рентгенограммы в резонансной области ниобия были зарегистрированы на энергиях излучения $E_1=18960$ эВ ($E_{\text{Ка.е.}}-25$ эВ) и $E_2=18836$ эВ ($E_{\text{Ка.е.}}-120$ эВ) в диапазоне углов $2\Theta=2-30^\circ$, что соответствует диапазону векторов рассеяния $q=0.5\div 8.0$ нм⁻¹. Столь далекое значение рабочей энергии E_1 от края поглощения ниобия вызвано тем, что в этой области энергий степень монохроматизации сильно занижена вследствие малости угла падения излучения на кристалл-монохроматор, и поэтому, чтобы избежать перекрытия полосы пропускания монохроматора с краем поглощения ниобия, выбрана соответствующая рабочая энергия. Тем не менее, разница факторов рассеяния ниобия в резонансной и нерезонансной области $\Delta f'(E_1)-\Delta f'(E_2)\sim 2$ э.ед. (~6%) достаточна, чтобы зафиксировать изменение интенсивности дифрагированного излучения.

Рис. 9 демонстрирует экспериментальные рентгенограммы $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$, полученные в резонансной и нерезонансной областях Nb, а также разностную интенсивность, в шкале векторов рассеяния.

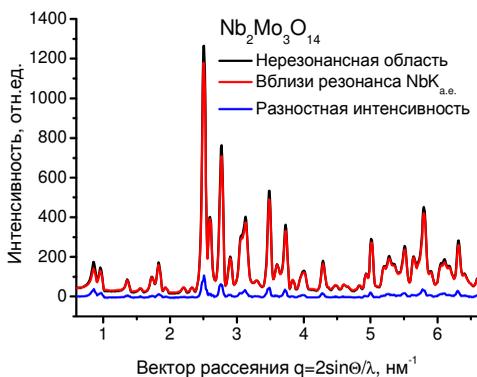


Рис. 9. Рентгенограммы $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$, полученные в резонансной и нерезонансной областях Nb, а также разностная интенсивность, в шкале векторов рассеяния

Структура двойного оксида $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ родственна полигонно-сетчатой структуре оксида молибдена (рис.10) и представляет собой сетку октаэдров MeO_6 , с включением пентагональных бипирамид MeO_7 . Возможны три базовых варианта распределения катионов Nb по октаэдрам и пентагональным бипирамидам:

- 1) статистическое распределение Nb^{5+} по всем катионным позициям;

- 2) часть катионов занимает все позиции в пентагональных бипирамидах, остальные статистически распределены по октаэдрическим позициям;
- 3) полиэдры MeO_7 заняты молибденом, ниобий статистически распределен по октаэдрическим позициям.

Моделирование разностной дифракционной картины показало, что наибольшее соответствие расчетной и экспериментальной рентгенограмм наблюдается в случае статистического распределения катионов. Отсутствие ниобия в одной или нескольких кристаллографических позициях приводит к значительному перераспределению разностной интенсивности. Таким образом, можно заключить, что распределение катионов ниобия в полигонно-сетчатой структуре двойного оксида молибдена-ниобия носит статистический характер. Аналогичное распределение наблюдалось в двойном оксиде $Nb_{16}W_{18}O_{94}$.

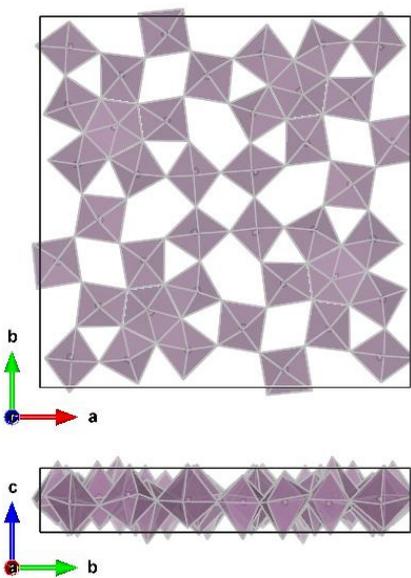


Рис. 10. Полигонно-сетчатая структура оксида молибдена Mo_5O_{14}

Заключение к Главе III. Возможность произвольного выбора рабочей энергии (длины волны) излучения позволила на рентгенограммах $\gamma-Fe_2O_3$ зарегистрировать в экспериментах на СИ с хорошим качеством подробности, слабо различимые при работе на лабораторных дифрактометрах. Сведения о структуре и вакансионной упорядоченности, полученные в данной работе, оказались востребованы специалистами в области магнитных материалов и катализа, о чем свидетельствует интенсивное её цитирование.

Мезоструктурированные мезофазные материалы характеризуются упорядоченным расположением структурных единиц – мезопор нанометрового диапазона – при возможном отсутствии дальнего порядка на атомном уровне. Дифракционные картины таких систем смещены в область малых углов дифракции и могут испытывать значительные искажения вследствие азимутальной расходимости дифрагированного пучка. Преодолеть эту экспериментальную трудность можно, ограничив расходимость дифрагированного пучка плоскопараллельным коллиматором. В результате была отработана методика получения рентгенограмм длиннопериодных структур с высоким угловым разрешением. Совместное

применение рентгенодифракционного метода с высоким угловым разрешением и адсорбционного метода исследования текстуры позволило получить данные о степени упорядоченности структуры мезофазы и ее зависимости от условий синтеза. Использование СИ в этих экспериментах обусловлено высокой интенсивностью источника и малой угловой расходимостью пучка в вертикальной плоскости.

Непрерывный гладкий спектр СИ дает возможность селективно изменять факторы рассеяния определенного сорта атомов, входящих в состав исследуемого образца, путем выбора рабочей энергии излучения, близкой к краю поглощения этого сорта атомов. С использованием эффекта резонансного рассеяния получены данные о характере распределения катионов ниобия в структуре смешанного оксида ниобия-молибдена $Nb_2Mo_3O_{14}$. Продемонстрировано, что атомы ниобия статистически распределены по октаэдрам и пентагональным бипирамидам в полигонно-сетчатой структуре Mo_5O_{14} . В этих экспериментах принципиальными факторами, обеспечившими получение экспериментальных данных, являются спектральные характеристики пучка СИ и его высокая интенсивность.

Четвертая глава содержит результаты, полученные при проведении дифракционных экспериментов в режиме *in situ* с разрешением по времени в условиях высокой температуры и реакционной среды.

Фазовый состав и структура сорбентов аммиака на основе композитов «соль в пористой матрице». Одним из перспективных направлений развития энергосберегающих технологий является разработка абсорбционных холодильных машин (АХМ) как альтернативы компрессионным системам, использующим в качестве рабочего тела экологически небезопасные галоген-углероды. Область применения АХМ, диапазон рабочих температур, их эффективность и мощность зависят от выбора пары «хладагент – сорбент». Из потенциальных кандидатов на роль рабочего тела (вода, метанол, CO_2 и др.) наиболее предпочтительным представляется аммиак, который в силу своих физико-химических свойств может быть использован для большинства основных приложений АХМ, от процессов глубокой заморозки до кондиционирования воздуха. В качестве сорбента могут быть предложены обладающие высокой сорбционной емкостью твердые неорганические соли, хемосорбирующие аммиак с образованием кратных аммиачных комплексов. Чтобы снизить кинетические ограничения, связанные с твердотельной диффузией аммиака, соль может быть внедрена в пористую матрицу. Полученный таким образом композит «соль в пористой матрице» (КСПМ) является перспективным материалом для применения в АХМ, так как использование неорганической соли дает принципиальную возможность синтезировать материал с высокой сорбционной емкостью и низкой температурой регенерации, а пористая матрица препятствует агрегации соли в процессе поглощения аммиака и позволяет улучшить динамику сорбции.

Серии образцов хлоридов щелочноземельных металлов, внедренных в поры различных носителей, были подвергнуты подробному термодина-

мическому исследованию. Было установлено, что основным сорбирующим компонентом в КСПМ является неорганическая соль, которая располагается в порах матрицы-носителя. Сорбционная емкость КСПМ пропорциональна количеству введенной соли. Сорбционные свойства соли существенным образом зависят от размеров пор матрицы, в которые она введена. Так, для композитов на основе вермикулита характеристики введенной соли близки к таковым для массивных образцов, тогда как в случае мезопористых носителей типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Сибунита значения энтальпии и энтропии сорбции аммиака примерно на 20-25% выше, чем в случае макропористой матрицы. Изотермы адсорбции аммиака композитами при 30°C имеют характерный ступенчатый вид, на которых ступени, т.е. количество сорбированного вещества, соответствуют давлениям образования кратных аммиачных комплексов, отличающихся от исходной соли как по составу, так и по структуре. Сопоставление термодинамических и структурных характеристик КСПМ в процессе сорбции аммиака представляет интерес как с фундаментальной, так и с технологической точки зрения.

Для проведения экспериментов по исследованию структуры, фазового состава и структурных превращений в КСПМ в процессе сорбции аммиака были приготовлены образцы хлоридов кальция и бария, внедренных в поры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и вермикулита. Составы исследованных образцов приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Составы КСПМ для исследования процессов сорбции аммиака методами рентгеновской дифракции *in situ*

Обозначение	Активная соль	Матрица	Содержание соли, вес. %
CaCl ₂ /Verm	CaCl ₂	Вермикулит	63.4
CaCl ₂ / γ -Al ₂ O ₃	CaCl ₂	γ -Al ₂ O ₃	19.6
BaCl ₂ /Verm	BaCl ₂	Вермикулит	44.9
BaCl ₂ / γ -Al ₂ O ₃	BaCl ₂	γ -Al ₂ O ₃	15.7

Дополнительно была приготовлена механическая смесь хлорида бария с кремнием в массовом соотношении 1:1 в качестве массивного образца, разбавленного нейтральной компонентой, для демпфирования изменения объема активной соли в результате сорбции аммиака и нарушения оптической схемы дифракционного эксперимента

Исследования структурных превращений КСПМ на основе хлорида кальция в процессе сорбции аммиака проводили при комнатной температуре и давлении 1.6 бар, в процессе десорбции – при атмосферном давлении. Чтобы стимулировать десорбцию, образец нагревали до 100°C со скоростью 3°C/мин, одновременно производя регистрацию рентгенограмм со временем экспозиции 1 мин/кадр в диапазоне углов дифракции $2\Theta \sim 20\text{-}50^\circ$. Образцы КСПМ на основе хлорида бария были исследованы при комнатной температуре и ступенчатом изменении давления от 1 до 5 бар и обратно, рентгенограммы фиксировали с экспозицией 1 мин/кадр в диапазоне углов дифракции $2\Theta \sim 30\text{-}60^\circ$.

Композиты на основе CaCl₂. Согласно термодинамическим измерениям, проведенным с образцами КСПМ на основе CaCl₂, хлорид кальция

образует аммиачные комплексы $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$, где $n=1,2,4,8$. Рентгенографически показано, что при атмосферном давлении в среде аммиака композит $\text{CaCl}_2/\text{Verm}$ переходит в 2- и 4-аммиачный комплексы. Комплекс $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ в этом случае не формируется. При повышенном давлении ~ 3 бар в процессе сорбции наблюдаются 2- и 8-аммиачный комплексы, образования комплекса $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ не происходит.

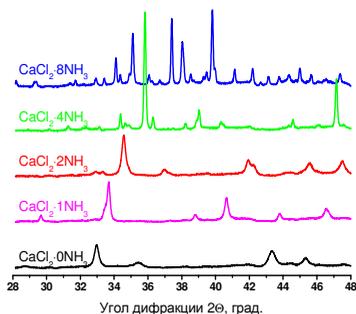


Рис. 11. Фрагменты рентгенограмм КСПМ $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ с различным содержанием аммиака

аммиачных комплексов и в конечном итоге к исходному хлориду кальция. Рентгенограммы фиксировали в процессе нагрева, кроме того, рентгенограмму каждой появившейся фазы получали с большим временем экспозиции при постоянной температуре. Таким образом, были зарегистрированы все аммиачные комплексы хлорида кальция, в том числе и метастабильные фазы $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ и $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3$. Фрагменты рентгенограмм аммиачных комплексов различной кратности представлены на рис. 11.

При осаждении соли в порах малого размера окиси алюминия образуется композит, содержащий практически рентгеноаморфную компоненту CaCl_2 . Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что образование 2-аммиачного комплекса происходит в течение двух минут и сопровождается увеличением ОКР соли в порах окиси алюминия. Далее следуют переходы $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$. Как и в случае $\text{CaCl}_2/\text{Verm}$, фаза моноаммиачного комплекса в процессе сорбции не была зарегистрирована, фаза диаммиачного комплекса существовала в системе не более 3 минут, время жизни тетрааммиаката ~ 5 минут. Повышение скорости перехода связано, по-видимому, с уменьшением размеров частиц соли в порах матрицы окиси алюминия по сравнению с крупнопористым вермикулитом.

Композиты на основе BaCl_2 . В отличие от хлорида кальция хлорид бария образует с аммиаком только один 8-аммиачный комплекс. С точки зрения практических приложений именно композиты на основе хлорида бария представляются наиболее эффективными для технологии получения льда и для кондиционирования воздуха, поскольку хлорид бария характе-

ризуется высокими значениями холодильного коэффициента, ~ 0.6 , и относительно низкой температурой регенерации, $\sim 60^\circ\text{C}$. Термодинамические параметры КСПМ на основе BaCl_2 исследованы достаточно подробно, тем не менее, сведения о структуре комплекса $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ в кристаллографических базах данных отсутствуют.

Согласно термодинамическим измерениям, комплекс $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ при нормальной температуре существует при давлениях выше $4.5 \div 5.0$ бар, поэтому для исследования структуры комплекса были выполнены эксперименты в рентгеновской высокотемпературной камере-реакторе, позволяющей получать давления газа $P \leq 10$ бар.

Фазовый состав активной соли в исходных образцах КСПМ на основе BaCl_2 представлял собой смеси орторомбической, гексагональной и кубической модификаций хлорида бария. Образец соли на окиси алюминия преимущественно содержал гексагональную фазу BaCl_2 в количестве свыше 90% с примесями кубической и орторомбической, тогда как образцы массивного хлорида бария и внедренного в поры вермикулита имели в своем составе свыше 90% орторомбической фазы с примесью гексагональной. Рентгенограммы исходных образцов приведены на рис. 12(а).

Рентгенограммы образцов аммиачно-солевых комплексов, полученных при давлении аммиака $4.5 \div 5$ бар, представлены на рис. 12(б). Следует отметить, что разные кристаллографические модификации исходного хлорида бария при насыщении аммиаком образуют одинаковые структуры 8-кратного аммиачного комплекса, независимо от модификации исходной фазы.

Кристаллическая структура $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$. Структура восьмиаммиачного хлорида бария в литературе не описана, однако имеются данные о структуре октааммиаката хлорида кальция, существующего при нормальном давлении. Предполагая, что $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ изоструктурен системе $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, была сделана попытка установить и уточнить структуру $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ по полученным рентгенодифракционным данным. Результаты уточнения приведены в табл. 3.

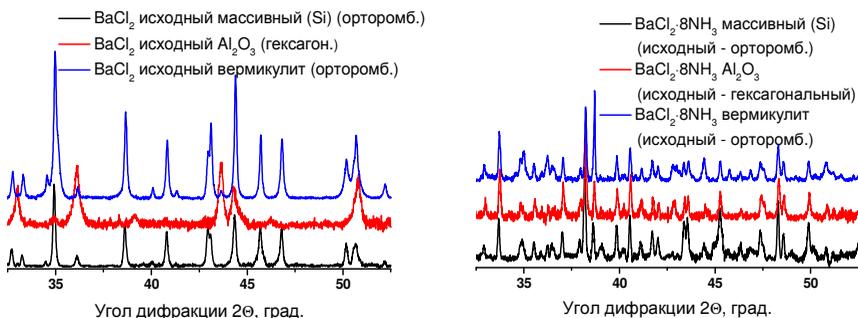


Рис. 12. Фрагменты рентгенограмм образцов хлорида бария: исходные(а); при давлении аммиака $4.5 \div 5$ бар(б)

Т а б л и ц а 3

Результаты уточнения структуры

BaCl₂·8NH₃, пр.гр. Pnma

параметры элементарной ячейки

a=12.4705(5), b=7.6560(3), c=15.5777(6)

Атом	Ион	x	y	z
Ba1	Ba ²⁺	0.7404	0.25	0.1373
Cl1	Cl ⁻	0.1250	0.25	0.0463
Cl2	Cl ⁻	0.0464	0.25	0.6561
N1	N	0.1616	0.4737	0.4956
N2	N	0.4192	0.0675	0.3631
N3	N	0.2202	0.061	0.2368
N4	N	0.191	0.016	0.638
<i>R_{wp}</i>		15%		

диапазон попадают лишь относительно слабые (<30%) рефлексы BaCl₂·8NH₃. Этим, а также тем, что концентрация соли в образцах была невелика, объясняется высокий уровень зашумленности рентгенограмм, даже несмотря на продолжительное время экспозиции. Это привело к сравнительно большим значениям фактора недостоверности, оцененным по полному профилю, ~15%. При этом точность определения параметров элементарной ячейки во всех случаях оказалась достаточно высокой, $\Delta a/a \sim 5 \cdot 10^{-4}$. Тем не менее, в результате проведенных исследований удалось не только установить структуру BaCl₂·8NH₃, но также выявить некоторые особенности различных образцов. В частности, уточнение заселенностей позиций давало в некоторых случаях значения, превышающие единицу, что говорит о высокой степени дефектности структуры. Кроме того, во всех случаях было получено дефицитное заполнение позиции N4 азота. Предположительно, для заполнения этой позиции требуется продолжительное время, поскольку термодинамические измерения, проводившиеся в течение 10 и более часов, показали стехиометрическое заполнение всех позиций азота (по сорбционной емкости).

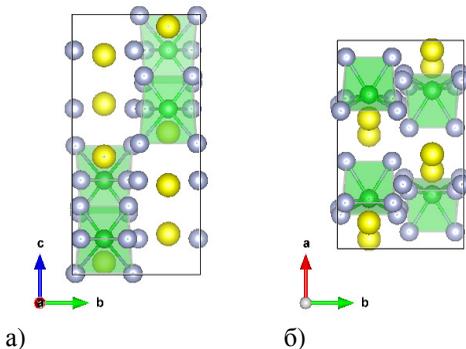


Рис. 13. Структура BaCl₂·8NH₃ в проекции [011] (а) и [110] (б). ● – барий, ● – хлор, ● – азот

При проведении исследований был выбран диапазон регистрации рентгенограмм позиционно-чувствительным детектором, в котором находились самые интенсивные рефлексы исходной соли. Однако уточнение структуры с использованием в качестве начального приближения структуры восьмиаммиачного хлорида кальция показало, что в регистрируемый диапазон попадают лишь относительно слабые (<30%) рефлексы BaCl₂·8NH₃. Этим, а также тем, что концентрация соли в образцах была невелика, объясняется высокий уровень зашумленности рентгенограмм, даже несмотря на продолжительное время экспозиции. Это привело к сравнительно большим значениям фактора недостоверности, оцененным по полному профилю, ~15%. При этом точность определения параметров элементарной ячейки во всех случаях оказалась достаточно высокой, $\Delta a/a \sim 5 \cdot 10^{-4}$. Тем не менее, в результате проведенных исследований удалось не только установить структуру BaCl₂·8NH₃, но также выявить некоторые особенности различных образцов. В частности, уточнение заселенностей позиций давало в некоторых случаях значения, превышающие единицу, что говорит о высокой степени дефектности структуры. Кроме того, во всех случаях было получено дефицитное заполнение позиции N4 азота. Предположительно, для заполнения этой позиции требуется продолжительное время, поскольку термодинамические измерения, проводившиеся в течение 10 и более часов, показали стехиометрическое заполнение всех позиций азота (по сорбционной емкости).

Условия приготовления исходного композита, гигроскопичность хлорида бария и другие факторы оказывают влияние на идеальность структуры как исходных образцов, так и образующихся октааммиакатов хлорида бария. Уточнения их структуры показывают, что в образцах присутствуют и вакансионные дефекты, и различные нарушения упорядоченности, и анизотропия

размеров кристаллитов и т.д. Даже с учетом дефектности структуры оцениваемый фактор недостоверности составляет ~15%. Заметное влияние на величину R-фактора оказывает точность аппроксимации профиля рефлексов и шумы фона. Для данных условий эксперимента получаемое значение R-фактора можно считать удовлетворительным, учитывая тот факт, что на этапе предварительной обработки данных были вычтены вклады носителя и камеры-реактора, что также не могло не внести некоторой ошибки. Тем не менее, структуру восьмиаммиачного хлорида бария можно считать достоверно установленной (рис.13).

Фазовые превращения в процессе приготовления и активации Co-Al катализаторов синтеза Фишера-Тропша. Каталитический синтез олефинов, жидких углеводородов и церезинов из обогащенного водородом синтез-газа, получаемого переработкой природного или попутного нефтяного газа, наиболее эффективно осуществляется с использованием кобальтсодержащих катализаторов. Активность катализаторов существенным образом зависит от условий их синтеза, от состава солей, используемых при приготовлении, и от способа обработки, предшествующей восстановлению металла из оксидов. В данной работе исследовано влияние способа приготовления и предварительной обработки предшественников Co-Al катализаторов на структуру и фазовый состав промежуточных соединений, образующихся в процессе активации, и на характеристики восстановленных металлических частиц.

В связи с важностью вопросов о влиянии условий предварительной термообработки предшественников катализаторов на формирование частиц металлического кобальта, активных в реакциях синтеза Фишера-Тропша, в данной работе проведено сравнительное исследование динамики фазовых превращений гидроксо-нитрат-карбонатных предшественников кобальт-алюминиевых катализаторов при термообработке: 1) в инертной среде; 2) в среде, состоящей из смеси инертного газа и 3% об. NO. За предварительной обработкой следует процесс активации катализаторов в потоке чистого водорода при различных температурных режимах.

Согласно литературным данным, предварительная обработка прекурсора Co-Al катализатора синтеза Фишера-Тропша в инертной атмосфере, содержащей оксид азота, должна, в конечном итоге приводить к уменьшению размера металлических частиц катализатора после завершения процесса восстановления. Поскольку уменьшение размеров частиц и, следовательно, увеличение поверхности активного компонента катализатора имеет принципиальное значение, целью проведенного исследования было установление влияния предварительной обработки и термических режимов восстановления на размер конечных частиц металла. Выполнение этого исследования представляется возможным только методом *in situ* рентгеновской дифракции в условиях, максимально приближенных к реальным условиям проведения активации и восстановления катализатора. Из полученных дифракционных данных могут быть определены изменения фазового состава катализатора и оценены размеры областей когерентного рассеяния восстановленных металлических частиц. При этом

не должно быть допущено воздействие окислительной среды на продукт восстановления, поскольку возможен процесс реокисления ультрадисперсных металлических частиц металла даже при комнатной температуре. Поэтому весь эксперимент был проведен в высокотемпературной рентгеновской камере-реакторе без извлечения образца на воздух.

В работе были исследованы три образца, синтезированные в разных условиях. Образец №1 получен соосаждением катионов Co и Al из растворов азотнокислых солей раствором соды. Составы исходных реагентов были выбраны таким образом, чтобы обеспечить в осажденном продукте соотношение катионов Co:Al=1:1. Образцы №2 и №3 синтезированы осаждением из раствора азотнокислого кобальта в условиях гидролиза мочевины на δ - и γ -Al₂O₃. Количество вводимого кобальта 15.9% вес и 19.9% вес для образцов №2 и №3, соответственно.

Динамика изменения фазового состава и структуры соединений-предшественников Co-Al катализаторов в процессах термической обработки и последующей активации исследована с помощью различных физико-химических методов, в том числе рентгеновской дифракции *in situ* с использованием синхротронного излучения. Для проведения дифракционного эксперимента образцы помещали в рентгеновскую высокотемпературную камеру-реактор, включали поток газовой смеси, производили нагрев и в процессе нагрева регистрировали рентгенограммы. Для предварительной обработки образцов в камеру направляли в одном случае инертный газ, в другом случае смесь инертного газа и 3% об NO. Скорость подъема температуры в процессе предварительной обработки варьировалась в пределах 3-5°С/мин, скорость подачи газовой смеси составляла 1.0-1.5 мл/сек. Далее, после предварительной обработки с нагревом до 250°С и последующего охлаждения производили восстановление в потоке чистого водорода со скоростью 1.0-1.5 мл/сек при нагреве со скоростью 2°С/мин до различных температур.

Для образца №3 ((Co,Al)/ γ -Al₂O₃) были выполнены эксперименты с особым режимом повышения температуры. Нагрев в процессе активации проводили со скоростью не более 2°С/мин, восстановление в потоке чистого водорода происходило при скорости нагрева 1°С/мин с выдержкой в изотермических условиях при 500°С и 580°С в течение 30 минут.

На всех рентгенограммах образцов в исходном состоянии отчетливо видны рефлексы, характерные для структуры гидроталькита. В процессе термической обработки прекурсора в инертной среде наблюдается появление продуктов терморазложения гидроксо-нитрат-карбоната кобальт-алюминиевой шпинели и затем до оксида со структурой кобальт-алюминиевой шпинели. В среде Ar+3% NO уже при низких температурах ~50°С происходит смещение рефлексов в сторону меньших углов, вызванное, по-видимому, внедрением NO в слоистую структуру гидроталькита. Далее, как и в предыдущем случае, через нитрат-карбонатную фазу прекурсор распадается до оксида кобальта-алюминия.

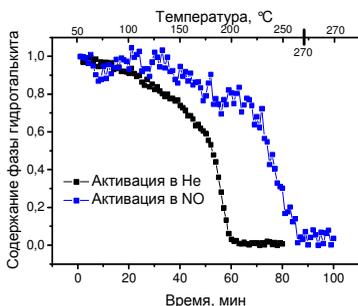


Рис. 14. Динамика изменения содержания в образцах фазы со структурой гидроталькита в процессе активации в среде инертного газа и в смеси «инертный газ+3% NO»

к образованию частиц металлического кобальта через промежуточное образование фазы кобальт(II)-алюминиевого оксида. При этом температура восстановления $(Co-Al)_3O_4$ до $(Co-Al)O$ в случае образца №1 составляла ~290-305°C, для других образцов не превышала 260-270°C. Восстановление оксида до металла происходило в диапазоне температур 530-560°C.

Из данных рентгеновской дифракции были сделаны оценки размеров ОКР частиц на всех этапах активации и восстановления катализаторов. Результаты оценок, приведенные в табл. 4, показывают, что в случаях сравнительно быстрого нагрева образцов при активации и восстановлении значения ОКР для образцов, не подвергавшихся активации в среде, содержащей оксид азота, оказались меньше значений для образцов, активированных в среде NO. В случае медленного нагрева размеры ОКР для образцов, подвергавшихся и не подвергавшихся активации в среде, содержащей NO, совпадали в пределах оцениваемых погрешностей. Таким образом, можно заключить, что предварительная обработка прекурсоров в различных средах слабо влияет на конечные размеры ОКР металлических частиц катализатора. Напротив, режим повышения температуры при активации и восстановлении катализаторов в потоке водорода играет определяющую роль в получении высокодисперсных частиц металла.

Т а б л и ц а 4

Размеры ОКР (нм) частиц в образцах на разных этапах активации и восстановления Co-Al катализаторов синтеза Фишера-Тропша

Образец	№1		№2		№3		№3*	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Активация								
Исходный	10,4	10,3	28,9	28,9	25,3	28,9	27,4	28,1
Активированный	—	—	3,5	—	2,0	—	2,4	2,2
$(Co-Al)_3O_4$	1,2	4,2	3,2	4,5	3,4	4,8	2,9	3,8
$(Co-Al)O$	2,9	4,0	3,4	4,5	3,9	4,5	4,0	4,4
Co-Al	10,1	16,6	8,4	10,6	11,2	16,9	7,8	8,4

Активация: 1 – в среде инертного газа; 2 – в среде инертного газа, содержащего 3% NO

* – медленный нагрев с выдержкой в изотермических условиях (пояснения в тексте)

Необходимо принимать во внимание, однако, тот факт, что понятие «области когерентного рассеяния» в данном случае носит несколько условный характер, т.к. эта величина определяется из ширины дифракционных линий, а в ширину линии вносит вклад не только размер ОКР, но и дефектность структуры. Для детального анализа вкладов размерного эффекта и дефектности требуются значения ширин рефлексов в большом угловом диапазоне рентгенограммы. Поскольку угловой диапазон регистрации определяется входным окном детектора, оценки ограничены рефлексами 111 и 200 кубической структуры и рефлексами 100, 002 и 101 гексагональной фазы кобальта. Поэтому определить абсолютные значения ОКР не представляется возможным, но сравнительные оценки для образцов, находящихся в аналогичных условиях, вполне допустимы.

Заключение к Главе IV. Высокая коллимация СИ в вертикальной плоскости, спектральный состав излучения и его интенсивность обусловили успешное проведение дифракционных экспериментов с разрешением по времени. Использование сравнительно мягкой энергии излучения, ~7.2 кэВ, позволило получить дифракционные картины с повышенным угловым разрешением с помощью однокоординатного рентгеновского детектора. С применением высокотемпературной камеры-реактора были выполнены исследования поведения образцов в различных газовых средах при изменении температуры и давления. Следует отметить, что проведение длительных экспериментов с медленными изменениями температуры является нехарактерным для использования СИ. Однако эти эксперименты свидетельствуют о возможности воспроизведения в реальном времени всех особенностей какого-либо технологического процесса, связанного с синтезом, активацией и непосредственной работой функционального материала в условиях реакционной среды.

Содержание **пятой главы** составляют результаты экспериментов, выполненных с применением всего комплекса оборудования, и в которых в полной мере были использованы все основные свойства СИ.

Фазовый состав и структурные превращения в керамиках на основе кобальтитов стронция при нагреве в различных условиях. Кобальтиты стронция, допированные железом, обладают высокими показателями кислородной проводимости и представляют хорошую основу для создания кислород-проводящих мембран. Толерантность структуры типа перовскита, характерной для кобальтитов стронция, к замещениям в катионной подрешетке позволяет допировать структуру различными катионами и соответственно модифицировать свойства исходного соединения, в том числе и ионно-электронную проводимость. С точки зрения практических приложений необходимо обеспечение структурной стабильности материала в условиях высоких температур (800-900°C) и низких парциальных давлений кислорода ($P(\text{O}_2) \sim 10^{-4} \div 0.2$ бар) при возможной незначительной потере кислородной проводимости.

Неизовалентное допирование $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в позиции В структуры типа перовскита катионом с более высокой, чем у кобальта, степенью

окисления приведет к некоторому уменьшению выхода кислорода из структуры в области температур $20 \div 1000^\circ\text{C}$ и парциальных давлений кислорода $10^{-4} \div 0.2$ бар, но повысит стабильность структуры кубического перовскита. В этом смысле предъявляемым требованиям удовлетворяет ниобий. Кроме того, имеются свидетельства стабилизации структуры ферритов и кобальтитов стронция путем допирования ниобием. Поэтому представляет интерес выявление связи структуры и структурных превращений в перовскитоподобных оксидах состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$, в условиях высоких температур и различных парциальных давлений кислорода с их кислородной проводимостью. Основным экспериментальным методом решения этой задачи является рентгеновская дифракция на синхротронном излучении, обеспечивающая детальный анализ структуры и ее изменений в различных условиях. Необходимо также привлечение дополнительных данных термического анализа и прямых измерений кислородных потоков через мембрану из исследуемого материала.

Методами прямого измерения кислородного потока через газоплотную мембрану из исследуемого образца, термогравиметрии, термодесорбции было показано, что наибольший стабильный во времени кислородный поток $j \sim 0.25$ мл·мин⁻¹·см⁻² продемонстрировал образец со степенью замещения кобальта ниобием $x=0.2$. Образцы составов $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2$ и $x=0.3$) при исследовании фазовой устойчивости к температурным воздействиям на лабораторном дифрактометре показали стабильность структуры перовскита при нагреве как на воздухе, так и в вакууме. Увеличение степени допирования ниобием приводит к снижению дефицита по кислороду при высоких температурах и низких парциальных давлениях кислорода, что способствует сохранению структуры перовскита в исследуемых условиях. Поскольку материал с $x=0.2$ обладает хорошей кислородной проводимостью и высокой структурной стабильностью, дальнейшее детальное исследование факторов, обуславливающих столь благоприятные характеристики материала, было проведено главным образом с использованием образца с $x=0.2$.

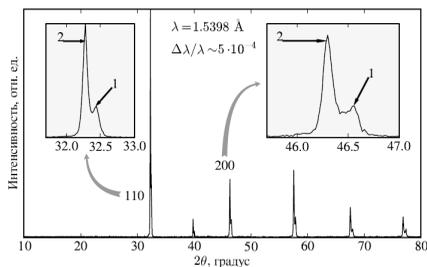


Рис. 15. Рентгенограмма образца состава $x=0.2$, прогретого в вакууме до температуры 600°C . Максимумы, отмеченные символами 1 и 2, относятся к исходной и появившейся фазам перовскита, соответственно.

Предварительными экспериментами, проведенными на серийном лабораторном дифрактометре Bruker D8 Advance, было установлено, что при нагреве образца в вакууме в интервале температур $T=400 \div 800^\circ\text{C}$ наблюдалось увеличение ширины рефлексов, достигавшее максимума примерно в 1.5 раза при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$. После охлаждения образцов в вакууме, при котором кислородный состав оставался неизменным, уши-

рение рефлексов сохранялось. Кроме того, форма пиков не изменялась после извлечения образцов на воздух, но при повторном нагреве на воздухе возвращалась к исходному состоянию. Следовательно, процесс уширения рефлексов связан с изменением кислородного состава образца.

Эксперимент с высоким угловым разрешением показал, что уширение рефлексов, наблюдавшееся в исследованиях на лабораторном дифрактометре, является на самом деле расщеплением каждого из регистрируемых рефлексов по меньшей мере на два (рис.15). При этом на рентгенограммах не обнаруживается появления дополнительных пиков, обусловленных понижением симметрии элементарной ячейки образца или возникновением дополнительных фаз, отличных от перовскитоподобной фазы кобальтита стронция. Таким образом, обнаруженное структурное превращение является результатом появления второй фазы перовскита, полностью изоструктурной исходной фазе, но с увеличенным параметром элементарной ячейки. Данное поведение наблюдается как для состава с $x=0.2$, так и для твердого раствора с $x=0.3$. Следует также отметить, что ширины рефлексов обеих фаз с хорошей точностью совпадают.

Изменения параметров элементарных ячеек обеих фаз с температурой прогрева образца в вакууме приведены на рис.16, из которого видно, что параметр решетки второй фазы существенно меняется с температурой прогрева, в то время как для исходной фазы наблюдается постоянство параметра решетки в пределах оцениваемых погрешностей. Напомним, что все рентгенограммы получены при комнатной температуре, менялась только температура прокаливания в вакууме. Обращает на себя внимание

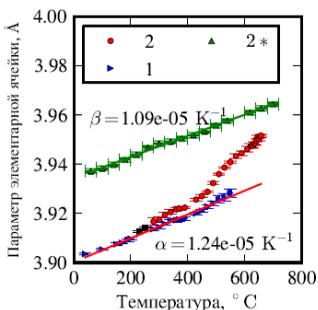


Рис. 17. Температурная зависимость параметра решетки образца состава $x=0.2$ при нагреве в вакууме, полученная из эксперимента *in situ*. 1 – исходная фаза, 2 – кислород-дефицитная фаза, 2* – охлаждение в вакууме

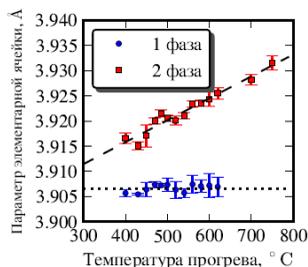


Рис.16. Изменение параметра элементарной ячейки образца состава $x=0.2$ по мере увеличения температуры прогрева в вакууме

тот факт, что появление второй фазы перовскита совпадает по температуре с началом выхода кислорода из структуры, который, согласно данным термогравиметрического анализа в аргоне и термодесорбции, происходит при $T>400^\circ\text{C}$.

Наблюдаемый в дифракционных экспериментах *ex situ* эффект образования кислород-дефицитной фазы был напрямую подтвержден исследованиями методом высокотемпературной рентгенографии *in situ* в рентгеновской камере при различных парциальных давлениях кислорода. Измерения проведены с

использованием излучения со сравнительно большой длиной волны, ~ 0.173 нм, что позволило повысить угловое разрешение дифрактометра. Изменение параметров элементарных ячеек обеих фаз в процессе нагрева до 1140°C и последующего охлаждения в вакууме представлено на рис.17. Точки, отмеченные черными квадратами, соответствуют возникновению уже при температуре $\sim 230\text{--}250^\circ\text{C}$ кислород-дефицитной фазы, выражающемуся в слабом изменении профиля дифракционных линий – появлении асимметрии в сторону меньших углов. При этом, однако, корректное разделение линий на два рефлекса оказывается практически невозможным. Начиная с температуры $\sim 300\text{--}440^\circ\text{C}$ образующаяся новая фаза может быть зарегистрирована, ход изменения ее параметра решетки соответствует изменению параметра решетки исходной фазы вследствие теплового расширения. Дальнейший нагрев приводит к существенному отклонению изменения параметра решетки второй фазы от простой термической зависимости. При температурах выше $\sim 400^\circ\text{C}$ образец начинает терять структурный кислород, и дальнейшее изменение параметра решетки связано не только с термическим, но и с химическим расширением. Поскольку исходная фаза по-прежнему демонстрирует линейную зависимость параметра решетки от температуры, изменения ее химического состава с ростом температуры не происходит. При температурах выше 550°C рефлексы исходной фазы становятся уже практически неразличимыми, что говорит о полном переходе образца в кислород-дефицитную фазу.

На рис.18 показано сравнение поведения разности параметров элементарных ячеек кислород-дефицитной и исходной фаз с данными термогравиметрических измерений в зависимости от температуры нагрева. Согласно результатам анализа химического состава образцов содержание кислорода в непрогретом материале составляет ~ 2.7 , прогрев в вакууме до 700°C приводит к потере кислорода и конечному его содержанию на уровне ~ 2.6 . Разность параметров решеток двух фаз обусловлена исключительно влиянием дефицита по кислороду, поскольку, как видно из рис.17, коэффициенты термического расширения обеих фаз α и β имеют близкие значения. Таким образом, можно заключить, что дефицитом по кислороду обладает именно вторая фаза, и именно ее наличие определяет выход кислорода из структуры и образование кислородных вакансий, обеспечивая транспорт кислорода в рассматриваемых перовскитоподобных оксидах.

Фазовый состав Ni-Cu катализаторов синтеза УНВ/Н-УНВ и его изменения в реакции. В современных технологиях все большее распространение получают различные углеродные материалы и композиты на их основе. В числе прочих углеродных материалов интерес представляют

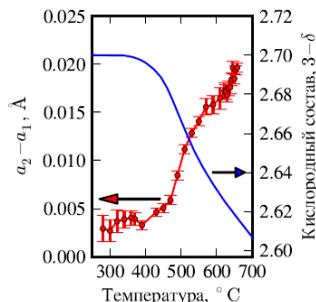


Рис. 18. Корреляция изменений параметра ячейки и массы образца в процессе нагрева в вакууме

углеродные нановолокна (**УНВ**) и нанотрубки (**УНТ**), используемые, благодаря их уникальным свойствам, в различных областях машиностроения, энергетики, электроники, химии, катализа, экологии и др. Для получения УНТ и УНВ разработаны разнообразные методы, в том числе каталитический метод, предполагающий рост УНТ и УНВ на катализаторах (Fe, Co, Ni) из газовой фазы. Этот метод обладает рядом преимуществ, включая высокий выход продукта, высокую селективность и относительно низкую стоимость производства. Подбором соответствующих катализаторов и режимов процесса можно управлять характеристиками конечного продукта. Практический интерес представляют также УНТ и УНВ с введенными допантами, в частности, азот-содержащие углеродные материалы (**N-УНВ**, **N-УНТ**). В структуре таких материалов часть атомов углерода в графитовых сетках замещена атомами азота. Модифицированные таким образом N-УНВ и N-УНТ обладают рядом особенностей по сравнению с чистыми УНВ и УНТ. В литературе представлены ограниченные сведения о механизме образования N-УНВ и N-УНТ, и в особенности о состоянии катализаторов в этих процессах. Такой недостаток сведений стимулировал проведение экспериментальных исследований состояния каталитических частиц как после синтеза N-УНВ, так и непосредственно в условиях каталитической реакции.

Металлический катализатор, содержащий 65% вес. Ni, 25% вес. Cu и 10% вес. Al₂O₃ был приготовлен методом соосаждения из водного раствора азотнокислых солей водным раствором NaOH. Часть приготовленного катализатора была использована для получения серии образцов с различным временем нахождения в реакции при температуре 550°C в среде этилен-аммиачной смеси состава 75% C₂H₄/25% NH₃, с другой частью проводили эксперименты методом рентгеновской дифракции *in situ* непосредственно в условиях реакции при различных температурах и составах газовых сред. В исходном состоянии в катализаторе присутствуют Ni-обогащенная и Cu-обогащенная фазы составов Ni_{0,85}Cu_{0,15} и Cu_{0,95}Ni_{0,05}.

При проведении предварительных рентгенодифракционных исследований *ex situ* исходного образца Ni-Cu катализатора и образцов после реакции, выполнявшихся на лабораторном дифрактометре, обнаружено, что образец, изначально представлявший собой двухфазную систему из Ni- и Cu-обогащенных сплавов, уже после первых 15 минут, проведенных в условиях реакции, выглядит состоящим из одной фазы с кубической структурой и параметром элементарной ячейки, превышающим параметры ячейки чистых меди и никеля. Кроме рефлексов фазы катализатора на рентгенограммах образцов после реакции присутствует интенсивный рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию (002) углерода, свидетельствующий об образовании продукта, а также другие менее интенсивные рефлексы углерода. Анализ положений дифракционных максимумов и, следовательно, параметра элементарной ячейки катализаторов показал немонотонное их изменение со временем реакции. Для того чтобы получить детальную информацию об образовавшейся фазе, процессе ее образования и ее роли в реакции синтеза N-УНВ выполнена серия

рентгенодифракционных экспериментов на синхротронном излучении: 1) эксперименты с использованием эффекта резонансного рассеяния для прецизионного определения фазового состава катализатора и его изменения со временем реакции; 2) эксперименты с разрешением по времени в условиях высокой температуры и реакционной среды для выявления особенностей формирования фазы, условно обозначаемой как $\text{NiCu}_x\text{C}_y\text{N}_z$, на начальных этапах реакции и ее дальнейшей эволюции.

В ходе экспериментов с использованием эффекта резонансного рассеяния получены рентгенограммы серии образцов Ni-Cu-Al катализаторов синтеза N-УНВ исходного, после 15, 30, 60 минут и 20 часов реакции разложения этилен-аммиачной смеси при 550°C в проточном кварцевом реакторе с псевдооживленным слоем. Дифракционные картины зарегистрированы на энергиях излучения вблизи и вдали от *K*-краев поглощения никеля и меди.

Эксперименты в резонансной области никеля и меди показали, что интенсивности рефлексов фазы $\text{NiCu}_x\text{C}_y\text{N}_z$ чувствительны к изменению энергии излучения вблизи *K*-края поглощения никеля, т.е. фаза содержит значительное количество никеля. Появление этой фазы с чрезвычайно большим параметром решетки $a=0.36245$ нм, превышающим значение параметра решетки чистой меди, связывали первоначально с формированием фазы на основе меди, предполагая диспергирование фазы никеля до рентгеноаморфного состояния. Но изменение интенсивности рефлексов фазы на уровне $\sim 10\%$ от максимального значения в резонансной области никеля свидетельствует о том, что основным элементом фазы $\text{NiCu}_x\text{C}_y\text{N}_z$ является все-таки никель, а увеличение его параметра элементарной ячейки до аномально высоких значений является следствием растворения в металле углерода и азота. С увеличением времени реакции максимумы на разностных рентгенограммах вблизи резонанса никеля слабо смещаются в сторону больших углов, демонстрируя постепенное уменьшение параметра решетки Ni-обогащенной фазы. После 20 часов реакции параметр решетки Ni-обогащенной фазы

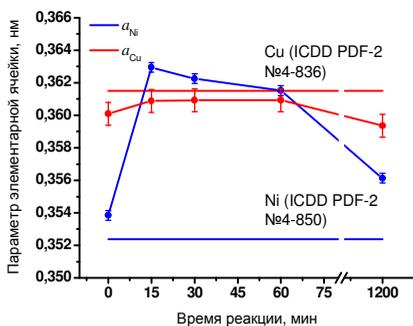


Рис. 19. Изменения параметров элементарной ячейки Ni-обогащенной и Cu-обогащенной фаз в зависимости от продолжительности нахождения в реакции, полученные из эксперимента *ex situ*

приближается к своему исходному значению (рис. 19); к этому времени активность катализатора падает, и конверсия этилена, достигавшая 100% в первые часы реакции, снижается до $\sim 10\%$.

В резонансной области меди контраст разностных рентгенограмм довольно низок, тем не менее, рефлексы, соответствующие Cu-обогащенной фазе, слабо, но различимы на разностных рентгенограммах. Положение этих рефлексов в преде-

лах оцениваемых погрешностей совпадают с положениями рефлексов Si-обогащенной фазы в исходном образце. Это говорит о том, что в процессе реакции Si-обогащенная фаза не претерпевает заметных изменений.

Показанный на рис.19 характер изменения параметров элементарной ячейки Ni-обогащенной и Si-обогащенной фаз со временем нахождения в реакции свидетельствует, что параметр решетки Si-обогащенной фазы практически постоянен в пределах оцениваемых погрешностей. Это дает возможность предположить, что Si-обогащенная фаза не принимает непосредственного участия в реакции и играет только стабилизирующую роль, препятствуя в процессе активации катализатора образованию никель-алюминиевой шпинели. Напротив, Ni-обогащенная фаза в процессе реакции насыщается углеродом и азотом, состав этой фазы можно оценить как $Ni_{0.85}Cu_{0.15}C_yN_z$, т.е. изменение параметра решетки этой фазы обусловлено только внедрением атомов C и N.

В связи с вышесказанным представляют значительный интерес процесс возникновения насыщенной углеродом фазы и ее роль в реакции синтеза УНВ и N-УНВ. Согласно представлениям о карбидном цикле, в ходе реакции возможно образование метастабильного карбида (карбонитрида) металла, который может являться интермедиатом при образовании УНВ и N-УНВ. Для исследования эволюции катализатора в процессе синтеза N-УНВ проведены рентгенодифракционные эксперименты непосредственно в условиях реакционной среды.

Уже с первых минут подачи реакционной смеси в камеру-реактор при рабочей температуре $550^{\circ}C$ на рентгенограммах наблюдается смещение положения рефлексов Ni-обогащенной фазы в сторону меньших углов, что свидетельствует о начале роста параметра элементарной ячейки этой фазы. При этом рефлексы Si-обогащенной фазы практически не меняют своего положения. Не наблюдается также каких-либо изменений интенсивности рефлексов обеих фаз, что свидетельствовало бы о частичной или полной потере дальнего порядка в металлических частицах. Рост параметра решетки Ni-обогащенной фазы продолжается в течение примерно 200-230 сек, после чего его значение практически стабилизируется,

достигнув величины ~ 0.3573 нм. В дальнейшем наблюдаются небольшие колебания параметра решетки вокруг этого значения. Положения рефлексов Si-обогащенной фазы по-прежнему не изменяются. В процессе эксперимента фаза карбида (или карбонитрида) никеля не фиксировалась. Определенные из полученных рентгенограмм зависимости параметров решетки Ni- и Si-обогащенных фаз от времени реакции приведены на рис. 20.

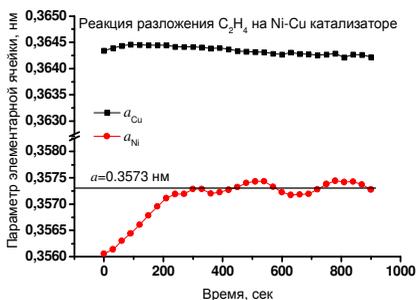


Рис.20. Изменение параметров элементарной ячейки Ni-обогащенной и Si-обогащенной фаз в реакции разложения этилена и роста УНВ

Аналогичное поведение системы наблюдается при проведении реакции в этилен-аммиачных смесях (75%С₂Н₄/25%NH₃ и 50%С₂Н₄/50%NH₃) для синтеза N-УНВ. Решетка Cu-обогащенного сплава остается, как и в предыдущем случае, неизменной, изменению подвержен параметр решетки Ni-обогащенного сплава. По сравнению с результатами эксперимента в чистом этилене равновесное значение параметра решетки Ni-обогащенного сплава в этилен-аммиачной смеси увеличивается до 0.3578 нм или на ~0.15%. Достижение решеткой Ni-обогащенного сплава равновесного значения происходит медленнее, чем в случае чистого этилена, что связано с изменением концентрации реагентов в газовой фазе. Как и в случае чистого этилена, наблюдаются колебания параметра решетки сплава вокруг равновесного значения, однако их период существенно увеличен. Эксперимент в среде, содержащей смесь аммиака и гелия в соотношении 25%NH₃/75%He, показал, что параметры решетки обоих компонентов катализатора остаются постоянными, т.е. в отсутствие источника углерода растворения азота в частице катализатора не происходит.

В процессе охлаждения системы в потоке реакционной смеси заметного изменения состояния твердых растворов не происходит вплоть до температур 470-450°C. При температуре ~450°C обнаруживается резкое смещение рефлексов Ni-обогащенного сплава в сторону увеличения параметра элементарной ячейки и их перекрывание с рефлексами Cu-обогащенного сплава. Это изменение рентгенограмм при охлаждении системы можно видеть на рис.21. При дальнейшем понижении температуры дифракционная картина не меняется, за исключением слабого смещения рефлексов, вызванного термическими причинами. Таким образом, можно заключить, что состояние катализатора в процессе реакции отличается от состояния катализатора, охлажденного в реакционной среде и находящегося при комнатной температуре. В ходе роста УНВ и N-УНВ изменениям подвержена Ni-обогащенная фаза катализатора, Cu-обогащенная фаза остается неизменной. Образование конечной фазы, регистрируемой методами традиционной рентгеновской дифракции, происходит при охлаждении катализатора в реакционной смеси до температуры ~450°C. Состав этой фазы был определен методом рентгеновской дифракции с использованием эффекта резонансного рассеяния.

Заключение к Главе V.

В описанных в данной главе экспериментах применен весь комплекс дифракционных методов исследования структуры и структурных превра-

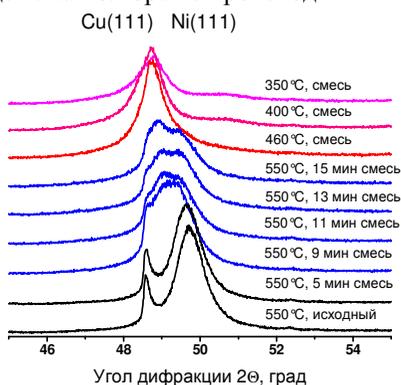


Рис. 21. Фрагменты рентгенограмм катализатора при 550°C в процессе реакции в реакционной смеси 75%С₂Н₄/25%NH₃ и последующем охлаждении

щений, необходимый для получения наиболее полного набора сведений об объекте и происходящих в нем процессах. Для всесторонней характеристики объекта исследования требуется привлечение дополнительных методов, не связанных с рентгеновской дифракцией, поэтому в работе использованы данные термогравиметрии, термодесорбции, газовой хроматографии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения. Тем не менее, базовым методом исследования оставался рентгеновский дифракционный эксперимент в различных проявлениях.

Основные результаты и выводы:

- I. Под руководством и при непосредственном участии автора в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения создан, официально аттестован в качестве средства измерения и успешно функционирует инструментально-методический комплекс для рентгенодифракционных структурных исследований поликристаллических материалов, включающий в себя экспериментальные станции, смонтированные на каналах №2 и №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3:
 - 1) экспериментальная станция на канале №2 обладает высоким инструментальным угловым разрешением, до $\Delta d/d \sim 3 \div 5 \cdot 10^{-5}$, и возможностью варьирования рабочей энергии излучения в диапазоне 6–20 кэВ. На станции реализованы рентгенодифракционные методики, позволяющие получать первичные экспериментальные данные с высоким угловым разрешением, в геометрии скользящего падения, в малых углах дифракции ($2\Theta \sim 0.1^\circ$), в широком диапазоне векторов рассеяния (до 200 nm^{-1}), с использованием эффекта резонансного рассеяния;
 - 2) экспериментальная станция на канале №6 предназначена для проведения исследований с разрешением по времени (минимальное время экспозиции 1 сек, угловой диапазон регистрации $\sim 30^\circ$). На станции реализованы методики исследования структурных превращений в образцах при высоких температурах на воздухе, в вакууме, в окислительных и восстановительных реакционных средах, при давлении газовой среды до 10 бар, а также методика с применением анализа состава газофазных продуктов реакции.
- II. С использованием особенностей спектрально-углового распределения СИ и уникальных инструментальных характеристик дифрактометра на канале СИ №2 решены следующие физико-химические задачи:
 - 1) экспериментально установлено, что оксид железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет тетрагональную сверхструктуру с параметрами $a, a, 3a$, образуемую тремя ячейками со структурой типа обращённой шпинели, и упорядочением катионных вакансий в 8-кратной октаэдрической позиции $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{2}{3})$; характер распределения катионных вакансий не зависит от способа приготовления образца.

- 2) Методами рентгеновской дифракции высокого разрешения и низкотемпературной адсорбции азота в результате системного исследования установлена зависимость от условий синтеза структурных (параметр периодичности и степень упорядоченности упаковки мезопор) и текстурных (величина удельной поверхности и удельного объема мезопор, распределение мезопор по размерам) параметров мезоструктурированных силикатных и элемент-силикатных материалов, формирующихся в умеренно кислых средах.
 - 3) Методом рентгеновской дифракции с использованием эффекта резонансного рассеяния вблизи K -края поглощения ниобия установлено, что катионы ниобия неупорядоченно распределены по катионным позициям в полигонно-сетчатой структуре сложного оксида $Nb_2Mo_5O_{14}$, каталитически активного в реакциях окисления легких алканов.
- III. С применением высокой интенсивности пучка СИ, эффективной системы детектирования на основе позиционно-чувствительного детектора ОД-3М-350 и рентгеновских высокотемпературных камер методами рентгеновской дифракции *in situ* получены следующие экспериментальные результаты:
- 1) В процессе сорбции аммиака на композиционных материалах типа «Соль в пористой матрице»:
 - наблюдаемые термодинамическими методами образования комплексов «сорбент– $n \cdot NH_3$ » сопоставлены со структурными превращениями композитов;
 - впервые рентгенографически зарегистрированы короткоживущая фаза тетрааммиаката $CaCl_2 \cdot 4NH_3$ и фаза октааммиаката $BaCl_2 \cdot 8NH_3$, образующаяся при давлении сорбтива 4.5 – 5 бар.
 - по полученным рентгенограммам впервые определена структура фазы $BaCl_2 \cdot 8NH_3$.
 - 2) В ходе синтеза Co-Al катализаторов процесса Фишера-Тропша:
 - установлена последовательность фазовых превращений кобальт-алюминиевых гидроксо-нитрат-карбонатных соединений, имеющих структуру типа гидроталькита, при их термообработке (активации) и последующем восстановлении водородом; показаны изменения фазового состава катализатора на всех этапах его активации и восстановления; образующиеся в результате восстановления частицы Co^0 имеют микродоменную структуру, состоящую из ~90% фазы кобальта со структурой ГЦК (β -Co) и ~10% фазы со структурой ГПУ (α -Co).
 - на конечный размер частиц металлического кобальта оказывает влияние в первую очередь скорость повышения температуры при активации прекурсора и его восстановлению – медленный нагрев ведет к снижению размера частиц металла, независимо от способа предварительной активации прекурсора.

IV. С применением базовых потребительских свойств СИ и основанного на их использовании комплекса рентгенодифракционных методов установлено, что:

- 1) В твёрдых растворах $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$):
 - увеличение содержания ниобия приводит к уменьшению потерь кислорода и увеличению структурной стабильности при их нагреве в широком интервале температур ($20\div 1000^\circ\text{C}$) в средах с различным парциальным давлением кислорода; наибольшее стабильное во времени значение кислородной проводимости наблюдается для состава $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$;
 - в результате изоструктурного фазового перехода при нагреве в вакууме образуется кислород-дефицитная фаза со структурой перовскита кубической модификации и переменным содержанием кислорода; в интервале температур $350\div 750^\circ\text{C}$ наблюдается сосуществование исходной (с постоянной или слабо меняющейся с температурой кислородной стехиометрией) и кислород-дефицитной фазы;
 - в обмене кислородом с газовой фазой принимает участие только кислород-дефицитная фаза с переменным кислородным составом.
- 2) В никель-медном катализаторе синтеза азот-содержащих углеродных нановолокон (N-УНВ):
 - в исходном состоянии находятся Ni-обогащенный ($\text{Ni}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}$) и Cu-обогащенный ($\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$) сплавы, выполняющие разные функции в реакции; в образцах после реакции содержатся углерод и азот в виде продукта реакции (N-УНВ) и в виде твердого раствора в Ni-обогащенном сплаве; при этом в Cu-обогащенном сплаве растворения углерода или азота не происходит, что продемонстрировано экспериментами с резонансным рассеянием;
 - реакция синтеза азот-содержащих углеродных нановолокон протекает через стадию растворения углерода и азота в Ni-обогащенном сплаве, но без образования массивной фазы карбида никеля; в ходе реакции наблюдаются слабые осцилляции параметра решетки Ni-обогащенного сплава, связанные с изменением концентраций растворенных углерода и азота; период осцилляций зависит от содержания этилена в реакционной среде;
 - при охлаждении системы в реакционной среде при температурах $\sim 470\text{--}450^\circ\text{C}$ происходит резкое увеличение параметра решетки никель-обогащенного сплава вследствие перенасыщения частиц растворенными углеродом и азотом; образовавшаяся фаза не претерпевает в дальнейшем никаких изменений, ее состав определен экспериментами с резонансным рассеянием.

Содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Шмаков А.Н., Мыгниченко С.В., Цыбуля С.В., Соловьёва Л.П., Толочко Б.П. Дифрактометр высокого разрешения для структурных исследований поликристаллических материалов // *Журн. структур. химии.* – 1994. – Т. 35. – №2. – С. 85-91.
2. Shmakov A.N., Kryukova G.N., Tsybulya S.V., Chuvilin A.L., Solovyeva L.P. Vacancy ordering in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: synchrotron X-ray powder diffraction and high-resolution electron microscopy studies // *J. Appl. Crystallogr.* – 1995. – V. 28. – Iss.2. – P. 141-145.
3. Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Goncharova S.N., Shmakov A.N., Bal'zhinimaev B.S. Study of real structure of silver supported catalysts of different dispersity // *J. Catal.* – 1995. – V.154. – Iss.2. – P. 194-200.
4. Shmakov A.N., Moroz E.M., Chuvilin A.L. Structure and phase composition study of EuroPt-1 catalyst by differential anomalous scattering // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res., Sect. A.* – 1998. – V.405. – Iss.2-3. – P.470-472.
5. Kodenev E.G., Shmakov A.N., Derevyankin A.Yu., Lapina O.B., Romannikov V.N. Highly-ordered aluminosilicate mesoporous mesophase materials: physico-chemical properties and catalytic behaviour // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2000. – V.158. – Iss.1. – P.349-354.
6. Kholdeeva O.A., Derevyankin A.Yu., Shmakov A.N., Trukhan N.N., Paukshtis E.A., Tuel A., Romannikov V.N. Alkene and thioether oxidations with H_2O_2 over Ti-containing mesoporous mesophase catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2000. – V.158. – Iss.1. – P. 417-421.
7. Романников В.Н., Кирик С.Д., Соловьёв Л.А., Шмаков А.Н., Деревянкин А.Ю., Фенелонов В.Б., Холдеева О.А., Лапина О.Б., Паукштис Е.А. Физико-химические свойства мезопористых мезофазных силикатных материалов, сформированных по механизму S[†]T // *Кинетика и катализ.* – 2001. – Т.42. – №6. – С.359-368.
8. Fenelonov V.B., Derevyankin A.Yu., Kirik S.D., Solovyov L.A., Shmakov A.N., Bonardet J.-L., Gedeon A., Romannikov V.N. Comparative textural study of highly ordered silicate and aluminasilicate mesoporous mesophase materials having different pore sizes // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2001. – V. 44-45. – P. 33-40.
9. Solovyov L.A., Kirik S.D., Shmakov A.N., Romannikov V.N. X-ray structural modeling of silicate mesoporous mesophase materials // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2001. – V.44-45. – P. 17-23.
10. Solovyov L.A., Shmakov A.N., Zaikovskii V.I., Joo S.H., Ryoo R. Detailed structure of the hexagonally packed mesostructured carbon material CMK-3 // *Carbon.* – 2002. – V.40. – Iss.13. – P. 2477-2481.
11. Мельгунова Е.А., Балабина Ю.М., Шмаков А.Н., Мельгунов М.С. Адсорбционные и текстурные характеристики пористых композитов, получаемых осаждением углерода на поверхности минеральной мезофазы типа SBA-15 // *Журн. физ. химии.* – 2003. – Т. 77. – № 3. – С. 444-448.
12. Moroz E.M., Pakharukova V.P., Shmakov A.N. XRD study of the local structure and phase composition of catalysts with use of synchrotron radiation: Method of the radial distribution of electron density // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res., Sect. A.* – 2009. – V.603. – Iss.1-2. – P. 99-101.
13. Сименцова И.И., Хасин А.А., Минюкова Т.П., Давыдова Л.П., Шмаков А.Н., Булавченко О.А., Черепанова С.В., Кустова Г.Н., Юрьева Т.М. Влияние состава и структуры соединения-предшественника на каталитические свойства кобальт-

- алюминиевых катализаторов в реакциях синтеза Фишера-Тропша // *Кинетика и катализ*. – 2012. – Т.53. – № 4. – С.520-526.
14. Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R., Shmakov A.N., Ivanov M.G., Nadeev A.N., Tsybulya S.V., Rogov V.A. Properties of Nb-doped $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites in oxidizing and reducing environments // *Catal. Today*. – 2009. – V.147. – Iss.3-4. – P.270-274.
 15. Ivanov M.G., Shmakov A.N., Drebuschak V.A., Podyacheva O.Yu. Two mechanisms of thermal expansion in perovskite $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – V.100. – Iss.1. – P. 79-82.
 16. Ivanov M.G., Shmakov A.N., Tsybulya S.V., Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R. Correlations between high-temperature structural rearrangements and oxygen outlet in perovskite $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ // *Solid State Phenomena*. – 2010. – V. 163. – P. 38-41.
 17. Иванов М.Г., Шмаков А.Н., Подъячева О.Ю., Исмагилов З.Р. Использование ex situ рентгеновской дифракции на синхротронном излучении для исследования изменений фазового состава перовскитоподобных кобальтитов стронция // *Журн. структур. химии*. – 2010. – Т.51. – С.552-557.
 18. Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R., Shalagina A.E., Ushakov V.A., Shmakov A.N., Tsybulya S.V., Kriventsov V.V., Ischenko A.V. Structural changes in a nickel-copper catalyst during growth of nitrogen-containing carbon nanofibers by ethylene/ammonia decomposition // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – Iss.10. – P. 2792-2801.
 19. Podyacheva O.Yu., Shmakov A.N., Boronin A.I., Kibis L.S., Koscheev S.V., Gerasimov E.Yu., Ismagilov Z.R. A correlation between structural changes in a Ni-Cu catalyst during decomposition of ethylene/ammonia mixture and properties of nitrogen-doped carbon nanofibers // *Journal of Energy Chemistry*. – 2013. – V. 22. – Iss.2. – P.270-279.
 20. Podyacheva O.Yu., Shmakov A.N., Ismagilov Z.R. *In situ* X-ray diffraction study of the growth of nitrogen-doped carbon nanofibers by the decomposition of ethylene-ammonia mixtures on a Ni-Cu catalyst // *Carbon*. – 2013. – V.52. – P.486-492.
 21. Подъячева О.Ю., Шмаков А.Н., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н. *In situ* исследование эволюции фазового состояния Ni-Cu-катализатора в процессе роста азотсодержащих углеродных нановолокон. // *Докл. АН*. – 2011. – Т.439. – №1. – С. 72-75.
 22. Шмаков А.Н. Прецизионные рентгенодифракционные исследования поликристаллических материалов на синхротронном излучении (обзор) // *Журн. структур. химии*. – 2012. – Т.53. – С.5137-5154.
 23. Рентгенография катализаторов в контролируемых условиях температуры и среды // Под ред. д.х.н. Л.М.Плясовой. Новосибирск: Издательство Института катализа СО РАН, 2011, 184 с.

ШМАКОВ Александр Николаевич

**КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ
РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ
НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени доктора физико-математических наук.
Подписано в печать 24.11.2014. Заказ № 73. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 2,5. Тираж 120 экз.

Отпечатано в типографии ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5