

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К.Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Шмаков Александр Николаевич

КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ
РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ
НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ

Специальность
02.00.04 – «физическая химия»

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Новосибирск – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список использованных сокращений	6
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.	13
1.1. СВОЙСТВА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	17
1.2. ОБОРУДОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СТАНЦИЙ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ.	18
1.3. ДИФРАКТОМЕТРИЯ С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ВРЕМЕНИ.	20
1.4. ДИФРАКТОМЕТРИЯ С ВЫСОКИМ УГЛОВЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ.	22
1.5. ДИФРАКЦИОННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ВЫСОКИМ РАЗРЕШЕНИЕМ.....	28
1.6. ЯВЛЕНИЕ РЕЗОНАНСНОГО (АНОМАЛЬНОГО) РАССЕЙЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.	30
<i>Аномальная дисперсия.</i>	33
1.7. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТА АНОМАЛЬНОГО РАССЕЙЯНИЯ В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ.	34
<i>Многоволновая Аномальная Дифракция (МАД).</i>	34
<i>Diffraction Anomalous Fine Structure (DAFS).</i>	35
<i>Повышение контраста.</i>	35
<i>Парциальные функции радиального распределения электронной плотности.</i> ..	36
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 1.	37
ГЛАВА 2. АППАРАТУРА И МЕТОДЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ В СИБИРСКОМ ЦЕНТРЕ СИ	39
2.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСТОЧНИКА СИ.....	39
2.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СТАНЦИЯ НА КАНАЛЕ №2 ВЫВОДА СИ НАКОПИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ ВЭПП-3	39
2.2.1. <i>Описание станции «Аномальное Рассеяние»</i>	39
2.2.2. <i>Инструментальные характеристики дифрактометра</i>	42
2.2.3. <i>Формулы для теоретического расчёта инструментального разрешения дифрактометра</i>	42
2.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СТАНЦИЯ НА КАНАЛЕ №6 ВЫВОДА СИ НАКОПИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ ВЭПП-3	43

2.3.1. Монохроматор и система коллимации пучка СИ	44
2.3.2. Системы детектирования.....	47
2.3.3. Рентгеновские камеры и держатели образцов.....	51
2.3.4. Дополнительное оборудование	54
2.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ, РЕАЛИЗОВАННЫЕ НА СТАНЦИЯХ КАНАЛОВ №2 и №6 ВЫВОДА СИ НАКОПИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ ВЭПП-3	55
2.4.1. Канал СИ №2. Высокое угловое разрешение.....	55
2.4.2. Канал СИ №2. Полнопрофильный анализ образца корунда.....	57
2.4.3. Канал СИ №2. Дифракция в скольльзящем падении (<i>Grazing Incidence Diffraction</i>).....	60
2.4.4. Канал СИ №2. Дифракция на длиннопериодных структурах.....	61
2.4.5. Канал СИ №2. Дифракция в широком диапазоне векторов рассеяния для расчета функций радиального распределения электронной плотности.....	64
2.4.6. Канал СИ №2. Резонансное рассеяние.....	67
2.4.7. Канал СИ №6. Дифрактометрия с разрешением по времени.....	72
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 2.	76

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОСОБЕННОСТЕЙ СПЕКТРАЛЬНО-УГЛОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СИ .. 78

3.1. ХАРАКТЕР УПОРЯДОЧЕНИЯ КАТИОННЫХ ВАКАНСИЙ В γ -Fe ₂ O ₃	78
3.1.1. Постановка задачи	78
3.1.2. Приготовление образцов	79
3.1.3. Эксперимент.....	80
3.1.4. Результаты и их обсуждение	81
3.2. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕЗОФАЗНЫХ СИЛИКАТНЫХ И ЭЛЕМЕНТ-СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	85
3.2.1. Постановка задачи	87
3.2.2. Образцы для исследования	87
3.2.3. Детали эксперимента	88
3.2.4. Обсуждение результатов.....	89
3.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ Nb ⁵⁺ В ДВОЙНОМ ОКСИДЕ Nb-Mo	94
3.3.1. Постановка задачи	95
3.3.2. Образцы для исследования	95

3.3.3. Экспериментальные данные и их обработка	96
3.3.4. Обсуждение результатов.....	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3.	99
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В РЕЖИМЕ IN SITU С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ВРЕМЕНИ.	101
4.1. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА СОРБЕНТОВ АММИАКА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ «СОЛЬ В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ»	101
4.1.1. Постановка задачи.	103
4.1.2. Образцы для исследования.	103
4.1.3. Эксперимент.....	104
4.1.4. Результаты и их обсуждение.	105
4.2. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И АКТИВАЦИИ Co-Al КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША	122
4.2.1. Постановка задачи.	122
4.2.2. Образцы для исследования.	123
4.2.3. Эксперимент.....	123
4.2.4. Обсуждение результатов.....	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4	128
ГЛАВА 5. РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	130
5.1. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТОВ СТРОНЦИЯ ПРИ НАГРЕВЕ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ.....	130
5.1.1. Постановка задачи.	135
5.1.2. Образцы для исследования.	136
5.1.3. Эксперимент <i>Ex Situ</i> : «замороженные» вакансии.	141
5.1.4. Эксперимент при высоких температурах.	148
5.1.5. Обсуждение результатов.....	150
5.2. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ Ni-Cu КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА АЗОТ-СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН (N-УНВ) И ЕГО ИЗМЕНЕНИЯ В РЕАКЦИИ.	153
5.2.1. Постановка задачи	155
5.2.2. Образцы для исследования	156
5.2.3. Эксперимент <i>Ex Situ</i> : детальный фазовый анализ	157
5.2.4. Эксперимент в реакционной среде.....	168

5.2.5. Обсуждение результатов.....	179
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 5	180
Заключение	182
Основные результаты и выводы:	185
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:	189

Список использованных сокращений

СИ – синхротронное излучение

СЦСТИ – Сибирский Центр Синхротронного и Терагерцового Излучения

ИМК – Инструментально-Методический Комплекс

ПВО – полное внешнее отражение

РРЭП – радиальное распределение электронной плотности

ПАВ – поверхностно-активное вещество

КСПМ – композит «Соль в пористой матрице»

АХМ – абсорбционная холодильная машина

ОКР – область когерентного рассеяния

УНВ, УНТ – углеродное нановолокно, углеродная нанотрубка

N-УНВ, N-УНТ – азот-содержащее углеродное нановолокно, нанотрубка

ICDD – International Center for Diffraction Data

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

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 [1] привлекают внимание исследователей в самых разных областях науки и технологии [2; 3]. 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 скользящем 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 методами, 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 структу-

- ры 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, в том числе:
 - Экспериментальное определение характера упорядочения катионных вакансий в шпинелеподобном оксиде железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
 - Определение влияния условий синтеза на структурные и текстурные параметры мезоструктурированных силикатных материалов;
 - Уточнение распределения катионов Nb^{5+} в двойном оксиде $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ с полигонно-сетчатой структурой;
 - Определение фазового состава и структуры сорбентов аммиака на основе композитов «соль в пористой матрице», их изменения в процессе сорбции-десорбции;
 - Установление процессов, протекающих в ходе приготовления и активации Co-Al катализаторов синтеза Фишера-Тропша;
 - Определение фазовых и структурных превращений в кислород-проводящих керамиках $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) при их нагреве в условиях низкого и высокого парциального давления кислорода;
 - Установление изменений в ходе реакции фазового состава Ni-Cu катализаторов синтеза азот-содержащих углеродных нановолокон.

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, (Институт ядерной физики им.Г.И.Будкера СО РАН); аппаратура 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;

- Впервые экспериментально установлен характер упорядочения катионных вакансий в шпинелеподобном оксиде железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
- С использованием данных прецизионной рентгеновской дифракции и текстурных методов исследования впервые установлена зависимость структурных (параметры периодичности и степень упорядоченности упаковки мезопор) и текстурных (удельная поверхность и удельный объем мезопор, распределение мезопор по размерам) характеристик мезоструктурированных силикатных и элемент-силикатных материалов от условий синтеза в умеренно кислых средах;
- Впервые установлена структура октааммиаката хлорида бария, стабильного в атмосфере аммиака при давлениях свыше 5 бар;
- Впервые обнаружен изоструктурный фазовый переход, приводящий к образованию кислород-дефицитной фазы в перовскитоподобных кобальтитах стронция $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$), ответственной за обмен кислородом с окружающей средой;
- Впервые обнаружено, что в процессе роста углеродных (УНВ) и азот-содержащих углеродных нановолокон (N-УНВ) на Ni-Cu катализаторе при насыщении углеродом и азотом Ni-обогащенного сплава наблюдается слабое периодическое изменение параметра решетки Ni-обогащенной компоненты катализатора, связанное с изменением концентрации растворенных в ней углерода и азота.

Практическая значимость работы

1. Созданное в процессе работы экспериментальное оборудование может быть использовано 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.
2. Сведения о деталях структуры шпинелеподобного оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут быть полезны для создания на его основе эффективных магнитных материалов и интерпретации их свойств.
3. Информация о кислород-проводящих свойствах и структурных особенностях кобальтитов стронция может быть востребована при конструировании устройств сепарации кислорода из атмосферы, окислительных реакторов и топливных элементов с кислород-проводящими мембранами.

4. Сведения о характере поведения катализатора синтеза азот-содержащих углеродных нановолокон непосредственно в условиях реакции могут быть использованы для оптимизации эффективности катализатора.
5. Полученные в ходе работы результаты могут быть включены в курсы лекций по использованию физических методов исследования твердого тела, физической химии, материаловедению, катализу и смежным дисциплинам

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов подтверждена их представлением на национальных и международных конференциях и публикацией в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах.

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 Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения в ИЯФ СО РАН и методического обеспечения комплекса;
- Результаты ряда 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

Экспериментальные станции на каналах №2 и №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3 созданы непосредственно автором при участии сотрудников институтов Сибирского отделения РАН; все результаты рентгенодифракционных экспериментов, описанные в настоящей работе, получены либо самим автором, либо под его руководством при участии сотрудников институтов Сибирского отделения РАН. Комплексные физико-химические исследования конкретных систем 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

Результаты работы опубликованы в 21 статье в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, написана обзорная статья, а также глава в монографии.

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.

ГЛАВА 1. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

Явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллах было открыто в 1912 году. Это событие, как и обнаружение собственно рентгеновских лучей, оказало неопределимое влияние на всё последующее развитие самых разных областей науки и спустя два года было отмечено присуждением Макс фон Лауэ Нобелевской премии по физике. Работы Лауэ показали, что, во-первых, рентгеновское излучение является электромагнитным излучением с очень короткой длиной волны, а во-вторых, кристаллы представляют собой упорядоченные структуры с регулярным расположением атомов в пространстве и межатомными расстояниями порядка 10^{-8} см. Публикация Фридриха, Книппинга и Лауэ [4; 5] положила начало современной рентгеновской кристаллографии.

Дифракционные методы исследования и, в первую очередь, рентгеновский дифракционный эксперимент, являются основным источником сведений о структуре вещества на атомном уровне. За прошедшие сто лет открытие Лауэ и последовавшие за ним работы Брэггов [6] позволили сформулировать теоретические принципы рентгеноструктурного анализа и произвести расшифровку десятков тысяч структур, в том числе и структуры двойной спирали ДНК [7], что определило, в частности, дальнейшее развитие молекулярной биологии и молекулярной генетики. С другой стороны, потребности в получении структурной информации способствовали совершенствованию экспериментальной аппаратуры и методов, как для исследования монокристаллов, так и для поликристаллических материалов. В равной степени это касается источников рентгеновского излучения и систем детектирования.

В течение долгого времени основными источниками рентгеновского излучения, используемыми в структурном анализе, служили вакуумированные электронные лампы, в которых металлические аноды подвергались бомбардировке электронами с энергиями 10-100 кэВ, порождая тормозное излучение с непрерывным спектром и характеристическое излучение, зависящее от материала анода. Исторически такие источники получили название рентгеновских трубок. Интенсивность тормозного континуума в максимуме спектра существенно ниже интенсивности характеристических линий, излучаемых при рекомбинации электронной вакансии на внутреннем уровне атома, образовавшейся в результате ионизации электронным ударом. Кроме того, характеристическое излучение обладает строго определенной энергией (или длиной

волны). Поэтому, хотя интенсивность излучения рентгеновской трубки равномерно распределена в пространстве, простота и надежность такого источника рентгеновского излучения обеспечили его широкое распространение. Рентгеновские трубки с анодами из Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo и Ag активно используются в современных лабораторных дифрактометрах.

Интенсивность излучения рентгеновской трубки ограничена эффективностью отвода тепла с анода. При среднем анодном токе 100 мА и напряжении 100 кВ на аноде выделяется мощность 10 кВт на площади $\sim 1 \text{ мм}^2$. При этом лишь не более 3% мощности переизлучается в рентгеновском диапазоне. Обеспечить такой режим работы могут лишь трубки с вращающимся анодом, в которых выделяемая мощность распределена по большой площади поверхности анода. В то же время, интенсивность источника излучения определяет множество параметров рентгеновского дифрактометра – время накопления рентгенограммы, угловое разрешение, чувствительность рентгенофазового анализа, точность получаемых экспериментальных данных и т.д. Совершенствование источника открыло бы путь к качественно новым возможностям рентгенодифракционных исследований.

В середине прошлого века развитие физики элементарных частиц привело к созданию циклических ускорителей, а затем и накопительных колец, в которых заряженные частицы высоких энергий двигаются по замкнутым траекториям и сталкиваются в определенном месте встречи пучков, порождая потоки частиц – продуктов взаимодействия. Такая схема эксперимента дает выигрыш в энергии вдвое по сравнению со случаем, когда ускоренные частицы направляются на неподвижную тяжелую мишень. И хотя плотность потока частиц во встречных пучках много меньше плотности мишени, вследствие чего вероятность столкновения частиц существенно ниже, многократное – несколько миллионов раз в секунду – повторение встреч пучков обеспечивает приемлемую статистику за разумные времена. Если сталкиваются частицы одинаковой массы, но противоположных зарядов, накопление встречных пучков можно производить в одной кольцевой камере, уменьшив вдвое габариты установки при сохранении энергии частиц. Циклические коллайдеры являются чрезвычайно продуктивными устройствами для физики элементарных частиц, однако с самого начала их использования возникла серьезная проблема – потери энергии частиц на излучение [8].

Движение заряженной частицы по криволинейной траектории сопровождается испусканием электромагнитного излучения, называемого магнитотормозным или синхротронным. При проектировании циклических ускорителей разработчики старались минимизировать радиационные потери, что приводило, главным образом, к увеличению размеров установок, а восполняли эти потери, сообщая на каждом обороте частице энергию в радиочастотных резонаторах. В 50-х годах прошлого века впервые была сделана попытка использовать паразитное в те времена, но очень привлекательное своими свойствами синхротронное излучение (СИ). Первыми экспериментами были спектроскопические исследования в области вакуумного ультрафиолета [9; 10]. Оказалось, что даже излучение сравнительно низкоэнергетичных электронов из поворотных магнитов циклических ускорителей со сравнительно слабым магнитным полем дает выигрыш в интенсивности в 100-1000 раз по сравнению с любыми другими источниками излучения в этой спектральной области. В ультррелятивистском случае, когда энергия частицы на несколько порядков превышает ее энергию покоя, диапазон энергий излучаемых фотонов простирается от радиочастотной до жесткой рентгеновской области, а распределение интенсивности излучения в пространстве резко анизотропно – оно сосредоточено в узком интервале углов вблизи направления вектора импульса частицы. Особенности спектрально-углового распределения интенсивности СИ сделали его привлекательным и удобным инструментом для применения в различных областях науки и технологии [11].

Источниками СИ, используемыми в научно-исследовательских и технологических целях, являются ускорители элементарных частиц, работающие в стационарном режиме накопительных колец. Поскольку интенсивность СИ существенным образом зависит от массы частиц, генерация излучения осуществляется в накопителях легких электронов или позитронов. В настоящее время в мире насчитывается около 50 накопительных колец – специализированных источников СИ с рабочей энергией частиц 0.6–8 ГэВ. Излучение в этих накопителях генерируется в поворотных магнитах или в специальных устройствах, встраиваемых в структуру накопителя – шифтерах, вигглерах и ондуляторах. В этих устройствах (insertion devices) пучок заряженных частиц движется в переменном в пространстве магнитном поле, перпендикулярном вектору импульса частиц [12; 13]. В специализированных центрах СИ накопительное кольцо окружено по периметру экспериментальными станциями, к которым излучение транспортируется по вакуумным каналам. Назначение экспериментальных станций

весьма разнообразно, однако можно утверждать, что около трети из них на накопительях с энергией более 1.5 ГэВ так или иначе предназначены для исследований веществ и материалов методами рентгеновской дифракции.

С точки зрения исследования кристаллической структуры вещества, а также характера взаимодействия излучения с веществом дифракция рентгеновского излучения на монокристаллах представляется наиболее информативной. Дифракционная картина монокристаллического образца включает в себе сведения о симметрии и размерах элементарной ячейки, координатах атомов, тепловых параметрах и т.д. Исследование таких сложных объектов, как кристаллы белков, содержащие тысячи атомов в элементарной ячейке, возможно только методами дифракции на монокристаллах. С точки зрения химии, гетерогенного катализа, геологии, геохимии, материаловедения, металлургии, т.е. тех областей естествознания, объекты исследования которых представляют собой поликристаллические образования, основным инструментом является метод порошковой дифракции, разработанный П.Шеррером [14] и П.Дебаем. Подавляющее большинство веществ существует именно в поликристаллическом состоянии, поэтому развитие методов порошковой дифрактометрии привлекает основное внимание и значительные усилия исследователей, работающих как на лабораторных приборах, так и в различных центрах СИ.

Говоря об использовании СИ в рентгеноструктурном анализе поликристаллических материалов, обычно имеют в виду три основных потребительских свойства СИ – его высокую интенсивность, узкую направленность и непрерывный гладкий спектр в рентгеновском диапазоне энергий фотонов. Поляризационные характеристики и временная структура пучка СИ принимаются во внимание, но не являются определяющими в экспериментах по порошковой дифракции. Все эти основные свойства СИ позволяют проводить исследования, которые принципиально невозможно осуществить на лабораторных дифрактометрах с традиционными источниками излучения. Данная глава представляет собой обзор дифракционных экспериментов, разработанных методик и оборудования экспериментальных станций на синхротронном излучении для проведения дифракционных исследований с разрешением по времени, с высоким угловым разрешением и с использованием резонансных эффектов в рентгеноструктурном анализе порошков.

1.1. Свойства синхротронного излучения.

Подробные рассмотрения задачи о распределении интенсивности излучения заряженной частицей при произвольном ультрарелятивистском движении даны в многочисленных учебниках по электродинамике [8; 15; 16]. Следует отметить, в частности, что полная интенсивность излучения пропорциональна четвертой степени энергии частиц, а угловой интервал, в котором интенсивность заметно отлична от нуля, пропорционален отношению энергии покоя частицы к энергии движущейся частицы. Для практических расчётов параметров пучка СИ и оптических элементов экспериментальных станций существуют комплексы специализированных программных пакетов [17], а для простых оценок удобно пользоваться соотношениями [11]:

$$B[\text{кГс}] \cdot R[\text{м}] = 33.35 E[\text{ГэВ}],$$

где B – магнитное поле, R – радиус орбиты электронов, E – энергия электронов в накопителе.

Критическая длина волны излучения:

$$\lambda_c = 5.59 R[\text{м}] / E^3[\text{ГэВ}] = 186.4 / (B[\text{кГс}] \cdot E^2[\text{ГэВ}])$$

Критическая энергия фотонов:

$$\varepsilon_c = 2218 E^3[\text{ГэВ}] / R[\text{м}] = 66.51 B[\text{кГс}] \cdot E^2[\text{ГэВ}].$$

Мощность пучка СИ – мощность синхротронного излучения, просуммированная по всем длинам волн, проинтегрированная по вертикальному углу, в миллирадиан радиального угла:

$$P_{\Sigma}[\text{Вт/мрад}] = 14 E^4[\text{ГэВ}] \cdot I[\text{а}] / R[\text{м}] = 0.42 B[\text{кГс}] E^3[\text{ГэВ}] I[\text{А}].$$

Поток фотонов – полное число фотонов всех энергий, излучаемых электронами в миллирадиан радиального угла:

$$N_{\Sigma}[\text{фотон/сек} \cdot \text{мрад}] = 1.3 \cdot 10^{17} E[\text{ГэВ}] \cdot I[\text{А}].$$

Спектральный поток фотонов – поток фотонов на данной длине волны λ в относительном интервале длин волн $\Delta\lambda/\lambda$:

$$N(\lambda)[\text{фотон/сек} \cdot \text{мрад}] = 2.46 \cdot 10^{16} \cdot I[\text{А}] \cdot E[\text{ГэВ}] \cdot F\left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right) \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0.19 N_{\Sigma} \cdot F\left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right) \frac{\Delta\lambda}{\lambda},$$

где $F\left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)$ – универсальная спектральная функция.

1.2. Оборудование экспериментальных станций порошковой дифрактометрии.

Первые эксперименты по порошковой дифрактометрии с использованием СИ были выполнены в 1976 году в Гамбурге на источнике СИ DESY методом энергодисперсионной дифракции [18]. Образец облучали высококоллимированным полихроматическим пучком СИ, а дифракционная картина регистрировалась полупроводниковым детектором, установленным под фиксированным углом к падающему пучку, как зависимость дифрагированной интенсивности от энергии фотонов. Такой метод удобен для исследования образцов, находящихся в экстремальных состояниях, например, в ячейке высокого давления [19]. Разрешение $\Delta d/d$ в этом случае лимитируется энергетическим разрешением полупроводникового детектора и не превышает обычно значений $5 \cdot 10^{-3}$. Разумеется, такого разрешения недостаточно для прецизионных структурных исследований, поэтому задачи, связанные с определением структурных параметров образца с высокой точностью, необходимо решать с использованием монохроматического излучения с соответствующей степенью монохроматизации.

Первичный пучок СИ обладает высокой естественной коллимацией, его расходимость зависит от энергии заряженных частиц в накопителе и составляет, как правило, десятые доли миллирадиана [20]. Угловая расходимость пучка СИ и качество применяемых диспергирующих элементов определяют ширину полосы пропускания монохроматора, или иными словами степень монохроматизации излучения. Для рентгеновского излучения диспергирующими элементами могут быть кристаллические решетки, обладающие достаточной степенью устойчивости как к радиационным, так и тепловым нагрузкам. В качестве монохроматоров в жестком рентгеновском диапазоне энергий фотонов наиболее широко применяются совершенные кристаллы кремния [21–23]. Сочетание малой угловой расходимости пучка СИ и совершенства кремниевых монокристаллов позволяет, используя даже плоский (неизогнутый) кристалл, получать степень монохроматизации на уровне $(2-3) \cdot 10^{-4}$. Основные схемы монохроматизации СИ были разработаны еще в конце 70-х годов прошлого столетия, и с тех пор практически не изменились. Многообразие монохроматоров СИ на основе кремниевых кристаллов посвящены несколько обзоров [24–27].

Недавно стали доступны синтетические алмазы размерами, достаточными для создания из них оптических элементов монохроматоров. Теоретические оценки эффективности алмазных монохроматоров были представлены в [28], первый опыт

практического применения алмазов для монохроматизации пучка СИ осуществили в Европейском Центре Синхротронного излучения ESRF в Гренобле, Франция [29–31]. Впоследствии алмазные монохроматоры были установлены на ондуляторных каналах высокой яркости на источниках APS, США [32], и Spring-8, Япония [33; 34]. Алмаз обладает большой теплоемкостью, хорошей теплопроводностью, устойчив к воздействию рентгеновского излучения, поэтому алмазные монохроматоры представляются идеальными для применения на высокоинтенсивных пучках СИ. Фактором, лимитирующим широкое распространение кристаллов алмаза для монохроматизации излучения, является, очевидно, их высокая стоимость.

Как бы ни была мала угловая расходимость пучка СИ в вертикальной плоскости, она все же значительно превышает угловые ширины рефлексов совершенных кристаллов германия, кремния и алмаза. Именно она ограничивает степень монохроматизации значением $\Delta\lambda/\lambda = \alpha \cdot \text{ctg}\Theta$, где α – расходимость пучка СИ, а Θ – угол падения излучения на монохроматор. Улучшить этот показатель без применения узких коллиматоров и практически без потерь интенсивности можно, лишь уменьшив величину расходимости пучка. Это достигается путем введения в оптическую систему канала СИ изогнутых зеркал полного внешнего отражения (ПВО). Соответствующим изгибом зеркала можно добиться практически нерасходящегося пучка, и в этом случае энергетическое разрешение монохроматора повышается до значений 10^{-5} – 10^{-6} при довольно больших поперечных размерах пучка СИ, что является важным для порошковой дифрактометрии.

Зеркала ПВО в оптике пучков СИ играют еще одну важную роль. Как известно, явление ПВО наблюдается в случае, когда падающее излучение направлено на поверхность зеркала под углом меньше некоторого угла, называемого критическим. Величина его зависит от материала зеркала и от энергии падающего излучения, таким образом, при падении излучения на поверхность под определенным углом в спектре отраженного пучка появляется коротковолновая граница – интенсивность высокоэнергетической компоненты существенно ниже, чем низкоэнергетической. Этот эффект используется в зеркалах ПВО для подавления излучения, отраженного монохроматором в высших порядках.

Итак, типичная станция для дифракционных исследований поликристаллических материалов предполагает вертикальную плоскость дифракции в силу поляризационных характеристик пучка СИ, первичное фокусирующее зеркало ПВО с покры-

тием из тяжелых металлов, монохроматор двукратного или более отражения для сохранения направления первичного пучка, вторичное зеркало ПВО, держатель образца и систему детектирования. Образец может представлять собой плоскую пластину или заполнять тонкостенный слабо поглощающий рентгеновское излучение капилляр. Желательно обеспечить вращение образца для усреднения по ориентациям кристаллитов. Это становится особенно существенным для крупных кристаллитов размером порядка микрона и более. Держателем образца может также служить устройство для создания особых условий, например, высоких или низких температур и газовых реакционных сред.

1.3. Дифрактометрия с разрешением по времени.

В первых экспериментах по использованию СИ в структурном анализе наиболее привлекательным параметром источника была высокая интенсивность, позволившая повысить чувствительность метода и улучшить временное разрешение. Стало доступным проведение динамических дифракционных экспериментов с малыми характерными временами исследуемых процессов. Современные источники и регистрирующая аппаратура позволяют исследовать изменения, происходящие в образце за миллисекундные интервалы. Очевидно, именно динамическое поведение фазового состава и структуры образца под влиянием внешних условий представляет наибольший интерес для исследователей, поэтому основная масса публикаций, касающихся структурных исследований на СИ, посвящена экспериментам с разрешением по времени. Интенсивности пучка СИ достаточно для прохождения излучения через входные и выходные окна химических реакторов и сквозь окружающую образец среду реакционной камеры, так что становится возможным реализовать эксперименты *In Situ*, т.е. непосредственно в условиях химической реакции при высоких температурах и повышенных давлениях. В специальном выпуске журнала *MRS Bulletin* опубликован подробный обзор экспериментальных методов *In Situ* на СИ [35].

Большие потоки фотонов, которые обеспечивает СИ, для успешного выполнения экспериментов требуют адекватной регистрирующей аппаратуры. В некоторых случаях детектирование дифрагированного излучения удобно осуществлять в уже обсуждавшейся энергодисперсионной схеме, однако более распространенной является схема с угловой дисперсией, в которой используются разнообразные позиционно-чувствительные детекторы. Высокая входная интенсивность пучка СИ и быстрое дей-

ствие детекторов обеспечивают возможность проведения исследований разбавленных или слабо рассеивающих образцов, таких, например, как биологические объекты. В работах А.А.Вазиной и др. [36; 37] была отработана методика и выполнен цикл экспериментов по исследованию динамики сокращения мышцы лягушки. Рентгенограммы в области малых углов дифракции регистрировались однокоординатным позиционно-чувствительным детектором с разрешением по времени $1 \div 100$ мсек/кадр.

Дифракционные исследования в режиме реального времени позволяют исследовать динамику процессов, происходящих в твердом теле под действием различных условий, фиксировать образование промежуточных короткоживущих твердофазных продуктов или следить за движением фронта топохимической реакции. Уникальным применением СИ можно считать исследование процессов гидротермального синтеза [38; 39], протекающих в автоклавах при высоких температурах и давлениях. В этом случае могут быть промоделированы процессы геохимического синтеза природных минералов, зарождение и рост цеолитов или металлоорганических каркасов.

Поток фотонов, падающий на образец, при прочих равных условиях тем больше, чем больше спектральная ширина полосы пропускания монохроматора. Следовательно, временное разрешение дифрактометра тем выше, чем хуже степень монохроматизации пучка СИ. Ухудшение степени монохроматизации ведет к потере углового разрешения дифрактометра, поэтому при проведении экспериментов с разрешением по времени следует найти баланс между приемлемым угловым разрешением и требуемым разрешением по времени. В таких условиях повышение временного разрешения возможно только при повышении входного потока фотонов, которое могут обеспечить специальные устройства, такие как длинные ондуляторы или лазеры на свободных электронах. Применение последних может приводить к радиационному повреждению образца вплоть до его разрушения, но с помощью адекватной детектирующей аппаратуры [40–43] возможно регистрировать процессы, предшествующие разрушению образца или приводящие к этому разрушению.

Если же критичным в данном конкретном исследовании является не временное, а угловое разрешение, помимо высокой входной интенсивности принципиальную роль играет малая угловая расходимость пучка СИ в вертикальной плоскости.

1.4. Дифрактометрия с высоким угловым разрешением.

Конечным элементом порошкового дифрактометра на СИ, как и в традиционном случае лабораторных источников излучения, является система детектирования. Как известно, СИ обладает линейной поляризацией в плоскости орбиты электронов, которая в большинстве случаев является горизонтальной. Исключение составляют некоторые специфические встроенные устройства, в которых пучок электронов отклоняется пространственно периодическим магнитным полем в плоскости, перпендикулярной плоскости накопителя, или движется по спирали [44]. Поэтому излучение из поворотных магнитов и горизонтально отклоняющих вигглеров и ондуляторов линейно поляризовано в горизонтальной плоскости. При отклонении от плоскости орбиты излучение приобретает вертикальную компоненту поляризации, доля которой составляет не более 20%. Это обстоятельство диктует выбор вертикального расположения плоскости дифракции, так как в вертикальной плоскости рассеянная интенсивность горизонтально поляризованного излучения не зависит от угла рассеяния.

Регистрация дифрагированного излучения осуществляется различными устройствами, чувствительными к ионизирующим излучениям. Это могут быть ионизационные камеры, сцинтилляционные детекторы, приборы с зарядовой связью, фотодиоды или рентгеновские запоминающие экраны. Детекторы могут фиксировать дифрагированную интенсивность в одном направлении (точечные детекторы) или в некотором пространственном или угловом диапазоне (позиционно-чувствительные одно- или двухкоординатные детекторы). Позиционно-чувствительные детекторы применяются в основном в экспериментах, требующих разрешения по времени, тогда как для прецизионных исследований используются сканирующие дифрактометры, последовательно измеряющие дифрагированную интенсивность точечными детекторами. Такие системы детектирования во многом аналогичны регистрирующим системам традиционных лабораторных дифрактометров, однако в случае СИ следует учитывать большие потоки фотонов, поэтому требуется применение соответствующей электроники, способной эти потоки корректно измерять. Сканирующие дифрактометры на СИ предполагают несколько различных инструментальных конфигураций, обзор и подробный анализ которых приведен в работе Д.Кокса [45].

Все применяемые в настоящее время схемы конфигураций сканирующих прецизионных порошковых дифрактометров были предложены в 70 – 80-х годах про-

шлого века. Если рассматривать их в порядке повышения инструментального разрешения, то они составляют следующие три базовые концепции:

1. Дифрактометр с плоским образцом и узкими входной и приемной щелями был разработан и установлен в Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL), Стэнфорд, США [46]. Разрешение в данном случае определяется размерами коллимирующих щелей и расстоянием между образцом и приемной щелью. Минимальная ширина рефлекса составляла 0.08° при существенном увеличении интенсивности и сокращении, соответственно, времени получения рентгенограммы по сравнению с традиционными приборами. Поскольку пучок СИ имеет малую расходимость, засвечиваемая площадь образца мала из-за малости входной щели, и для получения правильного соотношения интенсивностей рефлексов необходимо применять эффективные способы усреднения ориентаций частиц в порошке, не ограничиваясь вращением плоского образца вокруг нормали к поверхности. Увеличением радиуса дифрактометра и сужением приемной щели можно добиться очень высокого инструментального разрешения, но, в силу конечной, хотя и малой, расходимости пучка, неизбежны значительные потери светосилы прибора.
2. Замена узкой приемной щели на горизонтальный плоскопараллельный коллиматор малой угловой расходимости [47] позволила увеличить размер входной щели, а вместе с ней интенсивность пучка и освещаемую поверхность образца. Способ усреднения ориентаций кристаллитов перестал быть столь критическим как в предыдущем случае. При этом улучшилось и разрешение, и ширина рефлексов составляла уже $\sim 0.05^\circ$. Дифрактометр с такой схемой был также разработан в SSRL, а впоследствии аналогичные приборы появились в HASYLAB, Гамбург, и в SRS, Дарсбери [48; 49].
3. В третьей схеме дифрактометра роль узкой приемной щели играет плоский совершенный кристалл–анализатор, установленный под углом Брэгга непосредственно перед детектором. Такая схема была предложена в Cornell High Energy Synchrotron Source (CHESS) в 1983 году [50], а в 1984 году были проведены детальная ее проработка и исследование инструментальных характеристик дифрактометра [51]. Кристалл–анализатор, обычно Si(111) или Ge(111), обеспечивает очень высокое инструментальное разрешение и ширину рефлексов $\sim 0.01-0.03^\circ$ в большом диапазоне углов 2Θ . Кроме того, эта и предыдущая схемы дифрактометра нечувствительны к таким ошибкам юстировки, как смещение образца от центра

гонометра и нарушение соотношения $\Theta-2\Theta$, ведущие в лабораторных дифрактометрах к дефокусировке и, в конечном итоге, уширению и смещению дифракционных линий. Интересно отметить также, что, используя такую схему дифрактометра, стало возможным получить рентгенограмму объекта, совершающего движение в небольших пределах вдоль первичного пучка – лопастей турбины, вращающейся со скоростью $5 \cdot 10^4$ об/мин [52]. В этой работе изучались механические напряжения, возникающие в алюминиевых лопастях турбины при ее вращении. Когда лопасть турбины пересекает входной монохроматический пучок, область падения пучка на лопасть движется по ее поверхности, вызывая параллельное смещение дифрагированного пучка. Дифрагированный пучок движется по поверхности кристалла-анализатора и, отражаясь от него, попадает в детектор в случае, если анализатор находится под Брэгговским углом к дифрагированному пучку. Если это условие не выполняется, детектор фиксирует нулевую интенсивность. Было зарегистрировано смещение рефлекса (333)/(511) алюминиевого сплава примерно на 0.16° для угла $2\Theta \approx 135^\circ$ вследствие возникновения напряжений под действием сил инерции. Такое угловое смещение рефлекса стало результатом относительного изменения соответствующего межплоскостного расстояния (и, следовательно, параметра решетки) сплава $\Delta d/d \sim 1.2 \cdot 10^{-3}$.

Первые две конфигурации, разумеется, не устраняют проблем, связанных с флюоресценцией, тогда как применение кристалла-анализатора полностью ее подавляет. Именно с целью избавления от флюоресцентного излучения и был впервые применен плоский совершенный кристалл-анализатор на дифрагированном пучке. Попутно было обнаружено, что зарегистрированные рефлексы имеют очень малую ширину, и с того времени схема дифрактометра с кристаллом-анализатором начала широко применяться в различных центрах СИ. Тем не менее, излучение, отраженное монохроматором в высших порядках дифракции остается, и его по-прежнему необходимо подавлять, как правило, с помощью плоских или фокусирующих зеркал ПВО.

В 1986 году в Лаборатории Дарсбери был проведен семинар, посвященный рентгеновской и нейтронной порошковой дифракции высокого разрешения. Были представлены сообщения о дифрактометрах в различных центрах синхротронных и нейтронных исследований и о выполненных на них экспериментах. Материалы этого семинара были опубликованы в виде сборника статей [53] издательством Trans Tech Publications. В 1987 году было предложено теоретическое обоснование и сформули-

рованы принципы дизайна порошкового дифрактометра высокого разрешения на синхротронном излучении [54]. Обсуждены различные конфигурации с точки зрения баланса между разрешением и светосилой прибора.

В настоящее время практически во всех центрах СИ в мире существуют экспериментальные станции, предназначенные для рентгенодифракционных исследований поликристаллических материалов с высоким угловым разрешением. Как правило, реализуются инструментальные конфигурации, предполагающие использование плоского совершенного кристалла-анализатора на дифрагированном пучке.

В качестве примеров уже ставших классическими схем дифрактометров можно привести станцию MCX [55] на источнике Elettra, Триест, Италия, станцию PDIFF [56], источник ANKA в Карлсруэ, Германия, дифрактометр в центре СИ LNLS [57], Бразилия, или установку на накопительном кольце в Австралийском исследовательском центре [58], Клейтон, Австралия. В данных случаях дифрактометры представляют собой сканирующие приборы с одним каналом регистрации и возможностью выбора режима работы – высокоразрешающий с кристаллом-анализатором или с умеренным разрешением, но повышенной чувствительностью, с традиционной приемной щелью перед детектором. К категории одноканальных дифрактометров можно отнести и многоцелевую станцию CRISTAL [59] в Лаборатории Synchrotron SOLEIL, Франция, оборудованную 4-кружным гониометром, предназначенным для исследования как монокристаллов, так и порошковых материалов.

В некоторых случаях оказывается предпочтительным использование излучения с малой длиной волны. Высокоэнергетичные фотоны обладают большей проникающей способностью, поэтому они более пригодны в тех случаях, когда образец находится в изолированном объеме, например, в ячейке высокого давления. Кроме того, использование коротковолнового излучения увеличивает диапазон регистрируемых векторов рассеяния и позволяет детектировать рефлексы с большими индексами Миллера. С другой стороны, применение жесткого излучения накладывает особые требования на средства монохроматизации, как правило, в этом случае в качестве рабочего варианта выбирают схему «по Лауэ», т.е. «на прохождение». В качестве примера можно привести дифрактометр [60], смонтированный на ондуляторном канале P02 в лаборатории DESY, Гамбург, Германия, на накопителе PETRA III.

Следующим шагом в развитии аппаратуры для прецизионных исследований поликристаллов стало создание многоканальных дифрактометров. Впервые такую

схему предложили и реализовали в Европейском Центре Синхротронного Излучения ESRF, Гренобль, Франция [61]. Первоначально дифрактометр разместили на канале BM16, принимающем излучение из поворотного магнита, затем он был перенесен на ондуляторный канал ID31. Девять сцинтилляционных счетчиков расположены на угловом расстоянии друг от друга $\approx 2^\circ$, и перед каждым из них установлены Ge(111) анализаторы. Кристаллы закреплены на поворотном столике, так что для настройки всех анализаторов при изменении длины волны излучения достаточно только поворота этого столика [62]. Поворотный столик, в свою очередь, крепится на плече 2 Θ мощного прецизионного гониометра. Такая многоканальная схема позволяет повысить эффективность дифрактометра пропорционально количеству каналов и применять высокоразрешающую дифрактометрию в том числе и в исследованиях динамических процессов, протекающих с умеренными скоростями. В Аргоннской Национальной Лаборатории на источнике СИ Advanced Photon Source, США, работает 12-канальный дифрактометр высокого разрешения [63; 64], принимающий излучение из поворотного магнита (станция 11-BM). Дифрактометр высокого разрешения с пятью каналами регистрации действует в Swiss Light Source, Швейцария [65]. Схема, разработанная в ESRF, применена практически без изменений на станции MSPD [66] (Materials Science and Powder Diffraction) в Центре Синхротронного Излучения ALBA, Барселона, Испания.

В Центре Синхротронного Излучения DIAMOND, Великобритания, система детектирования дифрактометра высокого разрешения на канале СИ I11 состоит из пяти блоков, каждый из которых представляет собой уже упоминавшуюся 9-канальную конструкцию [67; 68]. Очевидно, что такой подход увеличивает эффективность дифрактометра еще в пять раз по отношению к дифрактометру в ESRF. На сегодняшний день этот прибор является наиболее совершенным рентгеновским дифрактометром высокого разрешения в мире (Рис.1). Фрагмент рентгенограммы стандартного образца кварца SRM 1878a в области сильного перекрытия рефлексов, полученной на дифрактометре I11 в DIAMOND, показан на Рис.2.

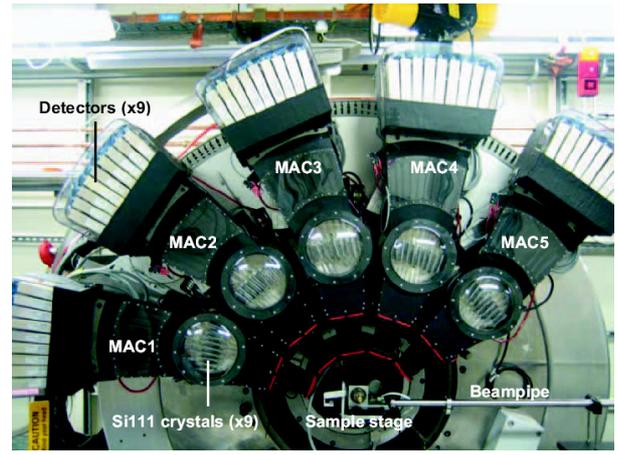
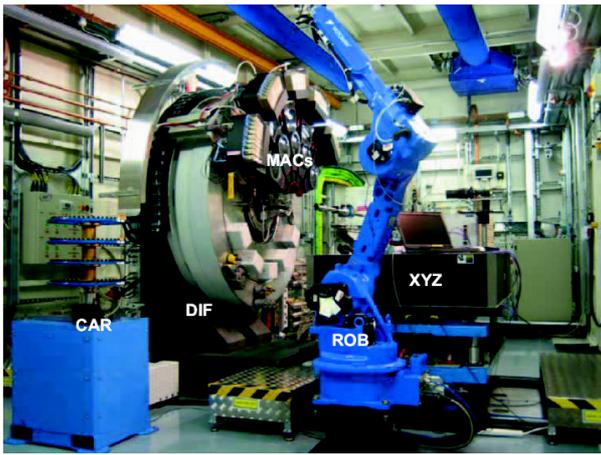


Рис.1. Общий вид и система детектирования дифрактометра на канале I11 источника СИ DIAMOND.

Проводились также эксперименты по использованию позиционно-чувствительных детекторов для прецизионных структурных исследований. В 1987-88 годах в лаборатории HASYLAB применили плоский координатный детектор, установленный так, чтобы регистрировать дифрагированную интенсивность одновременно в диапазоне углов 2.7° по 2Θ . Данные были получены сканированием в большом угловом интервале с шагом 1.7° для того, чтобы перекрывались отдельные фрагменты рентгенограммы и учитывались искажения на краях детектора. Полуширина рефлексов определялась главным образом соотношением между шириной входного коллиматора и радиусом дифрактометра и составляла $\sim 0.03^\circ$, что вполне достаточно для разделения перекрывающихся рефлексов, решения структуры и ее уточнения по методу Ритвельда [69; 70]. Эта работа была выполнена с использованием образцов с известной структурой и носила чисто методический характер. Дальнейшее развитие де-

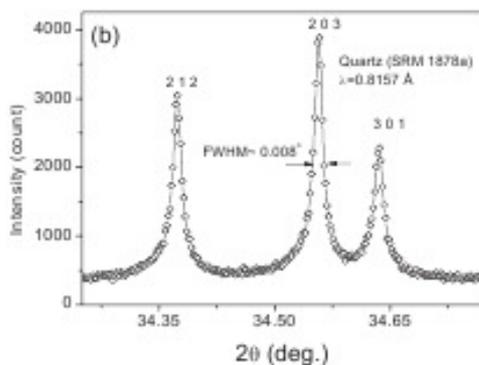


Рис.2. Фрагмент рентгенограммы стандартного образца кварца SRM 1878a, полученной на дифрактометре высокого разрешения в DIAMOND

тектирующей аппаратуры и математических методов обработки первичных экспериментальных данных привело к появлению порошковых дифрактометров на базе одно- и двухкоординатных позиционно-чувствительных детекторов с повышенным разрешением. В Центре СИ Spring-8, Япония, на дифрактометре с большим радиусом активно применяются рентгеновские запоминающие экраны (Image Plates) [71; 72], получено хорошее угловое разрешение, дифрактометр ос-

нащен высоко- и низкотемпературными камерами для проведения динамических экспериментов. Есть аналогичные приборы и в других центрах СИ [73]. Рентгеновские запоминающие экраны обладают замечательными свойствами, в том числе неограниченным динамическим диапазоном, однако они не очень удобны при работе с сильно поглощающими и флюоресцирующими образцами.

1.5. Дифракционные эксперименты с высоким разрешением.

Со времени начала создания дифрактометров для прецизионных исследований поликристаллов на СИ различными группами исследователей в различных центрах СИ проведено огромное количество экспериментов, и число опубликованных работ, как по методике эксперимента, так и по определению неизвестных структур из данных порошковой дифракции на СИ оценивается в несколько сотен. И если в середине 80-х годов проводились лишь пробные эксперименты с хорошо изученными веществами [74–76], то в конце десятилетия с использованием таких дифрактометров решали сложные структуры, такие, как, например, структура тетрагонального $[\text{Si}_{64}\text{O}_{128}] \cdot 4\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$, (пространственная группа $I4_1/amd$, $a=1.0239$ нм, $c=3.4383$ нм, число уточняемых параметров 47), определённая с применением прямых методов [77], что продемонстрировало прекрасные возможности дифрактометров на СИ.

Среди работ, выполненных на СИ в девяностых годах прошлого столетия, следует отметить эксперименты в NSLS, Брукхейвен, США по определению структуры фуллеренов различного состава – $\text{K}_{3-x}\text{C}_{60}$ [78], $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}[\text{Br}_2]_2$ [79], а также орторомбического $\text{Vi}_2\text{CdGeO}_6$ [80]. В Дарсбери, Великобритания, на дифрактометре высокого разрешения были исследованы структуры сложных молекулярных кристаллов – $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}_2$, $\text{Vi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}_2$ и 4-хлоро-,2,6-диметилфенола [81]. С использованием прямых методов решена структура оксалата бария [82].

Развитие метода порошковой дифрактометрии высокого разрешения дало возможность получать экспериментальные данные не только для образцов, находящихся при нормальных условиях, но также и для объектов при высоких или низких температурах в различных атмосферных средах [83; 84]. В этой связи представляет интерес исследование материалов, перспективных для использования в качестве электродов топливных элементов или кислородных мембран для окислительных реакторов. Как правило, такие материалы работают при высоких температурах на границах раздела областей с разным парциальным давлением кислорода. Большое внимание в послед-

нее десятилетие привлекают сложные оксиды со структурой типа перовскита [85], обладающие смешанной электронно-ионной проводимостью, термической и механической устойчивостью. Структурные исследования таких систем проводятся как при обычных условиях для контроля синтеза материала или фазовых и структурных изменений в результате какого-либо воздействия, так и непосредственно в условиях высоких температур и газовых сред [86; 87]. Изменение кислородной стехиометрии в таких системах сопровождается слабым изменением параметров элементарной ячейки [88], и для разделения термического и химического вкладов в коэффициент расширения материала необходимо использовать дифрактометрию высокого разрешения.

Применение кристалла-анализатора (или плоскопараллельного коллиматора) позволяет проводить эксперименты, когда входной монохроматический пучок падает на образец под малым углом, а дифракционная картина регистрируется во всем угловом диапазоне. Такая методика носит название дифракции в скользящем падении. Для поликристаллических материалов этот способ дает возможность исследовать структуру, фазовый состав и микроструктуру тонкого приповерхностного слоя [89], оценивать чистоту и степень шероховатости поверхности [90], для тонких пленок и эпитаксиальных слоев – проводить диагностику гетероструктур [91; 92], в том числе и в процессе их роста.

Для источника СИ азимутальная расходимость первичного монохроматического пучка не превышает обычно 1 миллирадиана, т.е. является пренебрежимо малой. Азимутальная расходимость дифрагированного пучка ведет к асимметричному уширению и смещению дифракционных линий, зависящему от угла дифракции. В области углов $2\Theta < 90^\circ$ рефлекс асимметричен и смещен в сторону меньших углов, при $2\Theta > 90^\circ$ – в обратную. В экспериментах по порошковой дифракции интенсивность рассеяния на углы, близкие к $2\Theta \sim 180^\circ$, регистрируется редко, тогда как дифракционная картина в малых углах представляет определенный интерес. Ограничив азимутальную расходимость дифрагированного пучка, на дифрактометре высокого разрешения можно с хорошей точностью получать рентгенограммы образцов с большими параметрами элементарной ячейки, основные рефлекс которых сосредоточены в малоугловой области. Таковыми являются, например, соли жирных кислот, а также мезоструктурированные силикатные и элемент-силикатные материалы или металл-органические каркасы (Metal-Organic Frameworks, MOFs) [93–96]. Угловой диапазон, в котором наблюдаются рефлекс длиннопериодных структур, находится в промежутке

точной области между малоугловым и широкоугловым рассеянием, и отсутствие aberrаций, обеспечиваемое кристаллом-анализатором (или плоскопараллельным коллиматором), может определяющим образом повысить точность получаемых структурных параметров. Так, определение и уточнение структуры металл-органического каркаса MIL-101 потребовало высокоточных экспериментальных данных в диапазоне углов $2\Theta=1\div 98^\circ$ с шагом по углу 0.005° на длине волны излучения 1.250071 \AA , полученных на канале ID31 в ESRF [97].

Развитие экспериментальных методик, создание новых дифрактометров на базе прецизионной механики и электроники, введение в действие специализированных источников СИ привело к тому, что рентгеновская дифрактометрия с использованием СИ приобрела уже практически рутинный характер. Ежегодно в различных центрах СИ выполняются десятки работ по исследованию структуры поликристаллических материалов, полученные результаты публикуются на сайтах центров СИ, в периодической печати, представляются на различных конференциях. Диапазон объектов исследований включает весьма разнообразные классы, от слабо упорядоченных систем, какими являются, например, катализаторы, до высокоорганизованных структур с большими областями когерентного рассеяния. Метод рентгеновской дифракции на СИ достиг чрезвычайно высокого уровня, и следующим шагом в структурном анализе поликристаллов будет, по-видимому, использование когерентного излучения, производимого рентгеновскими лазерами на свободных электронах [98].

1.6. Явление резонансного (аномального) рассеяния рентгеновского излучения.

Обладая непрерывным гладким спектром в широком диапазоне энергий фотонов, СИ позволяет в каждом конкретном эксперименте по исследованию структуры материалов дифракционными методами выбирать наиболее удобную энергию излучения, а также использовать в структурных исследованиях эффект аномального (или резонансного) рассеяния.

В классической электродинамике при рассмотрении взаимодействия электромагнитных волн с веществом вводится понятие дисперсии диэлектрической проницаемости, т.е. зависимости диэлектрической проницаемости среды ε от частоты падающей электромагнитной волны ω [99]. В области очень больших частот такая зависимость имеет вид:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m\omega^2},$$

где N есть число электронов во всех атомах единицы объема вещества, e и m – заряд и масса электрона, соответственно. Классическая теория дисперсии предполагает, что атомы рассеивают электромагнитное излучение так, как будто они содержат диполи с некоторыми определенными собственными частотами ω_0 . Эти частоты обычно отождествляют с частотами поглощения атомов, и формула для диэлектрической проницаемости справедлива для частот, далеких от частот поглощения. Такие диполи можно рассматривать как осцилляторы, у которых происходят простые гармонические колебания зарядов $\pm e$ с относительным смещением x за время t . В поле падающей с частотой ω волны колеблющийся диполь становится источником рассеянной сферической волны с амплитудой на единичном расстоянии:

$$A = \frac{e^2}{mc^2} \frac{\omega^2 E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + ik\omega}.$$

Функция атомного рассеяния (атомный фактор рассеяния) определяется как отношение амплитуды волны, рассеянной осциллятором, к амплитуде волны, рассеянной свободным электроном. Для свободного электрона амплитуда рассеянной волны определяется выражением $A' = -(e^2/mc^2)E_0$, поэтому функция рассеяния диполя с собственной частотой ω_0 (функция атомного рассеяния, атомный фактор рассеяния) в случае падающей волны с частотой ω дается выражением:

$$f = \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + ik\omega}.$$

Атомный фактор рассеяния однозначно связан с показателем преломления среды n :

$$n = 1 - \frac{2\pi N e^2}{m\omega^2} f$$

Если $\omega \ll \omega_0$, то показатель преломления больше 1, если $\omega \gg \omega_0$, что обычно имеет место для рентгеновского излучения, показатель преломления меньше 1, и при достаточно малых углах падения излучения на границу раздела «среда–вакуум» возникает упоминавшийся ранее эффект полного внешнего отражения (ПВО). Согласно определению, f есть величина комплексная, которую можно представить в виде:

$$f = f' + if'', \quad n = 1 - \alpha - i\beta,$$

так что

$$\alpha = \frac{2\pi N e^2}{m\omega^2} f', \quad \beta = \frac{2\pi N e^2}{m\omega^2} f''.$$

Тогда у среды будет коэффициент поглощения μ_0 для излучения с частотой ω :

$$\mu_0 = \frac{4\pi N e^2}{m\omega c} f'',$$

где f'' есть мнимая часть атомного фактора рассеяния.

Действительная и мнимая части атомного фактора рассеяния экспериментально могут быть определены различными способами. Например, из спектра поглощения можно получить мнимую часть f'' , а действительная часть f' вычисляется из соотношений Крамерса–Кронига, связывающих между собой действительную и мнимую компоненты фактора атомного рассеяния:

$$f'(\omega) = \frac{2}{\pi} \text{v.p.} \int_0^{\infty} \frac{\omega' f''(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'$$

$$f''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{v.p.} \int_0^{\infty} \frac{f'(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'$$

где интегралы берутся в смысле главного значения по Коши.

Эффект аномального рассеяния заключается в изменении фактора рассеяния атома при приближении энергии падающего на исследуемый образец излучения к резонансной энергии (или энергии края поглощения) этого атома. Резонансные энергии индивидуальны для каждого химического элемента, поэтому фактор рассеяния определенного элемента можно селективно изменять, выбирая соответствующую энергию падающего излучения. Фактор рассеяния атома удобно представлять в виде суммы зависящего от угла рассеяния, но не зависящего от частоты (энергии) падающего излучения нерезонансного члена и зависящих от энергии, но практически не зависящих от угла дисперсионных поправок. Такое представление имеет вид:

$$f(s, E) = f_0(s) + \Delta f'(E) + i\Delta f''(E),$$

где $f_0(s)$ - не зависящая от энергии часть фактора рассеяния, $\Delta f'(E)$ и $\Delta f''(E)$ - действительная и мнимая дисперсионные поправки, $s = 2 \sin \Theta / \lambda$ – вектор рассеяния.

На Рис.3 представлен характерный вид нерезонансной части атомного фактора рассеяния никеля, меди и палладия в зависимости от вектора рассеяния, а на Рис.4 приведены действительная и мнимая дисперсионные поправки в зависимости от энергии излучения для никеля.

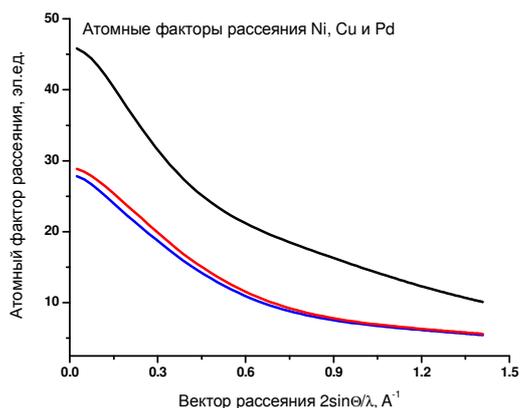


Рис.3. Зависимость факторов рассеяния Ni, Cu и Pd от угла рассеяния.

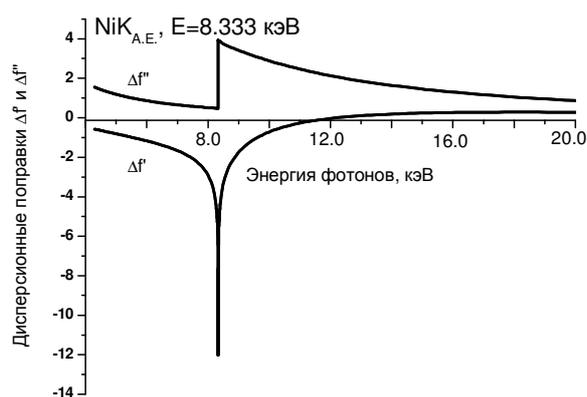


Рис.4. Действительная и мнимая дисперсионные поправки для Ni в зависимости от энергии излучения.

Аномальная дисперсия. Теоретические основы явления аномальной дисперсии изложены в книгах Р.Джеймса [99], М.А.Блохина [100], Ё.Васеды [101] и др. В 1974 году был выпущен сборник статей, посвященных теории и применению эффекта аномального рассеяния, под редакцией С.Рамасешана и С.К.Абрахамса [102], а в 1994 году вышла книга “Resonant Anomalous X-ray Scattering. Theory and Applications” под редакцией Г.Матерлика [103]. Характер взаимодействия рентгеновского излучения с веществом в области резонансной дисперсии представляет интерес как с фундаментальной точки зрения [104–106], так и с точки зрения весьма разнообразных применений резонансных эффектов в исследовании структуры конденсированного состояния [107–110]. В июне 2011 года во Франции была проведена конференция Resonant Elastic X-ray Scattering in Condensed Matter [111], на которой были представлены современные результаты по теории и применению эффекта резонансного рассеяния.

Как правило, инструментальная конфигурация дифрактометра на СИ для экспериментов с использованием эффекта резонансного рассеяния не отличается от конфигурации дифрактометра высокого разрешения. Подавляющее большинство станций дифрактометрии высокого разрешения в синхротронных центрах позволяют проводить эксперименты с аномальным рассеянием. Тем не менее, применение эффекта резонансного рассеяния сопряжено с некоторыми экспериментальными трудностями. Во-первых, накладываются существенные ограничения на степень монохроматизации излучения. Полоса пропускания монохроматора представляет собой функцию распределения по энергиям с малой шириной и «крыльями» в стороны низких и высоких

энергий. В то же время, ширина электронного уровня также имеет конечное значение, и при перекрытии этих «крыльев» возникает нежелательное поглощение излучения в образце и, следовательно, уменьшение дифрагированной интенсивности. Чтобы минимизировать влияние «крыльев», используют обычно монохроматоры многократного отражения [22]. Во-вторых, вблизи края поглощения действительная часть дисперсионной поправки существенным образом зависит от энергии, поэтому очень важно, чтобы энергия излучения оставалась постоянной на протяжении времени накопления рентгенограммы. В третьих, величина изменения дифрагированной интенсивности вблизи края поглощения обычно не превышает 20% для чистого элемента и падает пропорционально его концентрации в образце. Следовательно, для накопления удовлетворительной статистики требуется высокая входная интенсивность и довольно продолжительное время экспозиции в точке. Поэтому дифрактометры, предназначенные для использования эффекта резонансного рассеяния, предпочтительнее располагать на ондуляторных каналах, хотя в некоторых случаях бывает достаточно излучения из поворотного магнита такого источника, как, например, ESRF, Spring-8 или APS. Так, на канале BM2 в ESRF были выполнены чрезвычайно тонкие эксперименты по исследованию квантовых точек с применением эффекта резонансной дифракции [112].

1.7. Использование эффекта аномального рассеяния в структурных исследованиях.

Многоволновая Аномальная Дифракция (МАД). В общем случае разница интенсивностей, измеренных на двух энергиях излучения в области резонанса, дается выражением:

$$\Delta I = I(E_2) - I(E_1) \sim (\Delta f_2' - \Delta f_1') \left(\sum_i f_i e^{ik(x_i - x_a)} + \sum_j f_j e^{-ik(x_j - x_a)} \right) + i(\Delta f_2'' - \Delta f_1'') \left(\sum_j f_j e^{-ik(x_j - x_a)} - \sum_i f_i e^{ik(x_i - x_a)} \right),$$

где f_a – нерезонансная часть фактора рассеяния резонансно рассеивающего атома, $\Delta f_1'$, $\Delta f_2'$, $\Delta f_1''$, $\Delta f_2''$ – действительные и мнимые дисперсионные поправки к фактору рассеяния резонансно рассеивающего атома для двух энергий излучения, f_i , f_j – факторы рассеяния остальных атомов в структуре, k – вектор рассеяния $4\pi \sin \Theta / \lambda$, x_i , x_j – координаты входящих в структуру атомов. Суммирование ведется по всем атомам в

структуре. Если из эксперимента получить модули структурных амплитуд и величины изменения их фаз при изменении фактора рассеяния определенного сорта атомов, можно определить значение фазы резонансно рассеивающего атома. Для этого требуется точное измерение интенсивностей дифракционных пиков для как минимум трех энергий излучения, так, чтобы обеспечить максимальную разницу $\Delta f_2' - \Delta f_1'$ при малом изменении мнимой части и максимальную разницу $\Delta f_2'' - \Delta f_1''$ при малом изменении действительной дисперсионной поправки [113; 114]. Этот метод, получивший название Многоволновой Аномальной Дифракции (Multi-wavelength Anomalous Diffraction, MAD), эффективно используется в исследованиях структур больших биологических молекул.

Diffraction Anomalous Fine Structure (DAFS). Метод DAFS сочетает в одном эксперименте рентгеновскую дифракцию и спектроскопию поглощения. В этом методе структурную информацию о дальнем порядке, содержащуюся в дифракционных картинах, дополняет чувствительная к химическому составу и локальной структуре рентгеновская спектроскопия поглощения. Суть метода заключается в измерении зависимости интенсивности дифракционных рефлексов от энергии падающего излучения как в области до края поглощения определенного химического элемента, так и за его порогом ионизации (область XANES). Интенсивность отдельного рефлекса испытывает осцилляции, подобные осцилляциям поглощенной интенсивности в абсорбционной спектроскопии. Анализируя характер изменения интенсивности индивидуального рефлекса или группы рефлексов с энергией излучения, можно получить информацию о локальном окружении резонансно рассеивающего атома в определенной кристаллографической позиции. И хотя теоретические основы метода DAFS были сформулированы в 50-е годы прошлого века, и первые отдельные эксперименты проводились в 80-х годах, интенсивное развитие и применение метод получил в последние 20 лет [115; 116] после появления источников СИ 3-го поколения [117–119].

Повышение контраста. В области энергий до края поглощения существенную роль играет действительная часть дисперсионной поправки, тогда как мнимая часть невелика, практически постоянна и резко возрастает при переходе энергии излучения за край поглощения данного элемента. В таком случае разность интенсивностей, измеренных вблизи и вдали от края поглощения со стороны низких энергий, определяется действительной частью дисперсионной поправки. Если в исследуемом материале присутствуют атомы с близкими атомными номерами, для повышения кон-

траста при слабом поглощении может быть применено явление аномального рассеяния [120; 121]. Селективное изменение фактора рассеяния одного из типов атомов позволяет по изменению интенсивности дифракционных максимумов локализовать в структуре атомы данного типа и увеличить контраст между атомами с близкими атомными номерами. Тот же принцип позволяет различать в структуре атомы одного элемента, находящиеся в разных степенях окисления, поскольку в этом случае энергии краев поглощения этих атомов отличаются вследствие химического сдвига уровня [122–124].

Применительно к рентгенофазовому анализу, эффект аномального рассеяния может помочь в идентификации определенной фазы, например, при значительном перекрывании рефлексов двух различных фаз, одна из которых содержит аномально рассеивающие атомы [108].

Парциальные функции радиального распределения электронной плотности. При исследовании слабо окристаллизованных, высокодисперсных и аморфных материалов разностная интенсивность рассеяния вблизи и вдали от резонанса со стороны низких энергий $\Delta I(s)$ может быть выражена через парциальные функции радиального распределения электронной плотности $\rho_{Aa}(r)$ вокруг атомов определенного сорта:

$$\Delta I(s) = 2n_A (\Delta f'_A(E_1) - \Delta f'_A(E_2)) \left\{ f_A^0(s) + \sum_{a=1}^n f_a(s) \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (\rho_{Aa}(r) - \rho_{0a}) \frac{\sin(sr)}{sr} dr \right\},$$

где n_A - концентрация резонансно рассеивающих атомов в образце, ρ_{0a} - средняя электронная плотность нерезонансных атомов, $f_A^0(s)$ - нерезонансная часть фактора рассеяния атома A , $f_a(s)$ - факторы рассеяния остальных атомов в образце. Парциальная функция радиального распределения атомов $\rho_{Aa}(r)$ получается преобразованием Фурье разностной интенсивности рассеяния:

$$4\pi r^2 \rho_{Aa}(r) \sum_{a=1}^n k_a = 4\pi r^2 \rho_0 \sum_{a=1}^n k_a + \frac{2r}{\pi} \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \frac{\Delta I(s) - 2n_A (\Delta f'_A(E_1) - \Delta f'_A(E_2)) f_A^0(s)}{2n_A (\Delta f'_A(E_1) - \Delta f'_A(E_2)) f_e(s)} \cdot \frac{\sin(sr)}{sr} ds,$$

где k_a - эффективное число электронов атома a , ρ_0 - средняя электронная плотность в образце.

Традиционный метод радиального распределения электронной плотности дает в результате набор всех парных корреляционных функций (парциальных функций радиального распределения электронной плотности), присутствующих в данном образ-

це. При этом не имеется каких-либо принципиальных ограничений на количество регистрируемых координационных сфер. Использование эффекта аномального рассеяния существенно развивает данный метод, придавая ему селективность по химическим элементам [125–129]. Некоторым недостатком метода РРЭП с использованием эффекта аномального рассеяния следует считать его практическую непригодность для исследования окружения относительно лёгких атомов, например, атомов $3d$ -переходных металлов. Как известно, в традиционном методе РРЭП обычно используют излучение с малой длиной волны (MoK_α , AgK_α) для увеличения диапазона векторов рассеяния и, следовательно, повышения разрешающей способности метода. Поскольку края поглощения лёгких элементов лежат в области энергий <10 – 11 кэВ, рабочая энергия излучения соответствует энергии края поглощения, диапазон $s=2\sin\Theta/\lambda$ в этом случае оказывается малым, вследствие чего координационные пики на кривой РРЭП получаются размытыми. Наилучшие результаты применения метода РРЭП с использованием эффекта аномального рассеяния следует ожидать при исследовании окружения атомов, энергии ионизации $1s$ -уровня которых лежат в области от 20 до 60 кэВ (0.06–0.02 нм). Казалось бы, это обстоятельство сужает круг возможных объектов исследований, исключая из него элементы тяжелее гафния. Но эффект аномального рассеяния проявляется как вблизи K -края поглощения, так и вблизи L -краёв, поэтому в таком диапазоне энергий можно использовать методику практически для всех элементов, за исключением тех, что расположены до 5 периода Таблицы Менделеева.

Перечисленными примерами не исчерпывается применение эффектов резонанса в структурных исследованиях. Обширный класс представляют работы, связанные с анизотропией дисперсионных поправок, вызывающей появление запрещенных рефлексов [130; 131], магнитным рассеянием, различного рода зарядовыми или магнитными упорядочениями [132–135]. Теоретически показано, что такого рода эффекты могут быть зарегистрированы на поликристаллических и даже аморфных образцах [136], но экспериментальные исследования выполняются с использованием монокристаллов, поэтому в данном случае представляют лишь общеобразовательный интерес.

Заключение к Главе 1.

За прошедшие после первых экспериментов 50 лет СИ нашло разнообразные применения как в научно исследовательских, так и в технологических областях. Появились специализированные накопительные кольца, параметры которых оптимизиро-

ваны для использования СИ. Количество статей в научных журналах, посвященных результатам, полученным с использованием СИ, в год превышает тысячу. Международный Союз Кристаллографов с 1994 года издает *Journal of Synchrotron Radiation*, в российском издательстве «Наука» выходит журнал «Поверхность: Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования». Ежегодно проводятся международные и национальные конференции по использованию СИ. Степень совершенства источников СИ и разнообразной оптической и регистрирующей аппаратуры достигли уже очень высокого уровня. И хотя в мире разрабатываются и создаются источники четвертого поколения на базе лазеров на свободных электронах и ускорителей-рекуператоров, возможности действующих источников СИ, в том числе и в области дифрактометрии поликристаллов, еще в течение долгого времени не будут исчерпаны. Поэтому развитие и применение рентгенодифракционной аппаратуры и методик, основанных на использовании СИ, по-прежнему остается актуальным и востребованным. Предлагаемая работа направлена на создание инструментально-методического рентгенодифракционного комплекса на базе экспериментальных станций на каналах №2 и №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3 в Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения и решение с его помощью ряда актуальных исследовательских задач.

ГЛАВА 2. АППАРАТУРА И МЕТОДЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ В СИБИРСКОМ ЦЕНТРЕ СИ

Рентгенодифракционные исследования, описанные в работе, были выполнены на источнике СИ ВЭПП-3 в Сибирском Центре Синхротронного Излучения (Институт ядерной физики им.Г.И.Будкера Сибирского отделения РАН).

2.1. Характеристика источника СИ

Источником СИ на накопителе электронов ВЭПП-3 служит трёхполюсный вигглер с полем 2 Тл. Энергия электронов в накопителе 2.0 ГэВ, средний ток 100 мА [137]. Оценка интенсивности, расходимости пучка СИ и критической длины волны излучения даёт следующие значения:

- критическая длина волны $\lambda_c=0.25$ нм
- спектральный поток фотонов при $\lambda\sim 0.15-0.2$ нм и $\Delta\lambda/\lambda\sim 10^{-4}$ $N=5\cdot 10^9$ фотон/сек·мрад;
- вертикальная расходимость пучка СИ при $\lambda\sim 0.15-0.2$ нм $\delta\psi\sim 0.25$ мрад.

Согласно экспериментальной оценке, значение спектрального потока фотонов $N\sim 3\cdot 10^9$ фотон/сек·мрад.

2.2. Экспериментальная станция на канале №2 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3

Установка для прецизионных дифракционных исследований поликристаллических материалов, смонтированная на канале №2 вывода синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3М в Сибирском Центре Синхротронного Излучения (Институт Ядерной Физики СО РАН) и включающая в себя систему коллимации, монохроматор, дифрактометр, радиационную защиту и систему автоматизации эксперимента, носит название «станция “Аномальное Рассеяние”» [138]. Данный параграф посвящён описанию конструкции станции “Аномальное Рассеяние” и её технических характеристик.

2.2.1. Описание станции «Аномальное Рассеяние»

Общая схема станции “Аномальное Рассеяние” представлена на Рис. 2.1.1. 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 $\Delta\lambda/\lambda \sim (1-3) \cdot 10^{-4}$. За монохроматором установлена горизонтальная фоновая щель и танталовая ловушка прямого пучка, прошедшего сквозь кристалл. Мониторинг интенсивности входного монохроматического пучка осуществляется сцинтилляционным детектором «сцинтиллятор NaI(Tl) – фотоумножитель ФЭУ-130» по интенсивности 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 флюоресценции. Затем, используя край поглощения как репер, производится настройка монохроматора на нужную длину волны. При этом ошибка как правило не превышает $(1-5) \cdot 10^{-5}$ нм. Точное значение длины волны определяется обычно по положению рефлексов эталонного образца в области больших углов $2\Theta \sim 120^\circ$.

Дифрактометр, установленный на станции, создан на базе двух прецизионных гониометров производства фирмы Microcontrol, обеспечивающих независимое движение образца и детектора с минимальным шагом по углу $2\Theta = 0.001^\circ$. Регистрация дифрагированного излучения осуществляется детектором, аналогичным используемому для мониторинга входного пучка. Сигнал с детектора поступает на вход анализатора спектра, пороги дискриминации которого установлены так, чтобы исключить регистрацию излучения высших гармоник.

Управление станцией производится с помощью комплекса автоматизации на базе персонального компьютера. Система осуществляет контроль состояния станции и обеспечивает сбор данных в процессе эксперимента.

Между образцом и детектором установлен плоский совершенный кристалл Ge(111), выполняющий функцию анализатора. Как было отмечено ранее, применение кристалла-анализатора делает дифрактометр нечувствительным к таким ошибкам юстировки как смещение образца относительно оси гониометра и нарушение соотноше-

ния $\Theta-2\Theta$. Общая схема дифрактометра представлена на Рис.5, а Рис.6 иллюстрирует работу кристалла-анализатора.

Канал СИ №2
накопителя электронов ВЭПП-3
Сибирский Центр
Синхротронного Излучения

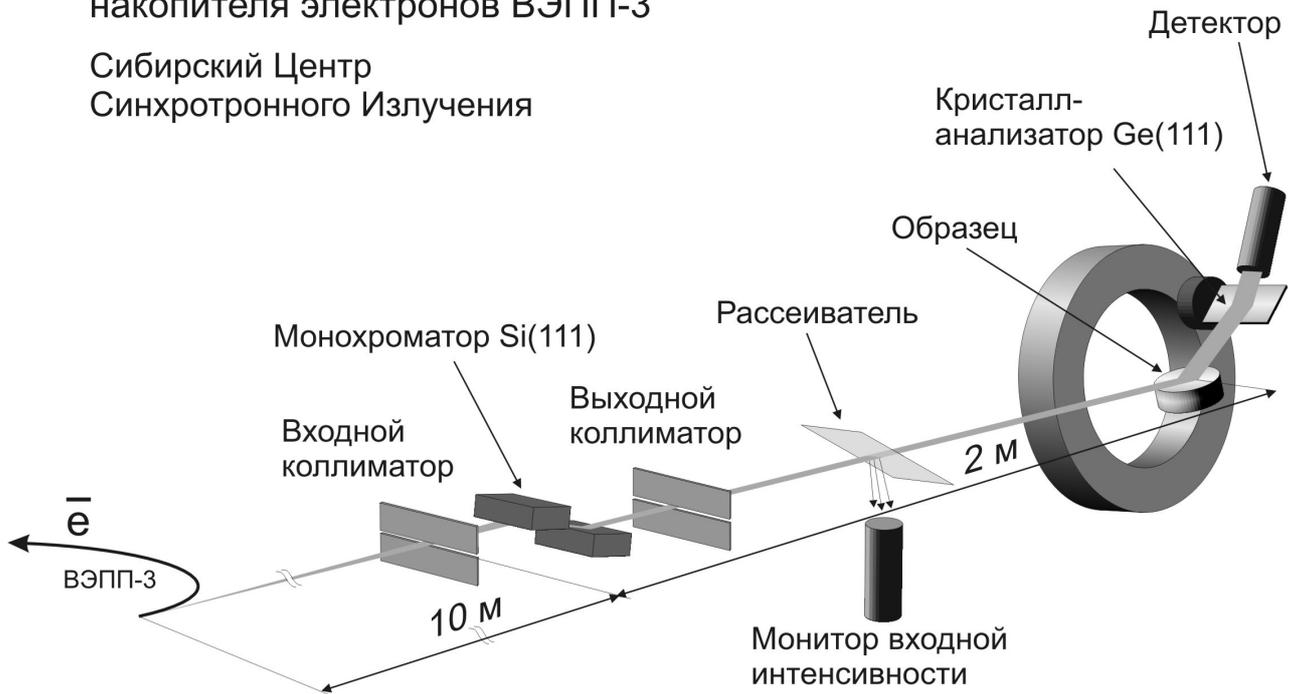


Рис.5. Общая схема экспериментальной станции на канале №2 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3.

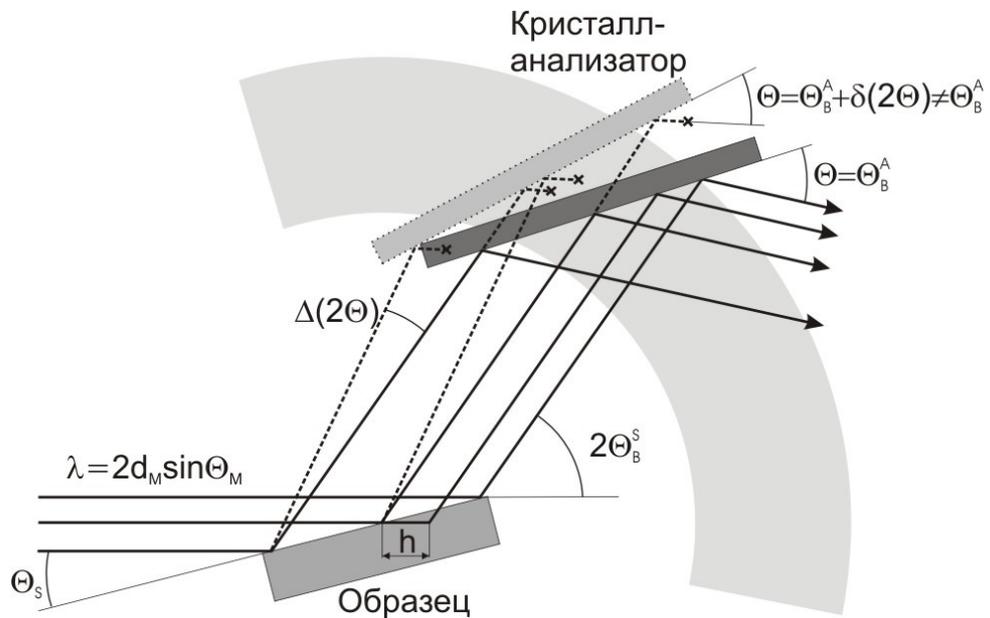


Рис.6. Схема работы кристалла-анализатора. Здесь d_M и Θ_M – межплоскостное расстояние и угол Брэгга монохроматора, определяющие рабочую длину волны, $2\Theta_B^s$ – угол Брэгга рефлекса образца, $\Delta(2\Theta)$ – отклонение плеча детектора от угла Брэгга.

2.2.2. Инструментальные характеристики дифрактометра

Вопрос теоретического расчёта инструментального разрешения порошковых дифрактометров рассматривался в подробностях многими авторами. Как известно, инструментальная функция рентгеновского дифрактометра представляет собой свёртку углового и спектрального распределения излучения с функциями пропускания всех оптических элементов дифрактометра. Наиболее строгий подход к расчёту инструментальной функции дифрактометра с совершенными кристаллами в качестве монохроматора и анализатора был осуществлён в работе [139] на основе динамической теории дифракции. Упрощённые формулы для практических расчётов инструментальной функции дифрактометра можно найти в [140; 141]. Автор [142] приводит выражения, численное интегрирование которых даёт не только ширину инструментальной функции, но и форму её профиля в каждом конкретном случае. Аналитическое выражение для инструментального уширения рефлексов получают, предполагая, что каждая функция, входящая в свёртку, является функцией Гаусса с соответствующей шириной.

2.2.3. Формулы для теоретического расчёта инструментального разрешения дифрактометра

Для инструментальной конфигурации станции, изображённой на Рис. 2.1.1 (монохроматор и анализатор – совершенные кристаллы, монохроматор и анализатор антипараллельны образцу) ширина инструментальной функции в зависимости от угла 2Θ описывается формулой:

$$(\Delta_{instr}(2\Theta))^2 = \Delta_a^2 + \frac{1}{2} \left(2\sigma_{3,4} \frac{tg\Theta}{tg\Theta_m} - \frac{tg\Theta_a}{tg\Theta_m} \right)^2 \Delta_m^2 + \left(\sigma_{3,4} + 2\sigma_{3,4} \frac{tg\Theta}{tg\Theta_m} - \frac{tg\Theta_a}{tg\Theta_m} \right)^2 \alpha^2,$$

где Δ_a , Δ_m , – соответственно, ширины рефлексов анализатора и монохроматора, α – расходимость пучка СИ в вертикальной плоскости, Θ_a , Θ_m – углы Брэгга анализатора и монохроматора, $\sigma_{3,4} = \pm 1$ для конфигураций соответственно с параллельными и антипараллельными образцом и анализатором. Это аналитическое выражение получено в предположении, что функции пропускания всех оптических элементов, а также угловое распределение интенсивности пучка СИ имеют гауссову форму.

Величины Δ_a и Δ_m по сравнению с вертикальной расходимостью пучка СИ являются пренебрежимо малыми и не играют заметной роли в разрешении дифрактометра. Существенный вклад в ширину рефлексов вносит расходимость дифрагированного пучка в плоскости, перпендикулярной плоскости дифракции (азимутальная

расходимость). Особенно заметен этот вклад в малых углах дифракции. Зависимость уширения рефлексов вследствие этой расходимости от угла дифракции описывается выражением [141]:

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

где Φ – азимутальная расходимость дифрагированного пучка. Предполагая, что форма этой функции также является гауссовой, это дополнительное уширение можно учесть по формуле:

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

2.3. Экспериментальная станция на канале №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3

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 на синхротронном излучении. Эксперименты на станции проводятся с использованием монохроматического излучения с дисперсией по углу. В силу поляризационных особенностей СИ плоскость дифракции выбирается перпендикулярно плоскости поляризации излучения, то есть вертикальной. Станция включает в себя монохроматор и систему коллимации излучения, систему детектирования излучения, дифрагированного образцом, рентгеновские камеры, в которых помещается образец и могут быть созданы различные условия, а также вспомогательное оборудование. Монохроматор однократного отражения расположен непосредственно в бункере СИ, дифрактометр и вспомогательное оборудование вынесены в помещение над бункером. Общая схема станции представлена на Рис.7.

Канал СИ №6 накопителя электронов ВЭПП-3

Сибирский Центр
Синхротронного Излучения

Схема с позиционно-чувствительным детектором в режиме разрешения по времени

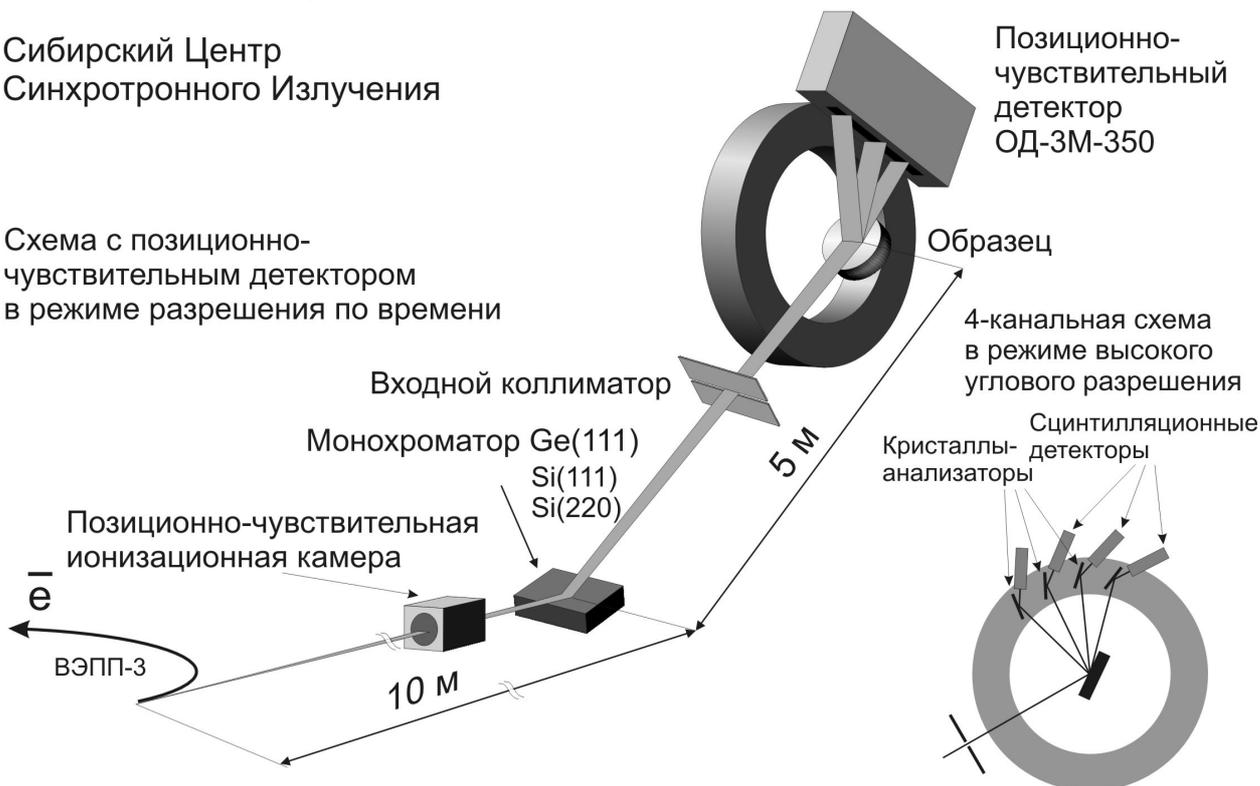


Рис.7. Общая схема экспериментальной станции на канале №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3.

2.3.1. Монохроматор и система коллимации пучка СИ

Монохроматизация первичного «белого» пучка СИ осуществляется однократным отражением излучения от плоского совершенного кристалла с отклонением пучка в вертикальной плоскости на фиксированный угол. Величина угла определяется геометрическими условиями расположения станции и составляет $\sim 30^\circ$ к медианной плоскости накопителя (Рис.8). Рабочая энергия излучения зависит от типа кристалла, используемого в качестве монохроматора. На станции применяются три типа кристаллов – Ge(111), Si(111) и Si(220). Кристаллы установлены на гониометре, имеющем минимальный шаг по углу 0.00006° и способном совершать полный оборот, так что смена кристаллов и, соответственно, рабочей энергии излучения осуществляется простым поворотом гониометра на заданный угол. 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).

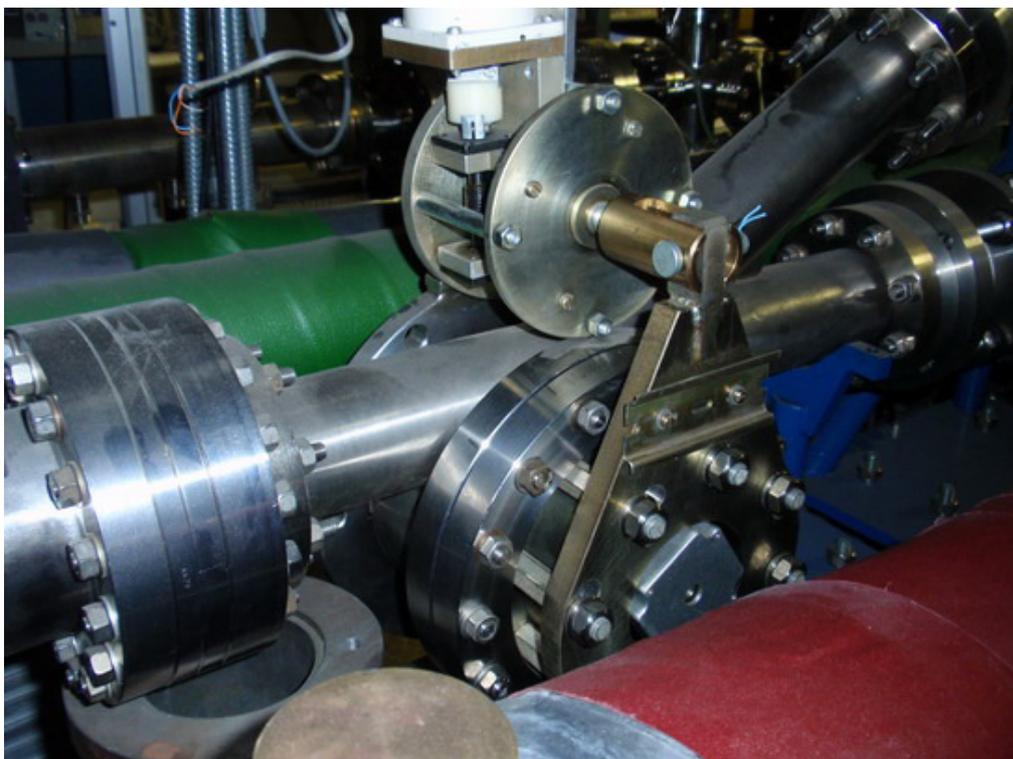


Рис.8. Внешний вид монохроматора на канале №6.

Энергетическое разрешение монохроматора зависит от угловой расходимости первичного пучка СИ в вертикальной плоскости, которая обратно пропорциональна энергии частиц в накопителе, $\alpha \sim mc_e^2/E$, где mc_e^2 - энергия покоя электрона, E – энергия частиц в накопителе, и имеет величину порядка десятых долей миллирадиана. В частности для накопителя электронов ВЭПП-3 с энергией 2 ГэВ $\alpha \sim 0.25$ мрад. Следовательно, энергетическое разрешение, определяемое естественной расходимостью пучка СИ и углом падения излучения на кристалл-монохроматор, $\Delta\lambda/\lambda \sim \Delta \cdot ctg\Theta_m \sim 10^{-3}$, $\Theta_m \sim 15^\circ$. С другой стороны, вертикальная расходимость пучка электронов, зависящая от одного из параметров накопительного кольца – вертикального эмиттанса, для накопителя ВЭПП-3 не превышает $3 \cdot 10^{-5}$ рад при вертикальном размере источника 0.1 мм, и, следовательно, не вносит заметного вклада в расходимость пучка СИ и в энергетическое разрешение. Поэтому для повышения разрешения используется выходной коллиматор, ограничивающий вертикальный размер пучка СИ. При этом заметно падает интенсивность монохроматического пучка, приходящего на образец, однако для большинства экспериментов ее оказывается достаточно, а энергетическое разрешение улучшается до $\sim 10^{-4}$ при размере щели коллиматора ~ 0.1 мм.

В процессе работы кристалл-монокроматор подвержен радиационной нагрузке, поскольку на него падает вся мощность СИ за исключением инфракрасной и оптической компонент, которые поглощаются в материале бериллиевых окон, отделяющих высокий вакуум накопительного кольца от среднего вакуума в каналах СИ. Радиационная нагрузка вызывает нагрев кристалла и, как следствие, его тепловое расширение и изменение межплоскостных расстояний. Это приводит к слабому, но заметному изменению длины волны монокроматического излучения. С течением времени ток в накопительном кольце уменьшается, характерное время жизни пучка электронов ~6-8 часов, соответственно, падает и радиационная нагрузка на кристалл, что ведет к его охлаждению. Уменьшение параметра решетки кристалла с температурой влечет за собой при фиксированном угле падения излучения на кристалл уменьшение длины волны монокроматического излучения. Величина эффекта может составлять до $5 \cdot 10^{-4}$, что, в свою очередь, вызовет смещение дифракционных линий образца. Экспериментальные данные показывают, что сдвиг дифракционных линий, вызванный изменением тепловой нагрузки на кристалл-монокроматор, в рабочей области углов ($2\Theta \sim 20 \div 70^\circ$) не превышает $\sim 0.02-0.04^\circ$. Это заметная величина, которую следует принимать во внимание при проведении экспериментов, особенно, если образец является хорошо окристаллизованным и демонстрирует узкие дифракционные линии. Разумеется, если эксперимент кратковременный, ток в накопителе, а вместе с ним радиационная нагрузка на кристалл и длина волны излучения, не успевают измениться, но в случае длительного эксперимента, время которого сопоставимо со временем жизни пучка в накопителе, сдвиг длины волны должен быть учтен.

Расстояние от точки излучения до монокроматора ~10 м, от монокроматора до входного коллиматора дифрактометра и до образца ~5 м. При таких параметрах оптической схемы необходима стабильность пространственного положения источника излучения с точностью примерно на порядок лучшей естественной расходимости пучка СИ. Стабильность положения пучка СИ обеспечивается специальной системой стабилизации орбиты в накопителе электронов ВЭПП-3 [143]. Система контролирует положение орбиты электронов, измеряя положение и угол выхода пучка СИ из накопителя. Оцениваемая точность положения орбиты электронов не превышает ± 1.5 мкм и отклонения вертикального угла ± 1 мкрад, что приводит к изменению положения пучка СИ не более чем ± 10 мкм, что вполне удовлетворяет требованиям проводимых экспериментов.

2.3.2. Системы детектирования

На станции предусмотрена возможность использования двух различных систем детектирования. Одна из них реализована на базе рентгеновского однокоординатного беспараллаксного позиционно-чувствительного детектора ОД-3М-350 и предназначена для быстрой регистрации рентгенограмм в экспериментах с временным разрешением. Вторая представляет собой четырехканальную схему, состоящую из плоских совершенных кристаллов-анализаторов и сцинтилляционных детекторов, и может быть применена для получения рентгенограмм с высоким угловым разрешением. Исторически вторая схема была реализована раньше, поэтому станция получила свое название «Прецизионная Дифрактометрия».

Детектор ОД-3М-350. Рентгеновский однокоординатный позиционно-чувствительный беспараллаксный детектор ОД-3М-350 [144] был разработан и изготовлен в Институте ядерной физики им.Г.И.Будкера СО РАН для проведения дифракционных экспериментов на синхротронном излучении. Детектор представляет собой многопроволочную ионизационную камеру, в которой регистрируемый сигнал снимается с полосок (стрипов) катодной плоскости. Камера детектора имеет плоское бериллиевое входное окно размером $250 \times 10 \text{ мм}^2$, за которым расположены дрейфовые электроды, анодная проволочная структура и стриповая плоскость. Стрипы направлены в одну точку, называемую фокусом детектора и находящуюся на расстоянии 350 мм от входного окна. Верная структура расположения стрипов обеспечивает отсутствие aberrаций на краях детектора по отношению к центральной области, таким образом, детектор не имеет параллакса и регистрирует дифракционную картину без искажений.

Детектор позволяет регистрировать дифрагированную интенсивность в диапазоне углов $\sim 30^\circ$. Работа детектора осуществляется в счетном режиме, т.е. фиксируется каждый отдельный квант, пришедший в рабочую область детектора, и определяется его координата независимо от других квантов. Вычисление координаты пришедшего фотона производится по амплитудам сигналов, полученных с трех последовательных стрипов. Распределение амплитуд аппроксимируется пиковой функцией, окончательно координата события вычисляется по максимуму функции распределения. Точность определения координаты события – $1/64$ ширины стрипа ($\sim 70 \text{ мкм}$). Всего детектор имеет $52 \text{ стрипа} \times 64 = 3328$ каналов. Угловая ширина канала $\sim 0.01^\circ$.

Перед началом работы производится калибровка и градуировка детектора. Для проведения калибровки детектор засвечивается по возможности наиболее равномерным распределением интенсивности излучения, например, излучением, рассеянным на большие углы на каком-нибудь аморфном образце. Количество всех зарегистрированных событий делится на число каналов детектора, получается среднее значение числа событий в одном канале. Далее, формируется массив множителей, компенсирующих отклонения числа событий в каждом канале от среднего значения. Иными словами, калибровка детектора состоит в нормировке числа событий, зарегистрированных в каждом канале, на эффективность канала. Массив калибровочных коэффициентов индивидуален для каждой калибровки. Рекомендуется производить калибровку при любом изменении условий эксперимента, например, при замене рабочей газовой смеси в детекторе или при изменении энергии излучения.

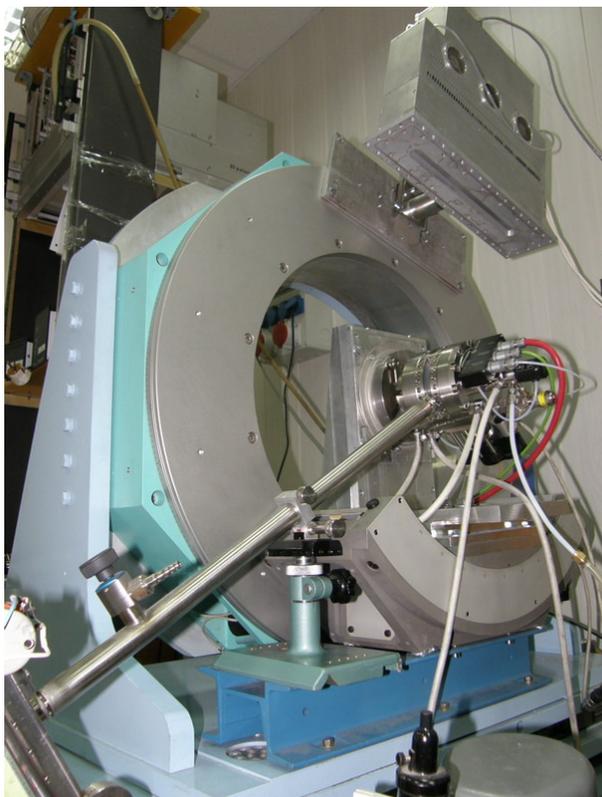


Рис.9. Общий вид дифрактометра.

Детектор установлен на прецизионном гониометре HUBER 480 и может быть позиционирован по углу 2Θ в требуемое положение, определяемое конкретными условиями эксперимента (Рис.9). Непосредственно перед проведением измерений выполняется градуировка детектора по рентгенограмме стандартного образца. Обычно в качестве стандарта используется корунд (NIST Standard Reference Material SRM676) или кремний (NIST Standard Reference Material SRM640). Предпочтительнее использовать SRM676, потому что в регистрируемую область углов попадает большее количество рефлексов, и точность градуировки повышается. Процедура градуировки состоит в сопоставлении номера канала детектора соответствующему межплоскостному расстоянию на рентгенограмме. По полученной рентгенограмме стандарта определяются положения рефлексов в шкале каналов детектора. Эти положения рефлексов являются реперными точками для преобразования шкалы каналов детектора в шкалу межплоскостных расстояний. Результаты такой градуировки являются наиболее точными, т.к. в данном случае не

требуется знания ни длины волны излучения, ни положения нулевого угла (Рис.10). Градуировку следует производить при том положении детектора, которое будет рабочим для данного конкретного эксперимента. Для этого необходимо с достаточной степенью уверенности предполагать, что данный диапазон углов регистрации диффрактированного излучения включает наиболее информативные области рентгенограммы исследуемого образца. Это не всегда возможно, потому что в процессе эксперимента может измениться фазовый состав или структура образца, так что наиболее информативная область окажется за пределами области регистрации. В этом случае возникает необходимость изменения положения детектора путем поворота гониометра на заданный угол. Градуировочную кривую при этом следует экстраполировать на новую область регистрации, либо перейти в шкалу «канал детектора – угол дифракции». Перевод шкалы каналов детектора в шкалу углов дифракции осуществляется решением системы уравнений:

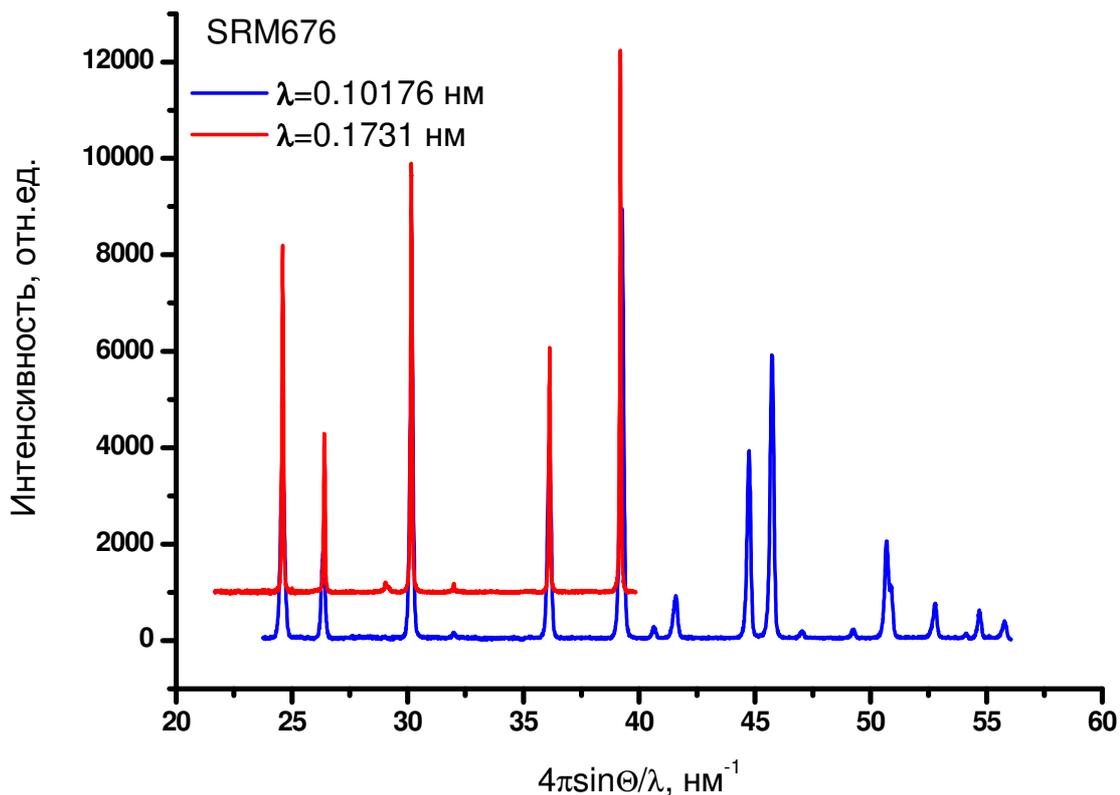
$$2d(h_1k_1l_1)\sin\left(\frac{\alpha_0 + \Delta \cdot x_1}{2}\right) = \lambda$$

$$2d(h_2k_2l_2)\sin\left(\frac{\alpha_0 + \Delta \cdot x_2}{2}\right) = \lambda$$

...

$$2d(h_nk_nl_n)\sin\left(\frac{\alpha_0 + \Delta \cdot x_n}{2}\right) = \lambda$$

где $d(h_i k_i l_i)$ – межплоскостные расстояния рефлексов стандарта с соответствующими индексами Миллера, Δ – угловая ширина канала детектора, x_n – значение угла дифракции в шкале каналов детектора, α_0 – угловое положение нулевого канала, λ – рабочая длина волны излучения. Межплоскостные расстояния стандарта известны, точные значения положения нулевого канала, угловой ширины канала и длины волны определяются уточнением методом наименьших квадратов.



P

Рис.10. Рентгенограммы стандартного образца SRM676, полученных с использованием разных длин волн в близких диапазонах углов регистрации 2Θ , но в разных диапазонах векторов рассеяния $4\pi\sin\Theta/\lambda$.

Четырехканальная схема детектирования. Вместо позиционно-чувствительного детектора ОД-3М-350 на станции может быть установлена система регистрации рентгенограмм, состоящая из четырех кристаллов-анализаторов и четырех точечных сцинтилляционных детекторов. Схема станции в этом случае аналогична схеме станции «Аномальное Рассеяние» (см. п.2.2.). Система предназначена для сравнительно быстрого накопления рентгенограмм с удовлетворительной статистикой и высоким угловым разрешением в диапазоне углов $2\Theta=80^\circ$. Детекторы монтируются на прецизионном гониометре HUBER 480 с угловым интервалом 20° , настройка системы производится путем установки каналов поочередно на прямой монохроматический пучок СИ и поворотом кристалла-анализатора в положение, когда угол падения пучка на кристалл будет равен брэгговскому углу. В этом случае будет иметь место отражение монохроматического пучка от кристалла-анализатора. Затем система выставляется на начальный угол и рентгенограммы получают пошаговым сканированием в диапазоне углов 20° . Сканированием гониометра в диапазоне углов 20° регистрируется диффра-

гированная интенсивность в диапазоне 80° . Таким образом, время набора рентгенограммы сокращается в 4 раза по сравнению с одноканальной схемой.

2.3.3. Рентгеновские камеры и держатели образцов

Дифрактометр предназначен для исследования структуры, структурных и фазовых превращений в поликристаллических материалах под действием различных условий – при высоких температурах, на воздухе, в вакууме и в различных реакционных средах. Для создания внешних условий образец помещается в камеру, установленную на гониометре, так, чтобы плоская поверхность образца совпадала с центром гониометра и находилась в фокусе детектора. В комплект экспериментальной станции входят две рентгеновские камеры производства Anton Paar, Австрия, - НТК-2000 и ХРК-900.

Камера Anton Paar НТК-2000. Рентгеновская высокотемпературная камера НТК-2000 (Рис.11) предназначена для проведения рентгенодифракционных исследований структуры и структурных превращений в образце под действием высокой температуры на воздухе, в инертной среде или в вакууме. Нагревателем в камере является металлическая пластина из вольфрама или платины, нагрев которой осуществляется пропуском через нее тока. Температура регулируется величиной пропускаемого тока и контролируется термопарой W-Re или PtRh-Pt, припаянной к пластине. Температурный диапазон зависит от типа нагревателя – платиновая пластина позволяет достигать температур $\sim 1300\div 1400^\circ\text{C}$ на воздухе или в вакууме, вольфрамовый нагреватель обеспечивает температуры до 2000°C в вакууме. Камера может быть изолирована от внешней атмосферы корпусом, в котором имеются входное и выходное окна, закрытые каптоновой пленкой. Откачка камеры производится турбомолекулярным насосом до давления 10^{-7} мбар.

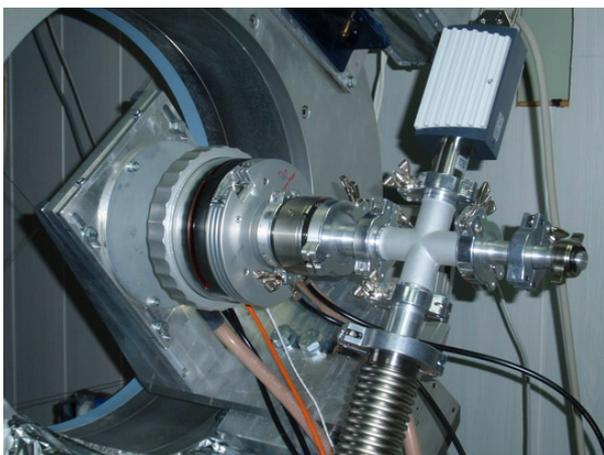


Рис.11(а). Рентгеновская высокотемпературная камера НТК-2000, установленная на дифрактометре

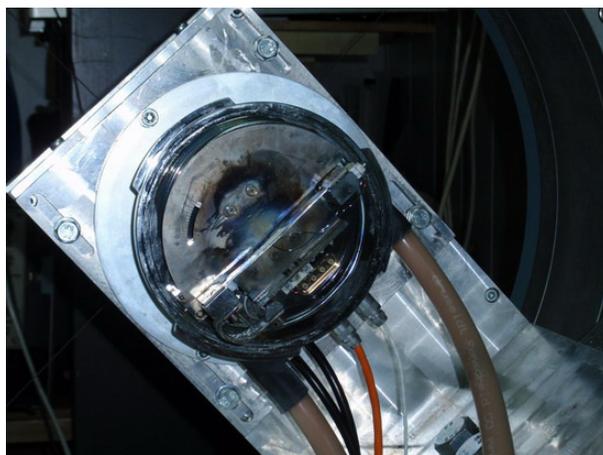


Рис.11(б). Внутреннее устройство камеры, пластина нагревателя и шины питания.

На пластину нагревателя тонким слоем наносится порошковый образец. Толщина образца как правило не превышает 0.1 мм, чтобы избежать заметного температурного градиента по толщине образца. Глубина проникновения излучения с длиной волны 0.17 нм даже для слабопоглощающего оксида алюминия имеет порядок величины 100 мкм, следовательно, при углах падения излучения на образец 10-20° излучение, прошедшее через образец и дифрагированное пластиной нагревателя, не будет иметь сколько-нибудь заметную интенсивность. Другим источником возможных ошибок в определении положений и профилей дифракционных линий может быть изменение геометрии образца. В процессе нагрева образец может уменьшиться или увеличиться в объеме, что приведет к смещению его поверхности из плоскости дифракции. Чтобы этот эффект не был заметен на рентгенограмме, смещение рефлексов должно быть не более угловой ширины одного канала детектора, т.е. $\Delta 2\Theta < 0.01^\circ$. При рабочих углах установки образца к пучку СИ $\Theta \sim 10^\circ$ и углах дифракции $2\Theta \sim 40^\circ$ допустимое смещение плоскости образца оценивается $\Delta h \sim 20$ мкм, т.е. не более 20% стандартной толщины образца. Для образцов, изменение толщины которых превышает допустимые значения, наносимый слой должен быть уменьшен. Характер поведения образца при нагреве может быть предварительно исследован вне рентгеновской высокотемпературной камеры и учтен в процессе эксперимента. Кроме того, пластина нагревателя при повышении температуры испытывает деформацию вследствие ее теплового расширения. Для того чтобы предотвратить прогиб пластины нагревателя и смещение образца из плоскости дифракции конструкцией камеры предусмотрено предварительное натяжение пластины, так что при нагреве положение поверхности образца остается постоянным.

Камера Anton Paar XRK-900. Рентгеновская высокотемпературная камера-реактор XRK-900 (Рис.12) 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. Нагрев образца в камере осуществляется радиационно-конвективным способом, нагревательный элемент в виде проволоки диаметром ~1 мм намотан в форме цилиндра диаметром ~40 мм и окружает образец, который находится в центре камеры. Тем самым достигается равномерность нагрева образца с минимальными градиентами температуры. Газовая смесь подается по капиллярам диаметром ~1 мм и нагревается в камере. Конструкция камеры предполагает прохождение газовой смеси сквозь образец и выход ее в виде газофазных продуктов реакции через выпускной патрубок. Контроль температуры производится термопарой, расположенной в непосредственной близости от образца. Вторая термопара измеряет температуру корпуса камеры. Допускается термостатирование корпуса камеры до температуры 150°C, чтобы избежать конденсации газовых реагентов на стенках корпуса. Охлаждение корпуса камеры осуществляется жидким охладителем с принудительной циркуляцией.



Рис.12(а). Рентгеновская высокотемпературная камера реактор XRK-900



Рис.12(б). Держатель образца.

Для получения рентгенограмм с хорошей статистикой имеется возможность вращения образца вокруг нормали к поверхности для эффективного усреднения ориентаций кристаллитов. Входное и выходное окна камеры закрыты бериллиевой фольгой толщиной 0.75 мм, что обеспечивает возможность создания в камере разреженной атмосферы или избыточного давления. Внутренний объем камеры 400 мл.

Управление температурой в обеих камерах осуществляется электронными блоками, которые могут работать как в режиме ручного программирования, так и в режиме контроля от компьютера через COM-порт в стандарте RS-232. Программно за-

даются температура и скорость подъема/снижения температуры. Можно также установить режим постоянной мощности, чтобы исследовать особенности эндотермических или экзотермических реакций.

При необходимости на дифрактометр может быть установлен какой-либо иной держатель образца, соответствующий решаемой задаче, например, низкотемпературная рентгеновская камера или ячейка для создания гидротермальных условий.

2.3.4. Дополнительное оборудование

В комплект оборудования станции входят система подготовки газов для создания газовой смеси требуемого состава перед подачей ее в камеру-реактор и квадрупольный масс-спектрометр для анализа состава газовой смеси на выходе из камеры-реактора.

Система подготовки газов. Система подготовки газовой смеси имеет три независимых канала, таким образом, допускается получение трехкомпонентной смеси в случае использования однокомпонентных исходных газов. Каждый канал представляет собой регулятор расхода газа Sierra SmartTrack 50 и систему клапанов, управляемых компьютером через COM-порт в стандарте RS-232. Максимальный поток, задаваемый контроллером 200 мл/мин с точностью $\sim 1.5\%$ во всем диапазоне для наиболее часто используемых газов. В распоряжении экспериментатора имеется набор баллонов с различными газами и генератор водорода с линией осушителей, обеспечивающий поток не более 10 мл/сек. Возможна подача с заданной скоростью предварительно подготовленных смесей более сложного состава.

Масс-спектрометр. Квадрупольный масс-спектрометр Stanford Research System Universal Gas Analyzer SRS UGA100 производит анализ состава газовой смеси до значений 100 атомных единиц массы (аеи) при рабочем давлении $5 \cdot 10^{-6}$ Торр с чувствительностью до 1 ppm. Отбор газа для анализа из выходного потока из камеры-реактора производится через прогреваемый входной капилляр, который отделяет атмосферное давление в камере от давления в чувствительной области анализатора. Управление масс-спектрометром осуществляется компьютером через COM-порт в стандарте RS-232. Таким образом, данные о температуре в камере-реакторе и составе газовой смеси на выходе из реактора могут быть синхронизированы с данными, регистрируемыми детектором ОД-3М-350.

2.4. Экспериментальные методики, реализованные на станциях каналов №2 и №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3

2.4.1. Канал СИ №2. Высокое угловое разрешение

Для экспериментального определения инструментального разрешения дифрактометра был использован эталонный образец SRM640 (кремний). Эксперимент был выполнен с использованием длины волны излучения $\lambda=0.154$ нм, кристалл-анализатор Ge(111), размер входной щели 1 мм.

Для сравнения был проведён также теоретический расчёт ширины дифракционных линий, в котором использовались следующие 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.

При расчёте полной ширины дифракционных линий учитывалось уширение, вызванное конечными размерами областей когерентного рассеяния образца. Величина уширения рассчитывалась по известной формуле Шеррера $\Delta_s(2\Theta) = 0.94\lambda/(L \cos \Theta)$, где L – размер кристаллитов в образце (~ 500 нм). Включение этого уширения в общую ширину линии было сделано в предположении, что оно также имеет гауссову форму:

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

Результаты экспериментальных измерений и теоретических расчётов инструментального разрешения дифрактометра представлены на Рис.13.

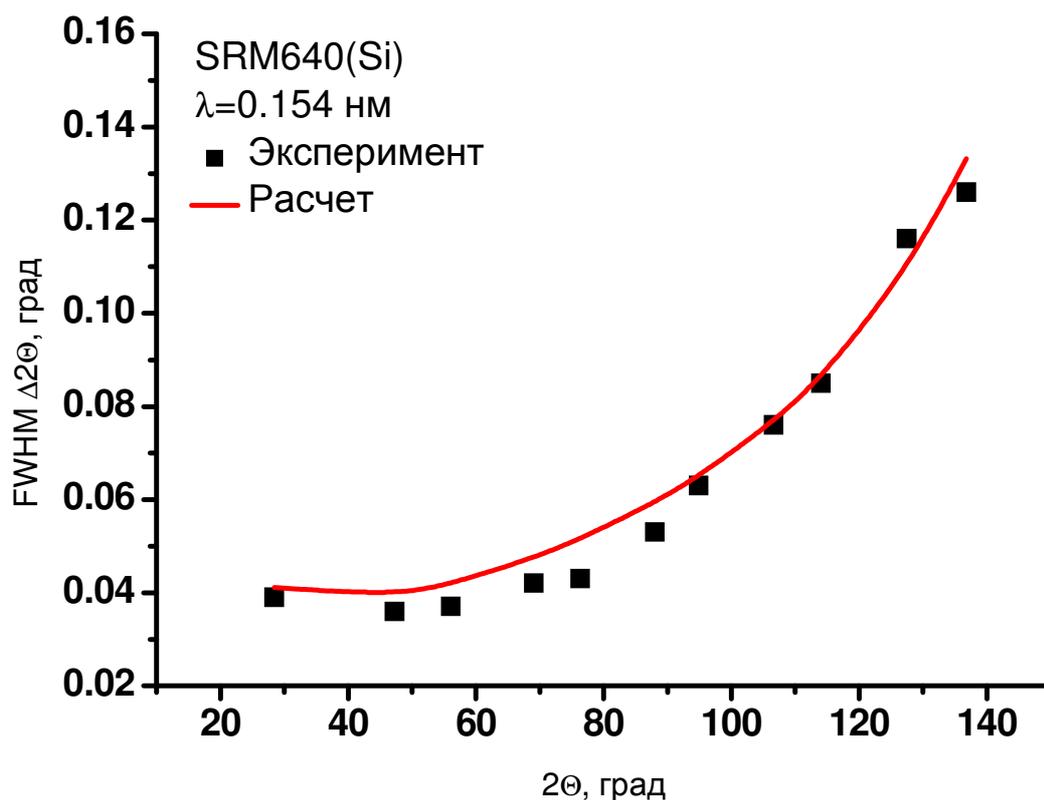


Рис. 13. Зависимость ширины дифракционных линий от угла дифракции.

Важным параметром, который непременно следует учитывать при проведении структурного анализа порошков, является профиль дифракционной линии и точность его аппроксимации. Форма функции профиля зависит от характеристик образца и определяется экспериментально. В данном случае стандартного образца частицы большого размера (~500 нм), имеющие высокую степень совершенства структуры и узкое распределение по размерам, дают форму профиля линии, хорошо описываемую суммой гауссова и лоренцева профилей с равными весами (псевдо-Фойгт). На Рис.14 приведен профиль рефлекса 533 кремния с аппроксимацией функцией псевдо-Фойгта. Значение фактора недоверности составило ~4.7%, что связано, по-видимому, со статистическим разбросом измеренных интенсивностей.

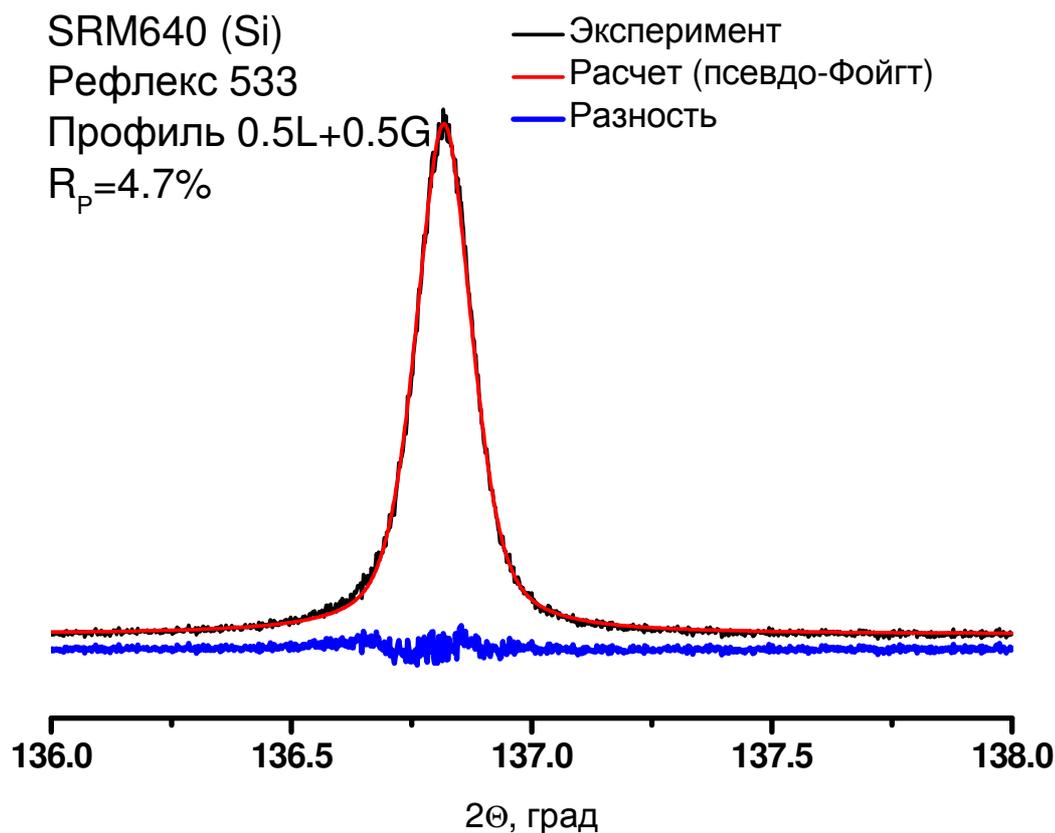


Рис.14. Фрагмент рентгенограммы стандартного образца SRM640.

Приведённые выражения для расчёта инструментального разрешения дифрактометра на СИ справедливы для конфигураций с плоскими оптическими элементами. Применение фокусирующей оптики требует другого рассмотрения этой проблемы; очевидно только, что дифрактометр с фокусирующими оптическими элементами будет обладать более высоким инструментальным разрешением. Однако практика показывает, что инструментального разрешения, которым обладает дифрактометр Сибирского Центра СИ вполне достаточно для решения большинства задач [145]. Более ценными качествами дифрактометра являются практическое отсутствие aberrаций и высокая точность получаемых на нём экспериментальных данных.

2.4.2. Канал СИ №2. Полнопрофильный анализ образца корунда.

Для экспериментальной оценки точности данных, получаемых на станции «Аномальное Рассеяние», была зарегистрирована рентгенограмма эталонного образца корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Структура корунда хорошо известна, он часто используется для оп-

ределения инструментальных характеристик рентгеновских дифрактометров в качестве международного стандарта. Данный конкретный образец был ранее исследован на серийном рентгеновском дифрактометре HZG-4 с недублетным CuK_β излучением, проведено уточнение параметров решётки и координат атомов по системе программ ПОЛИКРИСТАЛЛ [146]. Образец не имеет дефектов структуры, не текстурируется. Средний размер областей когерентного рассеяния ~ 200 нм.

Рентгенограмма корунда была получена с использованием длины волны $\lambda=0.13929$ нм в диапазоне углов $2\Theta=20-100^\circ$ с шагом $\Delta 2\Theta=0.02^\circ$ и временем накопления в точке 3 сек.

Обработка полученных на станции экспериментальных данных включала в себя аппроксимацию фона и профиля дифракционных линий, определение профильных параметров (ширины и формы пиков), уточнение параметров элементарной ячейки, построение теоретической рентгенограммы и уточнение структуры методом полно-профильного анализа. Профили рефлексов аппроксимировали функцией Пирсона VII. Процедура сглаживания профиля не проводилась.

По данным, полученным на СИ, было проведено уточнение параметров элементарной ячейки корунда по 12 одиночным рефлексам. Результаты уточнения приведены в Таблице 1 в сравнении с результатами, полученными на серийном дифрактометре HZG-4. Как видно из таблицы, различия между результатами невелики и находятся в пределах оцениваемых погрешностей.

Как известно, расхожимость дифрагированного пучка в плоскости, перпендикулярной плоскости дифракции, приводит к асимметричному уширению и смещению дифракционных линий. Для оценки величины систематической ошибки, вызываемой смещением линий, по уточнённым значениям параметров элементарной ячейки были рассчитаны теоретические положения рефлексов и разность между экспериментальными и теоретическими значениями углов отражения. Зависимость величины смещения экспериментальных пиков от угла 2Θ показана на Рис.15.

Было выполнено уточнение структуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по данным, полученным на станции «Аномальное Рассеяние», в сравнении с результатами, полученными на лабораторном дифрактометре. При построении теоретической рентгенограммы были учтены поляризационные особенности СИ. Поскольку СИ линейно поляризовано в плоскости орбиты электронов и эллиптически поляризовано при отклонении от этой

плоскости в пределах расходимости пучка СИ, фактор поляризации при построении теоретической рентгенограммы учитывался в виде:

$$P = (1 + k \cdot \cos^2 2\Theta) / (1 + k),$$

где $k = I_{\perp} / I_{\parallel}$ – степень поляризации СИ, которая, согласно проведённым экспериментальным оценкам, имела значение 0.1–0.13.

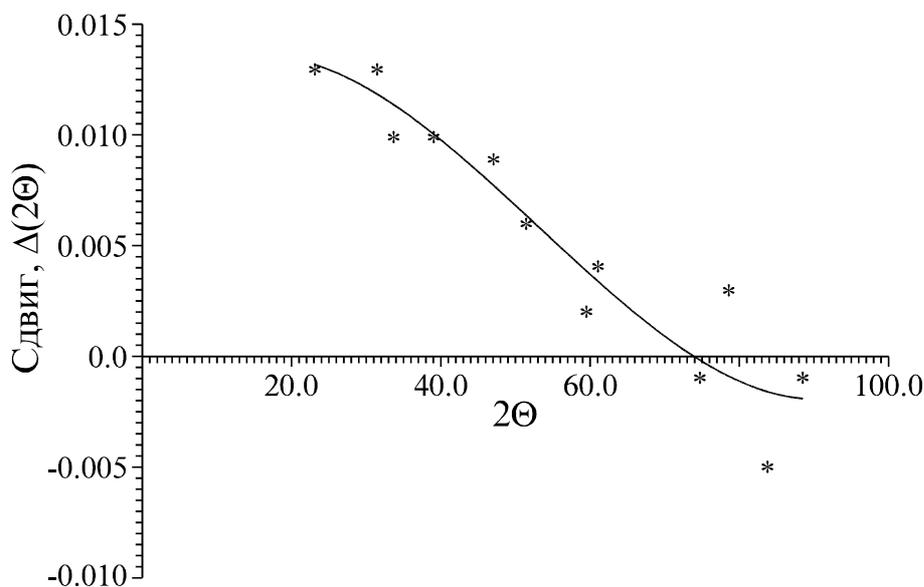


Рис.15. Зависимость сдвига дифракционных линий от угла дифракции вследствие азимутальной расходимости дифрагированного пучка.

Результаты уточнения структуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по данным, полученным на станции “Аномальное Рассеяние”, также приведены в Таблице 1 в сравнении с результатами, полученными на традиционном приборе HZG–4. Здесь R_I и R_P – факторы недовольности, соответственно, по интегральным интенсивностям и полному профилю рентгенограммы, полученные на заключительном этапе уточнения.

Таблица 1. Результаты уточнения структурных параметров $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по данным, полученным на СИ в сравнении с результатами, полученными на серийном дифрактометре HZG-4.

	СИ	HZG–4, Cu K β
a , нм	0.47600(2)	0.47604(5)
b , нм	1.29940(10)	1.29936(25)
Z_{Al}	0.3524(2)	0.3523(2)
X_O	0.3068(6)	0.3063(5)
R_I , %	3.2	2.9
R_P , %	7.0	8.2

2.4.3. Канал СИ №2. Дифракция в скользящем падении (Grazing Incidence Diffraction)

Свойство малой угловой расходимости пучка СИ в вертикальной плоскости может быть использовано для получения дифракционных картин от поверхностных слоев образца методом дифрактометрии в скользящем падении (Grazing Incidence Diffraction). Принцип получения рентгенограмм в скользящем падении пояснен на Рис.6. Глубина проникновения излучения в образец зависит от соответствующего коэффициента поглощения и не зависит от угла дифракции, излучение будет дифрагировано в слое толщиной $h \cdot \sin\Theta$, поэтому при малых углах падения излучения на образец толщина этого слоя может составлять несколько микрон. При этом с ростом угла дифракции ширина дифрагированного пучка будет возрастать, но отражение будет зарегистрировано детектором, когда угол падения дифрагированного излучения на анализатор будет равен брэгговскому углу анализатора, $\Theta_A = \text{asin}(\lambda/2d_A)$, и ширина дифрагированного пучка не играет роли.

Методом дифракции в скользящем падении был исследован фазовый состав на границе раздела мембраны $\text{SrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ со структурой типа перовскита и пористой подложки из гексаалюмината лантана. Образец был предварительно испытан в качестве мембраны для сепарации кислорода на границе раздела сред с высоким и низким парциальным давлением кислорода при температурах $\sim 800^\circ\text{C}$. В процессе испытаний было установлено, что мембрана в рабочих условиях значительно теряет свойства кислородной проводимости. Для выявления причин потери проводимости был проведен эксперимент на станции «Аномальное Рассеяние».

Были получены рентгенограммы материала в скользящем падении и в геометрии, подобной схеме Брэгга-Брентано, т.е. с соблюдением соотношения углов образца и детектора $\Theta-2\Theta$. На рентгенограмме мембраны, полученной в скользящем падении, присутствуют только рефлексы, относящиеся к материалу мембраны, тогда как на рентгенограмме в схеме $\Theta-2\Theta$ наблюдаются рефлексы мембраны и некоторой посторонней фазы, которая была идентифицирована как смешанный оксид стронция-алюминия SrAl_2O_4 , ISDD PDF-2 №34-379. Таким образом, можно сделать вывод, что в процессе работы мембраны на границе раздела «мембрана – пористая подложка» образуется смешанный оксид стронция-алюминия, препятствующий прохождению кислорода через мембрану. Рентгенограммы образца в скользящем падении и в геометрии « $\Theta-2\Theta$ » представлены на Рис.16.

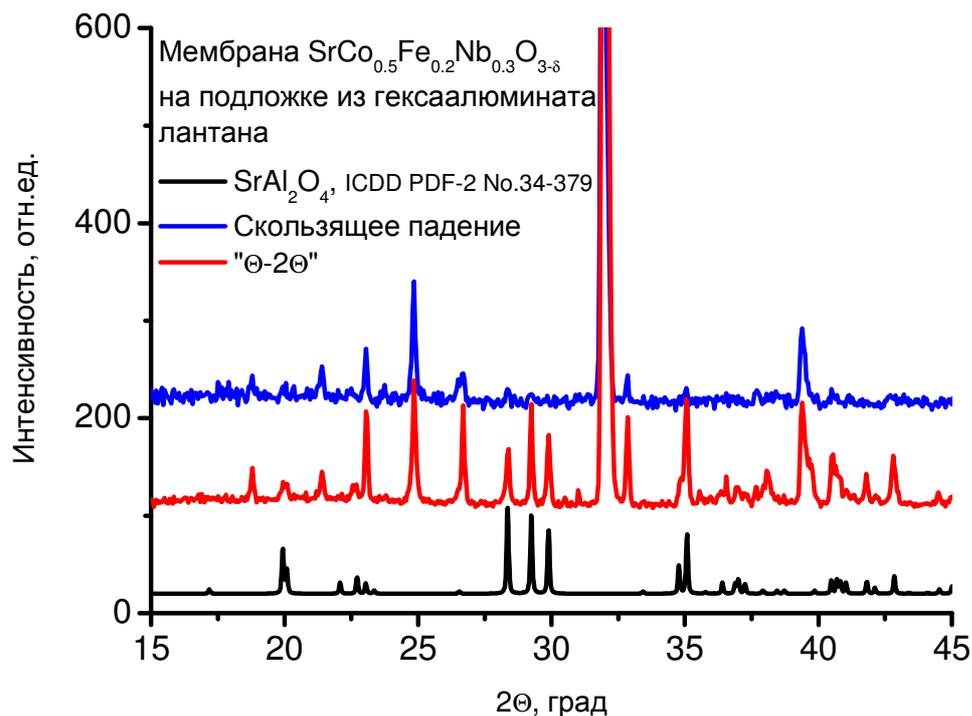


Рис.16. Рентгенограммы мембраны из кобальтита стронция на подложке из гексаалюмината лантана после испытаний на кислородную проводимость, полученные в стандартной геометрии « Θ - 2Θ » и в геометрии скользящего падения. Приведена также расчетная рентгенограмма алюмината стронция.

Приведенный пример показывает применимость дифрактометра на СИ с кристаллом-анализатором на дифрагированном пучке для исследования структуры и фазового состава поверхностных слоев образца или тонких пленок, нанесенных на подложку.

2.4.4. Канал СИ №2. Дифракция на длиннопериодных структурах

При дифракционных исследованиях длиннопериодных структур наиболее информативная область дифракционной картины сосредоточена в области малых углов дифракции, $2\Theta \sim 0.5-10^\circ$ при рабочей длине волны $\lambda \sim 0.15$ нм. В этой области существенными становятся инструментальные aberrации, связанные с расходимостью дифрагированного пучка в плоскости, перпендикулярной плоскости дифракции. Для корректного измерения распределения дифрагированной интенсивности $I(2\Theta)$ необходимо ограничить эту расходимость до величины, меньшей, чем наименьший угол дифракции. Альтернативным методом может быть регистрация дифрагированной ин-

тенсивности двухкоординатным рентгеновским детектором при условии, что первичный пучок имеет достаточно малый размер. В такой схеме обычно производится исследование методом малоуглового рентгеновского рассеяния. В схеме, реализованной на станции «Аномальное Рассеяние», входной пучок имеет размер 0.5×5 мм, и азимутальная расходимость дифрагированного пучка ограничена плоско-параллельным коллиматором до значения $\sim 0.3^\circ$. Высокое угловое разрешение в плоскости дифракции обеспечивается плоским совершенным кристаллом-анализатором независимо от ширины входной щели дифрактометра. Конфигурация дифрактометра с применением плоско-параллельного коллиматора и кристалла-анализатора позволяет измерять рентгенограммы в диапазоне углов от 0.5° , что соответствует максимальному регистрируемому межплоскостному расстоянию ~ 17 нм при рабочей длине волны $\lambda \sim 0.15$ нм [147–149].

Примером исследования длиннопериодных структур может быть получение рентгенограммы металл-органического каркаса MIL-101 с параметром элементарной ячейки ~ 9 нм. Структура каркаса была ранее определена по порошковым данным, полученным в Европейском Центре Синхротронного Излучения (ESRF) на станции ID31 [96]. Исследованный образец был синтезирован в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Рентгенограмма образца, полученная на станции «Аномальное Рассеяние», приведена на Рис.17. Результаты уточнения структуры образца MIL-101, синтезированного в ИНХ СО РАН, с использованием программного комплекса GSAS [150; 151] показаны на Рис.18.

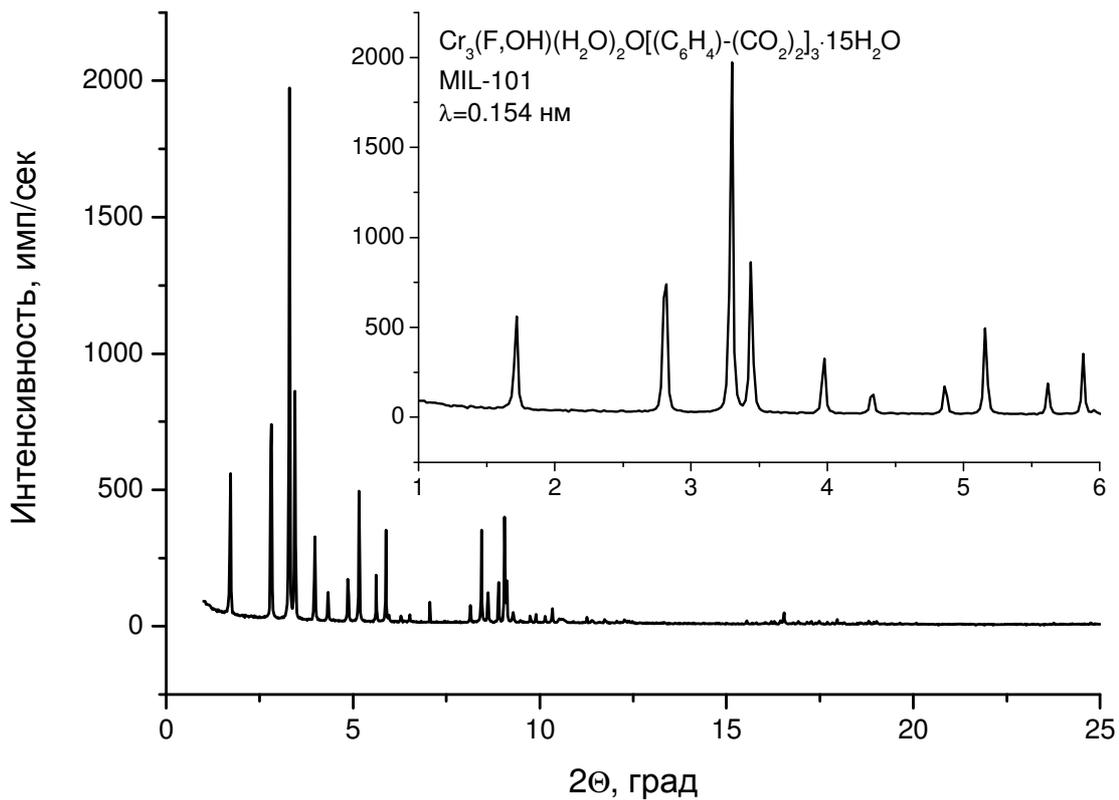


Рис.17. Рентгенограмма образца MIL-101

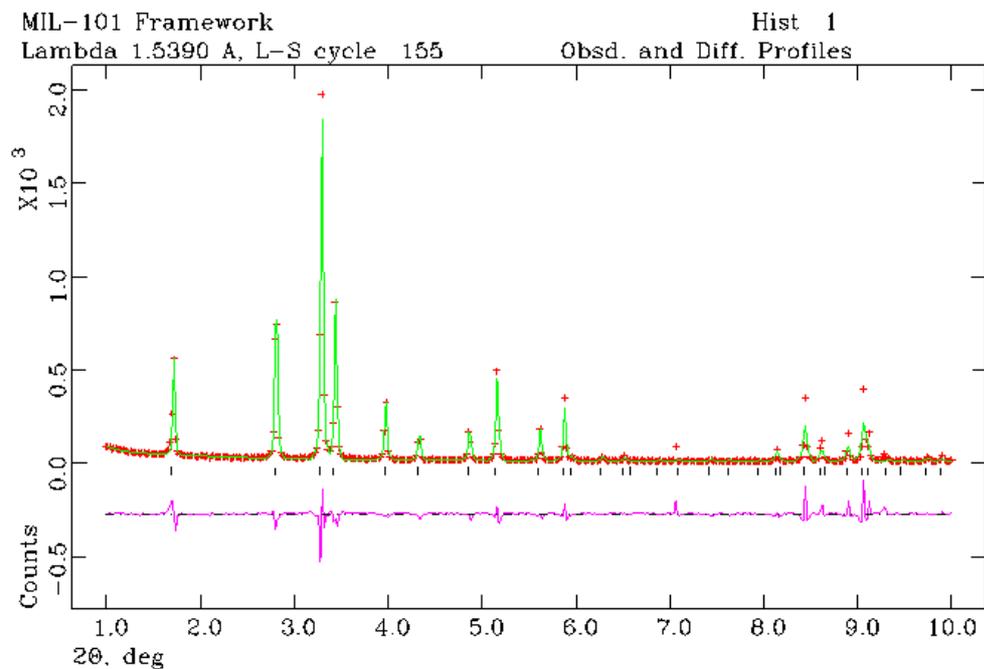


Рис.18. Результаты уточнения структуры каркаса MIL-101 программой GSAS по данным, полученным на станции «Аномальное Рассеяние»

2.4.5. Канал СИ №2. Дифракция в широком диапазоне векторов рассеяния для расчета функций радиального распределения электронной плотности

Метод интегрального анализа дифрагированной интенсивности (метод функций радиального распределения электронной плотности, РРЭП) позволяет получать информацию о локальной структуре исследуемого объекта независимо от наличия в образце дальнего порядка. В основе метода лежит Фурье-преобразование зависимости когерентно рассеянной интенсивности от вектора рассеяния.

Интенсивность когерентного рассеяния рентгеновского излучения на скоплении атомов выражается формулой [152]:

$$I(s) = \sum_{a=1}^n f_a^2(s) + \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n f_a(s) f_b^*(s) e^{-i\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_{ab}},$$

где $f_a(s)$ – фактор рассеяния атома “ a ”, \mathbf{s} – вектор рассеяния, по величине равный $\frac{2\sin\Theta}{\lambda}$, $\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$ – вектор, проведенный от атома “ b ” к атому “ a ”. Суммирование проводится по всем атомам скопления, причём во втором члене $a \neq b$. Усредняя по всем ориентациям вектора \mathbf{r}_{ab} и вводя функцию межатомных расстояний $\rho_{ab}(r)$, получаем интенсивность рассеяния в виде [153; 154]:

$$I(s) = \sum_{a=1}^n f_a^2(s) + \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n f_a(s) f_b^*(s) \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \{ \rho_{ab}(r) - \rho_{a0} \} \frac{\sin(sr)}{sr} dr,$$

где ρ_{a0} – средняя плотность атомов сорта “ a ”.

Преобразованием Фурье этого выражения можно получить функцию радиального распределения атомов $\rho_{ab}(r)$, которая представляет собой корреляционную функцию межатомных расстояний в исследуемом образце.

Если в образце присутствует более чем один сорт атомов, преобразование Фурье совершить невозможно, т.к. факторы рассеяния различных элементов по-разному зависят от s . Для проведения преобразования Фурье вводят средний единичный фактор рассеяния

$$f_e(s) = \frac{\sum_{a=1}^n f_a(s)}{\sum_{a=1}^n k_a},$$

где k_a – эффективное число электронов атома « a ». В выражение для функции радиального распределения атомов единичный фактор рассеяния входит в квадратичном виде.

Кривая радиального распределения электронной плотности осциллирует вблизи средней плотности $4\pi r^2 \rho_0$, $\rho_0 = (\sum n_a k_a)^2 \cdot d \cdot N_A / M$, где n_a – количество атомов « a » в формульной единице, k_a – число электронов атома « a », d – пикнометрическая плотность, N_A – число Авогадро, M – молярная масса. Положения максимумов на кривой соответствуют межатомным расстояниям, а площади максимумов S связаны с координационными числами Z соотношениями $S = n_a k_a^2 Z_{aa}$ для случая одинаковых атомов и $S = 2n_a k_a k_b Z_{ab}$ для случая атомов разного типа. Точность определения межатомных расстояний обычно составляет $\sim 0.5\%$, координационных чисел – $\sim 5\%$.

При обработке экспериментальных данных учитываются поляризация, поглощение излучения, комптоновское рассеяние, проводится процедура нормировки. Анализ экспериментальных кривых проводят путем их сопоставления с модельными кривыми, рассчитанными для предполагаемого фазового состава образца [155].

Проведение Фурье-преобразования рассеянной интенсивности требует бесконечного интервала векторов рассеяния. Экспериментально невозможно измерить интенсивность на бесконечности, поэтому при обработке экспериментальных данных на кривой РРЭП неизбежно возникают так называемые «волны обрыва». Это ведет к появлению на кривой РРЭП ложных максимумов, что может быть причиной неверной интерпретации данных. Минимизировать этот эффект можно, во-первых, используя в эксперименте излучение с как можно меньшей длиной волны, и во-вторых, применяя соответствующий математический аппарат. Малая длина волны излучения увеличивает диапазон векторов рассеяния при ограниченном интервале углов рассеяния. В настоящее время развиты математические методы, позволяющий учитывать «волны обрыва» при обработке экспериментальных данных [156].

Апробация методики получения функций РРЭП была произведена с использованием стандартного крупнокристаллического образца SRM676 (корунд). Эксперимент был выполнен на станции «Аномальное Рассеяние» на минимальной в существующей конфигурации станции длине волны 0.07 нм, рентгенограмма зарегистрирована в диапазоне углов $2\Theta = 3 \div 135^\circ$ с шагом по углу 0.05° . В данном эксперименте кристалл-анализатор был заменен приемной щелью шириной 0.5 мм, так что инструментальное разрешение дифрактометра составило $\sim 0.08^\circ$, что немного превышает

размер шага сканирования. Это позволило избежать существенных потерь интенсивности при отражении дифрагированного излучения от анализатора. Рентгенограмма стандартного образца представлена на Рис.19.

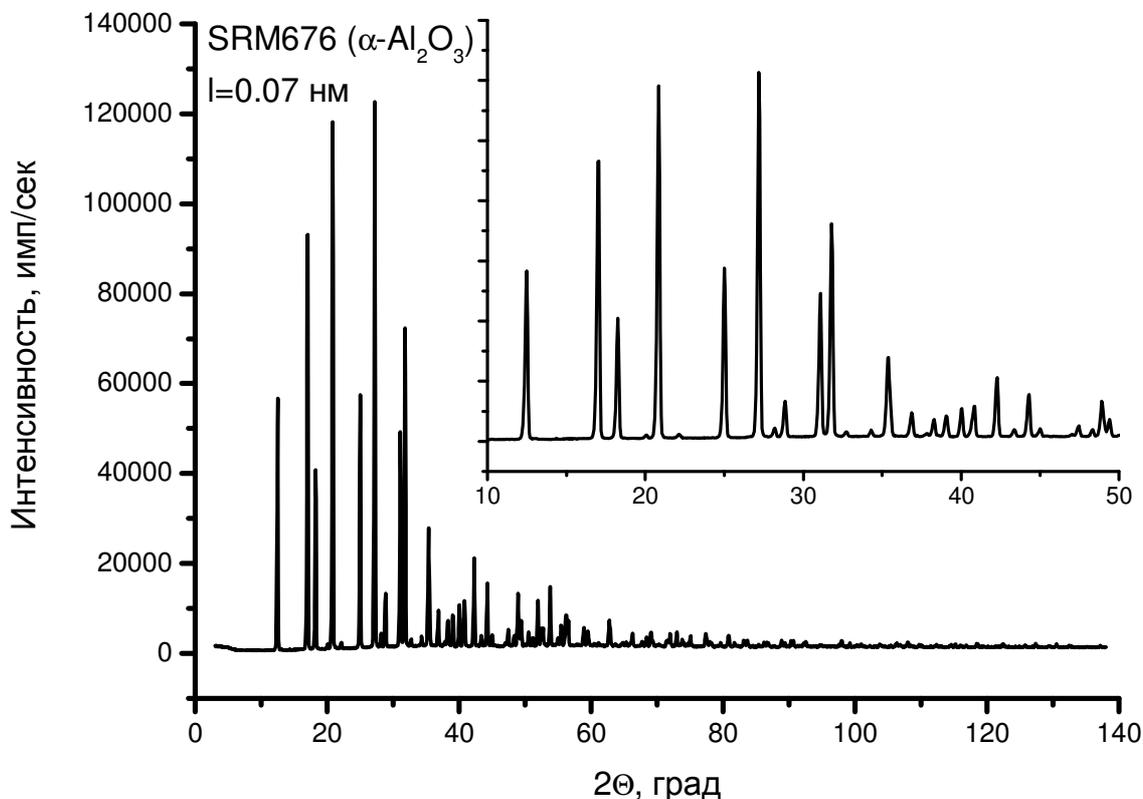


Рис.19. Рентгенограмма стандартного образца SRM676 (корунд) на длине волны 0.07 нм.

По полученным данным была построена функция РРЭП и проведено ее моделирование. На Рис.20 показаны экспериментальная и расчетная кривые РРЭП. Положения и площади истинных максимумов на кривой РРЭП с хорошей точностью совпадают, кроме того, описаны и возникающие ложные максимумы, что свидетельствует, во-первых, о возможности применения РРЭП для анализа локальной структуры не только ультрадисперсных и аморфных, но и хорошо окристаллизованных материалов, а во-вторых, об эффективности и надежности используемой методики.

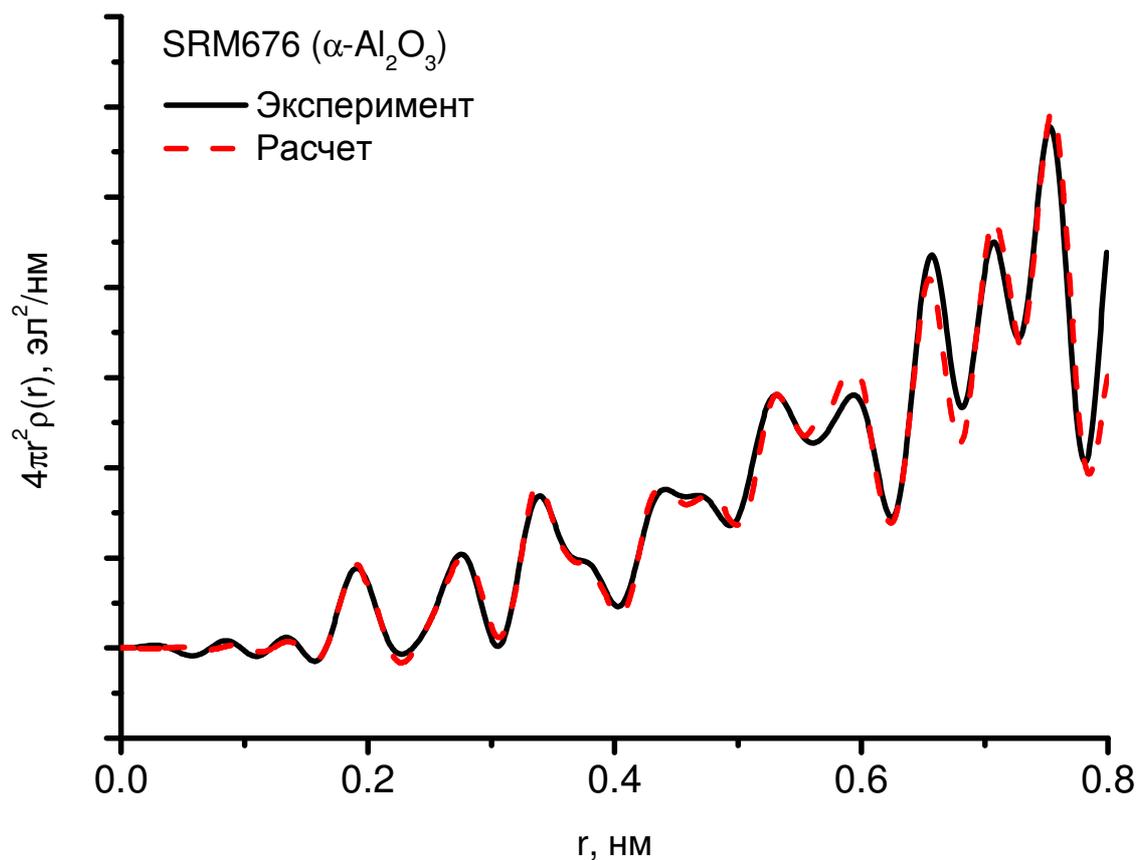


Рис.20. Экспериментальная (—) и расчетная (---) кривые РРЭП для корунда.

2.4.6. Канал СИ №2. Резонансное рассеяние

Для отработки методики получения рентгенограмм с использованием эффекта резонансного рассеяния был выбран смешанный оксид цинка-алюминия. Этот материал обладает структурой шпинели, содержит атомы цинка, K -край поглощения которого лежит в умеренно жесткой рентгеновской области, ~ 10 кэВ, и часто используется в тестовых экспериментах для демонстрации эффекта резонансного рассеяния [108]. Характерной особенностью структуры ZnAl_2O_4 , как и других структур, обладающих centrosymmetric элементарной ячейкой, является отрицательная суммарная фаза некоторых структурных амплитуд, основной вклад в которые вносят атомы цинка. Вследствие этого уменьшение фактора рассеяния атомов цинка в резонансной области энергий приводит к увеличению интенсивности соответствующих рефлексов. В исследованиях реальных образцов направление изменения интенсивности рефлексов в резонансной области дает информацию о знаке той или иной струк-

турной амплитуды. Данный конкретный эксперимент был выполнен с целью проверки работоспособности методики.

Рентгенограммы $ZnAl_2O_4$ были получены на двух энергиях излучения вблизи и вдали от K -края поглощения цинка. На Рис.21 представлены рентгенограммы в нерезонансной и резонансной областях энергий, $E_1=9558$ эВ ($E_{Ka.e.}-100$ эВ) и $E_2=9643$ эВ ($E_{Ka.e.}-15$ эВ), а также разностная интенсивность в шкале векторов рассеяния $q=4\pi\sin\Theta/\lambda$. На врезке Рис.21 видно, что разностная интенсивность рефлексов 400 и 444 принимает отрицательные значения, т.е. при уменьшении фактора рассеяния цинка интенсивность указанных рефлексов, а также рефлекса 840, возрастает.

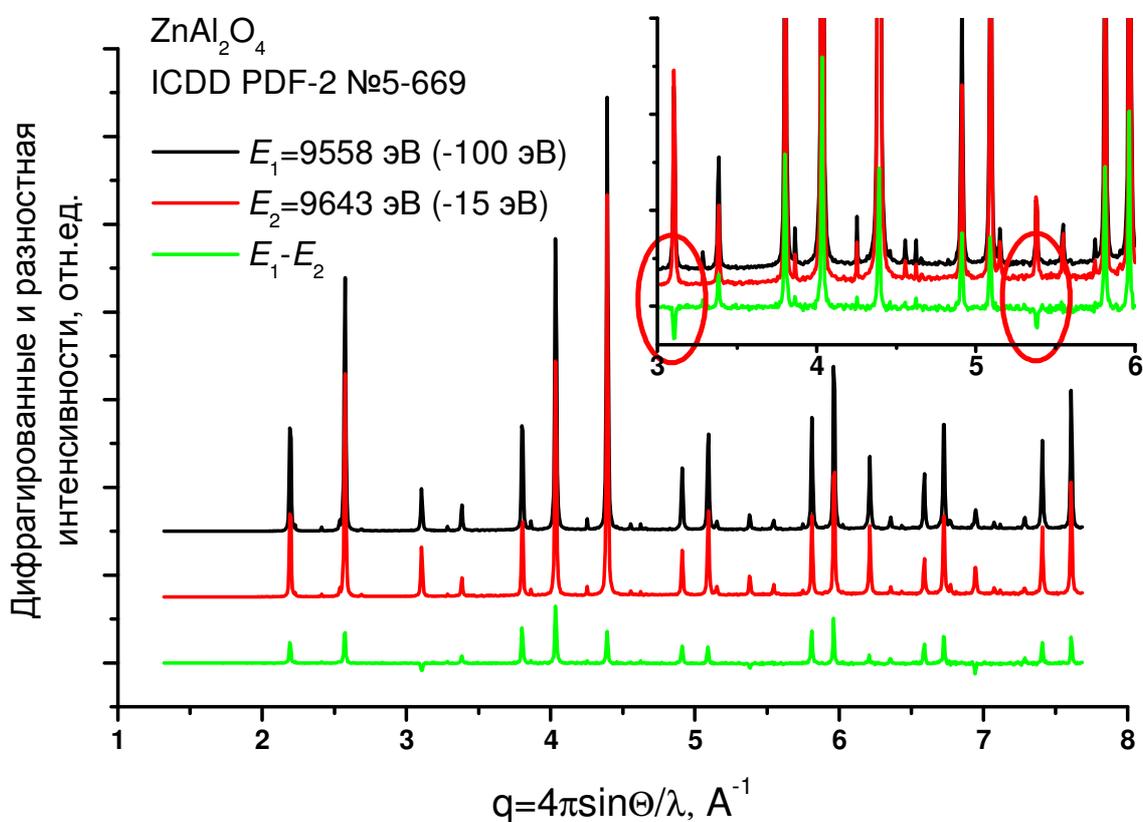


Рис.21. Рентгенограммы цинк-алюминиевой шпинели в нерезонансной и резонансной областях цинка и разностная рентгенограмма. На врезке показано увеличение интенсивности рефлексов 400 и 444 в резонансной области.

Дифракционный профиль $ZnAl_2O_4$ был использован для сравнения экспериментальных данных с расчетной рентгенограммой. Было выполнено уточнение структуры $ZnAl_2O_4$ с применением комплексов программ GSAS [151] и MAUD [157]. Программой GSAS была построена модельная рентгенограмма с учетом дисперсион-

ных поправок в резонансной области цинка. На Рис.22 представлены экспериментальные и расчетные рентгенограммы $ZnAl_2O_4$ вдали от К-края поглощения Zn (а) и в резонансной области (б). Во втором случае расчет производился с учетом уменьшения фактора рассеяния цинка. В результате на расчетной рентгенограмме изменения интенсивностей рефлексов по величине и направлению с удовлетворительной точностью совпали с экспериментально зарегистрированными изменениями.

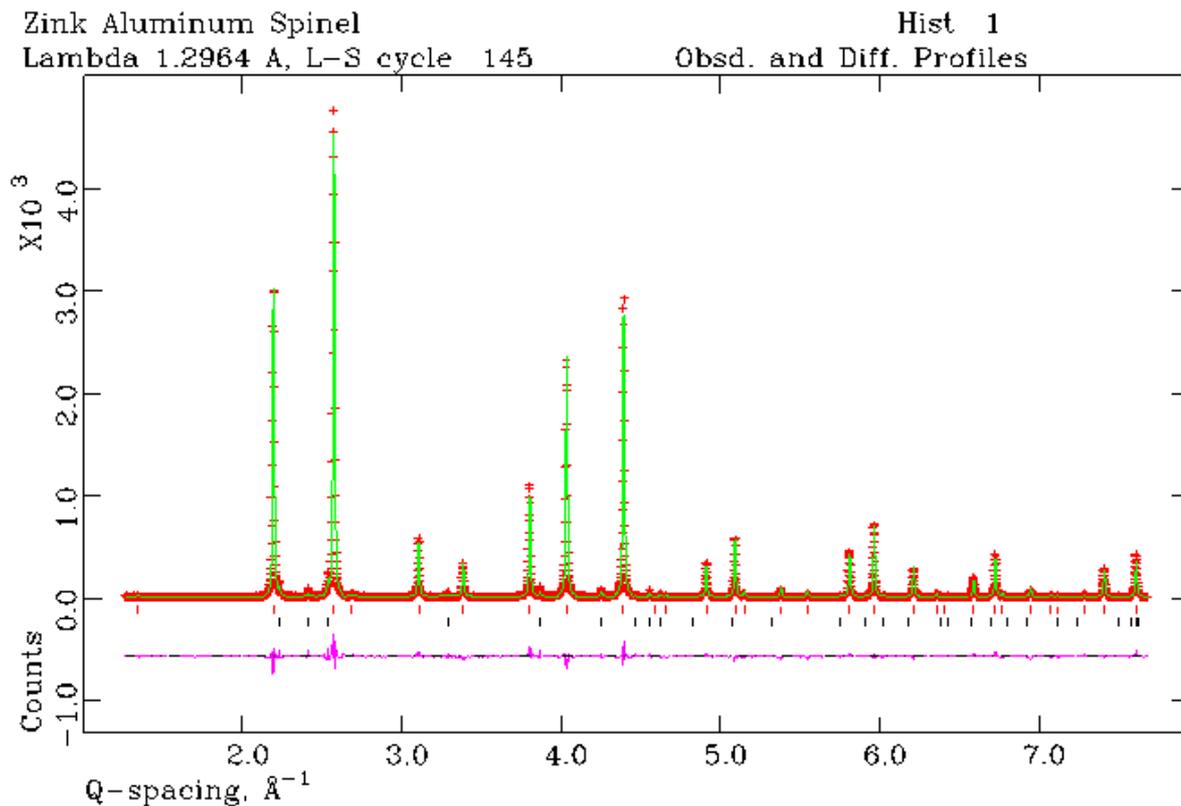


Рис.22(а). Результаты уточнения структуры $ZnAl_2O_4$ по рентгенограмме, полученной в нерезонансной области цинка. Расчетная рентгенограмма строилась с учетом дисперсионных поправок для цинка на соответствующей энергии излучения.

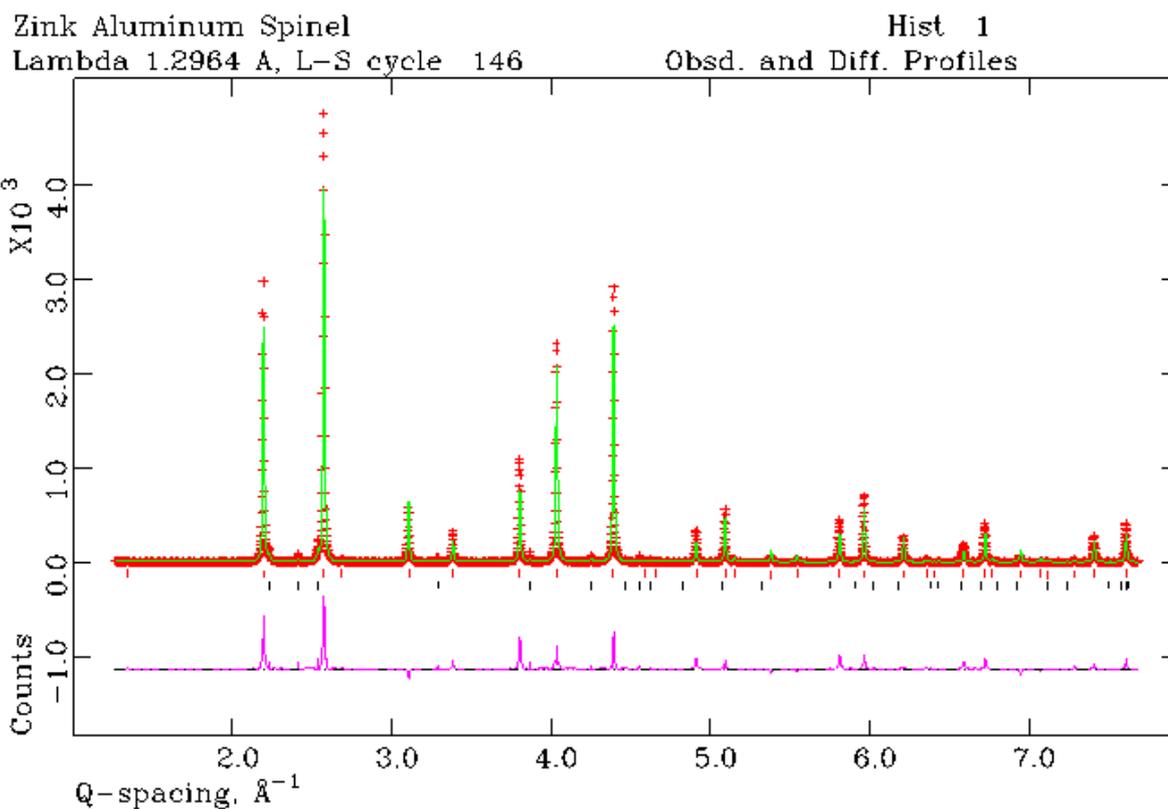


Рис.22(б). Изменение дифракционной картины при уменьшении фактора рассеяния цинка, соответствующем резонансной области цинка.

На Рис.22(в) показаны разностные дифракционные картины ZnAl_2O_4 . Черным цветом обозначена разность экспериментального дифракционного профиля, полученного в стандартных условиях, и расчетного профиля, построенного с учетом дисперсионных поправок для цинка в резонансной области. Красным цветом обозначена экспериментальная разностная интенсивность, измеренная на двух энергиях излучения.

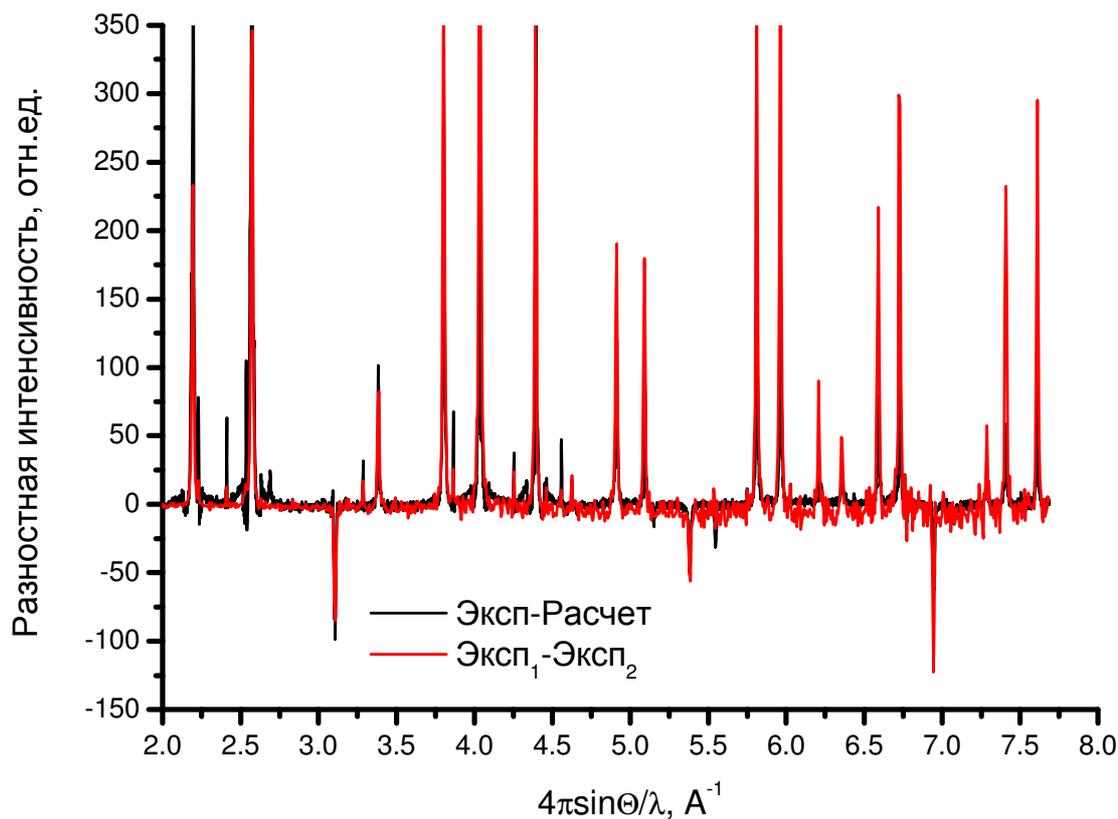


Рис.22(в). Разностные рентгенограммы $ZnAl_2O_4$. Черная кривая – разность экспериментального нерезонансного профиля и расчетного профиля с уменьшенным фактором рассеяния; красная кривая – разность экспериментальных профилей на двух энергиях излучения.

Для сравнения были получены рентгенограммы стандартного образца SRM676 (корунд), на которых изменение интенсивности рефлексов при изменении энергии излучения наблюдается только в пределах статистической погрешности (Рис.23).

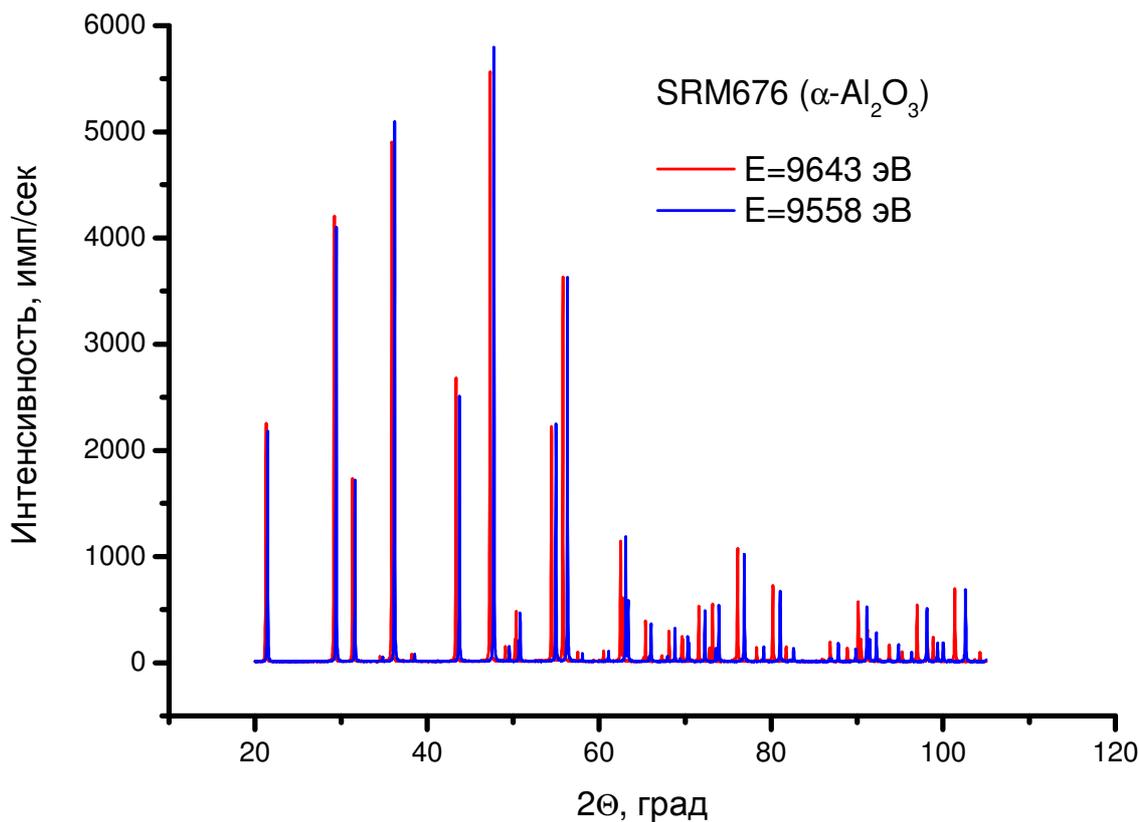


Рис.23. Рентгенограммы стандартного образца SRM676 (корунд) на энергиях излучения в нерезонансной и резонансной областях цинка.

Таким образом, экспериментально показана возможность проведения на станции «Аномальное Рассеяние» исследований с использованием эффекта резонансного рассеяния рентгеновского излучения [158].

2.4.7. Канал СИ №6. Дифрактометрия с разрешением по времени

Высокая интенсивность и естественная коллимация пучка СИ в сочетании с применением быстродействующих позиционно-чувствительных детекторов обеспечивают возможность проведения экспериментов с разрешением по времени. При этом угловое разрешение будет зависеть от степени монохроматизации пучка СИ, которая в конечном итоге и определит временное разрешение дифрактометра. Высокая степень монохроматизации приведет к уменьшению потока фотонов на образец и, как следствие, к потере временного разрешения; слабая монохроматизация обеспечит высокое временное разрешение, но ограничит угловое. Выбор условий зависит от

конкретной исследовательской задачи, а именно от характерных времен изучаемого процесса. Как правило, проведение экспериментов с разрешением по времени предполагает помещение образца в камеру, в которой создаются соответствующие условия – температура и газовая среда.

Отработка методики получения рентгенограмм с разрешением по времени на станции «Прецизионная Дифрактометрия» была проведена в два этапа. На первом этапе были зарегистрированы рентгенограммы стандартного образца SRM676 в процессе его нагрева в камере-реакторе XRK-900 от 30°C до 700°C со скоростью 10°/мин в потоке инертного газа со временем экспозиции 1 мин/кадр. При конечной температуре образец выдерживался в течение ~30 мин для проверки стабильности системы. Общий вид рентгенограмм корунда в диапазоне углов 30–63°C представлен на Рис.24. Поведение рефлекса 024 корунда показано на Рис.25.

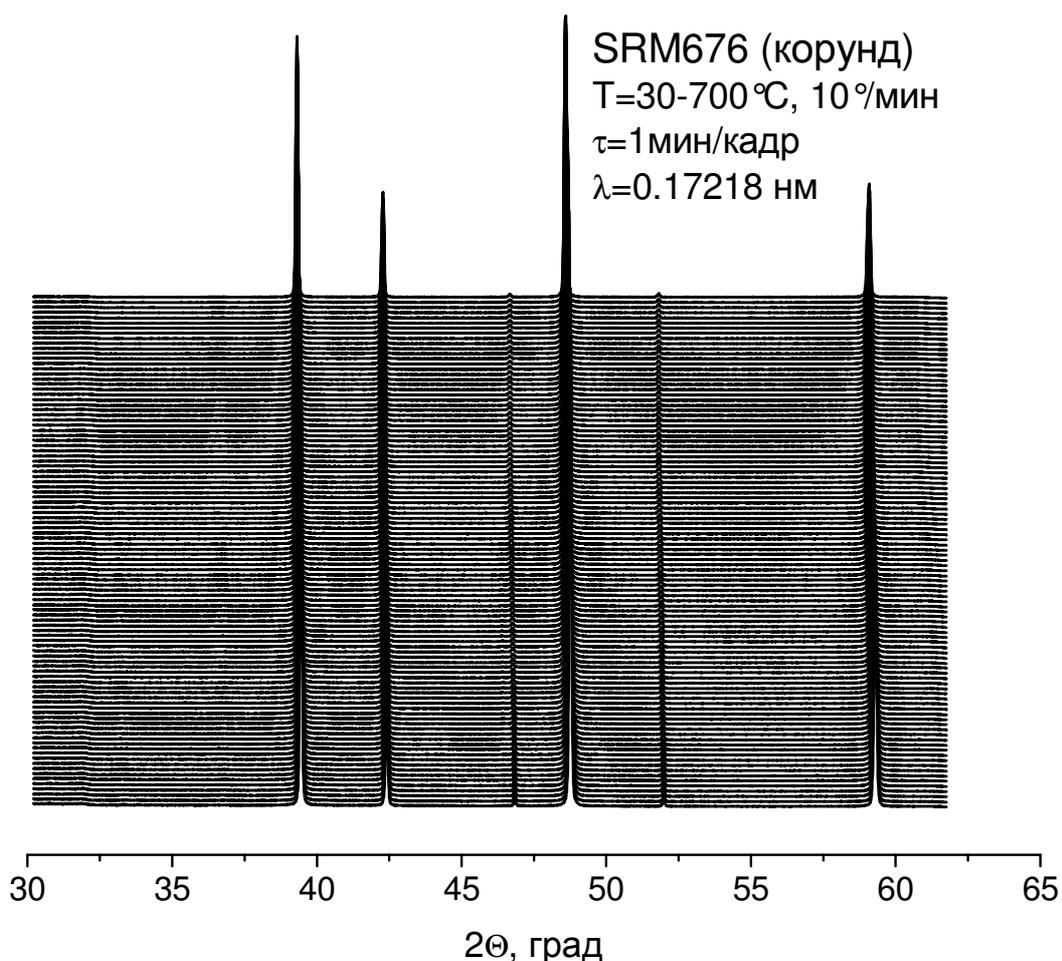


Рис.24. Общий вид рентгенограмм SRM676, полученных в процессе нагрева образца в камере-реакторе от комнатной температуры до 700°C.

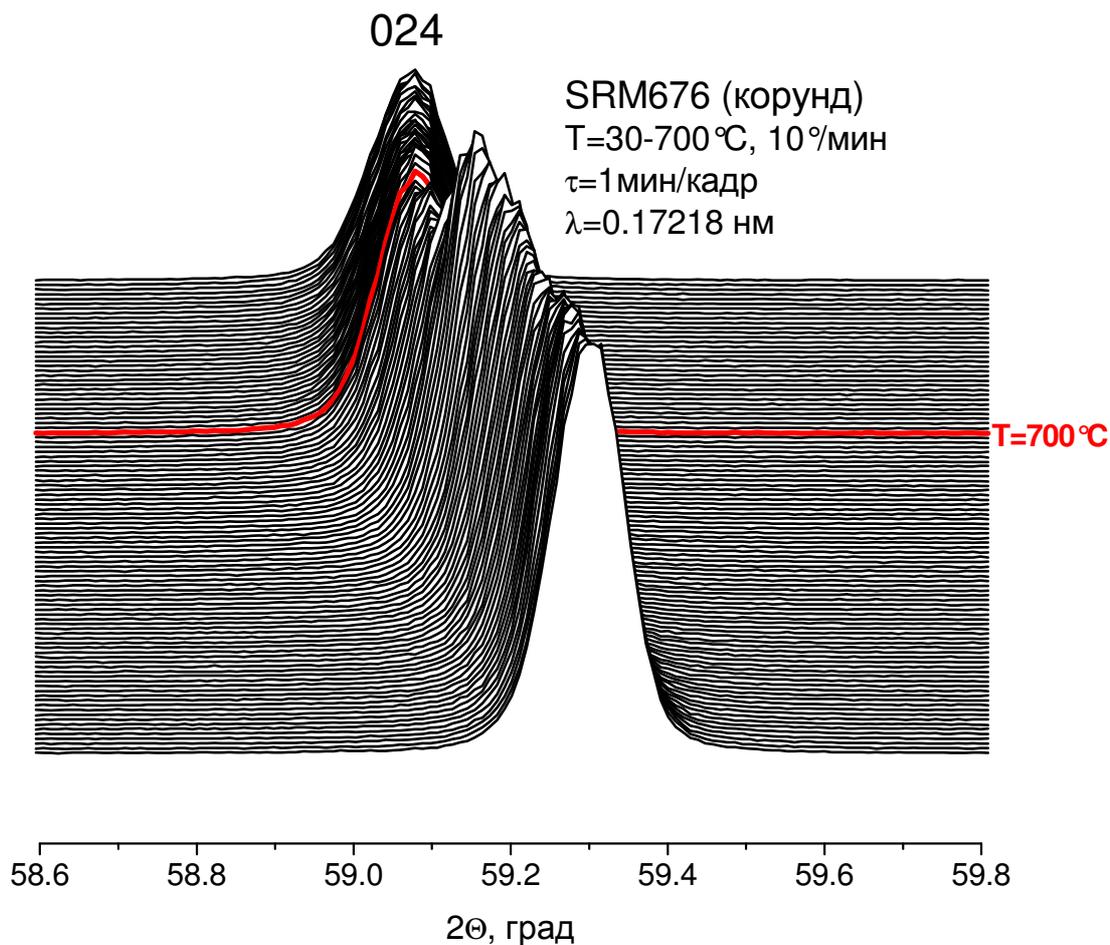


Рис.25. Характер поведения рефлекса 024 корунда в процессе нагрева.

По изменению положений рефлексов на рентгенограммах с температурой (или со временем в процессе нагрева) было определено изменение параметров элементарной ячейки корунда. На Рис.26. представлены графики изменения с температурой параметров a (красная кривая, ось ординат слева) и c (синяя кривая, ось ординат справа). По наклону линейных участков в интервале температур 30-700°C определены коэффициенты термического расширения (КТР) корунда. Табличные значения КТР, согласно различным источникам, имеют достаточно большой разброс, от $5 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-6}$, но полученные результаты лежат в допустимых интервалах.

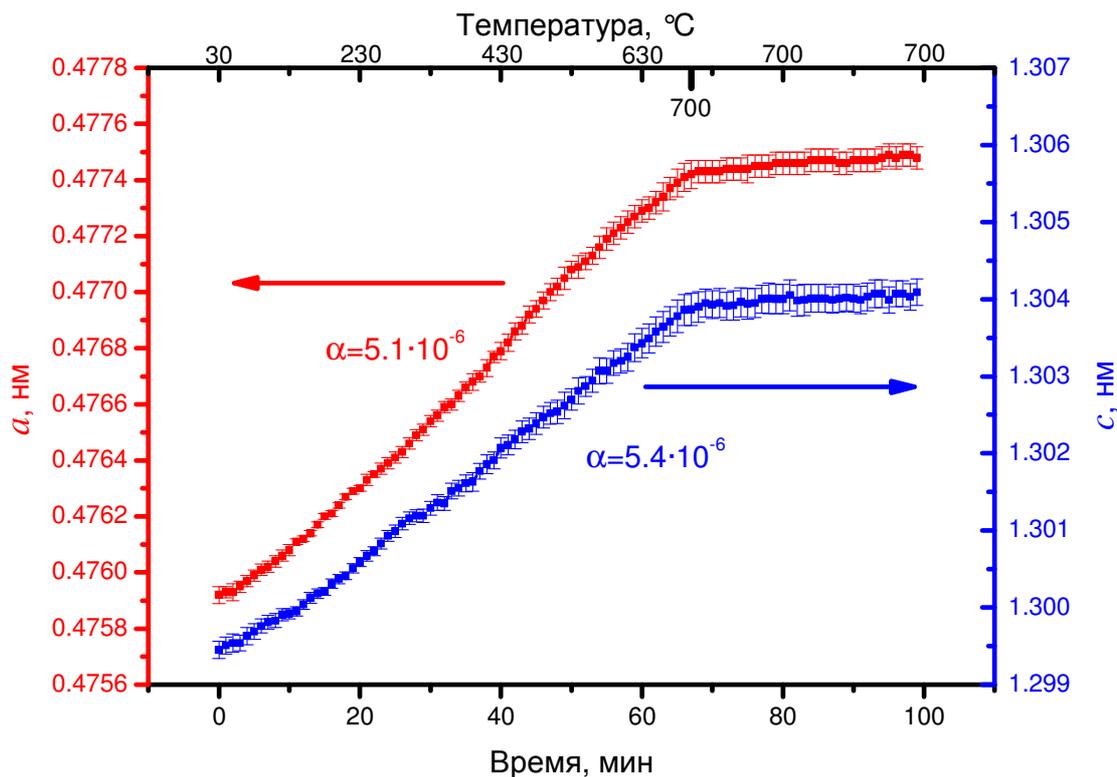


Рис.26. Зависимость параметров решетки от температуры и коэффициенты термического расширения корунда.

На втором этапе отработки методики был проведен эксперимент In Situ по восстановлению ультрадисперсного порошка оксида меди в потоке водорода в изотермических условиях. Порошок оксида меди, помещенный в камеру-реактор ХРК-900, был предварительно нагрет в потоке инертного газа до температуры 160°C, затем в камеру начали подавать водород со скоростью ~2 мл/сек. Одновременно позиционно-чувствительным детектором регистрировались рентгенограммы в диапазоне углов $2\Theta \sim 30 \div 63^\circ$ со временем экспозиции 5 сек/кадр. В этом диапазоне углов на длине волны излучения $\lambda = 0.173$ нм находятся наиболее интенсивные рефлекссы как оксида меди, так и металлической меди. В ходе эксперимента наблюдалось снижение интенсивности рефлекссов оксида меди и рост рефлекссов металлической меди. За время эксперимента 150 сек конверсия оксида составила ~95%. Серия рентгенограмм, полученных в процессе восстановления оксида меди, приведена на Рис.27.

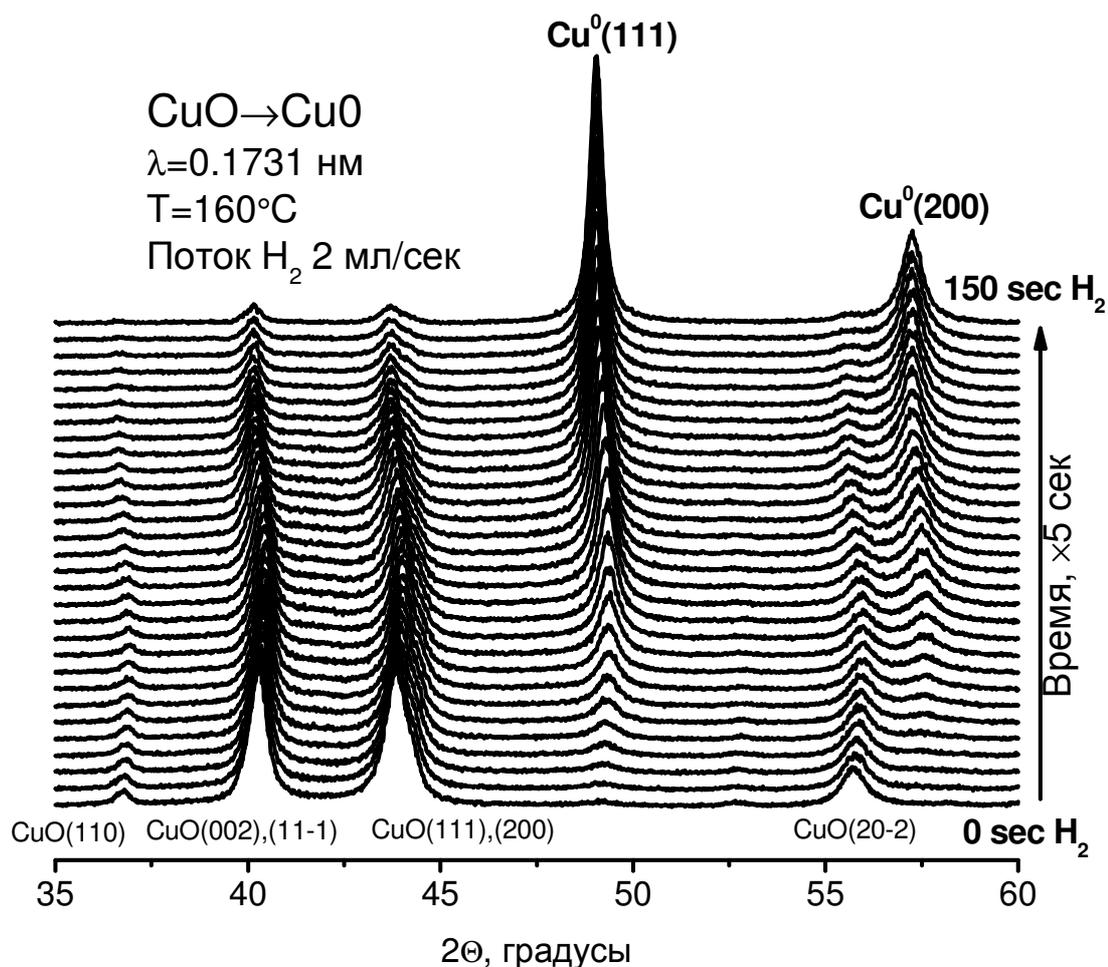


Рис.27. Серия рентгенограмм процесса восстановления меди из оксида в потоке водорода в изотермических условиях.

Проведенные эксперименты демонстрируют возможность выполнения на станции «Прецизионная Дифрактометрия» рентгенодифракционных исследований In Situ при высоких температурах в различных средах с разрешением по времени порядка нескольких секунд. Это позволяет изучать процессы, происходящие в твердом теле под влиянием различных внешних условий с умеренными скоростями.

Заключение к Главе 2.

В Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения созданы и функционируют две экспериментальные станции, предназначенные для исследования структуры веществ и материалов методами рентгеновской дифракции. Одна из станций, смонтированная на канале вывода СИ №2 накопителя электронов ВЭПП-3, обладает высоким угловым разрешением, а также возможностью произвольного выбора рабочей энергии излучения в диапазоне ~6-20 кэВ. В систему регистрации дифрагированного исследуемым образцом излучения на станции включен плоский совершен-

ный кристалл-анализатор, установленный под углом Брэгга к дифрагированному пучку и обеспечивающий высокую точность получаемых на станции экспериментальных данных.

Вторая станция установлена на канале вывода СИ №6 и предназначена для исследования структуры и структурных превращений в твердом теле под воздействием различных внешних условий. На станции предусмотрены две системы регистрации – четырехканальная схема с кристаллами-анализаторами на дифрагированном пучке для работ с высоким угловым разрешением и однокоординатный рентгеновский детектор ОД-3М-350 для быстрого накопления рентгенограмм в диапазоне углов $\sim 30^\circ$ с повышенным разрешением. Станция оборудована высокотемпературными рентгеновскими камерами для проведения экспериментов в вакууме при температурах до 2000°C и в реакционной окислительной или восстановительной среде при температурах до 900°C , а также трехканальной системой подготовки газовой смеси и системой анализа газовой смеси на выходе из камеры-реактора.

На станциях выполнены эксперименты по отработке различных методик получения рентгенодифракционных данных. С использованием стандартного образца SRM640 (кремний) и образца корунда показано, что станция «Аномальное Рассеяние» обладает характеристиками, позволяющими получать первичные экспериментальные данные с высоким разрешением и точностью, значительно превосходящими лучшие лабораторные дифрактометры. На примере образца цинк-алюминиевой шпинели ZnAl_2O_4 продемонстрирована возможность проведения экспериментов с использованием эффекта резонансного рассеяния. Показана работоспособность методик дифрактометрии в скользящем падении для исследования поверхностных слоев образца, исследования длинопериодных структур, таких как металл-органические каркасы или мезоструктурированные материалы. Эксперименты по измерению коэффициентов теплового расширения корунда и восстановлению меди из оксида в потоке водорода дают представление о возможностях станции «Прецизионная Дифрактометрия».

Обе станции аттестованы Уральским научно-исследовательским институтом метрологии в качестве средств измерения, аттестаты №64-07/253 и №196-2010/253.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОСОБЕННОСТЕЙ СПЕКТРАЛЬНО-УГЛОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СИ

В настоящей главе представлено описание ряда экспериментов, выполненных на станции «Аномальное Рассеяние» СЦСТИ с использованием широкого спектрального диапазона и анизотропии пространственного распределения СИ. Попытки выполнения подобных экспериментов на лабораторных дифрактометрах наталкивались на труднопреодолимые препятствия, связанные со свойствами оборудования. Получение рентгенограмм $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с удовлетворительной статистикой и разрешением, достаточным для анализа структуры, на излучении $\text{CuK}\alpha$ 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. Только применение СИ с энергией излучения ниже K -края поглощения железа позволило зарегистрировать рентгенограммы с требуемым качеством и решить поставленную задачу. Атомы Mo и Nb обладают близкими рассеивающими способностями, поэтому их трудно различить в структуре. Для увеличения контраста был использован эффект резонансного рассеяния вблизи K -края поглощения ниобия, что дало возможность определить характер распределения катионов в двойном оксиде. Мезоструктурированные силикатные и элемент-силикатные материалы демонстрируют упорядочение мезопор в нанометровом диапазоне, рефлекссы на рентгенограммах этих материалов лежат в области малых углов дифракции. В этой области углов велики инструментальные аберрации, приводящие к искажению дифракционной картины. Малая расходимость первичного пучка СИ и применение плоскопараллельного коллиматора в сочетании с плоским совершенным кристаллом-анализатором на дифрагированном пучке обеспечили регистрацию дифракционных картин в малых углах дифракции без искажений и сильных потерь интенсивности. Таким образом, в описываемых экспериментах принципиальную роль сыграли все три основные потребительские свойства СИ – высокая интенсивность, малая расходимость пучка и широкий спектральный диапазон.

3.1. Характер упорядочения катионных вакансий в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

3.1.1. Постановка задачи

Оксид железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является промышленно важным объектом, широко ис-

пользуемым в производстве магнитных материалов [159], катализаторов [160] и др. Как правило, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получают окислением магнетита Fe_3O_4 . Кристаллическая структура $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ близка к структуре обращённой шпинели Fe_3O_4 , но содержит вакансии в катионной подрешётке [161].

В отличие от Fe_3O_4 на дифракционной картине $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдаются слабые рефлексы, возникновение которых связывают с утроением периода $c \sim 3a$ вследствие упорядочения катионных вакансий и понижением симметрии $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до тетрагональной (простр.гр. $P4_12_12$). Авторы [162; 163] указывают на октаэдрическую координацию вакантных позиций.

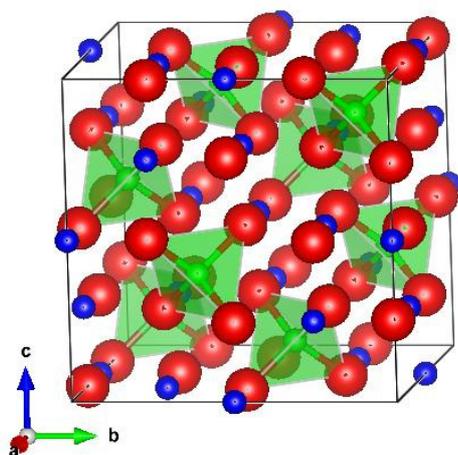


Рис.28. Структура Fe_3O_4 , структурный тип обращенной шпинели. ● - кислород, ● - железо в октаэдрах, ● - железо в тетраэдрах.

грамме имел достаточную для анализа интенсивность, окончательного ответа как о симметрии $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и о распределении вакансий в катионной подрешётке не было получено.

Для уточнения структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и определения характера упорядочения катионных вакансий были проведены рентгенодифракционные эксперименты на синхротронном излучении [165].

3.1.2. Приготовление образцов

Было проведено исследование двух образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ различного генезиса. Образцы были приготовлены в лаборатории глубокого окисления Института катализа СО РАН следующими способами:

В работе [164] приведены результаты нейтронографического исследования структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Было выполнено уточнение основного структурного мотива, который предполагался тетрагональным с параметрами $a=0.83396$ нм, $c=0.83221$ нм, простр.гр. $P4_32_12$. Было также проведено моделирование нейтронограммы по утроенной тетрагональной ячейке $a=0.83396$ нм, $c=2.49663$ нм, простр.гр. $P4_12_12$, с упорядочением вакансий, но, поскольку лишь один сверхструктурный рефлекс на нейтроно-

- первый образец был получен терморазложением гетита $\gamma\text{-FeOOH}$ до Fe_3O_4 в восстановительной среде H_2 и H_2O в гелии при 673 К (1% H_2 ; отношение давлений H_2 и H_2O выбиралось соответствующим области термодинамической стабильности Fe_3O_4); после восстановления полученный Fe_3O_4 был выдержан в чистом гелии при температуре 673 К; затем было проведено окисление Fe_3O_4 при 500 К в потоке реакционной смеси 1% CO + 1% O_2 в гелии до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
- второй образец был приготовлен разложением оксалата железа в чистом гелии при температуре 673 К до Fe_3O_4 ; затем Fe_3O_4 выдерживался в чистом гелии при температуре 673 К, и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ был получен окислением Fe_3O_4 в потоке реакционной смеси 1% CO + 1% O_2 в гелии.

3.1.3. Эксперимент

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 $\text{Ge}(111)$. Для уменьшения поглощения излучения в образце и повышения отношения “сигнал-фон” была выбрана длина волны излучения ниже K -края поглощения железа – $\lambda=0.17711$ нм ($\lambda_{\text{FeK}}=0.17435$ нм). В результате на рентгенограмме отчётливо проявились более 20 рефлексов слабой интенсивности, относящиеся к сверхструктурной тетрагональной ячейке (Рис.29). В то же время на рентгенограмме не наблюдалось тетрагонального расщепления основных “кубических” рефлексов.

Уточнение структуры проводилось с использованием системы программ ПОЛИКРИСТАЛЛ [146] 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 [166]. Для $\lambda=0.17711$ нм $\Delta f'=-3.88$, $\Delta f''=0.48$ эл. ед., поэтому учитывалась только поправка $\Delta f'$.

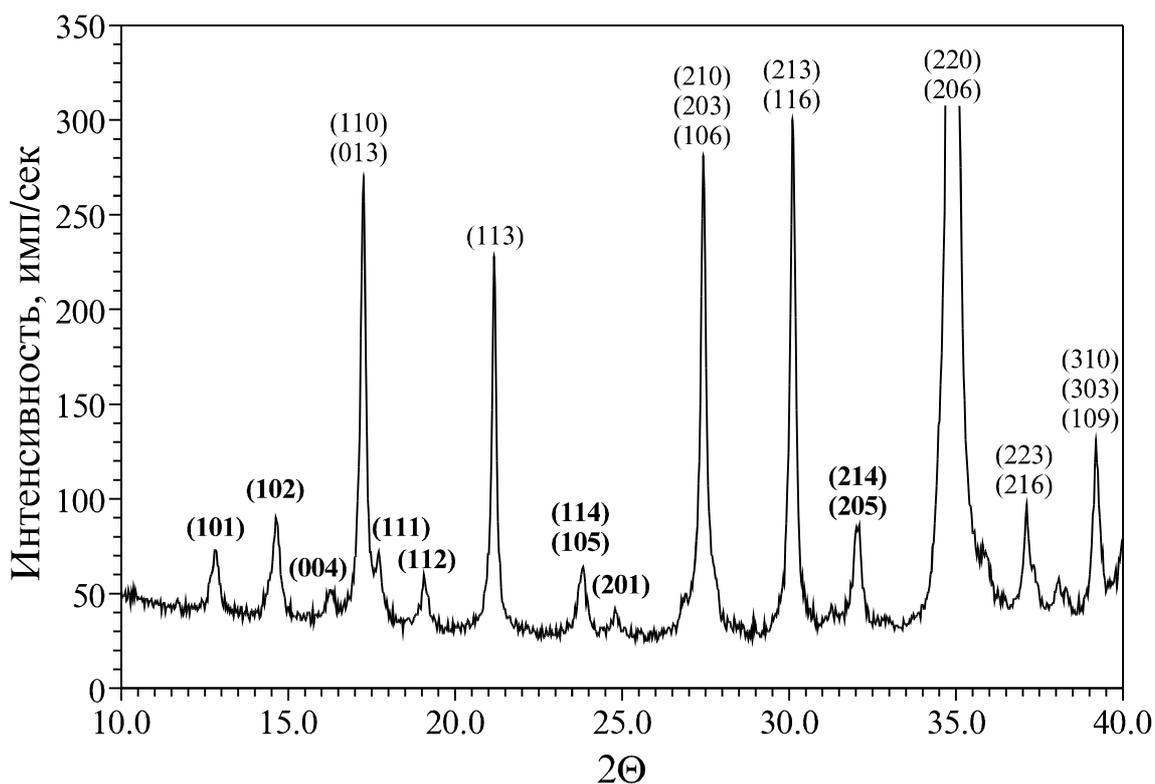


Рис.29. Фрагмент рентгенограммы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Индексы сверхструктурных рефлексов выделены жирным шрифтом

3.1.4. Результаты и их обсуждение

С точки зрения рентгеновской дифракции оба исследованных образца не имели различия между собой, поэтому детальное описание процесса уточнения структуры дано только для образца, полученного из гидроксидной формы.

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.

В качестве исходной для уточнения была взята структура LiFe_5O_8 с пространственной группой $R4_332$ 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 $(\frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{7}{8})$ была заполнена на $\frac{1}{3}$, т.е., когда её заселённость составля-

ла 1.34(2) атома. Модель структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в кубической элементарной ячейке показана на Рис.30, где представлены три элементарные ячейки вдоль направления [001].

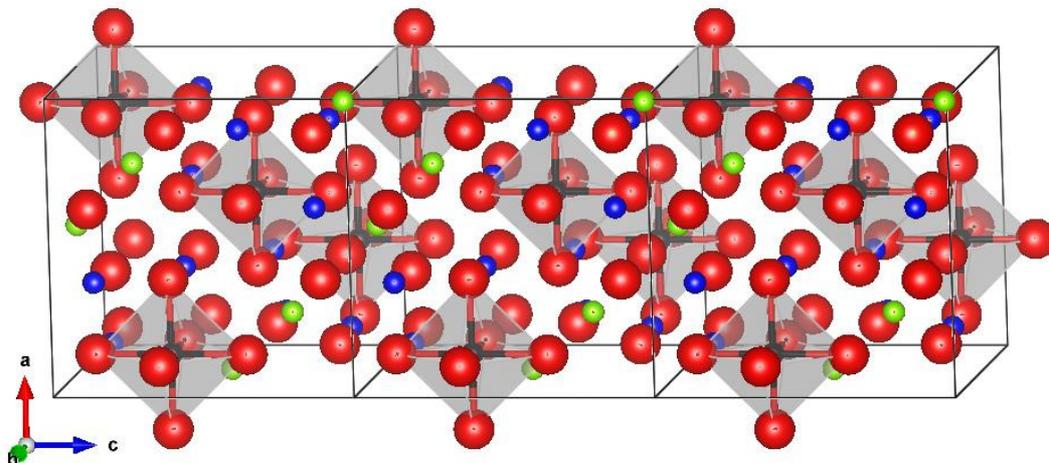


Рис.30. Три кубические элементарные ячейки вдоль направления [001]. \bullet - кислород, \bullet - железо в октаэдрах, \bullet - железо в тетраэдрах. Частично заполненная октаэдрическая позиция выделена черным цветом.

Результаты уточнения координат атомов в пространственной группе $R\bar{4}_332$ приведены в Таблице 2. Фактор недоверности по интегральным интенсивностям $R_1=6.9\%$. Температурный изотропный фактор для всех атомов находился в пределах $0.004\text{--}0.005 \text{ nm}^2$.

Как отмечалось ранее [162; 164], наличие слабых рефлексов на рентгенограмме $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ связано с упорядочением катионных вакансий и образованием сверхструктурной тетрагональной ячейки с периодами $a'=a$ и $c'\sim 3a$, пространственная группа $R4_12_12$. 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.

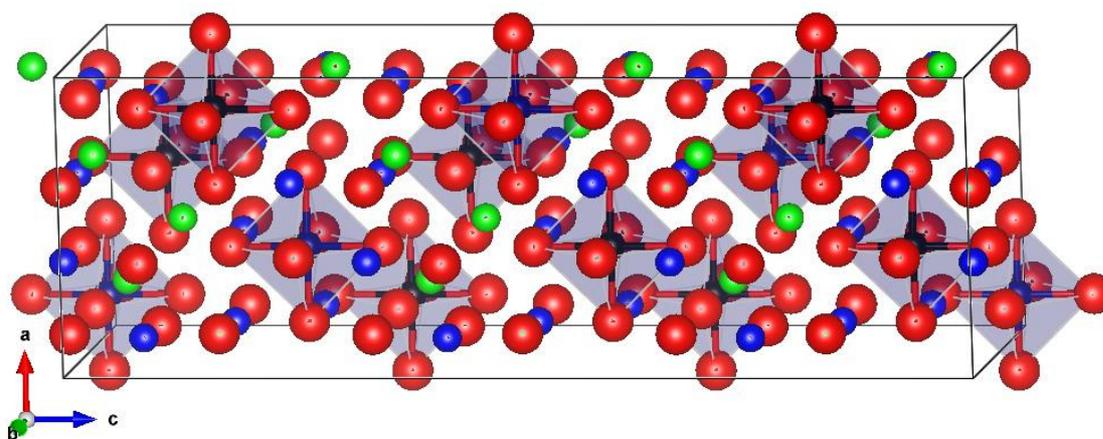
Таблица 2. Результаты уточнения структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
(базовая шпинелеподобная элементарная ячейка, простр. гр. $P4_332$)

№	Атом	Кратность	X	Y	Z	Заселён- ность
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	

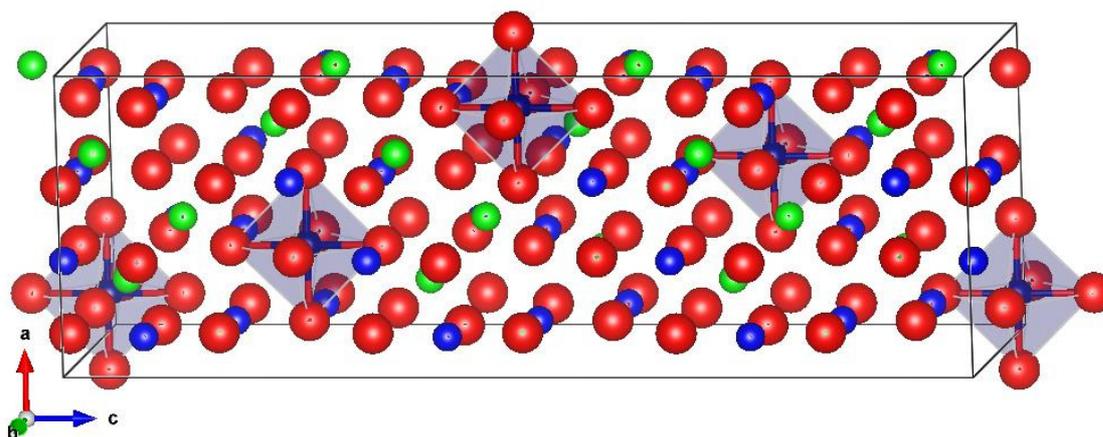
Переход от кубической элементарной ячейки (простр. гр. $P4_332$) к утроенной тетрагональной элементарной ячейке (простр. гр. $P4_12_12$) осуществляется преобразованием: $x - \frac{1}{4}, y, (z - \frac{7}{8})/3$. При таком преобразовании 4-кратная октаэдрическая позиция железа $(\frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{7}{8})$ в кубической группе симметрии переходит в 4- и 8-кратную 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.31(а) показана структура $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на заключительном этапе уточнения с вакантными позициями железа, выделенными черным, а на Рис.31(б) представлена конечная модель структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



а)



б)

Рис.31. 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 выделены вакантные октаэдрические позиции.

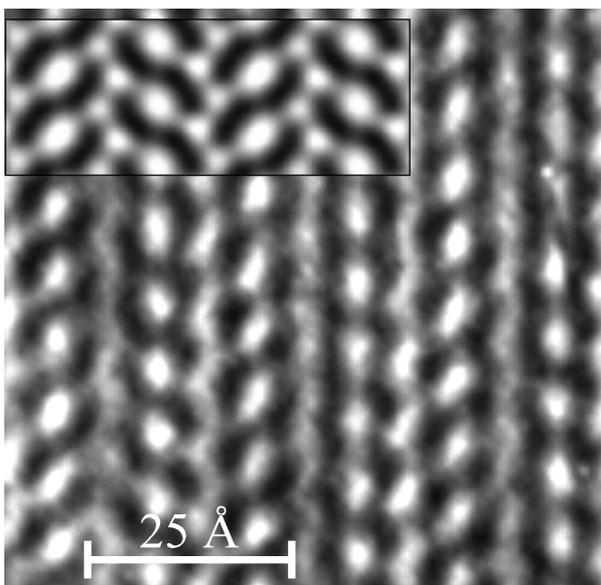


Рис.32. Микрофотография образца $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На врезке показано расчётное изображение структуры.

По данной модели упорядочения катионных вакансий был проведён расчет электронно-микроскопического изображения структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На Рис. 32 представлены экспериментальное электронно-микроскопическое изображение структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и теоретически рассчитанное изображение. Визуально наблюдается хорошее совпадение экспериментального и расчетного изображений структуры.

Экспериментальные и расчетные электронно-микроскопические изображе-

ния $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были получены в лаборатории структурных методов Института катализа СО РАН А.Л.Чувилиным и Г.Н.Крюковой.

3.2. 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.

Синтез мезоструктурированных материалов осуществляют смешением растворов силиката и поверхностно-активного вещества (ПАВ). Поскольку в основе синтеза лежит электростатическое взаимодействие ионов в растворе, реакция может быть осуществлена как в щелочной, так и в кислой среде. В щелочной среде самосборка мезофазы происходит по механизму S^+T^- или S^-T^+ , в зависимости от полярности компонентов – ПАВ (S) и неорганического (I). Первые синтезы были проведены именно по щелочному реакционному пути [93; 94]. В этом случае используется ионогенный ПАВ, например, аммиачные соли жирных кислот $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+Hal^-$. Продуктами

такого синтеза являются, по устоявшейся терминологии, материалы типа MCM-41 или MCM-48, впервые полученные сотрудниками фирмы Mobil. Характерный диаметр мезопор в материале с двумерно-гексагональной (MCM-41) или кубической (MCM-48) их упаковкой составляет ~3 нм при толщине силикатной стенки ~1 нм. Синтез мезоструктурированных материалов в кислой среде предполагает существование промежуточного иона, и в этом случае механизм самосборки более сложный – $S^+X^-T^+$, где X^- – промежуточный анион, S^+ – катион ионогенного ПАВ, либо $(S^0H^+)X^-T^+$, включающий протонированную форму неионогенного ПАВ (S^0H^+) [95]. Неорганический компонент представляет собой также протонированную форму силиката $H^+HO-(Si\equiv)$. По этому механизму формируются материалы типа SBA-3, по структуре аналогичный MCM-41, SBA-15 с диаметром мезопоры ~10 нм и толщиной стенки ~3 нм, и др. Существует и третий путь взаимодействия ПАВ и неорганического компонента через образование водородной связи, но в этом случае структура продукта демонстрирует сильную степень разупорядочения [147].

Одной из наиболее перспективных областей применения мезоструктурированных материалов является гетерогенный катализ, поскольку материалы обладают чрезвычайно развитой удельной поверхностью, что является благоприятным для каталитических приложений. В чистом виде силикатные материалы не обладают какой-либо каталитической активностью, поэтому для создания каталитических систем на основе мезоструктурированных силикатов необходима функционализация поверхности мезопор [167; 168]. Для этого в системе должны присутствовать каталитически активные гетероатомы, закрепленные на поверхности. Введение гетероатомов может быть осуществлено после синтеза мезофазы осаждением на сформированную поверхность. Однако, вследствие слабой адгезии каталитически активных элементов на силикатной матрице, возможно их вымывание в процессе реакции. Для получения устойчивого к вымыванию активного компонента катализатора предпочтительнее вводить гетероэлементы на стадии синтеза мезофазы.

Осаждение большинства каталитически значимых элементов из водных растворов в твердую фазу гидроксидов происходит при значениях $pH \sim 2 \div 3.5$. Это обстоятельство определяет интерес к формированию мезоструктурированных силикатов в умеренно кислой области pH , причем, наибольший интерес представляют материалы типа SBA-3, имеющие диаметр мезопоры ~ 2 нм и толщину стенки ~ 1 нм. Материалы типа SBA-15 обладают заведомо лучшей гидротермальной стабильностью

вследствие большой толщины силикатной стенки, однако в этом случае велика вероятность в процессе синтеза заблокировать гетероэлементы внутри стенки и сделать их недоступными для реагентов. Поэтому основное внимание при синтезе каталитических систем на базе мезоструктурированных силикатов было уделено формированию элемент-силикатных материалов типа SBA-3, образующихся при использовании ионогенных алкиламмонийных ПАВ [169].

3.2.1. Постановка задачи

В умеренно кислой среде скорость поликонденсации силиката является наиболее низкой. Это объясняется тем, что для различных форм силиката точка нулевого заряда лежит в области умеренной кислотности $pH \sim 1.6 \div 4.0$; в этой же области находится изоэлектрическая точка [170–173]. Механизм синтеза мезоструктурированных материалов основан на электростатическом взаимодействии «ПАВ – неорганический компонент», поэтому уровень кислотности среды неизбежно должен повлиять на процесс самосборки мезофазы и на структурно-текстурные характеристики продукта. Поскольку в этом интервале лежат значения pH осаждения из растворов каталитически важных элементов, а создание каталитических систем на основе мезоструктурированных силикатов выглядит весьма привлекательным и многообещающим, представляется необходимым провести исследование структурных и текстурных параметров 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.

3.2.2. Образцы для исследования

Синтез образцов мезоструктурированных силикатных материалов в умеренно кислой среде проводили по ранее отработанной технологии [169], предполагающей использование силиката натрия $Na_2Si_2O_5$ в качестве источника кремнезема и алкиламмонийного ионогенного ПАВ $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Br^-$ (гексадецилтриметиламмоний бромид). Силикат натрия готовили растворением аэросила в 1 М растворе NaOH, после чего полученный раствор смешивали с 1.1 М раствором HCl при интенсивном перемешивании; итоговое значение pH раствора составляло $\sim 0.6-0.8$. Приготовленный таким образом золь выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Вод-

ный раствор ПАВ имел близкое значение рН, которое регулировалось внесением в систему требуемого количества соляной кислоты. Процесс осаждения мезоструктурированного продукта из растворов включал два этапа. На первом этапе раствор ПАВ смешивали с раствором силиката натрия 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 рН. Затем в систему вносили дополнительно щелочной раствор силиката натрия до получения заданного значения рН в интервале 2.5÷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). После выдержки в маточном растворе осадок отфильтровывали, промывали в потоке дистиллированной воды и сушили на воздухе при температуре 110°C.

Для удаления органического компонента часть образцов прокаливали на воздухе при температуре 200°C в течение 1 часа, затем при 550°C в течение 3 часов. В процессе сушки потеря веса для всех образцов не превышала 2÷3%, а при прокаливании образцы теряли до 40÷50% массы.

3.2.3. Детали эксперимента

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. Косвенным свидетельством высокой упорядоченности структуры мезофазы можно считать наличие на рентгенограммах рефлексов высших порядков 11, 20, 21 и т.д.

Данные рентгеновской дифракции несут информацию о пространственном расположении структурообразующих элементов. Используя процедуру уточнения структуры модифицированным методом Ритвельда по заданной стартовой модели структуры, можно определить, наряду с периодом мезопористой структуры, также средний диаметр мезопор и толщину силикатной стенки. В данном случае структурный фактор представляется в стандартном двумерном виде:

$$F(hk) = \frac{1}{S_0} \int_{S_0} \rho(x, y) \exp(2\pi i(hx + ky)) dx dy, \quad (3.2.1)$$

а электронная плотность $\rho(x, y)$ описывается непрерывной функцией распределения как сумма n перекрывающихся коаксиальных областей с изменяющейся формой (от цилиндра к гексагональной призме) и различной плотности:

$$\rho(x, y) = \sum_{m=1}^n p_{4m} [1 + th(p_{3m}(R(x, y) - p_{1m} - p_{2m} \delta(x, y)))] , \quad (3.2.2)$$

где S_0 - площадь двумерной ячейки, $R(x, y)$ - расстояние точки (x, y) от начала координат, p_1 - радиус цилиндра, вписанного в мезопору, p_2 в комбинации с $\delta(x, y)$ - параметры перехода цилиндра в гексагональную призму; p_3 - параметр описания наклона электронной плотности стенки, параметр p_4 регулирует плотность цилиндра. Вместе с тем, для текстурных данных, получаемых из рентгенодифракционного эксперимента необходимо независимое подтверждение достоверными текстурологическими методами, такими, например, как низкотемпературная адсорбция азота. Как известно, адсорбционный метод позволяет определять, кроме удельной поверхности образца, также величину внешней поверхности, удельный объем мезопор и распределение мезопор по размерам. Таким образом, совместное применение дифракционного и адсорбционного методов обеспечивает достаточно полное представление о структуре и текстуре мезоструктурированного силикатного материала [148; 174].

Рентгенограммы исходных и прокаленных образцов получали на станции «Аномальное Рассеяние» 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.

3.2.4. Обсуждение результатов

На Рис.33 показан характерный вид рентгенограмм исходного и прокаленного образцов мезоструктурированного силиката, синтезированного в умеренно кислой среде. Результатом прокаливания является, во-первых, удаление ПАВ из мезопор, что

приводит к увеличению контраста на рентгенограмме вследствие понижения электронной плотности в мезопоре, а во-вторых, к росту плотности силикатного каркаса вследствие поликонденсации при термической обработке остаточных силанольных групп и уменьшению параметра двумерно-гексагональной элементарной ячейки. На Рис.34 представлена изотерма низкотемпературной адсорбции азота на мезоструктурированном силикате. В области давлений $P/P_0 \sim 0.35$ на адсорбционной и десорбционной ветвях наблюдается отчетливый гистерезис, свидетельствующий о происходящей в этом диапазоне капиллярной конденсации. Сравнительно резкий скачок величины адсорбции в этой области говорит о достаточно узком распределении мезопор по размерам. Полный анализ изотермы адсорбции по методу Брунауэра-Эмметта-Тейлора (БЭТ) позволяет оценить удельную поверхность и удельный объем мезопор, распределение пор по размерам производится по методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВН).

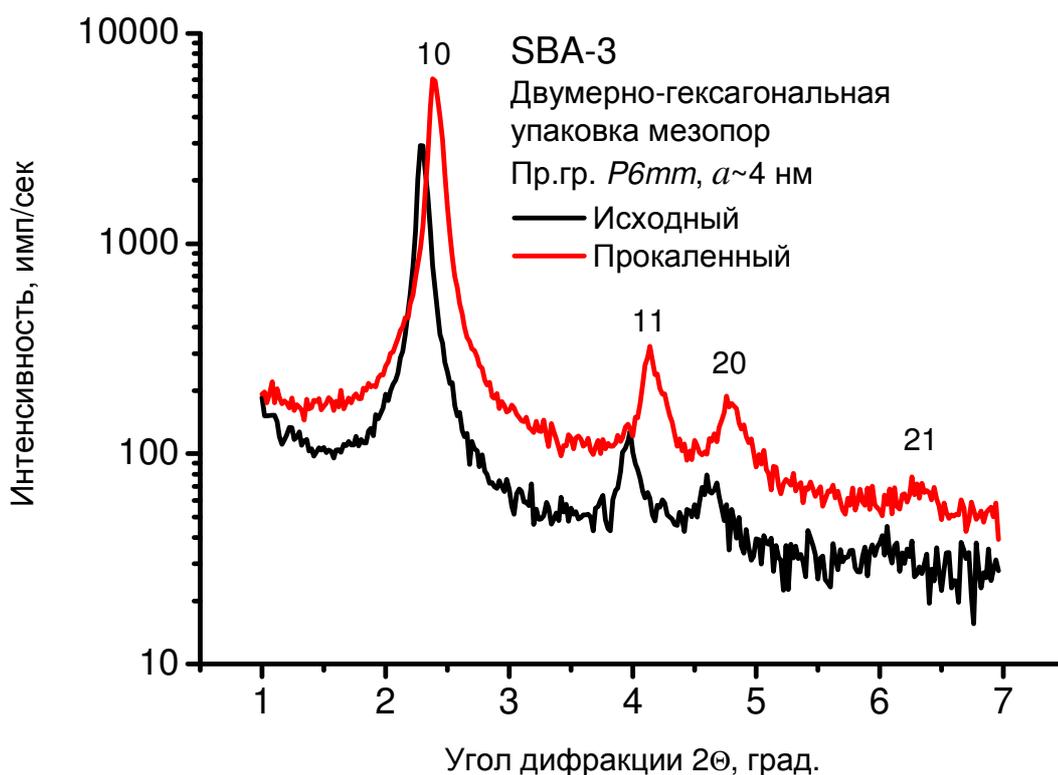


Рис.33. Общий вид рентгенограмм исходного и прокаленного образцов мезоструктурированного силиката, синтезированного в умеренно кислой среде. Показаны индексы hk двумерно-гексагональной решетки, образованной упорядоченными мезопорами. Ширина рефлекса 10 на половине высоты (FWHM) порядка $\Delta 2\theta \sim 0.1^\circ$.

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 $\text{pH}=1\div 5$. На Рис.35 приведены сводные данные для основных структурных и текстурных параметров образцов в зависимости от pH синтеза.

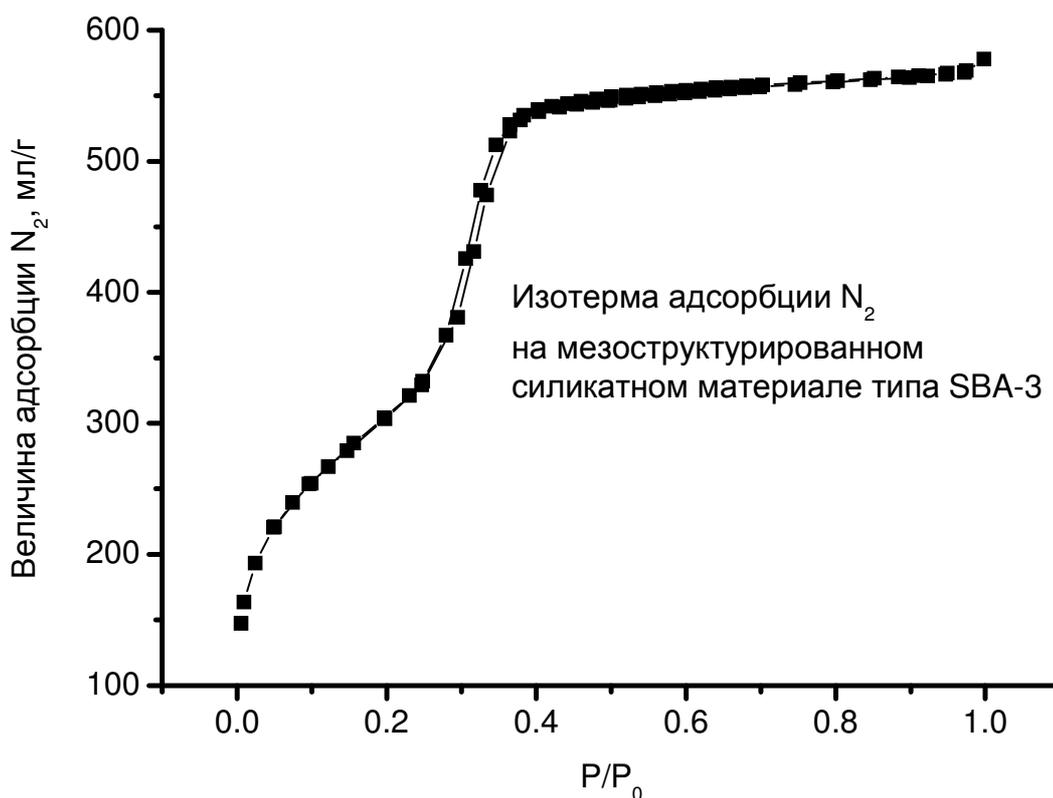


Рис.34. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на образце мезоструктурированного силикатного материала, синтезированного в умеренно кислой среде.

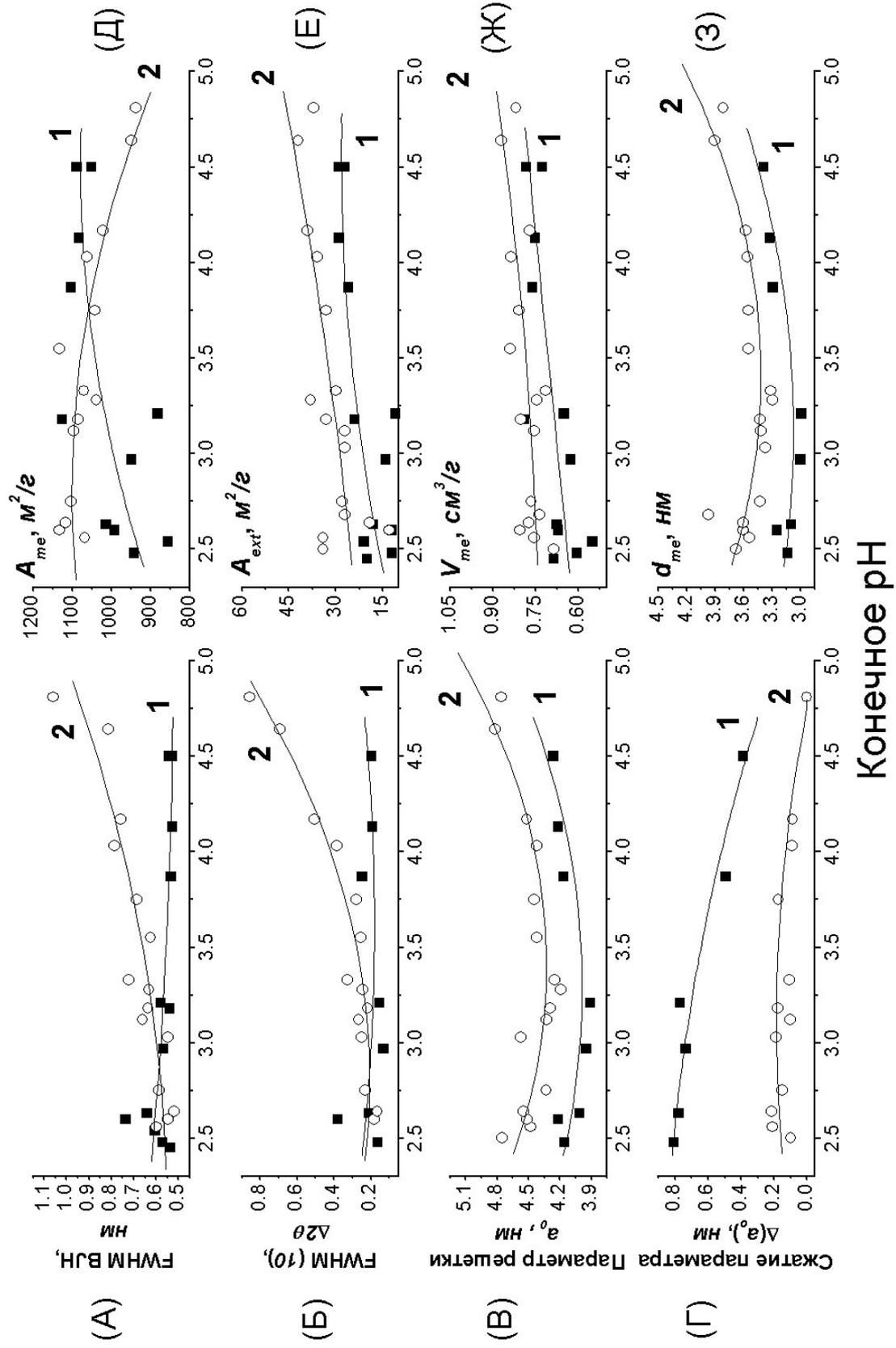


Рис.35. Структурно-текстурные параметры образцов мезоструктурированных силикатов в зависимости от pH синтеза. Обозначения: ■ для образцов серии I, ○ для образцов серии II.

Представленные на Рис.35 зависимости охватывают следующие структурные и текстурные параметры образцов:

- А) Ширина распределения мезопор по размерам;
- Б) Ширина рефлекса 10 на рентгенограммах;
- В) Параметр элементарной ячейки двумерно-гексагональной упаковки мезопор;
- Г) Изменение параметра элементарной ячейки в результате прокаливании;
- Д) Величина удельной поверхности мезопор;
- Е) Величина внешней поверхности материала;
- Ж) Удельный объем мезопор;
- З) Средний диаметр мезопор, определяемый как $d_{me}=a_0\epsilon^{1/2}$, где ϵ - пористость мезофазы [169].

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 рН синтеза. Это свидетельствует о достаточно высокой степени упорядоченности мезофазы. В то же время, для образцов серии II наблюдается значительный рост этих параметров с увеличением рН. Следовательно, термическая обработка даже при относительно невысокой температуре в 50°C ведет в случае рН>3.5 к ухудшению организованности структуры мезофазы (Рис.35 (А) и (Б)). При этом в области рН<3.5 оба эти параметра практически не отличаются для обеих серий образцов и в пределах оцениваемых погрешностей не зависят от рН. Далее, параметр элементарной ячейки и средний диаметр мезопор (Рис.35 (В) и (З)) явно коррелируют и имеют минимум в области рН~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 рН>3.5, когда медленный 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.35 (Д) и (Ж)). Значительный рост с рН демонстрирует величина внешней поверхности мезофазы (Рис.35 (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 представляется весьма существенным для образцов серии I, синтезированных в области $pH < 3.5$, и уменьшается при $pH > 3.5$, тогда как для образцов серии II эта величина незначительна во всем диапазоне pH . Скорость поликонденсации силанольных групп в области $pH < 3.5$ слабо зависит от pH , но возрастает при повышении температуры. При повышении pH 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 pH и температурного режима синтеза.

Работа выполнена совместно с сотрудниками Лаборатории исследования текстуры катализаторов Института катализа СО РАН к.х.н. с.н.с. М.С.Мельгуновым и М.Е.Малышевым (адсорбционные измерения).

3.3. 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, [175; 176], окисления акролеина в акриловую кислоту [177], окислительного аммонолиза этана в ацетонитрил [178; 179]. С этой точки зрения пристальное внимание привлекает двойной оксид ниобия-молибдена $Nb_2Mo_3O_{14}$ и его производные. Для выявления роли каждого компонента катализатора в реакции необходима информация о характере распределения катионов в структуре. Согласно литературным данным [179], активная фаза катализатора формируется на основе бинарного соединения Nb-Mo. Структура этого соединения известна [180], 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.

3.3.1. Постановка задачи

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 рефлексy, 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 $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$.

3.3.2. Образцы для исследования

Двойной оксид Nb–Mo был получен прокаливанием смеси оксидов MoO_3 и Nb_2O_5 в мольном соотношении 3:1 при температуре 700°C в течение 7 часов в откачанной кварцевой ампуле [180]. Химический состав приготовленного образца был определен методом атомной эмиссии с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой. Предварительное исследование фазового состава и структуры образца было выполнено на станции «Аномальное Рассеяние» на длине волны 0.15393 нм в диапазоне углов $2\Theta=5\div 90^\circ$ с шагом 0.02° . Дифракционные данные, полученные в нерезонансной области, были использованы для уточнения структуры методом полнопрофильного анализа.

3.3.3. Экспериментальные данные и их обработка

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 $q=0.5\div 8.0$ nm^{-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 перекрывания 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. ($\sim 6\%$) достаточна, чтобы зафиксировать изменение интенсивности дифрагированного излучения.

На Рис.36 показаны экспериментальная рентгенограмма, полученная в нерезонансной области Nb, расчетная рентгенограмма после уточнения структуры по полному профилю с использованием программного комплекса MAUD [157], и их разность. Моделирование дифракционного профиля двойного оксида было выполнено для соединения Mo_5O_{14} , без замещения катионов. Рис.37 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.

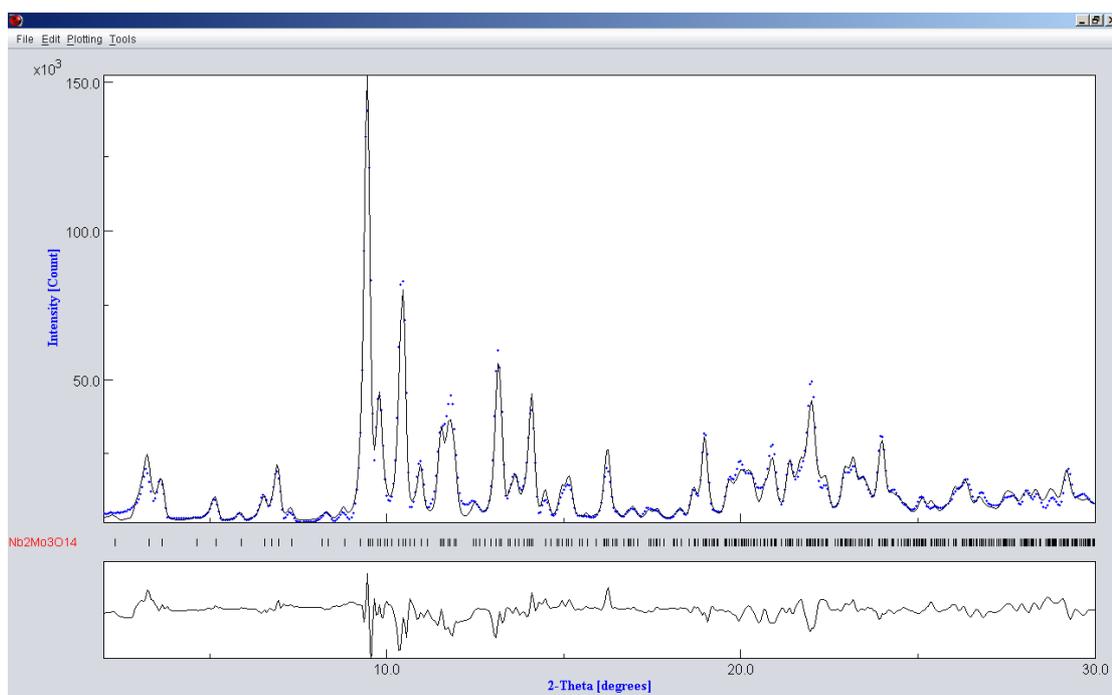


Рис.36. Экспериментальная и расчетная рентгенограммы после уточнения структуры $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ с использованием программного комплекса MAUD.

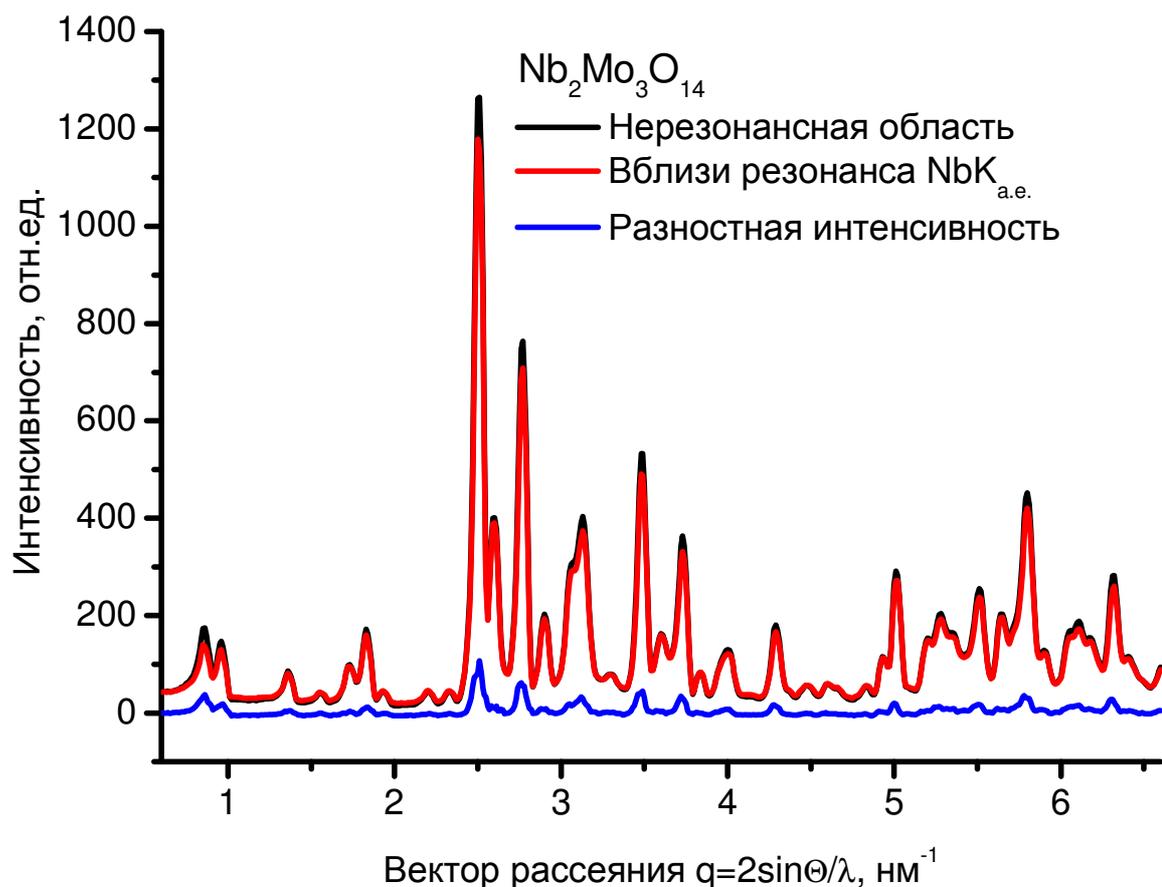


Рис.37. Рентгенограммы $Nb_2Mo_3O_{14}$, полученные в резонансной и нерезонансной областях Nb, а также разностная интенсивность, в шкале векторов рассеяния.

3.3.4. Обсуждение результатов

Структура двойного оксида $Nb_2Mo_3O_{14}$ родственна полигонно-сетчатой структуре оксида молибдена (Рис.38) 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:

статистическое распределение катионов ниобия по всем катионным позициям;

часть атомов ниобия занимает все позиции в пентагональных бипирамидах, остальные статистически распределены по октаэдрическим позициям;

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 $Nb_{16}W_{18}O_{94}$ [181].

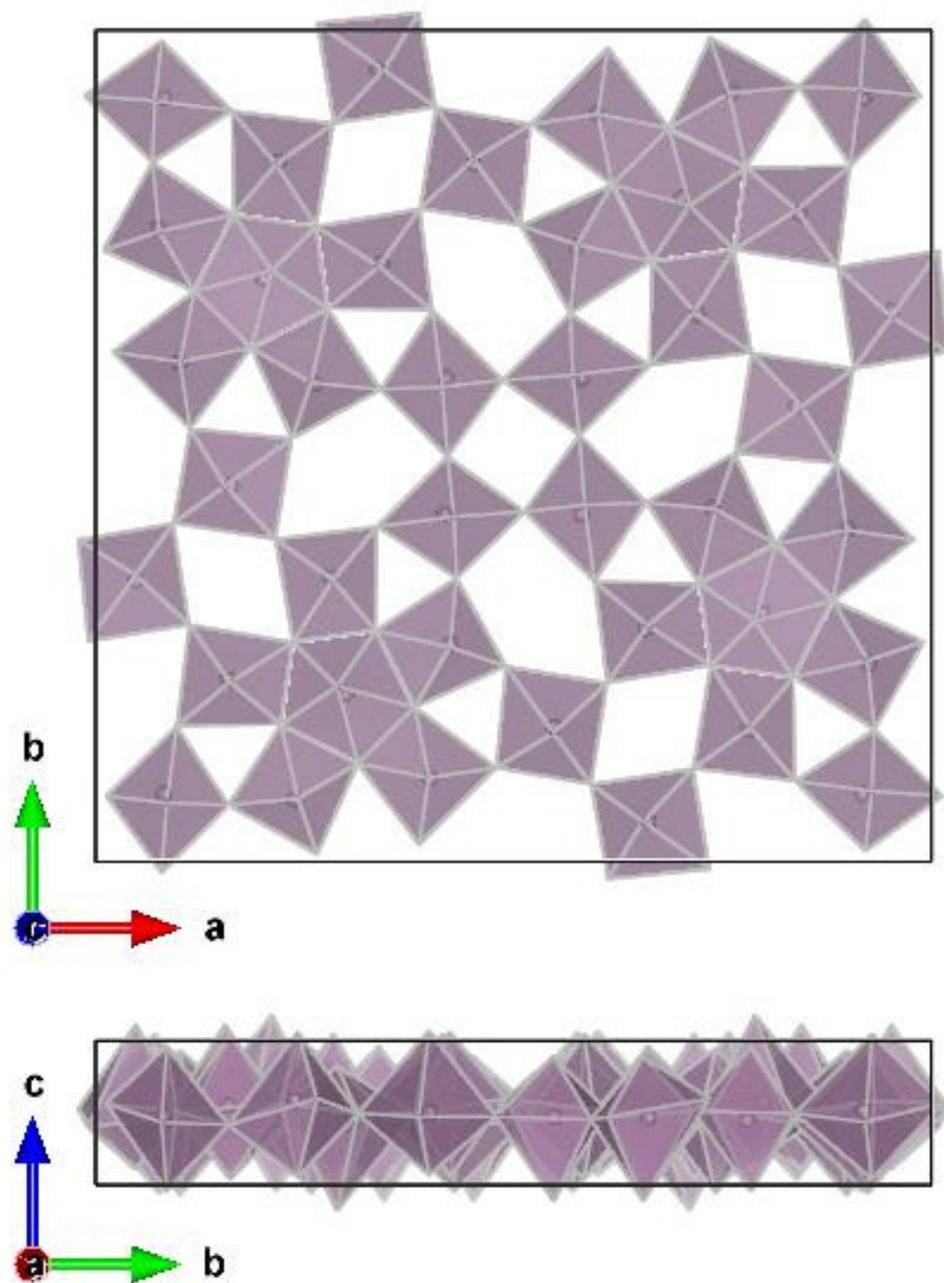


Рис.38. Полигонно-сетчатая структура оксида молибдена Mo_5O_{14} .

Работа выполнена совместно с сотрудником Лаборатории структурных методов исследования Института катализа СО РАН к.х.н. н.с. Кардаш Т.Ю.

Заключение к Главе 3.

Возможность произвольного выбора рабочей энергии (длины волны) излучения позволила на рентгенограммах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зарегистрировать в экспериментах на СИ с хорошим качеством подробности, слабо различимые при работе на лабораторных дифрактометрах. Даже применявшееся в некоторыми авторами излучение кобальтового анода с энергией излучения меньшей, чем К-край поглощения железа, не обеспечивало достаточного качества рентгенограмм вследствие низкой интенсивности первичного пучка. Как следствие, не представлялось возможным получение структурной информации о характере упорядочения катионных вакансий в исследуемом материале с требуемой точностью. Сведения о структуре и вакансионной упорядоченности, полученные в данной работе, оказались востребованы специалистами в области магнитных материалов и катализа, о чем свидетельствует интенсивное цитирование работы.

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 двумя путями: 1) уменьшить размер входного коллиматора и регистрировать рентгенограммы двумерным координатным детектором с последующим интегрированием по азимутальному углу; 2) ограничить расходимость дифрагированного пучка плоскопараллельным коллиматором. В данной работе использован второй путь. В результате была отработана методика получения рентгенограмм длиннопериодных структур с высоким угловым разрешением. Совместно с сотрудниками Института химии и химической технологии, г.Красноярск, был разработан метод анализа рентгенограмм мезоструктурированных мезопористых материалов, основанный на построении непрерывного распределения электронной плотности и уточнения ее по экспериментальной рентгенограмме. 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 ин-

тенсивностью источника и малой угловой расходимостью пучка в вертикальной плоскости.

Непрерывный гладкий спектр СИ дает возможность селективно изменять атомные факторы рассеяния определенного сорта атомов, входящих в состав исследуемого образца. С использованием эффекта резонансного рассеяния были получены данные о характере распределения катионов ниобия в структуре оксида молибдена Mo_5O_{14} . Продемонстрировано, что атомы ниобия в процессе синтеза материала статистически распределяются 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.

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В РЕЖИМЕ IN SITU С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ВРЕМЕНИ.

К преимуществам СИ перед лабораторными источниками рентгеновского излучения в первую очередь относят его высокую интенсивность, позволяющую получать полезную информацию либо за короткие времена, либо при исследовании сильно разбавленных систем, а также объектов, находящихся в необычных условиях. В данной главе описаны работы, выполненные на станции «Прецизионная Дифрактометрия», с использованием относительно мягкой энергией излучения, ~ 7.2 кэВ, которая обусловила повышенное разрешение дифрактометра при использовании однокоординатного детектора. В данном случае были проведены эксперименты в рентгеновской реакционной камере, концентрации исследуемых компонентов составляли не более 20%, характерные времена процессов порядка минуты. Осуществление подобных экспериментов на лабораторном оборудовании хотя и возможно в принципе, но потребовало бы значительных затрат времени. Характерной особенностью представленных работ является воспроизведение в лабораторных условиях, максимально приближенных к реальным условиям эксплуатации материалов, определенных технологических процессов и регистрация рентгенодифракционными методами изменений, происходящих в материалах в ходе этих процессов.

4.1. Фазовый состав и структура сорбентов аммиака на основе композиций «соль в пористой матрице»

Одним из перспективных направлений развития энергосберегающих технологий является разработка абсорбционных холодильных машин (АХМ) [182–184] 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. Сорбция аммиака в АХМ может происходить на жидких или твердых сорбентах, при этом идеальный сорбент аммиака для использования в АХМ должен обладать низкой температурой регенерации, высокой динамической емкостью в заданном диапазоне

температур и давлений, термической и механической стабильностью. Жидкие абсорбенты, например, вода или моноэтаноламин, обычно применяют в больших промышленных холодильных установках, которые характеризуются высоким значением холодильного коэффициента, но представляют собой довольно сложные конструкции. В компактных локальных устройствах удобнее использовать твердые сорбенты. Для эффективной сорбции аммиака традиционные пористые материалы, такие как активированные угли, силикагели или цеолиты представляются не вполне подходящими вследствие их ограниченной емкости. Массивные неорганические соли, хемосорбирующие аммиак с образованием кратных аммиачных комплексов – аммиакатов, обладают высокой емкостью, но имеют кинетические ограничения, поскольку скорость хемосорбции лимитирована твердотельной диффузией [185].

Опыт приготовления и использования нанесенных гетерогенных катализаторов может быть распространен на создание двухкомпонентных сорбентов, включающих пористый носитель и неорганическую соль, внедренную в поры носителя. Композиты «соль в пористой матрице» (КСПМ) являются перспективными материалами для применения в АХМ, так как использование неорганической соли дает принципиальную возможность получить материал с высокой сорбционной емкостью и низкой температурой регенерации, а пористая матрица препятствует агрегации соли в процессе поглощения аммиака и позволяет улучшить динамику сорбции.

В Институте катализа им.Г.Борескова СО РАН в течение долгого времени велись работы по исследованию селективных сорбентов воды на основе галогенидов щелочноземельных металлов, помещенных в пористую матрицу [186; 187]. Поскольку молекулы аммиака NH_3 и воды H_2O обладают схожими свойствами средства к сорбенту, было предложено использовать галогениды кальция, стронция и бария для создания КСПМ для абсорбции аммиака.

Галогениды щелочноземельных металлов поглощают аммиак с образованием аммиачных комплексов различного состава. Для хлорида кальция характерны одно-, двух-, четырех- и восьмикратные аммиакаты, хлорид стронция связывает одну, две и восемь молекул аммиака, тогда как хлорид бария образует только восьмиамиачный комплекс [188; 189]. Устойчивые соединения существуют в определенных интервалах температур и давлений. Для композитных поглотителей паров воды и метанола известен эффект изменения сорбционных свойств соли при внесении ее в поры матрицы, поэтому вполне вероятно, что в реакциях с аммиаком для КСПМ также могут

проявляться эффекты влияния матрицы-носителя на сорбционные свойства внесенной соли. Следовательно, сорбционное равновесие КСПМ с аммиаком требует детального исследования, причем не только абсорбционно-термодинамическими, но и структурными методами.

4.1.1. Постановка задачи.

Серии образцов хлоридов щелочноземельных металлов, внедренных в поры различных носителей, были подвергнуты подробному термодинамическому исследованию [190] по ранее разработанным методикам [191]. Было установлено, что основным сорбирующим компонентом в композитах «соль в пористой матрице» 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. Сопоставление термодинамических и структурных характеристик КСПМ в процессе сорбции аммиака представляет интерес как с фундаментальной, так и с технологической точки зрения.

4.1.2. Образцы для исследования.

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, а также механическая смесь порошков массивного BaCl_2 и кремния. В качестве пористых матриц использовали оксид алюминия марки А1 производства ОАО «Ангарский нефтеперерабатывающий завод» и вермикулит Ковдорского месторождения. Введение соли в поры матрицы осуществляли пропиткой по влагоемкости водными раство-

рами соответствующих солей – гексагидрата хлорида кальция («Реахим», фарм.) и хлорида бария («Реахим», ЧДА). Синтез композитов включал в себя:

- Сушку матрицы-носителя для удаления адсорбированной воды при температуре 200°C;
- Пропитку по влагоемкости матрицы водным раствором соответствующей соли заданной концентрации;
- Сушку образца при температуре 200°C до прекращения потери веса.

Были синтезированы различные серии образцов [190], из которых для дифракционных структурных исследований были выбраны композиты составов, представленных в Таблице 3.

Таблица 3. Составы композитов для исследования 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. Как и в серии термодинамических экспериментов, для дифракционных исследований был использован аммиак особой чистоты с содержанием примесей на уровне 10⁻⁵.

4.1.3. Эксперимент.

Исследование КСПМ рентгенодифракционными методами было выполнено на синхротронном излучении на станции «Прецизионная Дифрактометрия» с использованием однокоординатного детектора ОД-3М-350 и рентгеновской камеры-реактора ХРК-900. Давление в камере изменялось от 10⁻² мбар при подготовке исходных образцов к измерениям до 5 бар при исследовании процессов сорбции аммиака на КСПМ на основе BaCl₂. Образцы, помещенные в камеру, предварительно прогревали при низком давлении до 150°C, затем охлаждали до комнатной температуры. Сорб-

цию аммиака проводили во всех случаях в изотермических условиях при температуре 30°C.

Исследования структурных превращений КСПМ на основе хлорида кальция в процессе сорбции аммиака проводили при 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 $2\Theta \sim 20-50^\circ$. Образцы КСПМ на основе хлорида бария были исследованы при ступенчатом изменении давления от 1 до 5 бар и обратно, рентгенограммы фиксировали с экспозицией 1 мин/кадр в диапазоне углов дифракции $2\Theta \sim 30-60^\circ$.

4.1.4. Результаты и их обсуждение.

4.1.4.1. Композиты на основе CaCl_2 .

Согласно литературным данным [188], а также термодинамическим измерениям, проведенным с образцами КСПМ на основе CaCl_2 , хлорид кальция образует аммиачные комплексы $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$, где $n=1,2,4,8$. На Рис.39 представлены фрагменты рентгенограмм $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$, полученных в процессе сорбции аммиака на КСПМ $\text{CaCl}_2/\text{Verm}$ при комнатной температуре и атмосферном давлении. Экспозиция в данном эксперименте составляла 1 мин/кадр, соответственно, продолжительность процесса 22 мин.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что образование двухаммиачного комплекса $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ происходило в течение нескольких минут после подачи аммиака в камеру-реактор даже при нормальных условиях ($T \sim 30^\circ\text{C}$, $P=1$ бар). При этом на рентгенограммах не наблюдалось рефлексов, соответствующих однократному комплексу. Следует отметить, что в данном случае речь идет о композите с макропорами, в которых находятся частицы соли соответствующего размера, более 100 нм. Последующее превращение $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ продолжалось при тех же условиях в течение 10-12 минут. Образовавшийся комплекс в дальнейшем не менялся, поскольку, как следует из термодинамических данных, для появления восьмиаммиачного комплекса при данной температуре требуется давление аммиака $P > 1.5$ бар.

Эксперимент при повышенном давлении $P \sim 3$ бар продемонстрировал еще более быстрый переход $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, для которого потребовалось ~ 2 мин. Ам-

миачный комплекс $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ существовал в системе при $P \sim 3$ бар в течение 4-5 мин, после чего началось образование фазы $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, но без появления 4-аммиачного комплекса. Переход $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ продолжался $\sim 7-10$ мин, в результате в системе установилось равновесие (Рис.40).

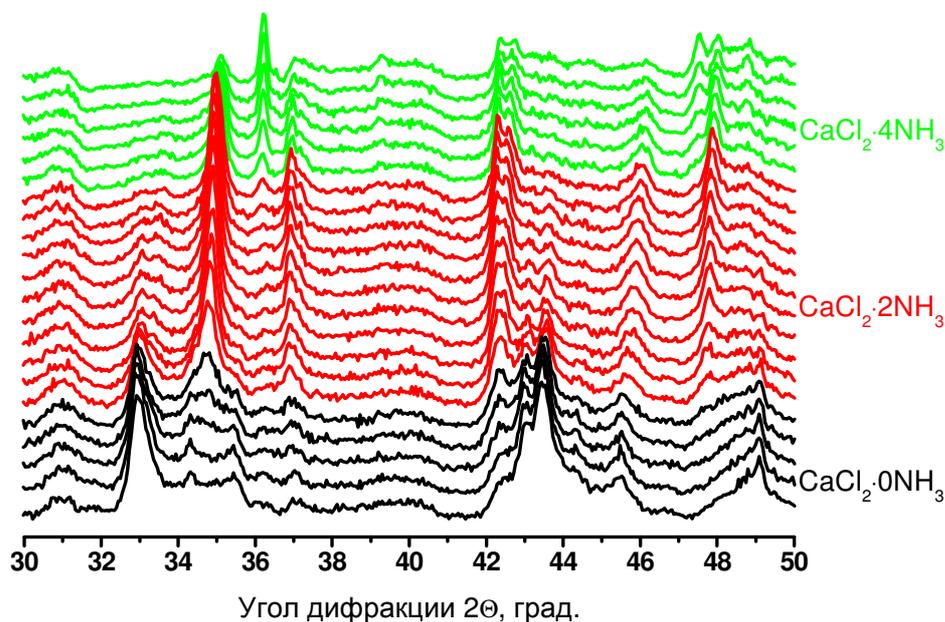


Рис.39. Фрагменты рентгенограмм процесса образования кратных аммиачных комплексов в КСПМ на основе CaCl_2 при температуре $T \sim 30^\circ\text{C}$, и давлении аммиака $P = 1$ бар

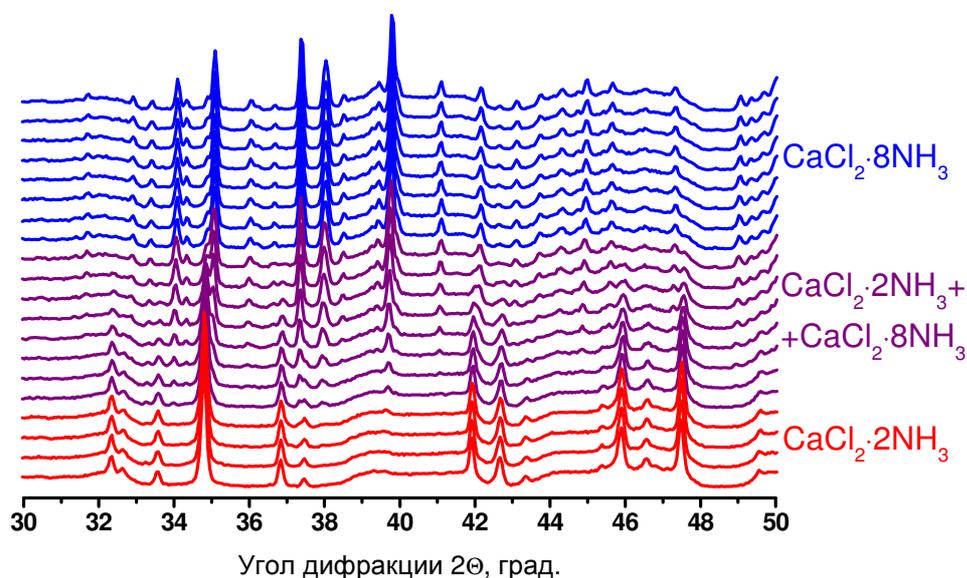


Рис.40. Фрагменты рентгенограмм перехода двухаммиачного комплекса в восьмиаммиачный в КСПМ на основе CaCl_2 при температуре $T \sim 30^\circ\text{C}$, и давлении аммиака $P \sim 3$ бар

После сброса давления аммиака в камере-реакторе фаза 8-аммиачного комплекса сохранялась, поэтому для проведения десорбции необходимо было нагреть

образец. Нагревание производилось ступенчато с шагом по температуре 1° до появления новой фазы. При температуре $\sim 38^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении произошло исчезновение фазы 8-аммиачного комплекса и появление $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Дальнейшее повышение температуры привело к последовательному появлению 2- и 1-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.41.

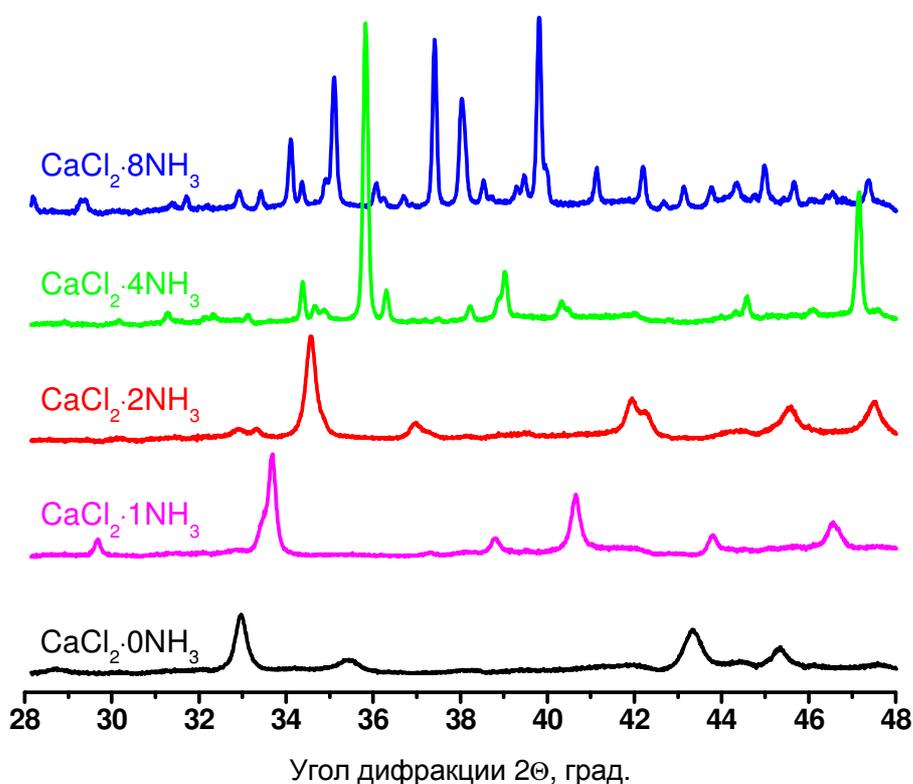


Рис.41. Фрагменты рентгенограмм КСПМ $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ с различным содержанием аммиака.

Уточнение структуры исходной соли CaCl_2 , внесенной в поры вермикулита, 2-кратного и 8-кратного аммиачных комплексов было выполнено по полученным рентгенограммам с использованием программы MAUD [157]. Результаты уточнения приведены в Таблице 4. Небольшие отличия параметров и объемов элементарных ячеек от приведенных в кристаллографических и рентгенодифракционных базах данных вызваны, по-видимому, дефектностью структуры соли, осажденной в порах вермику-

лита. Способ приготовления КСПМ и низкая температура прокаливания способствуют образованию повышенной концентрации различных дефектов структуры. При формировании КСПМ размеры пор матрицы оказывают влияние на размеры частиц внедренной соли, однако величины областей когерентного рассеяния (ОКР) могут не совпадать с размерами частиц соли в порах матрицы.

Таблица 4. Результаты уточнения структурных параметров CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ для КСПМ $\text{CaCl}_2/\text{Verm}$.

	CaCl_2		$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$		$\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$	
Простр.гр.	Pnm		Abm2		Pnma	
		[192]		[193]		[193]
a, нм	0.6383(2)	0.6261	0.6038(2)	0.60042	1.2044(1)	1.21143
b, нм	0.6322(2)	0.6429	0.7897(1)	0.78254	0.72994(8)	0.73076
c, нм	0.4166(3)	0.4167	1.2221(3)	1.23491	1.5112(1)	1.50829
V, нм ³	0.1681(2)	0.1677	0.5827(3)	0.5802	1.3285(4)	1.3352

При осаждении соли в порах малого размера окиси алюминия образуется композит, содержащий практически рентгеноаморфную компоненту CaCl_2 . На Рис.42 показаны фрагменты рентгенограмм КСПМ $\text{CaCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных в процессе сорбции аммиака при температуре 30°C и давлении сорбтива 1.6 бар. Представленные 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 тетрааммиачного комплекса ~5 минут. Повышение скорости перехода связано, по-видимому, с уменьшением размеров частиц соли в порах матрицы окиси алюминия по сравнению с крупнопористым вермикулитом.

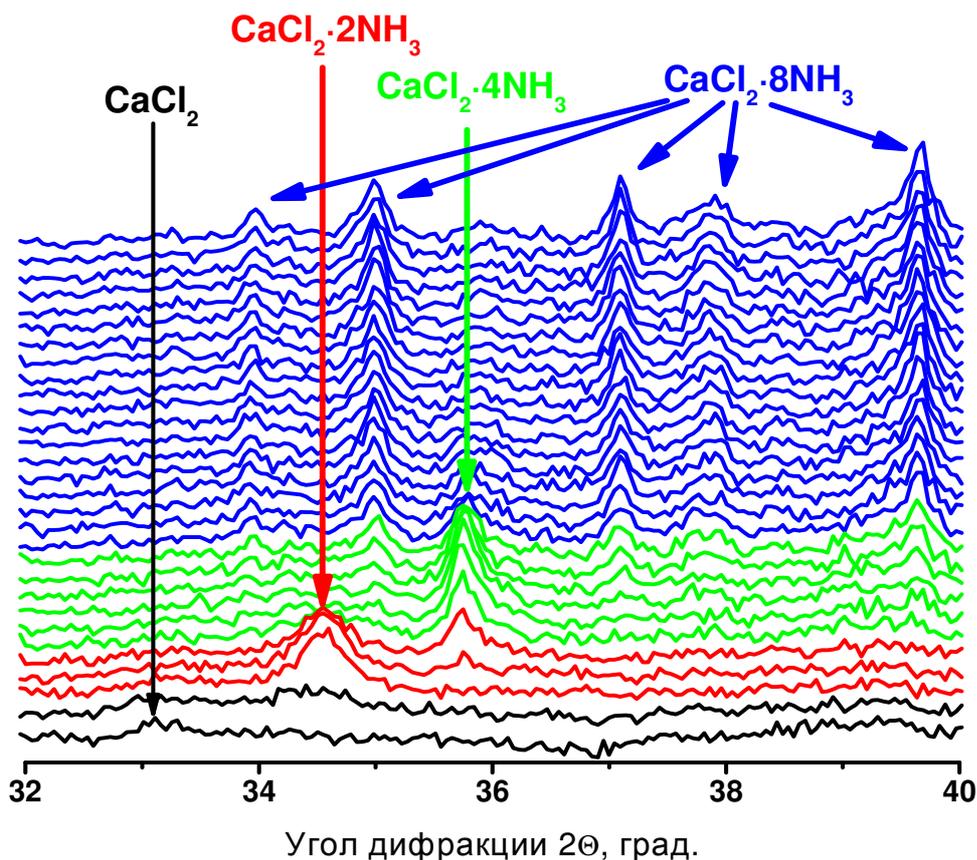


Рис.42. Фазовые превращения в процессе сорбции аммиака на КСПМ $\text{CaCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Температура 30°C , давление 1.6 бар, время экспозиции 3 мин/кадр.

Фрагменты рентгенограмм, полученных в процессе десорбции аммиака при нагреве насыщенного композита от 30°C до 117°C со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ и атмосферном давлении, приведены на Рис.43. Как и в случае с композитом $\text{CaCl}_2/\text{Verm}$, система претерпевает ряд последовательных превращений $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Обращает на себя внимание уменьшение ширин дифракционных линий соли и рост их интенсивности, вызванное повышением совершенства структуры после цикла сорбции-десорбции.

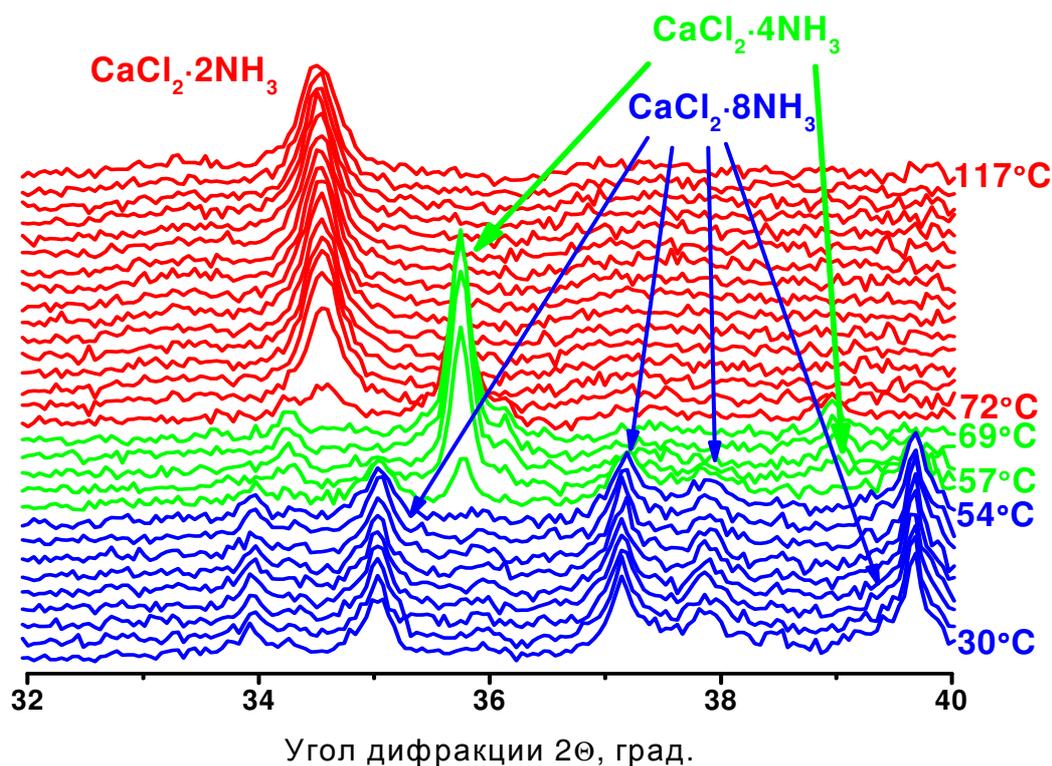


Рис.43. Фазовые превращения в процессе десорбции аммиака на КСПМ $\text{CaCl}_2/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Давление 1.0 бар, температура 30-117°C, скорость нагрева 3°/мин, время экспозиции 1 мин/кадр.

4.1.4.2. 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 характеризуется высокими значениями холодильного коэффициента, ~0.6, и относительно низкой температурой регенерации, ~60°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 бар, поэтому для исследования структуры комплекса были выполнены эксперименты в рентгеновской высокотемпературной камере-реакторе, позволяющей получать давления газа $P \leq 10$ бар.

Порошкообразный образец КСПМ на основе BaCl_2 помещали в держатель образца, откачивали воздух до давления 0.1 мбар, нагревали до 150°C, чтобы удалить абсорбированную из атмосферы воду, затем охлаждали и подавали в камеру аммиак

до давления 5 бар. При этом на каждом этапе фиксировали рентгенограммы с различным временем экспозиции, от 1 мин в процессе сорбции-десорбции до 10 мин в стационарных состояниях (вакуум и реакционная среда).

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. Фазовый состав исходных образцов и параметры элементарной ячейки приведены в Таблице 5. Предполагая, что в системе отсутствует взаимодействие соли с носителем, т.е. рассматривая их как аддитивные компоненты, было произведено вычитание фона, а также интенсивности рассеяния на окнах рентгеновской камеры. Полученные в результате первичной обработки рентгенограммы исходных образцов приведены на Рис.44.

Таблица 5. Фазовый состав и параметры решетки исходных образцов $BaCl_2$ на различных носителях.

Образец	Фазовый состав	Группа симметрии	Параметры ячейки
$BaCl_2/Al_2O_3$	Гексагональный	P-62m	a=8.0656±0.0006
			c=4.6642±0.0006
	Орторомбический	Pnma	a=7.859±0.008
			b=4.749±0.005
			c=9.28±0.01
	Кубический	Fm3m	a=7.307±0.002
$BaCl_2/Verm$	Орторомбический, 95%	Pnma	a=7.8650±0.0002
			b=4.7266±0.0001
			c=9.4169±0.0002
	Гексагональный, 5%	P-62m	a=8.057±0.002
			c=4.633±0.002
$BaCl_2$ bold (Si)	Орторомбический	Pnma	a=7.8774±0.0004
			b=4.7296±0.0002
			c=9.4250±0.0005
	Гексагональный	P-62m	a=8.075±0.002
			c=4.640±0.001

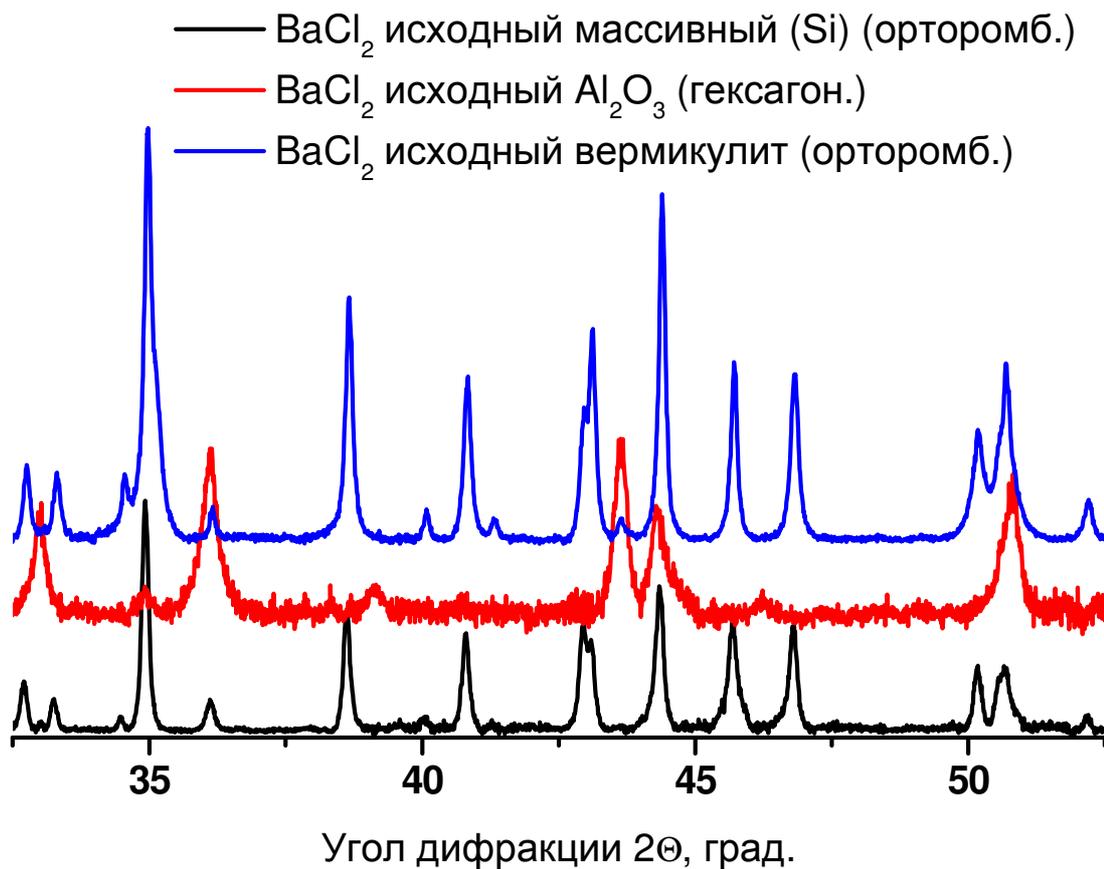
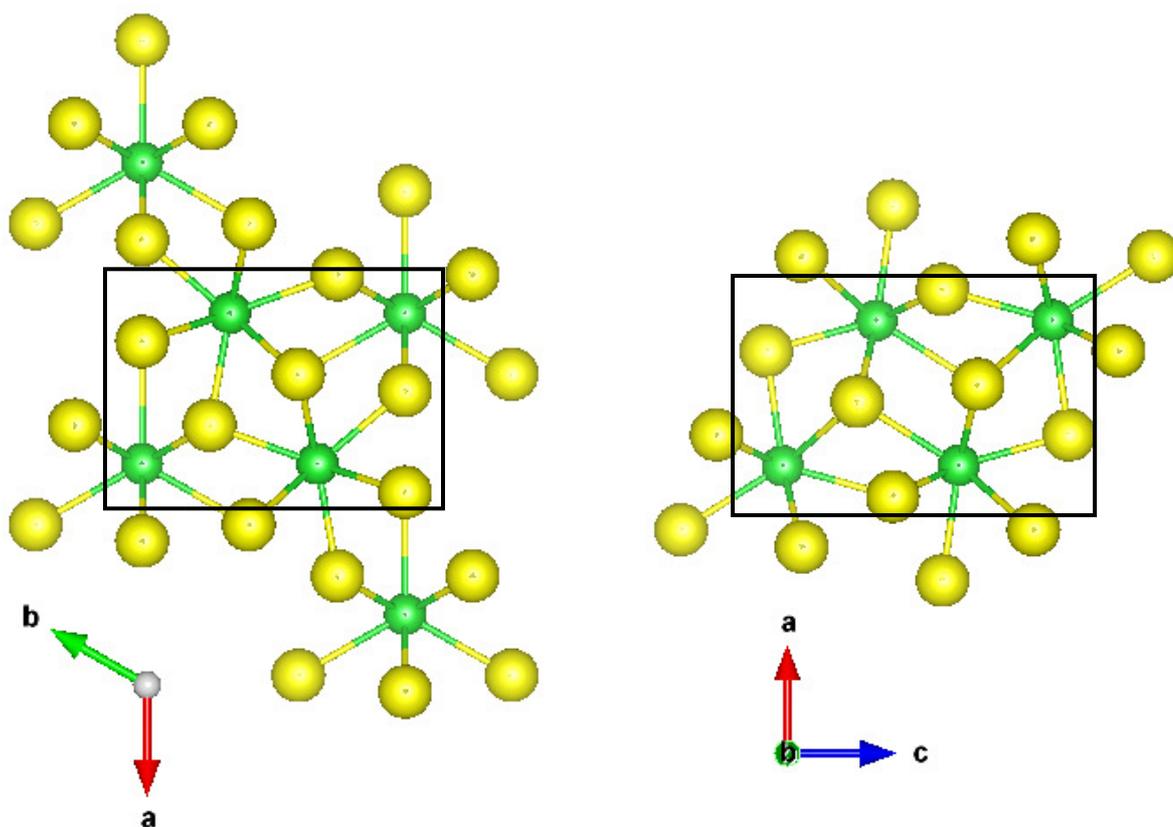


Рис.44. Фрагменты рентгенограмм исходных образцов хлорида бария.

Кристаллическая структура хлорида бария подробно описана в [194; 195], причем в первой работе представлена главным образом орторомбическая модификация, а во второй обсуждаются орторомбическая, гексагональная и кубическая фазы, их сходства и различия. Показано, что основное отличие между орторомбической и гексагональной модификациями состоит в чередовании катионных слоев и в незначительном изменении анионного окружения бария (Рис.45).



A)

Б)

Рис.45. Проекции [110] гексагональной (А) и [101] орторомбической (Б) фаз хлорида бария

На Рис.46 приведены серии рентгенограмм хлорида бария в порах вермикулита, полученные при подаче в камеру-реактор аммиака под давлением 4.5÷5 бар. Рост давления от 0.1 мбар до требуемого значения происходил за времена ~1÷2 мин. Рентгенограммы регистрировались с экспозицией 1 мин/кадр. Из полученных данных видно, что в течение времени напуска аммиака и в последующие 5÷6 минут на рентгенограммах не происходит заметных изменений. Затем вид рентгенограмм начинает меняться и стабилизируется по истечении 8÷10 минут. При этом наблюдается только один фазовый переход, что свидетельствует об отсутствии каких-либо промежуточных фаз.

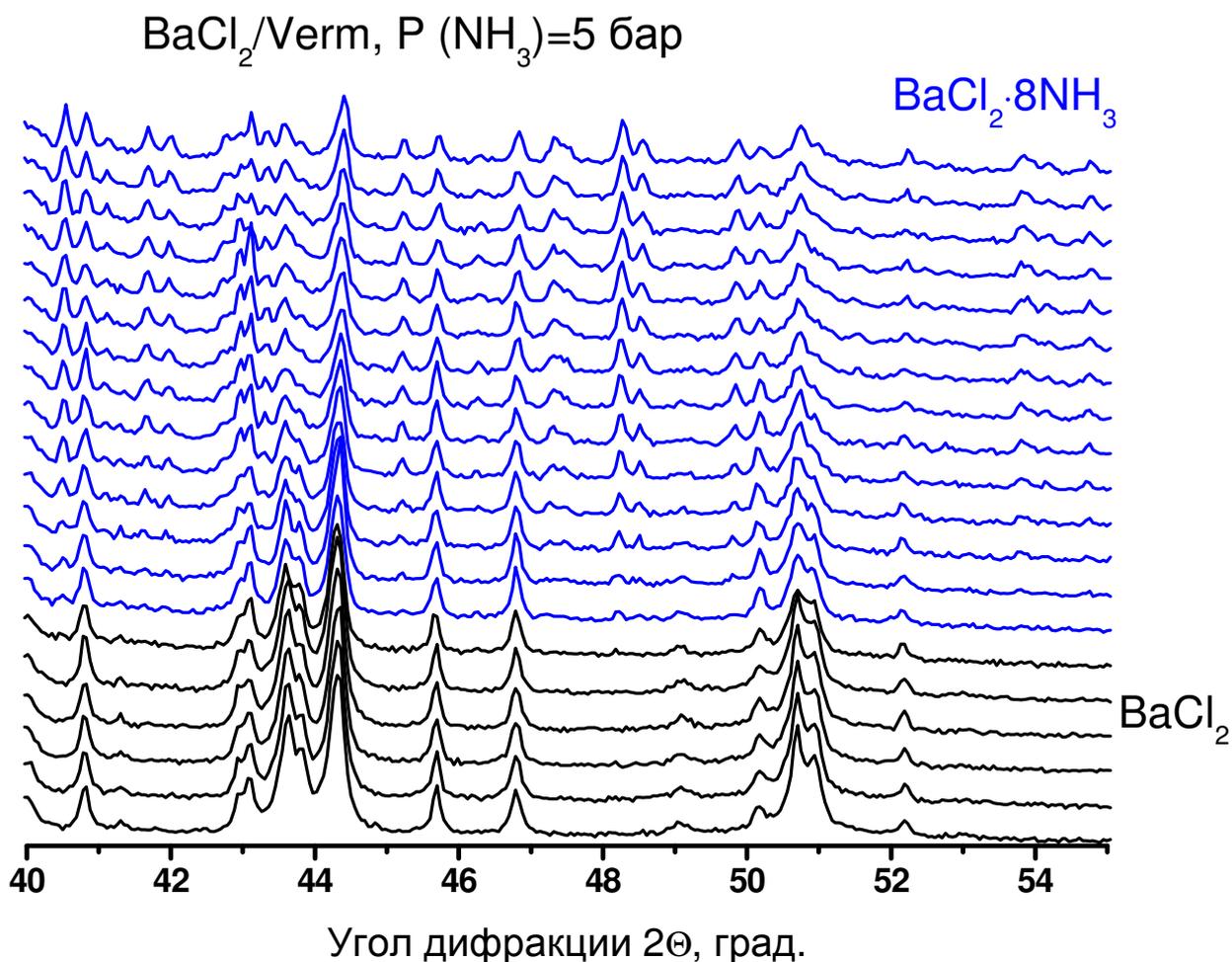


Рис.46. Фрагменты рентгенограмм хлорида бария в порах вермикулита в процессе адсорбции при давлении аммиака 5 бар. Экспозиция 1 мин/кадр.

Аналогичные процессы происходят при сорбции аммиака хлоридом бария, внедренным в поры оксида алюминия, а также массивной солью, разбавленной порошком кремния. Проведение дифракционных экспериментов с чистой массивной солью не представлялось возможным, т.к. при образовании комплекса $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ аммиачно-солевой композит претерпевает значительное увеличение объема, что приводит к искажению поверхности образца и ее смещению относительно падающего пучка рентгеновского излучения. Как следствие, происходит нарушение оптической схемы дифрактометра, приводящее в свою очередь к неконтролируемому изменению дифракционной картины. Чтобы минимизировать этот эффект, было предложено в качестве образца использовать механическую смесь соли с инертным наполнителем, например, порошком кремния. В этом случае уменьшается относительное изменение объема образца в процессе сорбции, а кремний можно использовать в качестве внутреннего рентгенодифракционного стандарта. В исследуемом диапазоне углов ди-

фракции кремний имеет всего два рефлекса, на положение которых можно нормировать положения рефлексов исходной соли и образующегося композита. Рентгенограммы образцов аммиачно-солевых композитов, полученных при давлении аммиака 4.5÷5 бар, представлены на Рис.47. Следует отметить, что разные кристаллографические модификации исходного хлорида бария при насыщении аммиаком образуют одинаковые структуры 8-кратного аммиачного комплекса, независимо от модификации исходной фазы.

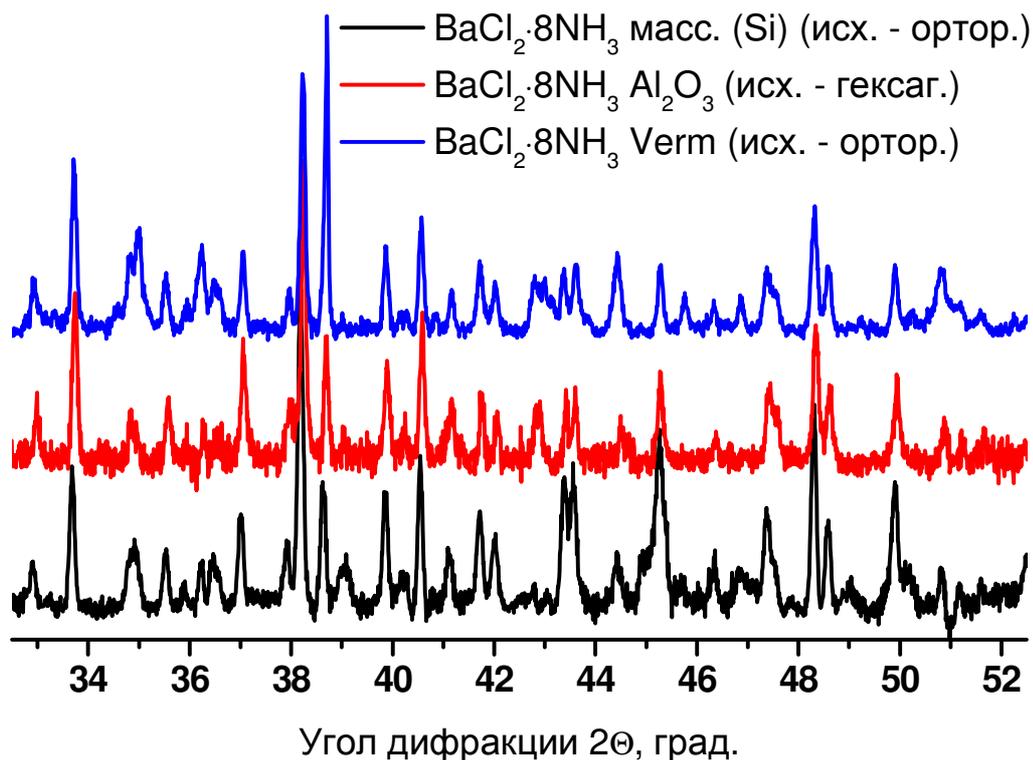


Рис.47. Фрагменты рентгенограмм образцов аммиачно-солевых композитов при давлении сорбтива 4.5÷5 бар.

4.1.4.3. Структура $BaCl_2 \cdot 8NH_3$.

Структура восьмиаммиачного комплекса хлорида бария в литературе не описана, однако имеются данные о структуре восьмиаммиачного комплекса хлорида кальция, существующего при нормальном давлении [193]. Предполагая, что $BaCl_2 \cdot 8NH_3$ изоструктурен системе $CaCl_2 \cdot 8NH_3$, была сделана попытка установить и уточнить структуру $BaCl_2 \cdot 8NH_3$ по рентгенодифракционным данным, полученным в представленной работе.

Уточнение было произведено с использованием различного программного обеспечения, от оригинального, разработанного сотрудниками лаборатории структурных методов исследования Института катализа СО РАН и позволяющего прово-

дить уточнение структуры по измеренным интегральным интенсивностям рефлексов [146], до имеющегося в свободном доступе программного обеспечения. Главным образом анализ выполнялся с помощью программного комплекса MAUD [157]. На начальном этапе было проведено уточнение структуры образца соли на оксиде алюминия, поскольку на рентгенограмме этого образца практически отсутствовали рефлексы, относящиеся к фазе исходной соли.

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 $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$. 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, оцененного по полному профилю, ~15%. Однако, 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 $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, но также выявить некоторые особенности различных образцов.

Фазовый состав образцов при давлении аммиака 4.5÷5 бар показан в Таблице 6, результаты уточнения структуры аммиачно-солевого комплекса $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ для исследованных образцов приведены в Таблице 7. Экспериментальная и расчетная рентгенограммы образца $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также их разность, представлены на Рис.48.

Различные образцы композитов демонстрируют различные степени превращения исходной соли в восьмиаммиачный комплекс. Конверсия в образце на оксиде алюминия почти полная, предположительно потому что поры матрицы невелики, следовательно, размеры частиц соли также невелики и допускают быстрый процесс структурного перехода по всему объему частицы. Напротив, вермикулит обладает порами большого размера, и для полной конверсии требуется большее время по сравнению с предыдущим случаем. То же самое справедливо и для случая массивного образца.

Уточнение заселенностей позиций давало в некоторых случаях значения, превышающие единицу, что говорит о высокой степени дефектности структуры. Однако

во всех случаях было получено дефицитное заполнение позиции N4 азота. Предположительно, для заполнения этой позиции требуется продолжительное время, более 10 часов, поскольку термодинамические измерения, проводившиеся в течение 10 и более часов, показали стехиометрическое заполнение всех позиций азота (по сорбционной емкости).

Таблица 6. Фазовый состав и параметры ячейки $BaCl_2 \cdot 8NH_3$ на различных носителях.

Образец	Фазовый состав	Группа симметрии	Параметры ячейки
$BaCl_2 \cdot 8NH_3 / Al_2O_3$	Орторомбический	Pnma	a=12.4705(5)
			b=7.6560(3)
			c=15.5777(6)
$BaCl_2 \cdot 8NH_3 / Verm$	Орторомбический	Pnma	a=12.4585(6)
			b=7.6389(4)
			c=15.5575(8)
	Орторомбический $BaCl_2$, остаточный, ~10%	Pnma	a=7.8627
			b=4.7243
			c=9.4023
$BaCl_2 \cdot 8NH_3$ масс. (Si)	Орторомбический	Pnma	a=12.4586(6)
			b=7.6459(4)
			c=15.5571(7)
	Орторомбический $BaCl_2$, остаточный, ~1%	Pnma	a=7.8774
			b=4.73
			c=9.425

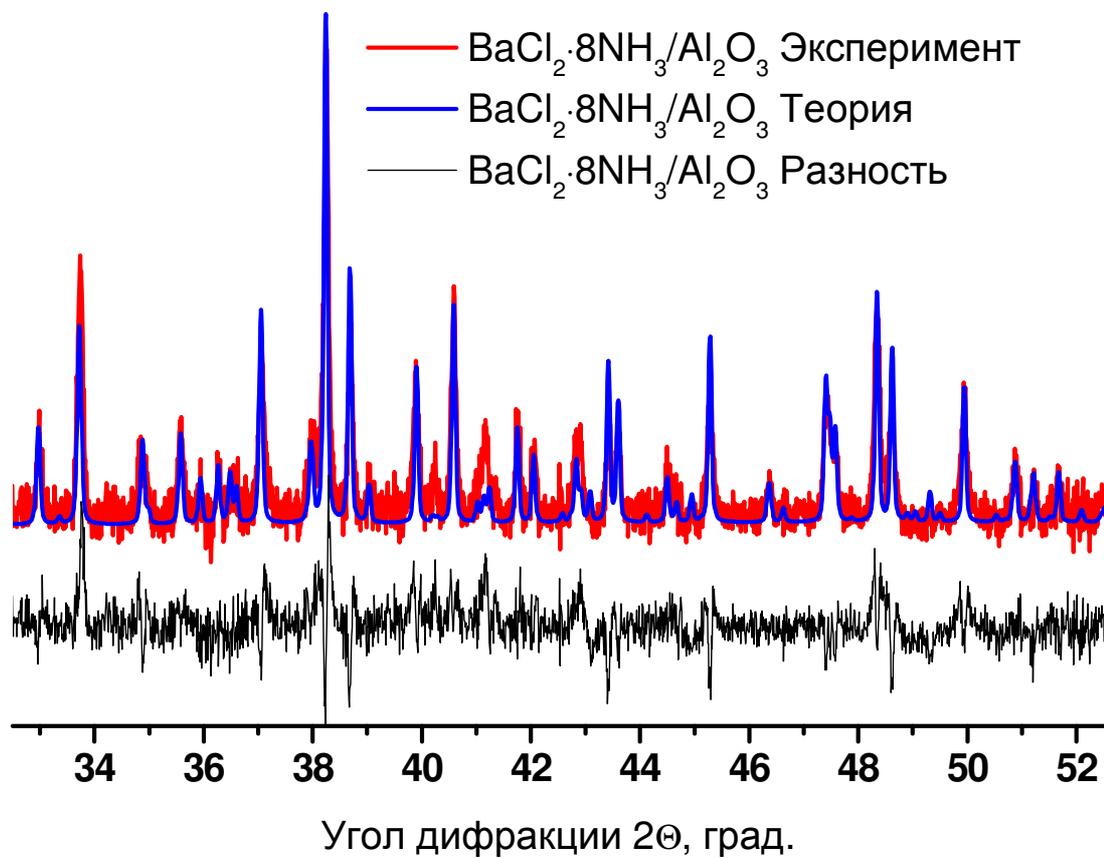


Рис.48. Экспериментальная и расчетная рентгенограммы образца $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ и их разность.

Таблица 7. Параметры структуры $BaCl_2 \cdot 8NH_3$ на различных носителях

Образец		Массивный	Вермикулит	$\gamma-Al_2O_3$
Ba	x	0.7390	0.7450	0.7404
	y	0.25	0.25	0.25
	z	0.138	0.135	0.1373
	Заселенность	1.03	0.62	0.72
	B	1.65	0.76	2.45
Cl1	x	0.1306	0.137	0.1250
	y	0.25	0.25	0.25
	z	0.036	0.048	0.0463
	Заселенность	1.17	0.82	0.92
	B	2.5	3.25	0.12
Cl2	x	0.046	0.034	0.0464
	y	0.25	0.25	0.25
	z	0.665	0.672	0.6561
	Заселенность	0.91	0.87	1.10
	B	2.4	3.12	2.49
N1	x	0.1616	0.135	0.1616
	y	0.4738	0.505	0.4737
	z	0.4956	0.463	0.4956
	Заселенность	1.57	1.38	1.01
	B	2.5	5.61	1.57
N2	x	0.4192	0.423	0.4192
	y	0.0675	0.0222	0.0675
	z	0.3632	0.3605	0.3631
	Заселенность	1.08	1.03	0.94
	B	2.5	6.06	1.57
N3	x	0.2202	0.204	0.2202
	y	0.061	0.011	0.061
	z	0.237	0.256	0.2368
	Заселенность	0.51	1.0	1.01
	B	2.5	5.23	2.24
N4	x	0.191	0.21	0.191
	y	0.016	0.016	0.016
	z	0.638	0.591	0.638
	Заселенность	0.3	0.3	0.01
	B	2.5	16.1	1.58

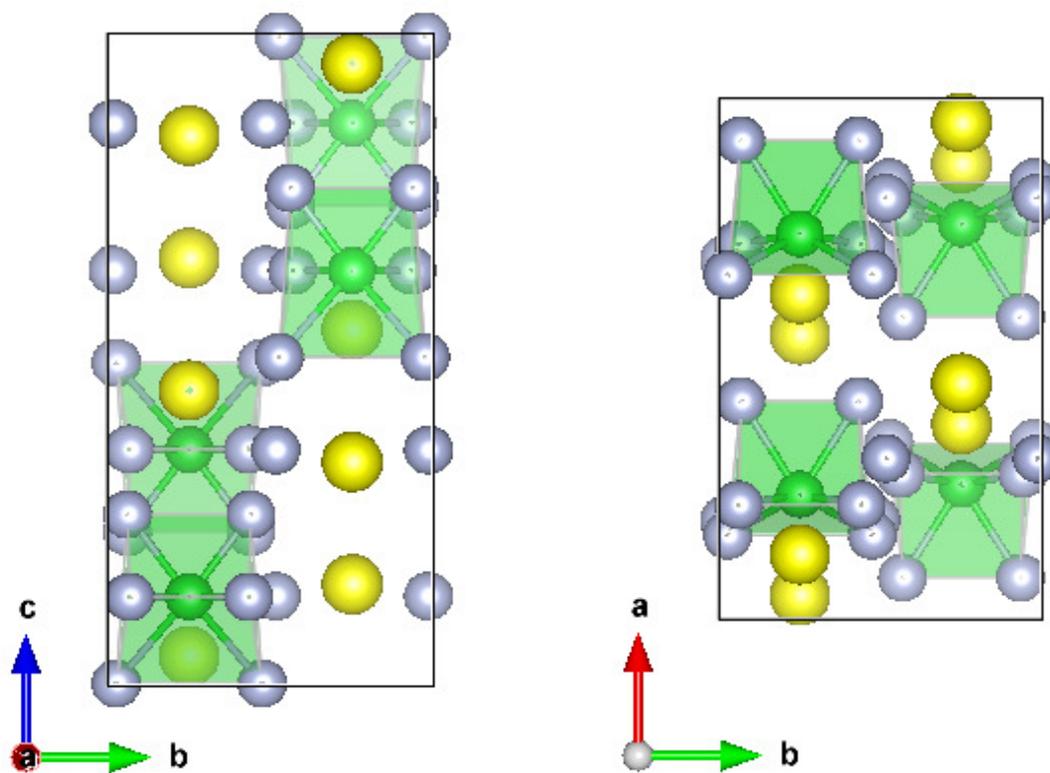
Образующийся в результате сорбции аммиакат имеет орторомбическую структуру независимо от модификации исходного хлорида бария. Внедрение в структуру хлорида бария молекул аммиака приводит к раздвиганию слоев и увеличению расстояний «катион-анион». При этом параметры решетки аммиаката увеличиваются примерно в 1.5 раза по сравнению с исходной орторомбической фазой хлорида бария. В конечном состоянии межзатомные расстояния Ba-Cl увеличиваются до 0.513-0.517

нм, аммиак образует вокруг катиона бария искаженную трехгранную призму с характерными межатомными расстояниями Ba-N 0.245-0.286 нм. Кроме того, имеется расстояние Ba-N4 0.414 нм, связанное с уже упоминавшейся частично заполненной позицией N4. Возможно, медленное заполнение этой позиции обусловлено увеличенным расстоянием и слабым взаимодействием аммиака в этой позиции с катионной подрешеткой сорбента.

На Рис.49 приведена структура комплекса $BaCl_2 \cdot 8NH_3$ в проекции [011] (а) и в проекции [110] (б). В данном случае хорошо видны слои аммиака и трехгранные призмы окружения катионов. Общий вид фрагмента структуры размером $3 \times 3 \times 3$ элементарных ячеек показан на Рис.50.

Условия приготовления исходного композита, гигроскопичность хлорида бария и другие факторы оказывают влияние на идеальность структуры исходных образцов. Уточнения их структуры с помощью программы MAUD 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 достоверности 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 и предложить полученные результаты для внесения в базы кристаллографических данных, полагая для идеальной структуры заселенности кристаллографических позиций равными единице.

Работа выполнена совместно с сотрудниками Лаборатории энергоаккумулирующих процессов и материалов Института катализа СО РАН к.х.н. с.н.с. Токаревым М.М. и к.х.н. с.н.с. Веселовской Ж.В. (синтез композитов и термодинамические измерения).



A)

Б)

Рис.49. Структура $BaCl_2 \cdot 8NH_3$ в проекции $[011]$ (А) и $[110]$ (Б). ● - барий, ● - хлор, ● - азот.

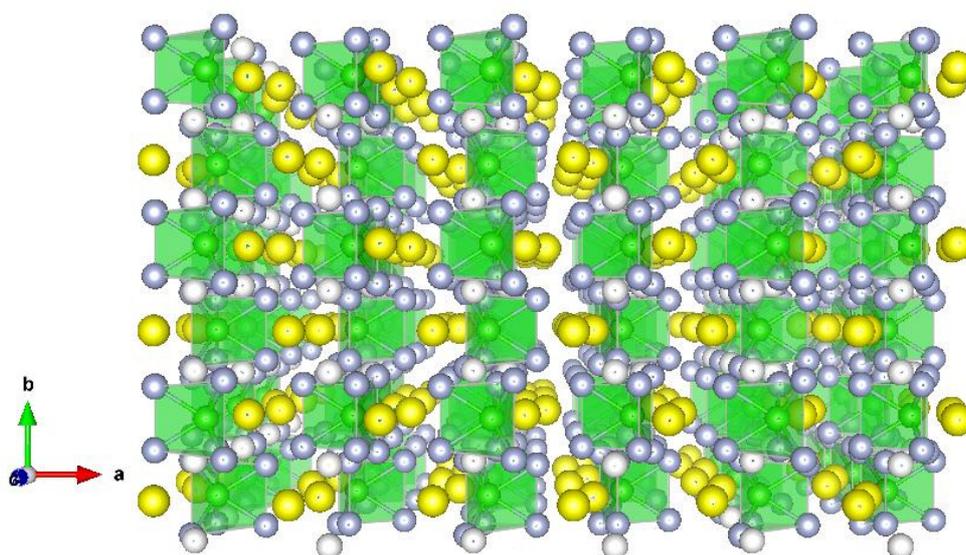


Рис.50. Общий вид структуры $BaCl_2 \cdot 8NH_3$. Показан фрагмент $3 \times 3 \times 3$ элементарных ячеек. ● - барий, ● - хлор, ● - азот, ○ - частично заполненные позиции N4.

4.2. 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 [196–200], и от способа обработки, предшествующей восстановлению металла из оксидов [201; 202]. 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 [203].

4.2.1. Постановка задачи.

В связи с важностью вопросов о влиянии условий предварительной термообработки предшественников катализаторов на формирование частиц металлического кобальта, активных в реакциях синтеза Фишера-Тропша, в настоящей 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 следовал процесс активации катализаторов в потоке чистого водорода при различных температурных режимах.

Согласно авторам [202], 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 опреде-

лены 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 необходимо провести в высокотемпературной рентгеновской камере-реакторе без извлечения образца на воздух.

4.2.2. Образцы для исследования.

В работе были исследованы три образца, синтезированные в разных условиях. Образец №1 был 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 были получены 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.

4.2.3. Эксперимент.

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 образца 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.

Рентгенограммы фиксировали однокоординатным рентгеновским детектором ОД-3М-350 в диапазоне углов $2\Theta \sim 28-60^\circ$ с дискретностью по углу $\sim 0.01^\circ$ и временем накопления 1 мин/кадр.

4.2.4. Обсуждение результатов.

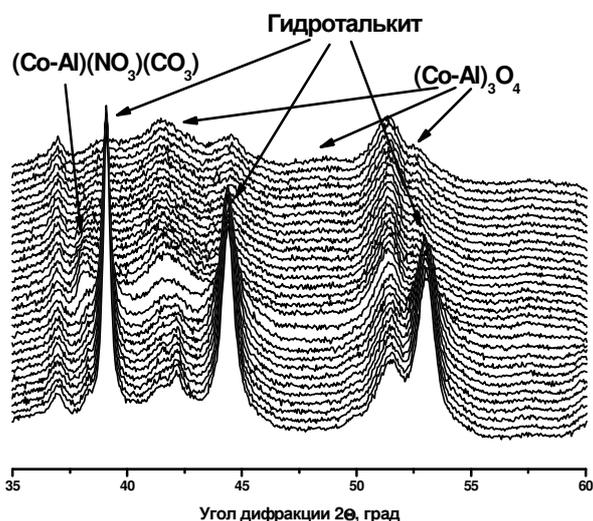
На всех рентгенограммах образцов в исходном состоянии отчетливо видны рефлексы, характерные для структуры гидроталькита. В процессе термической обработки прекурсора в инертной среде наблюдается появление продуктов терморазложения гидроксо-нитрат-карбоната кобальта-алюминия до нитрат-карбоната и затем до оксида со структурой кобальт-алюминиевой шпинели. В среде Ar+3% NO уже при низких температурах $\sim 50^\circ\text{C}$ 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. На Рис.51 показаны рентгенограммы, полученные в процессе активации образца №2 в инертной атмосфере (а) и в процессе восстановления в чистом водороде (б), а на Рис.52 приведены рентгенограммы того же образца при обработке в среде Ar+3% NO и последующем восстановлении.

Следует отметить, что характерные температуры перехода из фазы со структурой гидроталькита в фазу типа шпинели зависят от способа предварительной обработки и лежат в интервале 180-200°С для образцов, активированных в инертной среде, и 220-250°С для образцов, активированных в смеси инертного газа и 3% NO (Рис.53). Аналогичная задержка в температуре наблюдается на термограммах соответствующих образцов.

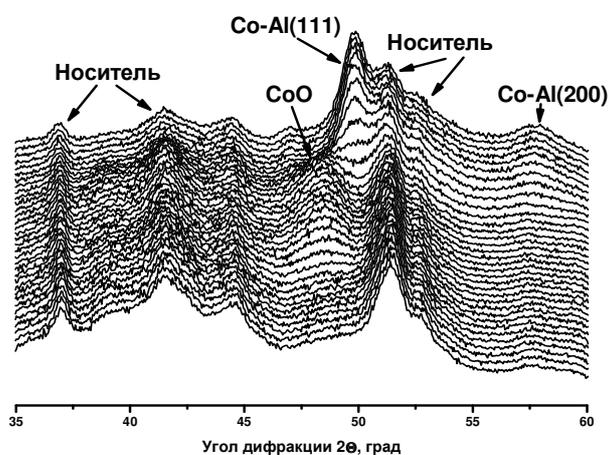
Восстановление в водороде оксидного предшественника приводит к образованию частиц металлического кобальта через промежуточное образование фазы кобальт(II)-алюминиевого оксида. При этом температура восстановления (Co-Al)₃O₄ до (Co-Al)O в случае образца №1 составляла $\sim 290-305^\circ\text{C}$, для других образцов не превышала 260-270°С. Восстановление оксида до металла происходило в диапазоне тем

ператур 530-560°C.

Рентгенографическое исследование, проведенное на станции «Прецизионная Дифрактометрия», воспроизводит все основные этапы приготовления и активации катализатора, исключая стадию осаждения из растворов и собственно реакции Фишера-Тропша. В данном случае требовалось получить частицы металлического кобальта



а)



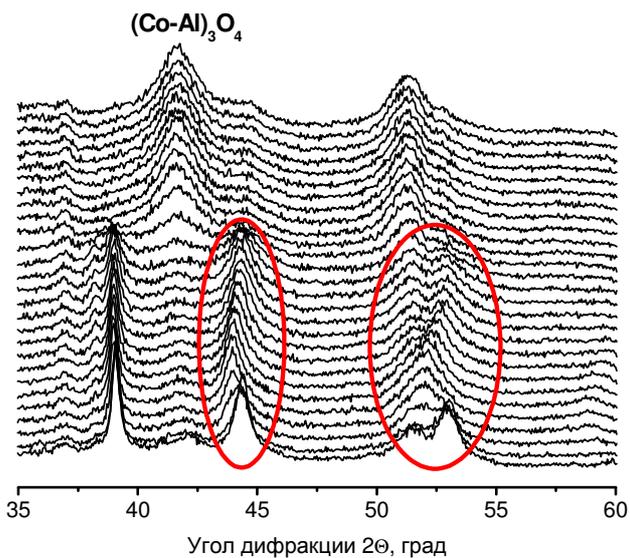
б)

Рис.51. Рентгенограммы алюмокобальтового катализатора (образец №2) в процессе активации в инертной атмосфере (а) и восстановления в водороде (б).

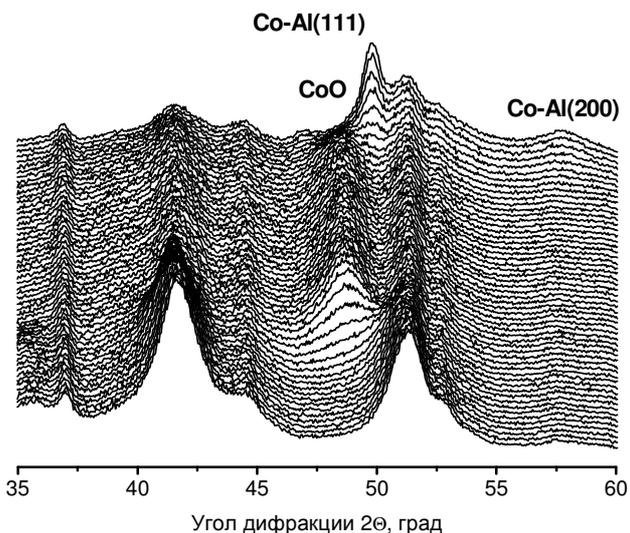
структурой гидроталькита сопровождается диспергированием образца до рентгеноаморфного состояния. В отличие от случаев с относительно быстрым нагревом образцов, рефлексы фазы оксида (Co-Al)₃O₄ отчетливо начинают проявляться только после 12-15 минут выдерживания образцов в изотермических условиях при 270°C.

или кобальт-алюминиевого сплава размером не более 7 нм для обеспечения высокой удельной поверхности активного компонента катализатора. На полученной серии рентгенограмм видно изменение фазового состава прекурсора в процессе нагрева до 250°C в инертной атмосфере и последующего восстановления в атмосфере чистого водорода при росте температуры от комнатной до 650°C. Наблюдаются промежуточные фазы оксидов кобальта-алюминия (Al)Co₃O₄ и CoO, а также конечное металлическое состояние наночастиц кобальта-алюминия. Отмечено присутствие гексагональной фазы металла в продуктах восстановления во всех случаях, но для образца №2 количество этой фазы меньше, чем для образцов №1 и №3.

В случае медленного нагрева образца со скоростью 2°C/мин в ходе активации образование массивной фазы нитрат-карбоната не наблюдалось. Возможно, в этом случае разложение прекурсора со



а)



б)

Рис.52. Рентгенограммы алюмокобальтового катализатора (образец №2) в процессе активации в среде Ar+3% NO (а) и восстановления в водороде (б).

Восстановление $(\text{Co-Al})_3\text{O}_4$ до $(\text{Co-Al})\text{O}$ в случае медленного нагрева со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$, как и в предыдущих случаях, начиналось при температуре $260\text{-}265^\circ\text{C}$ и происходило в течение нескольких минут. Появление рефлексов металла фиксировалось уже при температурах $\sim 490^\circ\text{C}$, далее процесс восстановления продолжался в изотермическом режиме при 500°C . После выдерживания при температуре 580°C в течение 30 минут производили дальнейший нагрев до 700°C , после чего процесс восстановления завершился.

Из данных рентгеновской дифракции были сделаны оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц на всех этапах активации и восстановления катализаторов. Результаты оценок, приведенные в Таблице 8, 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 принципиальную роль в получении высокодисперсных частиц металла.

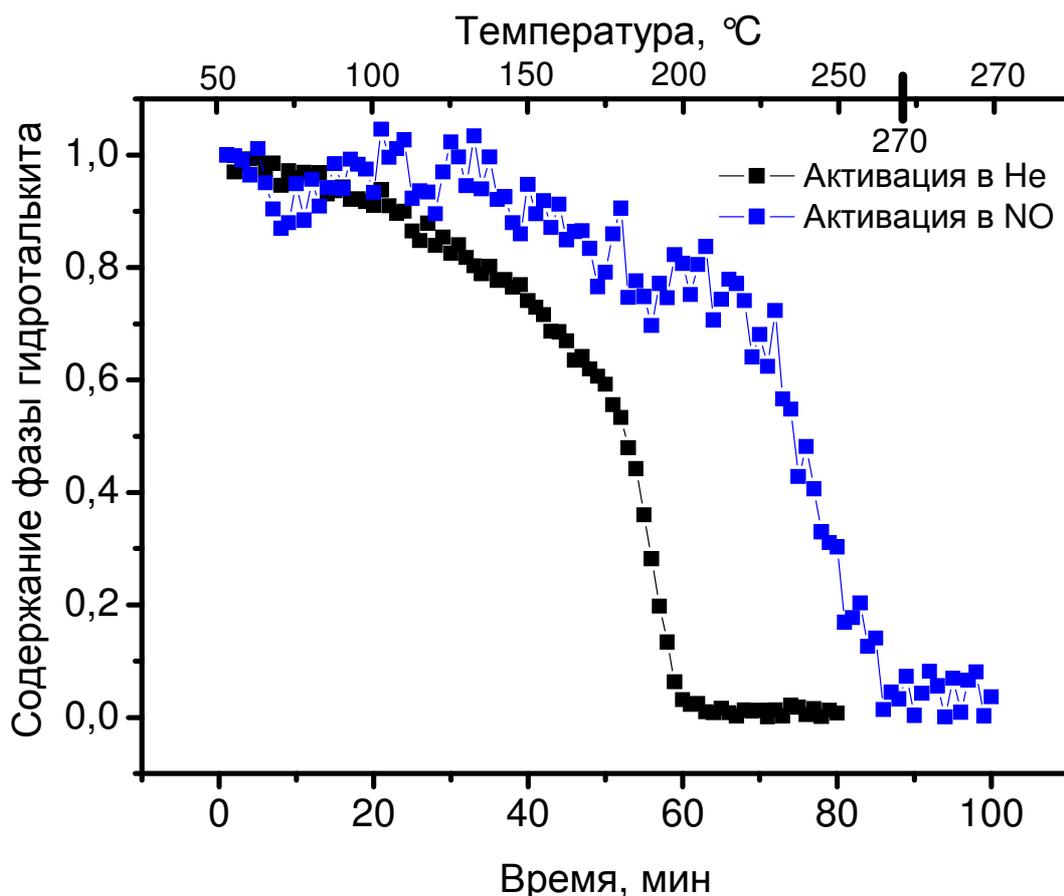


Рис.53. Динамика изменения содержания в образцах фазы со структурой гидроталькита в процессе активации в среде инертного газа и в смеси «инертный газ+3% NO».

Необходимо принимать во внимание, однако, тот факт, что понятие «ОКР» 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.

Таблица 8. Размеры ОКР (нм) частиц в образцах на разных этапах активации и восстановления Co-Al катализаторов синтеза Фишера-Тропша.

	№1		№2		№3		№3, медленный нагрев	
	Инерт	3% NO	Инерт	3% NO	Инерт	3% NO	Инерт	3% NO
Исходный	10,4	10,3	28,9	28,9	25,3	28,9	27,4	28,1
Активир.	—	—	3,5	—	2,0	—	2,4	2,2
(Co-Al) ₃ O 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

Работа выполнена совместно с сотрудниками Лаборатории каталитических превращений оксидов углерода Института катализа СО РАН в.н.с. д.х.н. Хасиным А.А. и н.с. к.х.н. Сименцовой И.И.

Заключение к Главе 4

Проведенные ранее термодинамические исследования процессов сорбции-десорбции аммиака на композитах «соль в пористой матрице» показали образование аммиачных комплексов при различных температурах и давлениях. В представленной работе установлено соответствие термодинамических параметров композитов и структурных изменений, вызванных сорбционными процессами. Рентгенографически зарегистрирована фаза комплекса $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, которую удалось стабилизировать при определенном давлении сорбтива. Определена структура комплекса $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, который существует при давлениях свыше 5 бар. Отмечен рост областей когерентного рассеяния частиц соли после цикла сорбции-десорбции, что свидетельствует о влиянии сорбционных процессов на степень упорядоченности сорбента.

Эксперимент с восстановлением металлического кобальта из соединений-предшественников катализатора синтеза Фишера-Тропша продемонстрировал возможность диагностики состояния катализатора на всех этапах его синтеза и активации, исключая процесс приготовления предшественника и собственно сам синтез Фишера-Тропша. Исследования показали принципиальную роль скорости подъема температуры в получении наноразмерных частиц металлического кобальта.

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.

ГЛАВА 5. РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В заключительной главе представлены результаты исследований, выполненных с использованием всего комплекса экспериментального оборудования и применением различных дифракционных методик. Выполнение этих и аналогичных работ на лабораторных дифрактометрах, в силу ряда причин, не представляется возможным в принципе, поскольку в данном случае ключевую роль играют все основные свойства СИ – высокая интенсивность, естественная коллимация и спектральный состав пучка СИ.

5.1. Фазовый состав и структурные превращения в керамиках на основе кобальтитов стронция при нагреве в различных условиях

В современных технологических процессах энергетики, химической промышленности, в медицине, машиностроении и других областях часто требуется применение чистого кислорода. Наиболее распространенными способами его получения в больших количествах являются криогенный, основанный на конденсации атмосферного воздуха с последующим отделением азота, адсорбционный, использующий селективную адсорбцию кислорода на твердом адсорбенте, и мембранный, базирующийся на разнице скоростей проникновения компонентов газовой смеси через материал мембраны. Каждый из способов имеет свои преимущества и недостатки. Криогенная технология обладает высокой производительностью, позволяет получать продукт высокой степени чистоты, но требует значительных энергозатрат, адсорбционный и мембранный методы просты в реализации, установки компактны и экономичны, но не обеспечивают достаточной чистоты продукта. Поэтому задача поиска альтернативных путей получения чистого кислорода представляется, несомненно, актуальной. В этой связи материалы, обладающие свойством селективной по кислороду ионной, а также смешанной электронно-ионной проводимости, имеют наибольшие перспективы широкого применения.

В числе прочих претендентов на использование в качестве кислородных проводников рассматриваются материалы со структурой перовскита. Оксиды со структурой перовскита представляют собой широкий класс соединений с общей химической формулой ABO_3 , где А – щелочно-земельный или редкоземельный элемент, В – переходный металл (Рис.54). Перовскитоподобные оксиды демонстрируют разнооб-

разие интересных и привлекательных свойств, среди которых ферромагнетизм, сегнето- и пьезоэлектричество, высокотемпературная сверхпроводимость, колоссальное магнетосопротивление, и в том числе смешанная электронно-ионная проводимость. В основе структуры перовскитоподобных оксидов лежит плотная упаковка слоев AO_3 , в которой октаэдрические пустоты полностью или частично заполнены катионами В [204]. Многообразие упаковок слоев, неизовалентные замещения катионов в обеих позициях, нарушение стехиометрии по кислороду обеспечивают возникновение широкого спектра структур, родственных идеальному кубическому перовскиту, и обуславливают богатство физических и химических свойств материалов.

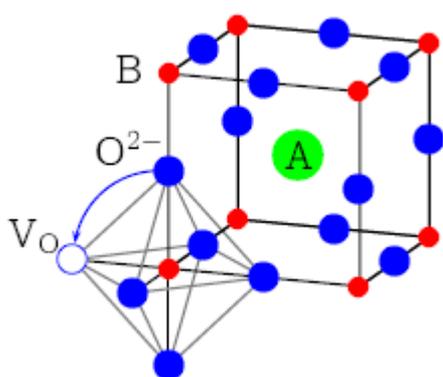


Рис.54. Элементарная ячейка перовскита с возможной вакантной анионной позицией.

бильности структуры перовскита принято характеризовать так называемым *толеранс-фактором Гольдшмидта* t [205; 206]:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_O + R_B)}, \quad (5.1.1)$$

где R_A , R_B – ионные радиусы катионов А и В, R_O – ионный радиус кислорода. В идеальной структуре перовскита $R_A = R_O$, ионы А и О, О и О касаются друг друга в слое AO_3 , при этом катионы В в точности соответствуют размеру октаэдрических пустот, $R_B = 0.41R_O$; в этом случае $t = 1$. При $R_A > R_O$ кислородные анионы оказываются раздвинутыми, размеры октаэдрических пустот увеличиваются, так что туда могут поместиться катионы В с ионным радиусом $R_B > 0.41R_O$. При $R_A < R_O$ катионы А становятся меньше, чем полость с 12-кратной координацией по кислороду, поэтому параметр элементарной ячейки будет определяться радиусом катиона В, точнее, величиной $2(R_B + R_O)$. Вследствие этого размеры 12- и 6-координированных по кислороду пози-

ций взаимно определены, и реализуется восприимчивость структуры перовскита к катионам различных размеров [207].

Пределы области гомогенности ограничены, и перовскитная структура формируется при $0.8 < t < 1$. Уменьшение радиуса катиона А и рост радиуса катиона В приводит к образованию пустого пространства между кислородом и катионом А, что влечет за собой поворот кислородных октаэдров вершинами к центру куба (Рис.55) и понижение симметрии до ромбической.

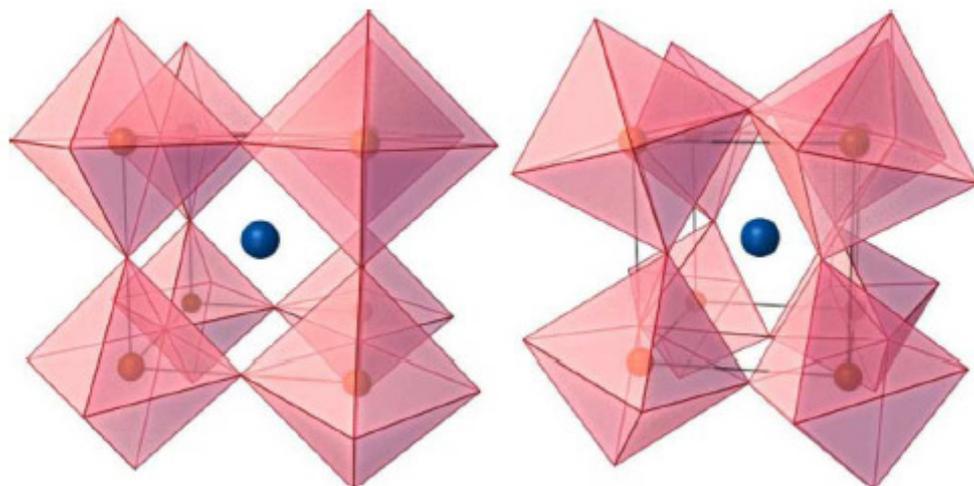


Рис.55. Ромбическое искажение в результате изменения ионных радиусов катионов.

С точки зрения кислородной проводимости перовскитоподобных оксидов наибольший интерес представляет кубическая форма перовскита, имеющая элементарную ячейку с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, поскольку именно она является наиболее благоприятной для применения в смешанных электронно-ионных проводниках. При воздействии высоких температур и низких парциальных давлений кислорода кубическая структура перовскита может претерпевать деформации и понижение симметрии, что ведет к ухудшению транспортных свойств. Поэтому формирование кубической структуры и обеспечение ее стабильности к воздействиям внешних факторов является одной из ключевых проблем при использовании перовскитоподобных оксидов в качестве функциональных материалов.

Помимо ограничений, накладываемых на взаимосвязь ионных радиусов для формирования структуры перовскита необходимо соблюдение зарядового баланса, т.е. сумма зарядов катионов в структуре должна равняться сумме зарядов анионов. Возможны различные комбинации степеней окисления катионов, такие как $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$, $A^{3+}B^{3+}O_3$. Частичное замещение катионов А и/или В дает возможность

формирования сложных, в том числе и нестехиометричных по кислороду систем, при сохранении структуры перовскита [208].

Способность переходных металлов (катионов В) менять степень окисления обеспечивает возможность образования в структуре перовскита кислород-дефицитных составов. Замена в структуре $A^{3+}B^{3+}O_3$ трехвалентного катиона А на двухвалентный приведет вследствие сохранения электронейтральности к образованию дефицитного по кислороду соединения $A^{2+}B^{3+}O_{2.5}$, в котором каждая шестая позиция в кислородной подрешетке будет вакантной. Тем не менее, в зависимости от условий синтеза может произойти изменение степени окисления катиона, и дефицит по кислороду может быть понижен.

Рост концентрации вакансий в анионной подрешетке перовскитной структуры может приводить к их упорядочению [209] с образованием структур гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-1}$ с целочисленными значениями n, в частности, структуры браунмиллерита. Структура браунмиллерита $A_2B_2O_5$ родственна структуре перовскита и содержит кислородные вакансии на каждой второй кристаллографической плоскости (0k0), упорядоченные в направлении [101], как представлено на Рис.56. Упорядочение кислородных вакансий затрудняет транспорт кислорода из-за высоких затрат энергии, необходимых для вывода атома кислорода из узла и его расположения в вакантной позиции.

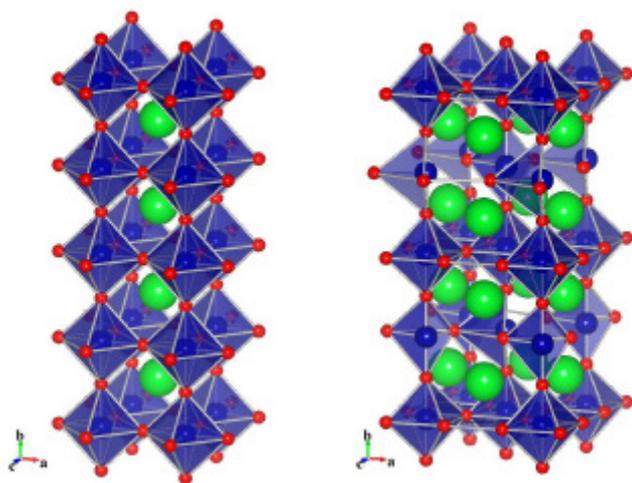


Рис.56. Сравнение структур перовскита (слева) и браунмиллерита (справа).

Возможность варьирования катионного состава с учетом фактора толерантности t и с соблюдением зарядового баланса позволяет путем изоморфного замещения катионов в позициях А и/или В направленно регулировать те или иные свойства материала. Применительно к задаче сепарации кислорода из атмосферного воздуха при умеренных температурах материал кислород-проводящей

мембраны на основе перовскитоподобных оксидов должен обладать не только стабильной во времени высокой кислородной проводимостью, но и термической и химической стабильностью, механической прочностью, устойчивостью к перепаду пар-

циальных давлений кислорода, хорошей электронной проводимостью при рабочих температурах, а также совместимостью с материалом электролита в случае использования его в твердооксидных топливных элементах. К настоящему времени предложено много различных составов, в числе которых керамики на основе кобальтита стронция.

В чистом виде кобальтит стронция $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$ существует в нескольких полиморфных модификациях в зависимости от значения δ [210]. При $T \leq 850^\circ\text{C}$ образуется гексагональная фаза, не обладающая кислородной проводимостью. Однако замещенный в катионных позициях А и В материал имеет совершенно иные свойства. Допированный железом в позиции В образец $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, обладающий структурой кубического перовскита, продемонстрировал при 850°C поток кислорода $j \sim 3.1 \text{ мл}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{мин}^{-1}$ через мембрану толщиной $\sim 1 \text{ мм}$ [211]. Более того, структура перовскита и высокая проводимость по кислороду сохраняется в широком интервале температур вплоть до $\sim 1000^\circ\text{C}$ при парциальных давлениях кислорода $p(\text{O}_2) > 0.1 \text{ бар}$ [212]. При понижении давления образуется фаза браунмиллерита, что влечет за собой потерю кислородной проводимости. Дифракцией нейтронов In Situ было показано [213], что при давлениях кислорода ниже 0.1 бар в области температур $600\text{--}650^\circ\text{C}$ существуют фазы перовскита и браунмиллерита. Понижение давления кислорода до $5 \cdot 10^{-4} \text{ бар}$ смещало температуру области двухфазности до $\sim 790^\circ\text{C}$. Таким образом, допированный железом кобальтит стронция представляется реальным кандидатом на использование в качестве кислород-проводящего материала при условии обеспечения его стабильности в области низких парциальных давлений кислорода [214]. Как и в предыдущем случае, модификацию свойств материала можно осуществить допированием другими катионами как в позиции В, так и в позиции А.

Замещение в позиции А стронция металлом с более высокой валентностью, например, La, ведет к увеличению фазовой стабильности, но одновременно и к падению кислородной проводимости [215]. Для твердого раствора $\text{Sr}_{0.7}\text{Ln}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$, где $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$, кислородный поток уменьшался в порядке $\text{La} > \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Gd}$, что соответствует уменьшению среднего радиуса катионов. Частичная замена стронция барием стабилизирует структуру перовскита и даже может увеличить кислородный поток, но взаимодействие с содержащимся в атмосферном воздухе углекислым газом вызывает образование на поверхности карбоната бария, что влечет за собой падение проводимости [216; 217].

Допирование в позиции В понижает температуру перехода вакансионно-упорядоченной структуры в неупорядоченную. Чистый кобальтит стронция при нормальной температуре не является кубическим, однако претерпевает переход в кубическую фазу с разупорядоченными анионными вакансиями при $T \sim 900^\circ\text{C}$. Замещение кобальта железом в соотношении 4:1 вызывает снижение температуры перехода до 790°C . Дальнейшее понижение температуры перехода можно осуществить допированием в позиции В катионами с более высокой степенью окисления. В результате полученный твердый раствор может не достичь дефицита по кислороду $\delta=0.5$, и кубическая фаза может быть сохранена.

Частичное замещение в феррите стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ железа ниобием, катионом в степени окисления 5+, уже при доле замещения 0.1 ведет к образованию кубической формы перовскита, которая сохраняется при понижении температуры до комнатной [218]. Более высокие доли замещения обеспечивают стабильность структуры даже в восстановительной атмосфере при 750°C . Таким образом, замещение в позиции В высоковалентными катионами (Nb^{5+} , Mo^{6+} и др.) стабилизирует кубическую структуру перовскита в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода, но сопровождается некоторым ухудшением кислород-проводящих свойств [219–221].

В ряде работ показано [222–225], что структура перовскитоподобного оксида, в частности кобальтита стронция, содержащего различные допанты, определяет его свойства как кислородного и электронного проводника. Наилучшими показателями в этом смысле обладают керамики с кубической структурой.

5.1.1. Постановка задачи.

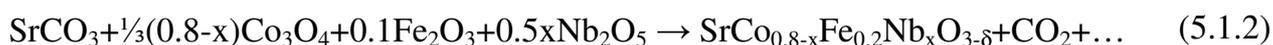
Кобальтиты стронция, допированные железом, обладают высокими показателями кислородной проводимости и представляют хороший базис для создания кислород-проницаемых мембран. Толерантность структуры типа перовскита, характерной для кобальтитов стронция, к различным замещениям в катионной подрешетке допускают модификацию свойств соединения, в том числе и ионно-электронной проводимости. С точки зрения практических приложений необходимо обеспечение структурной стабильности в условиях высоких температур и низких парциальных давлений кислорода при незначительной потере кислородной проводимости.

Неизовалентное допирование $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в позиции В катионом с более высокой степенью окисления должно привести к уменьшению выхода кислорода из структуры в области температур $20\div 1000^\circ\text{C}$ и парциальных давлений кислорода $10^{-4}\div 0.2$ бар и повысить тем самым стабильность структуры кубического перовскита. С другой стороны, допирование должно обеспечить небольшое снижение фактора толерантности (5.1.1). В этом смысле подходящим допантом представляется ниобий, как имеющий высокую степень окисления и обладающий меньшим ионным радиусом, чем кобальт. Кроме того, имеются свидетельства стабилизации структуры ферритов и кобальтитов стронция путем допирования ниобием [221].

Таким образом, цель настоящего исследования состоит в выявлении 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 должна быть рентгеновская дифракция на синхротронном излучении, обеспечивающая детальный анализ структуры и ее изменений в различных условиях, при использовании данных термического анализа и прямых измерений кислородных потоков через мембрану из исследуемого материала [226–228].

5.1.2. Образцы для исследования.

Серия образцов состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$, была синтезирована керамическим способом с использованием в качестве исходных соединений карбоната стронция SrCO_3 и оксидов кобальта, железа и ниобия, Co_3O_4 , Fe_2O_3 и Nb_2O_5 согласно уравнению реакции:



Стехиометрическую смесь реагентов с добавлением этанола для лучшей гомогенизации перемешивали в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в течение 30 секунд, после чего высушивали, прокаливали 8 часов при 950°C и повторно обрабатывали в планетарной мельнице также в течение 30 секунд. Затем полученные порошки прессовали в таблетки и прокаливали в течение 12 часов в печи при температуре 1250°C [229]. Такой способ синтеза позволяет получить газоплотные мембраны, практически

исключающие проникновение газа между частицами материала. Содержание кислорода в образцах определяли йодометрическим титрованием. Приготовление образцов выполнено в Лаборатории экологического катализа Института катализа СО РАН с.н.с. к.х.н. О.Ю.Подъячевой

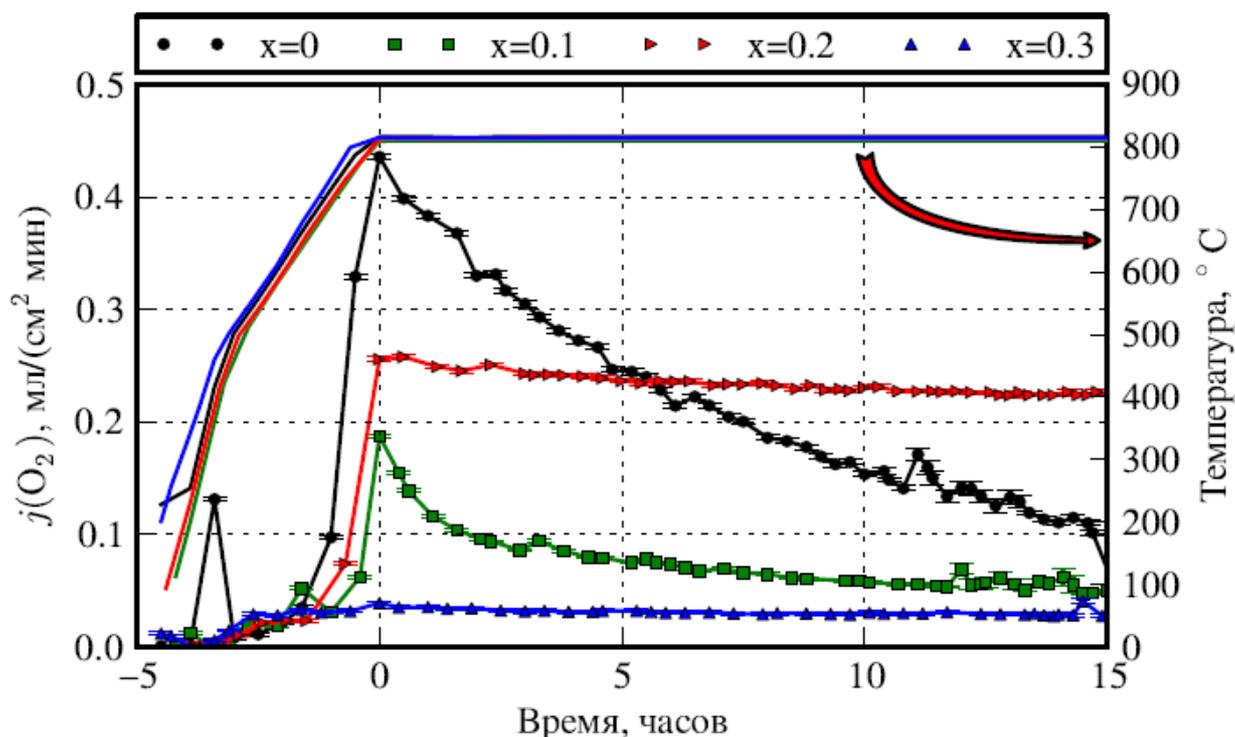


Рис.57. Поведение кислородного потока со временем для образцов с $x=0, 0.1, 0.2$ и 0.3 .

Прямое измерение кислородного потока через мембрану толщиной 1.5 мм при рабочей температуре 800°C показало (Рис.57), что для образца $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ наблюдается наибольшее максимальное значение кислородной проводимости, $j(\text{O}_2) \sim 0.45$ $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, и быстрое ее падение со временем до $j(\text{O}_2) \sim 0.1$ $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ за 15 часов. Таким образом, за время эксперимента кислородный поток через мембрану упал в 4.5 раза, т.е. исходный образец показал нестабильное поведение с точки зрения проводимости кислорода. Частичное замещение кобальта ниобием приводит, с одной стороны, к уменьшению кислородного потока вследствие уменьшения концентрации вакансий в анионной подрешетке, с другой стороны, стабилизирует структуру перовскита в условиях высоких температур и низких парциальных давлений кислорода, что способствует стабилизации потока кислорода через мембрану. Действительно, замещение кобальта ниобием в количестве $x=0.1$ уменьшает скорость падения кислородной проницаемости мембраны во времени, но существенно снижает величину кислородного потока по сравнению с исходным составом. В данном случае проводимость

мембраны за время эксперимента снизилась от $j(\text{O}_2) \sim 0.19$ мл·мин⁻¹·см⁻² до $j(\text{O}_2) \sim 0.06$ мл·мин⁻¹·см⁻², т.е. примерно в 3 раза.

Замещение на уровне $x=0.3$ способствует сохранению структуры в условиях низкого парциального давления кислорода и обеспечивает стабильный во времени кислородный поток, однако его значение очень мало, $j(\text{O}_2) \sim 0.035$ мл·мин⁻¹·см⁻². В то же время, мембрана из материала со степенью замещения $x=0.2$ демонстрирует как стабильность потока кислорода, так и приемлемую его величину $j(\text{O}_2) \sim 0.25$ мл·мин⁻¹·см⁻². Изменение потока кислорода за время эксперимента составило всего около 8%. Необходимо отметить, что по истечении 15 часов проведенных измерений проводимость образца с $x=0.2$ оказалась больше, чем проводимость исходного образца, имевшего в начальный момент времени наилучший показатель из всех представленных образцов. Величины кислородного потока через мембраны различных составов в начальный и конечный моменты времени представлены в Таблице 9.

Таблица 9. Значения кислородной проводимости мембран различных составов при 800°C в начальный момент времени и через 15 часов работы.

Образец $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$	$j(\text{O}_2)$ начальный, мл·мин ⁻¹ ·см ⁻²	$j(\text{O}_2)$ через 15 часов, мл·мин ⁻¹ ·см ⁻²
$x=0$	0.45	0.1
$x=0.1$	0.19	0.06
$x=0.2$	0.25	0.23
$x=0.3$	0.035	0.035

Предварительные исследования фазового состава и его изменения с температурой при разных парциальных давлениях кислорода были проведены на лабораторном рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в высокотемпературной камере Anton Paar НТК-16. Исходный образец $x=0$ при нагреве до 1000°C на воздухе сохраняет структуру кубического перовскита и возвращается в свое прежнее состояние после охлаждения. При нагреве в вакууме уже при температуре 350°C происходит образование фазы браунмиллерита, которая при дальнейшем нагреве в области ~850°C претерпевает обратный переход в фазу перовскита с разупорядоченными анионными вакансиями. Переход в фазу браунмиллерита сопровождается скачкообразным увеличением объема элементарной ячейки $\Delta V/V \sim 3.5\%$, но обратный переход в фазу перовскита происходит без изменения объема. Охлажденный в вакууме образец имеет

структуру ромбоэдрического перовскита, хотя в процессе нагрева образования такой фазы не наблюдалось. Повторный нагрев образца с ромбоэдрической структурой на воздухе приводит к формированию фазы перовскита через фазу браунмиллерита, существующую в диапазоне температур 400-800°C, вследствие внедрения кислорода в структуру из окружающей среды. Такая цепь фазовых превращений при изменении температуры и парциального давления кислорода, сопровождающаяся скачкообразным изменением объема элементарной ячейки, не позволяет использовать этот материал в качестве кислород-проводящей мембраны. Кроме неудовлетворительных показателей проводимости, образец $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ не обладает и требуемой фазовой стабильностью, его поведение в условиях разных парциальных давлений кислорода может вызвать появление механических напряжений и в конечном итоге разрушение мембраны.

Образец состава $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$) при нагреве в условиях высокого парциального давления кислорода продемонстрировал устойчивость структуры перовскита в исследуемом диапазоне температур. Влияние допирования ниобием проявилось в увеличении структурной стабильности материала при нагреве в условиях низкого парциального давления кислорода. В диапазоне температур 450–900°C наблюдается расщепление рефлексов 110, 200, 211, что свидетельствует о появлении орторомбического искажения. Фаза браунмиллерита в процессе нагрева не образуется. Повышение температуры до 1000°C вызвало образование фазы кубического перовскита, которая сохранялась при охлаждении образца в вакууме до комнатной температуры. Важно отметить, что в области появления орторомбического искажения не произошло скачкообразного изменения объема элементарной ячейки. Таким образом, замещение кобальта ниобием увеличивает фазовую стабильность материала, а падение кислородного потока со временем при температуре 800°C связано с появлением орторомбического искажения.

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 $x=0.3$) показали стабильность структуры перовскита как при нагреве 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, обуслав-

ливающих столь благоприятные характеристики материала, было проведено главным образом с использованием образца со степенью замещения $x=0.2$.

Следует отметить близость параметров элементарной ячейки образца $x=0.2$ в области температур 600–1000°C при нагреве в вакууме и на воздухе. Этот показатель является важным для материала кислород-проводящей мембраны, т.к. в случае большого различия в параметрах решетки материала, находящегося на границе раздела сред с высоким и низким парциальным давлением кислорода, в нем могут возникать механические напряжения, приводящие к нарушению газоплотности мембраны.

Для определения температурной границы начала выхода кислорода из структуры были выполнены термогравиметрические измерения в среде аргона с нагревом до 850°C. Образец с $x=0.2$ нагревался дважды, первый раз для удаления с поверхности образца адсорбированных из атмосферы воды и углекислого газа, второй раз для получения зависимости изменения массы с температурой, обусловленного изменением кислородного состава. Результаты измерений показывают, что кислород начинает покидать структуру при температуре ~400°C (Рис.58). Эксперимент, проведенный с анализом продуктов десорбции, подтвердил полученный результат, показав, что при температуре ниже 400°C десорбируются H_2O , CO и CO_2 , а кислород появляется в продуктах только при температурах более 400°C (Рис.59).

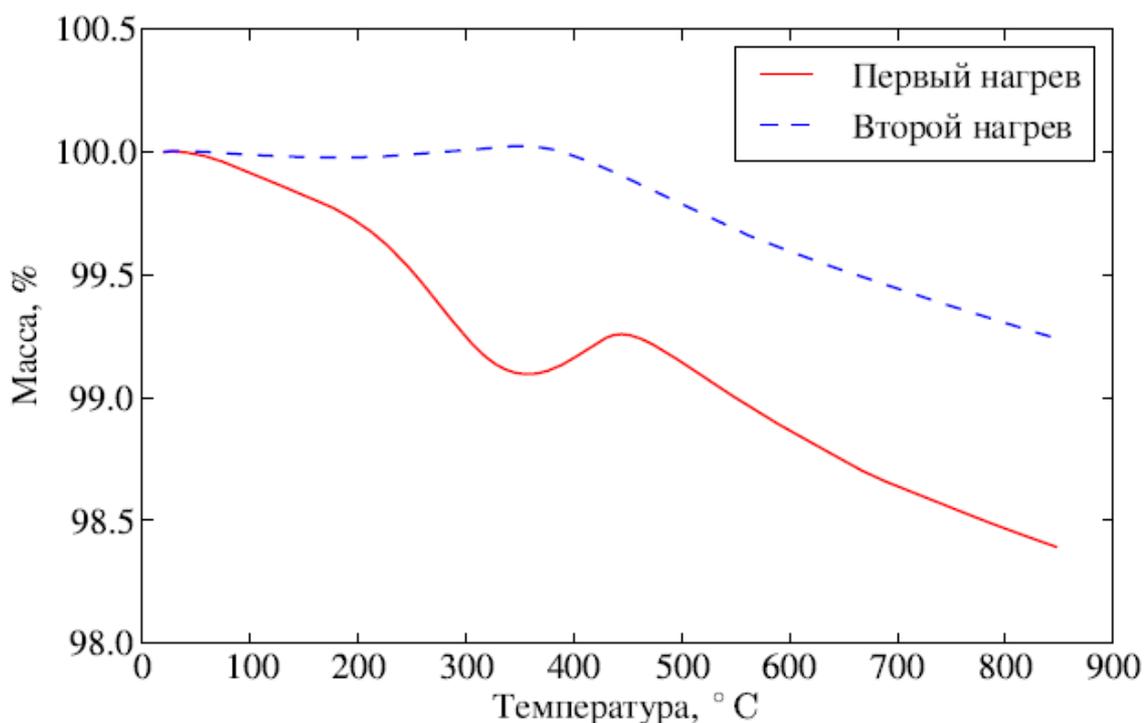


Рис.58. Потери массы образца $SrCo_{0.6}Fe_{0.2}Nb_{0.2}O_{3-\delta}$ при двукратном прогреве в потоке аргона.

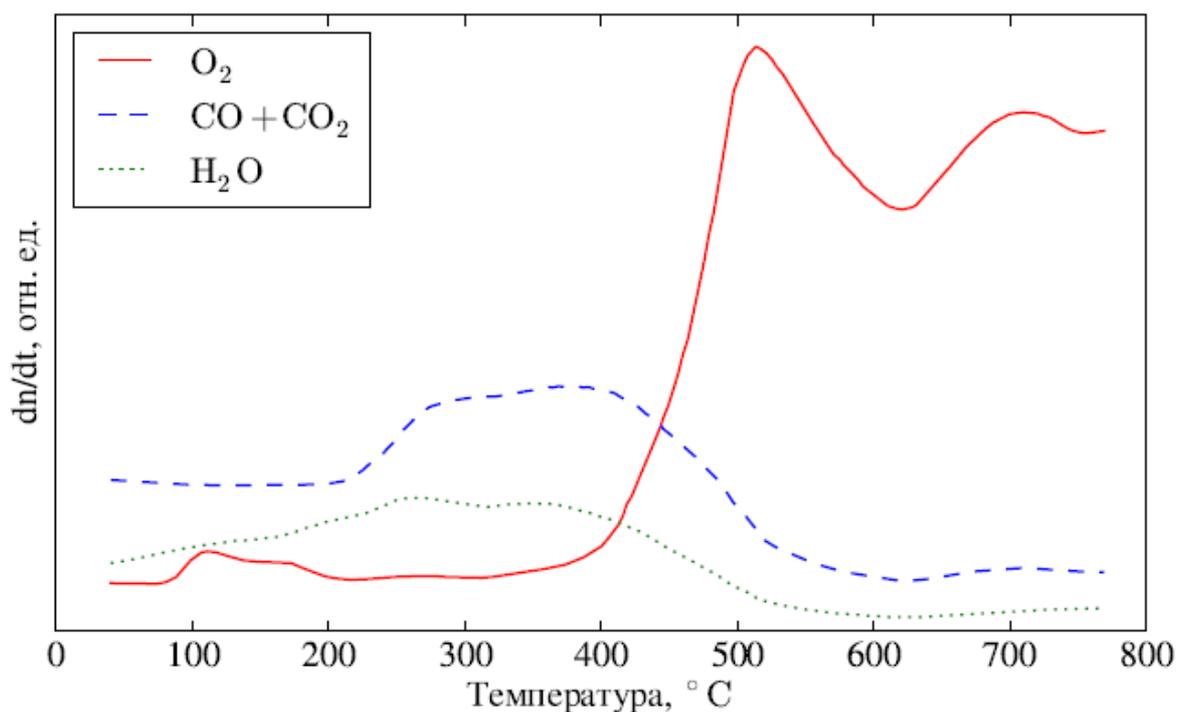


Рис.59. Состав продуктов десорбции с образца $SrCo_{0.6}Fe_{0.2}Nb_{0.2}O_{3-\delta}$ при прогреве в вакууме.

5.1.3. Эксперимент Ex Situ: «замороженные» вакансии.

Предварительными экспериментами, проведенными на серийном лабораторном дифрактометре Bruker D8 Advance, было установлено, что для образцов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ при $x=0.2, 0.3$ при нагреве до 1000°C в средах с высоким и низким парциальным давлением кислорода сохраняется исходная структура перовскита. В то же время при нагреве 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 $\sim 600^\circ\text{C}$. Было высказано предположение, что это уширение рефлексов связано с диспергированием кристаллитов в образцах или накоплением микронапряжений. Было отмечено, что после охлаждения образцов в вакууме, при котором кислородный состав оставался неизменным, уширение рефлексов сохранялось (Рис.60). 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 в структуре. Для выяснения характера и причин возникающего уширения рефлексов были проведены эксперименты на дифрактометре высокого разрешения в Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового излучения.

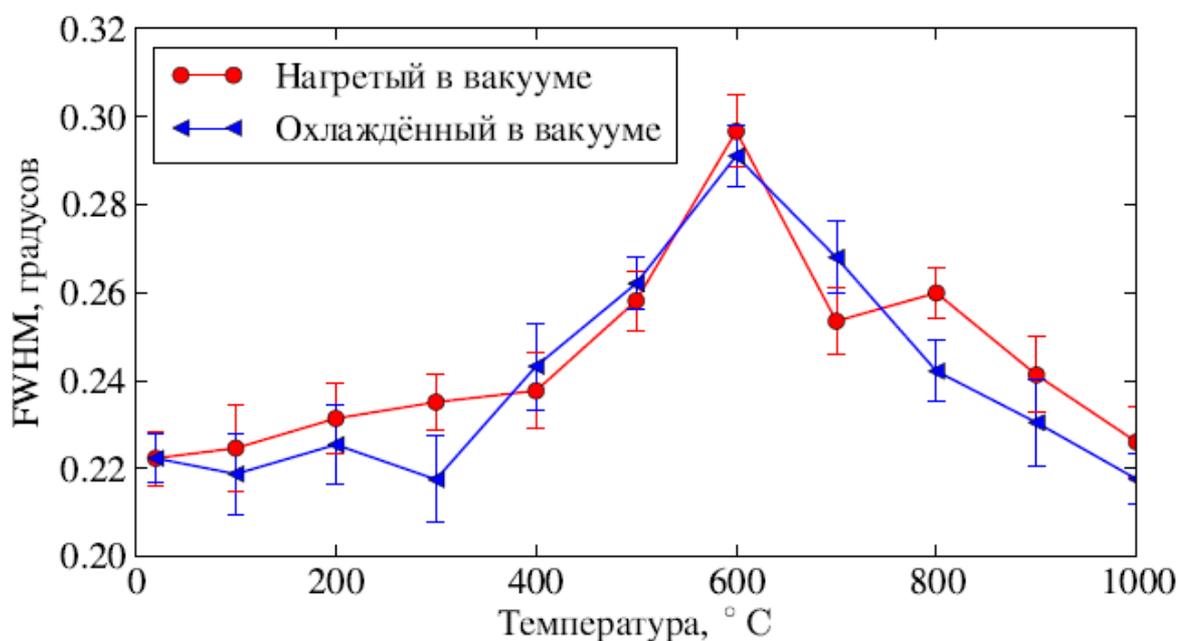


Рис.60. Изменение средней ширины дифракционных линий образца $SrCo_{0.6}Fe_{0.2}Nb_{0.2}O_{3-\delta}$ нагретого до соответствующей температуры и охлажденного в вакууме.

Поскольку уширение рефлексов перовскитоподобных кобальтитов стронция является результатом изменения кислородного состава образцов, становится возможным проводить анализ структурных превращений, происходящих в образцах, путём предварительного изменения их кислородного состава, нагревая их в вакууме до заданной температуры и затем охлаждая в вакууме, с последующим исследованием образцов при нормальных условиях Ex Situ. Экспериментально было показано, что:

1. Нагрев образцов в вакууме ($p(O_2) \sim 10^{-4}$ мбар) до температуры T приводит к выходу кислорода из структуры в количестве, соответствующем заданной температуре прогрева.
2. Выдержка образцов при заданной температуре в течение определённого времени, достаточного для установления стационарного состояния, обеспечивает формирование кислородного состава $3-\delta(T, p(O_2))$.
3. Выдержка в этой же среде в течение времени, большего, чем время установления стационарного состояния, не приводит к дальнейшему выходу кислорода из структуры, сохраняя дефицит по кислороду на прежнем уровне $\delta(T, p(O_2))$.
4. После извлечения на воздух при комнатной температуре сохраняется дефицит по кислороду $\delta(T, p(O_2))$, ввиду низкой температуры, недостаточной для осуществления обратных процессов диффузии кислорода в структуру.

Приготовленный таким образом образец обладает кислородным составом, характерным для заданных условий нагрева (T и $p(\text{O}_2)$). Кислородные вакансии в образце оказываются «замороженными».

На Рис.61 показана дифракционная картина твёрдого раствора состава $x=0.2$, прогретого при 600°C в вакууме. 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. 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 твёрдого раствора с $x=0.3$. Следует также отметить, что ширины рефлексов обеих фаз с хорошей точностью совпадают.

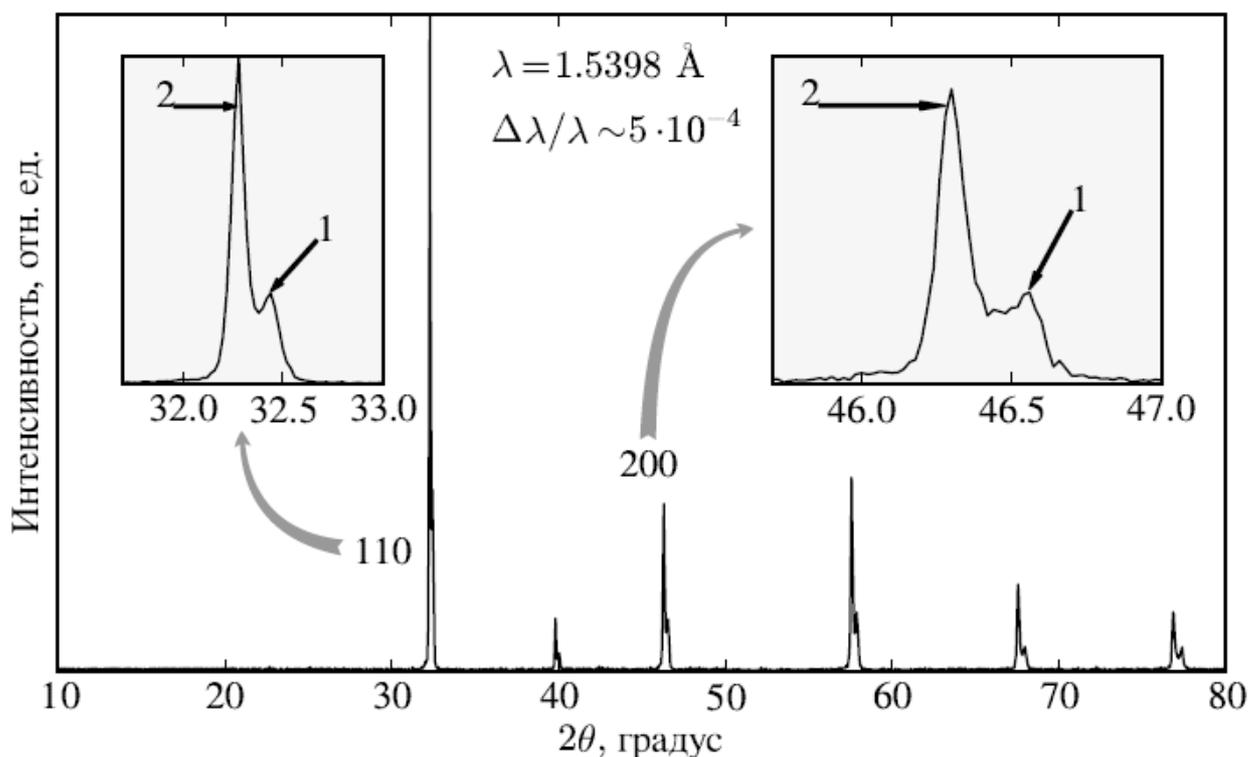


Рис.61. Дифракционная картина образца состава $x=0.2$, прогретого при 600°C в вакууме. Пики, отмеченные символами 1 и 2, относятся к исходной и появившейся фазам перовскита, соответственно

Детальный анализ поведения дифракционного профиля при нагреве образца с $x=0.2$ в вакууме показан на Рис.62. При $T \sim 400^\circ\text{C}$ происходит появление второй фазы перовскита. Повышение температуры нагрева в вакууме приводит к уменьшению интенсивности рефлексов исходной фазы и росту рефлексов второй фазы, что говорит о перераспределении количества обеих фаз в пользу второй фазы. При $T > 750^\circ\text{C}$ в структуре присутствует только вторая фаза перовскита. Изменения параметров элементарных ячеек обеих фаз с температурой прогрева приведены на Рис.63, из которого видно, что параметр решетки второй фазы существенно меняется с температурой прогрева образца в вакууме (не путать с термическим расширением – все рентгенограммы получены при комнатной температуре), в то время как для исходной фазы наблюдается постоянство параметра решетки в пределах оцениваемых погрешностей. Следует особо отметить, 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 $T > 400^\circ\text{C}$.

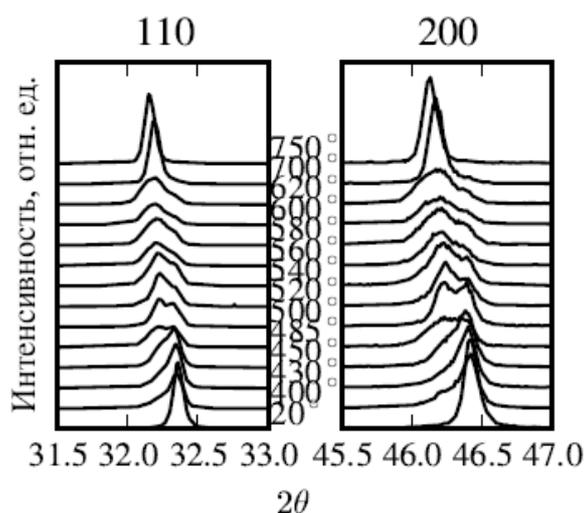


Рис.62. Изменение профиля рефлексов 110 и 200 образца состава $x=0.2$ по мере увеличения температуры прогрева в вакууме.

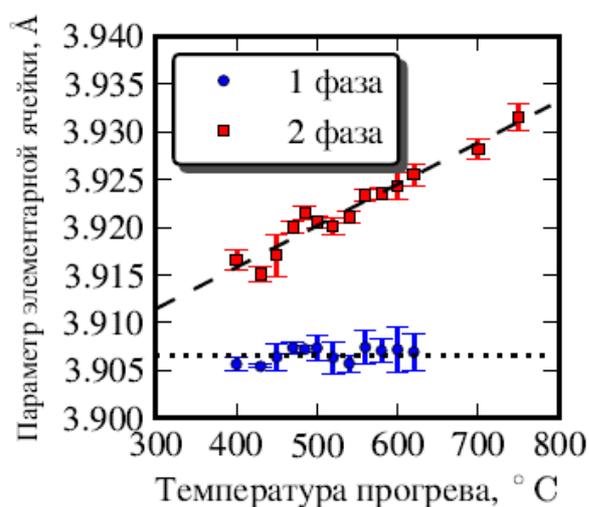


Рис.63. Изменение параметра элементарной ячейки образца состава $x=0.2$ по мере увеличения температуры прогрева в вакууме

Способ подготовки образца для исследования Ex Situ обеспечивает сохранение кислородного состава, характерного для данных условий предварительной обработки – температуры прогрева и парциального давления кислорода. Поскольку влияние температуры прогрева сказывается на параметре элементарной ячейки исключительно второй фазы, в то время как параметр решетки первой фазы остается практически постоянным, можно сделать заключение, что дефицитом по кислороду, меняющимся

с температурой прогрева, обладает только вторая фаза. Таким образом, появление второй фазы можно считать результатом произошедшего в образце изоструктурного фазового перехода, при котором состояние компонентов системы меняется так, что становится возможным выход кислорода из структуры при повышении температуры. При этом, по-видимому, реализуется эстафетный механизм выхода кислорода, т.е. атом кислорода, уходящий из поверхностного слоя кристаллита, замещается атомом, пришедшим из следующего слоя. Диффузия атомов кислорода в объеме кристаллита обеспечивает равновесную концентрацию кислорода по объему частицы. Необходимо отметить, что появление в системе двух фаз с близкими параметрами элементарной ячейки не является специфическим свойством кобальтита стронция. Аналогичный эффект образования второй фазы перовскита был отмечен при исследовании лантан-стронциевого феррита $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{3-\delta}$ [230].

По соотношению интенсивностей рефлексов обеих фаз и его изменению с температурой прогрева образца можно оценить энергию активации процесса образования кислородной вакансии. Если принять, что процесс фазового превращения бездефицитной фазы перовскита в кислород-дефицитную описывается простым уравнением $A \leftrightarrow B$, а при каждой температуре соотношение фаз достигает равновесия, то согласно закону действующих масс:

$$\frac{[A]}{[B]} = K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (5.1.3)$$

где K – константа равновесия, k – постоянная Больцмана, а E_a – энергия активации процесса. Так как изменение концентрации кислорода в структуре при образовании кислород-дефицитной фазы невелико, а величина фактора рассеяния кислорода по отношению к факторам рассеяния катионов сравнительно мала, изменение кислородной стехиометрии не оказывает заметного влияния на интенсивности дифракционных линий на рентгенограммах обеих фаз, соотношение интенсивностей определяет только соотношение количеств соответствующих фаз в образце.

На Рис.64 представлены зависимости соотношения двух фаз в образце от температуры прогрева в вакууме для образцов с $x=0.2$ и 0.3 в аррениусовских координатах. Определенная из этих зависимостей энергия активации процесса образования кислородной вакансии имеет величину $E_a=0.66 \pm 0.06$ эВ (58 ± 6 кДж/моль). Это значение хорошо согласуется с результатами, полученными из термогравиметрических данных, ~ 0.74 эВ (67.75 кДж/моль). Небольшое превышение величины энергии акти-

вации, полученной термогравиметрическим методом, по сравнению с результатами дифракционных экспериментов можно объяснить эффектами поверхностного обмена, которые существенны в процессах измерения полной проводимости и не рассматриваются в исследованиях фазовых превращений.

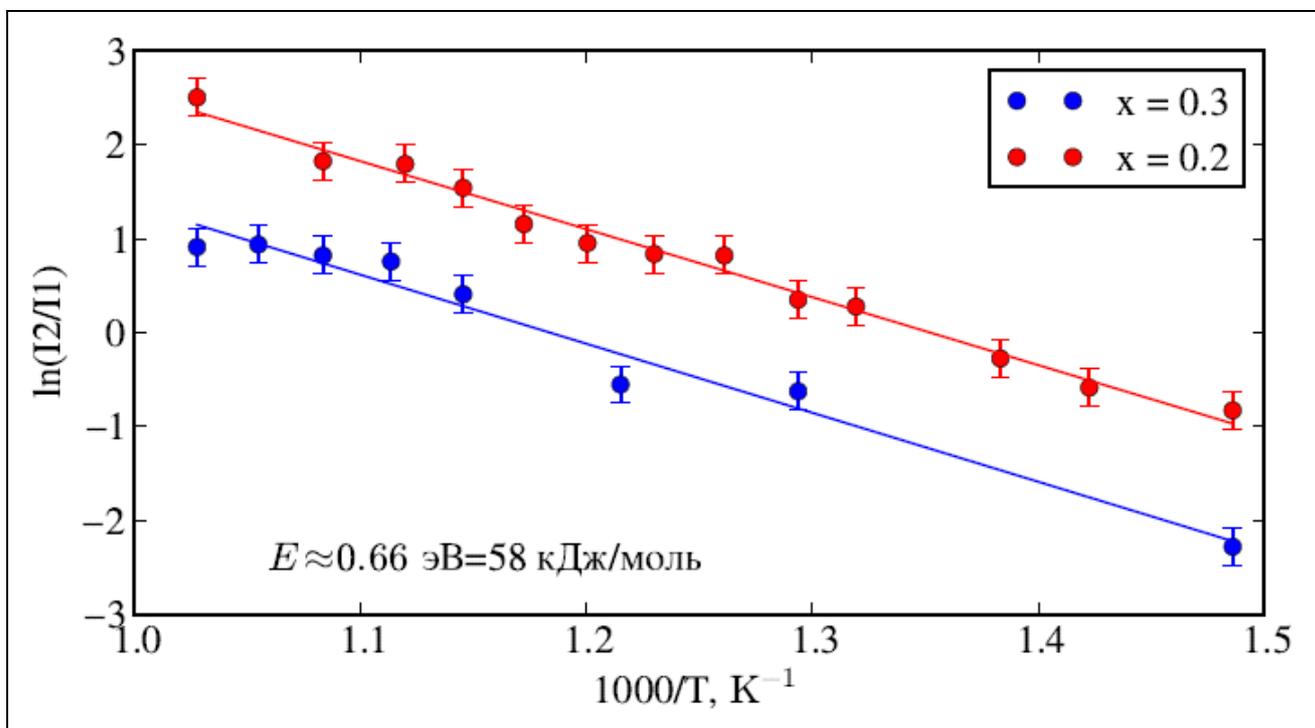


Рис.64. Отношение интенсивностей соответствующих рефлексов, принадлежащих различным фазам, в зависимости от температуры прокаливания в вакууме для образцов с $x=0.2$ и $x=0.3$

Несомненный интерес при исследовании кислород-транспортных свойств оксидов со структурой перовскита представляют процессы вхождения кислорода в структуру кислород-дефицитного материала. При этом лучшую наглядность может продемонстрировать образец, в котором изначально присутствуют обе фазы, т.е. прогретый в вакууме до умеренной температуры, например, до 550°C. В процессе релаксации кислородного состава можно ожидать, что 1) произойдет уменьшение параметра решетки кислород-дефицитной фазы в результате вхождения кислорода в структуру из атмосферного воздуха и 2) соотношение фаз в образце будет перераспределено в пользу исходной фазы. Различие в параметрах элементарных ячеек исходной и кислород-дефицитной фазы составляет ~0.001 нм, поэтому для регистрации изменений в положениях рефлексов обеих фаз необходимо высокое угловое разрешение дифрактометра.

Эксперимент был выполнен на станции «Аномальное Рассеяние», образец с дефицитом по кислороду, предварительно прогретый в вакууме до 550°C, последова-

тельно нагревался на воздухе до определенной температуры, затем охлаждался, после чего регистрировалась рентгенограмма. Для надежной фиксации малых изменений профиля рентгенограммы был выбран шаг сканирования по углу $\Delta 2\Theta = 0.005^\circ$, время накопления в точке 30 сек.

Фрагменты рентгенограмм образца $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в области углов вблизи рефлекса 200 приведены на Рис.65. С повышением температуры прогрева образца в условиях высокого парциального давления кислорода наблюдается смещение рефлексов кислород-дефицитной фазы в сторону больших углов, что свидетельствует об уменьшении параметра элементарной ячейки этой фазы. При этом исходная фаза не претерпевает изменений ни в положении рефлексов, ни в их интенсивностях. Таким образом, прогрев на воздухе при температурах $< 400^\circ\text{C}$ приводит к внедрению кислорода из атмосферы в кислород-дефицитную фазу и не влияет на соотношение фаз. При температуре прогрева 400°C и выше в образце присутствует только одна исходная фаза, т.е. температуры 400°C достаточно, чтобы при высоких парциальных давлениях кислорода произошла полная релаксация структуры. Следует отметить, что процесс релаксации структуры при нагреве на воздухе происходит за времена $\sim 15\text{--}20$ минут и практически не зависит от температуры прогрева.

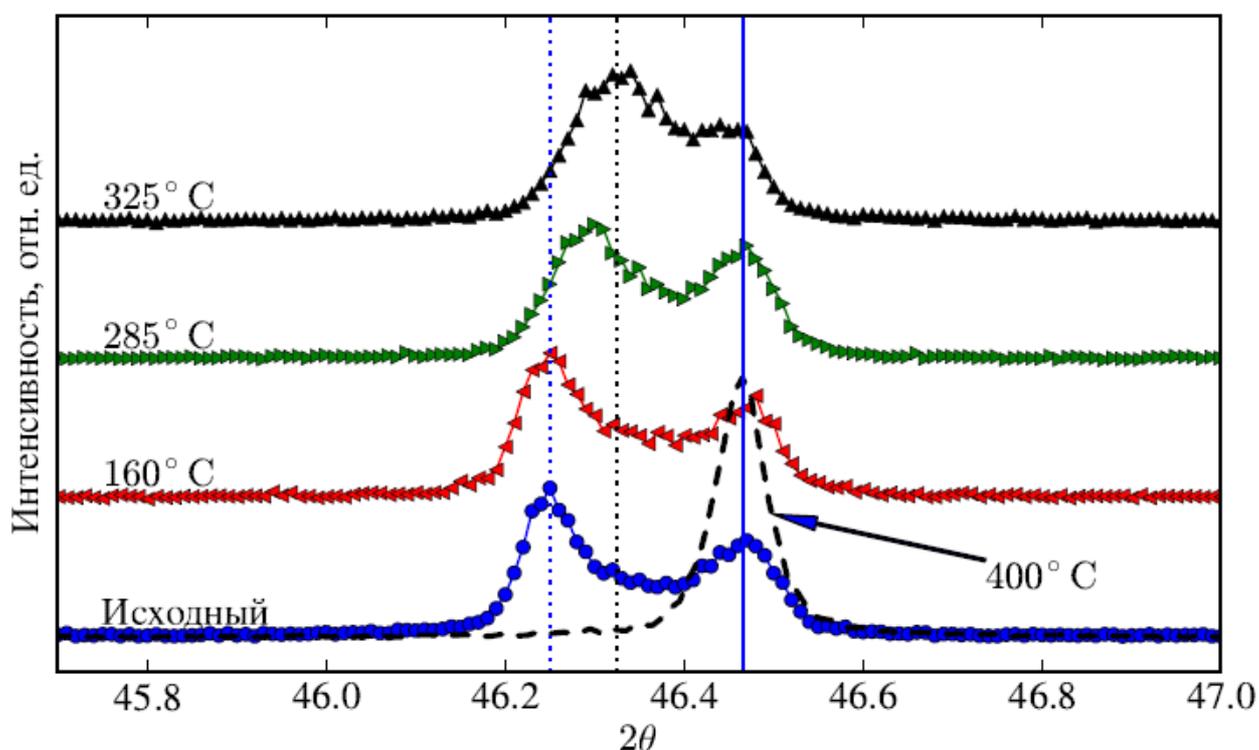


Рис.65. Изменение профиля рефлекса 200 после прогрева кислород-дефицитного образца на воздухе при различных температурах.

На Рис.66 показано поведение параметров элементарной ячейки исходной и кислород-дефицитной фаз после прогрева кислород-дефицитного образца на воздухе при различных температурах. Как видно из Рис.65 и 66, обратный процесс внедрения кислорода в структуру кислород-дефицитной фазы происходит в меньшем температурном интервале (~200–350°C), чем прямой переход исходной фазы в кислород-дефицитную (~300–750°C).

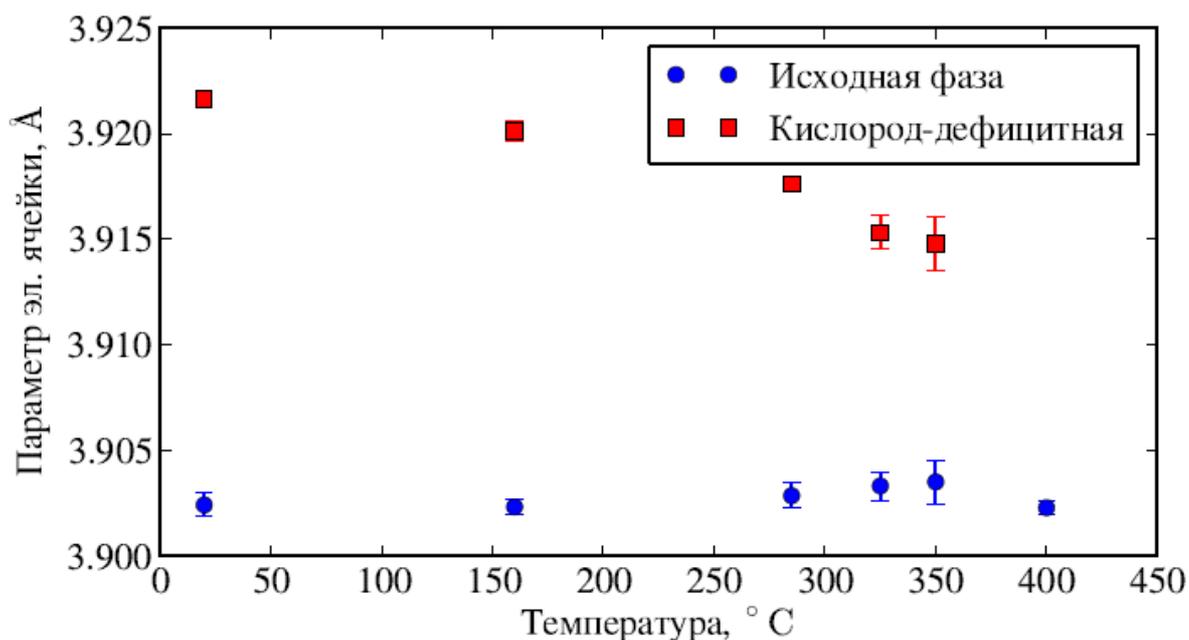


Рис.66. Изменения параметров элементарной ячейки обеих фаз по мере внедрения кислорода в структуру кислород-дефицитного $SrCo_{0.6}Fe_{0.2}Nb_{0.2}O_{3-\delta}$

5.1.4. Эксперимент при высоких температурах.

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 были выполнены на станции «Прецизионная Дифрактометрия» Сибирского Центра СИ с использованием излучения со сравнительно большой длиной волны, ~0.173 нм, что позволило повысить угловое разрешение дифракционных картин.

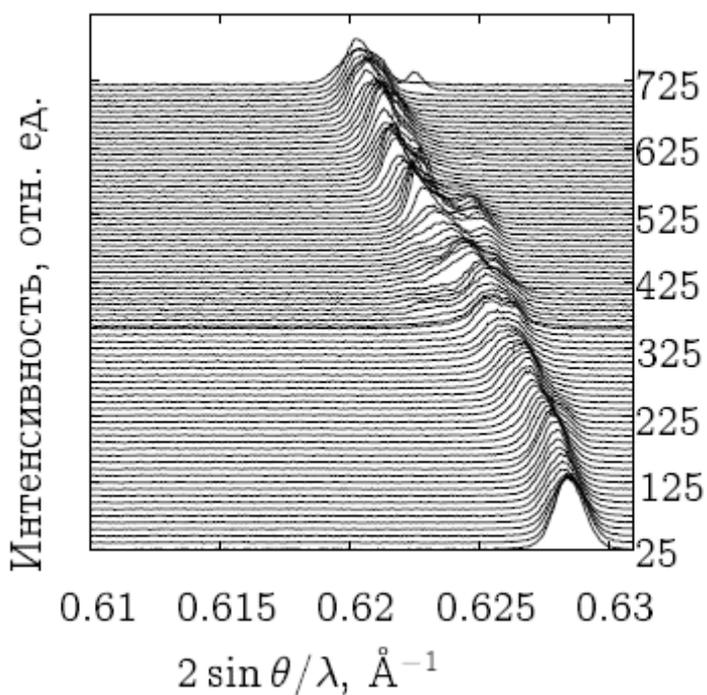


Рис.67. Изменение профиля рефлекса 211 при нагреве в вакууме. Справа по оси ординат отложена реальная температура, °С.

накопления каждой рентгенограммы температура изменялась на 20°С.

Изменение параметров элементарных ячеек обеих фаз в процессе нагрева до 1140°С и последующего охлаждения в вакууме представлено на Рис.68. Точки, отмеченные черными квадратами, соответствуют появлению уже при температуре ~230–250°С 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 ~300–440°С появляющаяся 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 ~400°С образец начинает терять структурный кислород, и дальнейшее изменение параметра решетки связано не только с термическим, но и с химическим расширением (Chemical Expansion). 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°С рефлексы исходной фазы

Исследования In Situ процессов образования двухфазного состояния в условиях низкого парциального давления кислорода с повышенным разрешением позволили непосредственно наблюдать появление и рост кислород-дефицитной фазы кубического перовскита из исходной фазы. На Рис.67 приведены фрагменты рентгенограмм в области рефлекса 211 образца $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в процессе нагрева со скоростью 10°С/мин. Время экспозиции составляло 2 мин/кадр, т.е. за время

становятся уже практически неразличимыми, что говорит о полном переходе образца в кислород-дефицитную фазу.

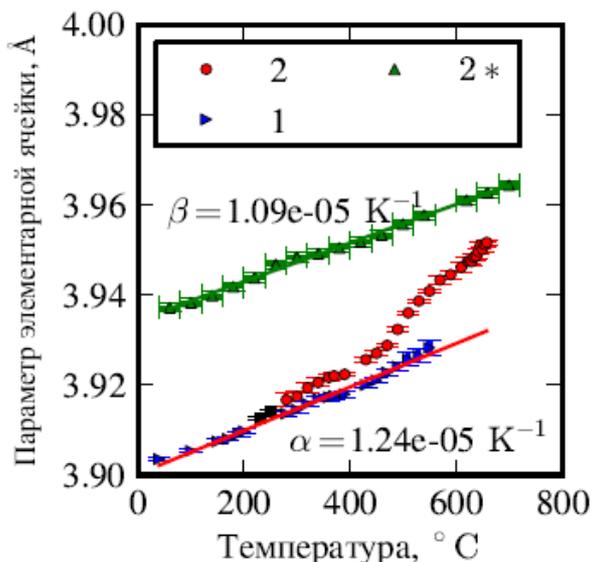


Рис.68. Температурная зависимость параметра элементарной ячейки образца состава $x=0.2$ при нагреве в вакууме. 1 – исходная фаза, 2 – кислород-дефицитная фаза, 2* – охлаждение в вакууме.

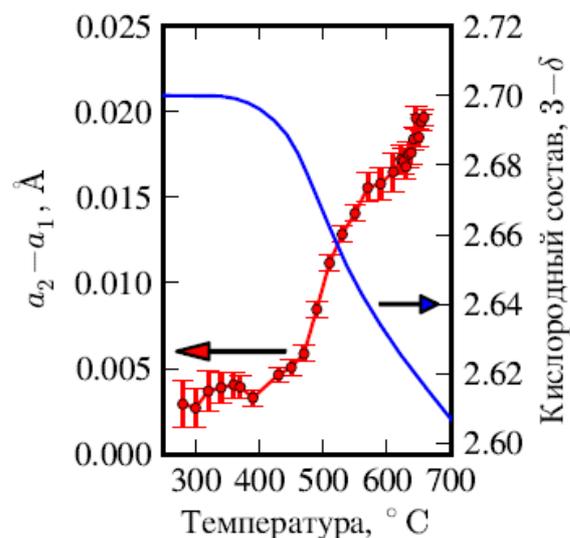


Рис.69. Данные термогравиметрии и рентгеноструктурного анализа, корреляция изменений параметра элементарной ячейки и массы образца в процессе нагрева в вакууме.

На Рис.69 показано сравнение характера 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.68, 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.

5.1.5. Обсуждение результатов.

Рентгенографические исследования образцов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$, прогретых при высоком и низком парциальном давлении кислорода до различ-

ных температур от 20 до 1000°C и охлажденных в тех же условиях, показали, что допирование ниобием вызывает рост структурной стабильности в средах с низким парциальным давлением кислорода. В частности, нагрев образца $x=0$ в вакууме приводил к полному переходу в структуру браунмиллерита с упорядоченными катионными вакансиями, тогда как уже для состава $x=0.1$ наблюдалось лишь орторомбическое искажение элементарной ячейки. Для составов большей степени замещения, $x=0.2$ и 0.3 , зафиксирована чистая фаза кубического перовскита во всем интервале температур и парциальных давлений кислорода. Важной особенностью этих составов можно считать близость параметров элементарной ячейки материалов, нагретых в вакууме и на воздухе, что обеспечивает малую величину механических напряжений в мембране на границе раздела сред с высоким и низким парциальным давлением кислорода.

Прямое измерение кислородного потока через мембраны из материалов с различной степенью замещения кобальта ниобием продемонстрировало немонотонную зависимость кислородной проводимости мембраны от степени замещения x . Поток через мембрану с $x=0.2$ оказался выше, чем потоки через материалы с $x=0.1$ и $x=0.3$. Составы с $x=0.2$ и $x=0.3$ показали высокий уровень стабильности потока во времени, изменения за 15 часов работы не превысили 10%. Таким образом, стабилизация структуры перовскита в средах с высоким и низким парциальным давлением кислорода является одним из определяющих факторов, влияющих на кислородную проводимость соответствующих материалов.

Поведение энергии активации кислородной проводимости, а точнее, ее практическое постоянство, позволяет утверждать, что транспорт кислорода в структуре обеспечивается за счет изменения состояния кобальта и железа, роль ниобия заключается в стабилизации структуры перовскита посредством уменьшения диапазона кислородного дефицита под воздействием различных условий.

На основании структурных исследований с использованием рентгеновской дифракции высокого разрешения *Ex Situ* и высокотемпературной рентгенографии с повышенным угловым разрешением *In Situ* установлено, что в интервале температур 400-750°C в условиях низкого парциального давления кислорода в стронциевом кобальтите, допированном железом и ниобием со степенью замещения кобальта ниобием $x=0.2, 0.3$, наблюдается появление фазы со структурой кубического перовскита, характеризующейся переменным составом по кислороду. При этом исходная фаза обладает слабо меняющимся с температурой прогрева в вакууме кислородным соста-

вом. Различие кислородного состава проявляется в различном поведении параметров элементарных ячеек фаз по мере прогрева образцов в вакууме.

Близость температурных границ образования второй фазы перовскита и выхода кислорода из структуры ($\sim 400^\circ$) позволили установить корреляцию между формированием дефицита по кислороду и появлением второй фазы, изоструктурной исходной фазе, но с увеличенным параметром элементарной ячейки. Исследования процесса релаксации кислородного состава показали, что процесс внедрения кислорода в структуру кислород-дефицитной фазы происходит при меньших характерных температурах, чем образование кислород-дефицитной фазы из исходной фазы кубического перовскита.

Работа выполнена совместно с сотрудником Лаборатории экологического катализа Института катализа СО РАН к.х.н. с.н.с. О.Ю.Подъячевой (синтез образцов).

5.2. Фазовый состав Ni-Cu катализаторов синтеза азот-содержащих углеродных нановолокон (N-УНВ) и его изменения в реакции.

В современных технологиях все большее распространение получают различные углеродные материалы и композиты на их основе [231; 232]. В числе прочих углеродных материалов интерес представляют углеродные нановолокна и нанотрубки, используемые благодаря их уникальным свойствам [233; 234] в различных областях машиностроения, энергетики, электроники, химии, катализа, экологии и др. Для получения УНТ и УНВ разработаны разнообразные методы, в том числе синтез в электродуговом разряде, лазерная абляция, пиролиз органических предшественников, а также каталитический метод, предполагающий рост УНТ и УНВ на катализаторах 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 получаемого продукта.

Известно, что на катализаторах, содержащих железо и кобальт формируются преимущественно УНТ, тогда как на никеле образуются волокна со структурой типа «рыбья кость». Отмечалось также, что использование биметаллических систем в качестве катализаторов, например, Fe-Co, Fe-Ni, Ni-Cu и других с разным соотношением компонентов, ведет к повышению их активности и стабильности.

Согласно общепринятым современным представлениям, механизм роста УНВ и УНТ включает в себя следующие стадии: 1) разложение на поверхности катализатора углерод-содержащих молекул предшественника с образованием адсорбированных атомов углерода; 2) растворение атомов углерода в объеме частицы катализатора и их диффузия вглубь частицы; 3) формирование зародыша и рост УНВ. Имеет место также поверхностная миграция атомов углерода, причем соотношение скоростей объемной и поверхностной диффузии определяют внутреннюю структуру углеродного нановолокна и оказывает влияние на время жизни катализатора. Если скорость поверхностной диффузии слишком мала, частица покрывается слоем графитоподобного углерода, который перекрывает доступ реагентов из газовой фазы к поверхности катализатора и вызывает его дезактивацию.

Растворение углерода в частице катализатора происходит по карбидному циклу [235], предполагающему образование карбидов внедрения, атомы углерода в которых располагаются в октаэдрических вакансиях в регулярной плотноупакованной струк-

туре металла. Свойства таких карбидов зависят от соотношения размеров атомов металла и углерода. Если размеры атомов металла меньше критического 0.13 нм, как это имеет место в случае железа (0.126 нм), кобальта (0.125 нм) и никеля (0.124 нм), внедрение атомов углерода вызывает искажение кристаллической решетки, образующиеся карбиды являются метастабильными и могут существовать только в условиях реакции, т.е. непрерывного подвода и отвода углерода и энергии. Атомы углерода в решетке таких карбидов непосредственно взаимодействуют друг с другом и образуют слабо связанные цепи в искаженной решетке металлов. Наличие таких цепей обеспечивает «эстафетный» механизм диффузии углерода, когда введение атома углерода в один конец цепи приводит к выталкиванию углеродного атома на другом ее конце. Таким образом, предполагается, что образование карбида является промежуточной стадией роста УНВ.

С другой стороны, в ряде работ высказываются сомнения в формировании карбидов и их участии в процессе синтеза УНВ и утверждается, что растворение углерода в объеме частицы катализатора происходит без образования карбида металла [236–239]. Карбид регистрируется рентгенографически при исследовании образцов после реакции, однако эксперименты *In Situ* показывают увеличение параметра решетки металла вследствие насыщения его углеродом, но фазы карбида при этом не наблюдались [239].

Кроме собственно углеродных нановолокон и нанотрубок практический интерес представляют материалы на основе углерода с введенными допантами, в частности, азот-содержащие углеродные материалы. В структуре таких материалов часть атомов углерода в графитовых сетках замещена атомами азота. Модифицированные таким образом нановолокна и нанотрубки (N-УНВ и N-УНТ) обладают рядом особенностей по сравнению с чистыми УНВ и УНТ [240; 241]. В литературе представлены ограниченные сведения о механизме образования азот-содержащих УНВ и УНТ, и в особенности о состоянии катализаторов в этих процессах. Предполагается, что механизм формирования N-УНВ и N-УНТ аналогичен механизму образования немодифицированных материалов, причем появляющиеся при разложении азот-содержащего предшественника атомы азота, как и атомы углерода, диффундируют по поверхности или объему катализатора и встраиваются в структуру углеродного волокна в виде дефектов в графитовых сетках. Рассматривается возможность образования поверхностного нитрида Ni_3N или адсорбированного азота [242; 243], препятствующего поверх-

ностной диффузии углерода и тем самым увеличивающего относительную скорость объемной диффузии углерода через каталитическую частицу [244; 245]. Предлагается также Nitrogen Enhancement механизм [242], предполагающий замедление пассивации каталитической частицы углеродным инкапсулированием вследствие образования на частицах поверхностного нитрида.

Недостаток сведений о характере поведения катализатора в процессе реакции образования N-УНВ стимулировал проведение экспериментальных исследований состояния каталитических частиц как после синтеза N-УНВ, так и непосредственно в условиях каталитической реакции. Было установлено, что медно-никелевый катализатор номинального состава $65\text{Ni}-25\text{Cu}-10\text{Al}_2\text{O}_3$ демонстрирует наилучшие характеристики с точки зрения эффективности роста N-УНВ и стабильности в реакционной среде [246]. Показано, что температура процесса, его продолжительность и количественный состав смеси $\text{C}_2\text{H}_4/\text{NH}_3$ являются критическими параметрами и оказывают влияние на структуру N-УНВ, их текстуру, на содержание азота и распределение азота и углерода по электронным состояниям. Оптимальными условиями синтеза, при которых все физико-химические характеристики продукта достигают максимальных значений, представляются температура 550°C и продолжительность процесса ~ 1 часа. При этом соотношение C/N в исходной смеси может варьироваться в широких пределах. Полученные таким образом эмпирические данные должны быть обоснованы данными физико-химических методов исследования, что и являлось целью данной работы.

5.2.1. Постановка задачи

Серии образцов катализаторов различного состава были испытаны в реакции разложения этилен-аммиачной смеси и подвергнуты тщательному анализу с привлечением различных физико-химических методов исследования. По результатам этой работы были определены оптимальный элементный состав катализатора и режим каталитической реакции. Дальнейшее углубленное исследование процессов синтеза N-УНВ проводилось с использованием именно образца оптимального состава. Помимо электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) основными методами исследования были выбраны рентгеновская дифрактометрия при нормальных условиях для диагностики катализаторов до и после определенного времени, проведенного в реакции, и рентгеновская

высокотемпературная дифрактометрия In Situ непосредственно в условиях реакционной среды.

При проведении предварительных рентгенодифракционных исследований исходных образцов и образцов после реакции, выполненных на лабораторном дифрактометре, было обнаружено, что образец, изначально представляющий собой двухфазную систему, состоящую из Ni- и Cu-обогащенных сплавов, уже после первых 15 минут, проведенных в условиях реакции, представляется 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, начиная с 15-минутного образца. В соответствии с полученными результатами было сделано предположение, что в условиях реакции в катализаторе формируется фаза, условно обозначаемая как $NiCu_xC_yN_z$, включающая медно-никелевый сплав, насыщенный углеродом и азотом. Для того чтобы получить детальную информацию об образовавшейся фазе, процессе ее образования и ее роли в реакции синтеза N-УНВ было предложено провести серию рентгенодифракционных экспериментов на синхротронном излучении: 1) эксперименты с использованием эффекта резонансного (аномального) 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 $NiCu_xC_yN_z$ на начальных этапах реакции и ее эволюции в процессе реакции, а также влияния изменений температуры и состава реакционной смеси на состояние катализатора.

5.2.2. Образцы для исследования

Металлический катализатор, содержащий 65 вес. % никеля, 25 вес. % меди и 10 вес. % оксида алюминия был приготовлен методом соосаждения из водного раствора азотнокислых солей водным раствором NaOH [247; 248]. 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% C_2H_4 /25% NH_3 , с другой частью проводили эксперименты по рентгеновской дифракции In Situ непосредственно в условиях реакции при различных температурах и составах газовых сред.

5.2.3. Эксперимент Ex Situ: детальный фазовый анализ

Эксперименты по рентгенодифракционному исследованию образцов с использованием эффекта резонансного рассеяния были выполнены на станции «Аномальное Рассеяние» в СЦСТИ [249]. Получены данные для серии образцов Ni-Cu-Al катализаторов синтеза N-УНВ исходного, после 15, 30, 60 минут и 20 часов реакции разложения этилен-аммиачной смеси состава 75% C_2H_4 /25% NH_3 при 550°C в проточном кварцевом реакторе с псевдооживленным слоем. Перед проведением реакции синтеза N-УНВ для удаления с поверхности катализатора адсорбированного кислорода в реактор при рабочей температуре подавали водород в течение 15 минут, затем поток переключали на реакционную смесь.

Эффект аномального рассеяния заключается в селективном изменении фактора рассеяния атомов определенного химического элемента при приближении энергии падающего излучения к энергии края поглощения этого элемента. Фактор рассеяния атома с учетом зависящих от энергии дисперсионных поправок имеет вид:

$$f(s, E) = f_0(s) + \Delta f'(E) + i\Delta f''(E), \quad (5.2.1)$$

где $f_0(s)$ - не зависящая от энергии часть фактора рассеяния, $\Delta f'(E)$ и $\Delta f''(E)$ - действительная и мнимая дисперсионные поправки. В области энергий фотонов ниже края поглощения (энергии ионизации 1s-уровня) существенную роль играет действительная часть дисперсионной поправки, тогда как мнимая часть близка к нулю и резко возрастает при переходе энергии излучения за край поглощения данного элемента. Если интенсивности рассеяния получены на энергиях вблизи и вдали от края поглощения со стороны низких энергий (без учета $\Delta f''(E)$), разница интенсивности дифракционных максимумов выражается формулой:

$$\Delta I = I(E_2) - I(E_1) = 2\Delta f'_a \sum_i f_i e^{-ik(x_i - x_a)}, \quad (5.2.2)$$

где $\Delta f'_a$ - действительная часть дисперсионной поправки для резонансно рассеивающего атома, f_i - факторы рассеяния атомов, входящих в структуру, x_i - координаты

атомов в элементарной ячейке. Суммирование ведется по всем атомам в ячейке. Таким образом, разностная интенсивность рассеяния несет информацию о той части исследуемого образца, которая содержит резонансно рассеивающие атомы.

Детальный фазовый анализ в случае двухкомпонентной металлической системы состоит в измерении интенсивностей дифракционных линий вблизи и вдали от краев поглощения элементов, входящих в систему, и получении разностных интенсивностей [108]. При этом ожидается, что положения дифракционных максимумов в шкале векторов рассеяния $2\sin\Theta/\lambda$ на двух разностных рентгенограммах в областях краев поглощения двух элементов будут совпадать, если эти элементы образуют сплав, т.е. в образце имеется одна фаза, представляющая собой неупорядоченный твердый раствор одного металла в другом. Если же положения максимумов на разностных рентгенограммах в резонансных областях разных элементов будут различны, можно утверждать, что в образце присутствуют две индивидуальные фазы металлов. Таким образом, дифракционные эксперименты с использованием эффекта резонансного рассеяния могут дать углубленную информацию о фазовом составе катализатора в зависимости от времени, проведенного в реакции.

По данным нерезонансной рентгеновской дифракции, исходный образец катализатора состоит из фазы никеля с параметром элементарной ячейки $a_{Ni}=0.35403(5)$ нм и фазы меди с параметром $a_{Cu}=0.36050(5)$ нм. Эти значения незначительно отличаются от значений, приведенных в базе данных порошковой дифракции ICDD PDF-2 для никеля $a_{Ni}(ICDD\ PDF-2\ No.4-850)=0.35238$ нм и для меди $a_{Cu}(ICDD\ PDF-2\ No.4-836)=0.3615$ нм, что говорит о частичном растворении металлов друг в друге. Оценки количества растворенных металлов по изменению параметров элементарной ячейки дают номинальный фазовый состав исходного образца $Ni_{0.87}Cu_{0.13}$ для никель-обогащенного и $Cu_{0.93}Ni_{0.07}$ для медь-обогащенного сплавов. На Рис.70 представлены обзорные рентгенограммы серии образцов медно никелевого катализатора в шкале векторов рассеяния при разных временах в реакции, на Рис.71 – зависимость параметров элементарной ячейки катализатора от времени реакции. На рентгенограммах наблюдается появление и увеличение со временем реакции рефлексов графита, свидетельствующее о накоплении продукта, и падение интенсивности рефлексов катализатора вследствие разбавления системы наработанным углеродом.

Эксперименты с использованием эффекта резонансного рассеяния были выполнены на четырех энергиях излучения – вдали от K -краев поглощения меди и нике-

ля (в нерезонансной области), вблизи K -края поглощения никеля, вдали от K -края поглощения меди (но выше края поглощения никеля) и вблизи K -края поглощения меди. В Таблице 10 приведены значения рабочих энергий излучения, соответствующих длин волн излучения и величины действительной и мнимой частей дисперсионных поправок. Эксперимент с энергией вдали от резонанса меди, но выше края поглощения никеля необходимо было провести для учета возросшего поглощения излучения атомами никеля. Несмотря на то, что флуоресцентное излучение никеля на рабочих энергиях выше K -края поглощения Ni подавлялось установленным перед детектором кристаллом-анализатором и не попадало в детектор, засвечиваемый объем образца существенно уменьшался по сравнению с засвечиваемым объемом при работе вдали от резонансных областей обоих элементов вследствие интенсивного поглощения излучения преобладающим в образце никелем. Иными словами, в этом случае величина мнимой части дисперсионной поправки для никеля была одинаковой для двух энергий, а изменялась только действительная часть дисперсионной поправки для меди (Рис.72), поэтому при получении разностной интенсивности не потребовалось корректировки на поглощение излучения никелем.

Таблица 10. Рабочие энергии излучения, соответствующие длины волн и значения дисперсионных поправок $\Delta f'(E)$ и $\Delta f''(E)$ [250; 251].

№	Энергия E , кэВ	Длина волны λ , нм	$\Delta f'_{Ni}(E)$, эл.ед.	$\Delta f'_{Cu}(E)$, эл.ед.	$\Delta f''_{Ni}(E)$, эл.ед.	$\Delta f''_{Cu}(E)$, эл.ед.
1	8.193 кэВ (Ni $K_{A.E.}$ -140 эВ)	0.15132	-3.89	-2.2	0.49	0.57
2	8.318 кэВ (Ni $K_{A.E.}$ -15 эВ)	0.14905	-6.08	-2.33	0.48	0.55
3	8.824 кэВ (Cu $K_{A.E.}$ -155 эВ)	0.14050	-2.07	-3.7	3.52	0.50
4	8.964 кэВ (Cu $K_{A.E.}$ -15 эВ)	0.13831	-1.71	-6.06	3.4	0.48

$$E(\text{Ni}K_{A.E.}) = 8.333 \text{ кэВ}, \lambda = 0.14878 \text{ нм}$$

$$E(\text{Cu}K_{A.E.}) = 8.979 \text{ кэВ}, \lambda = 0.13808 \text{ нм}$$

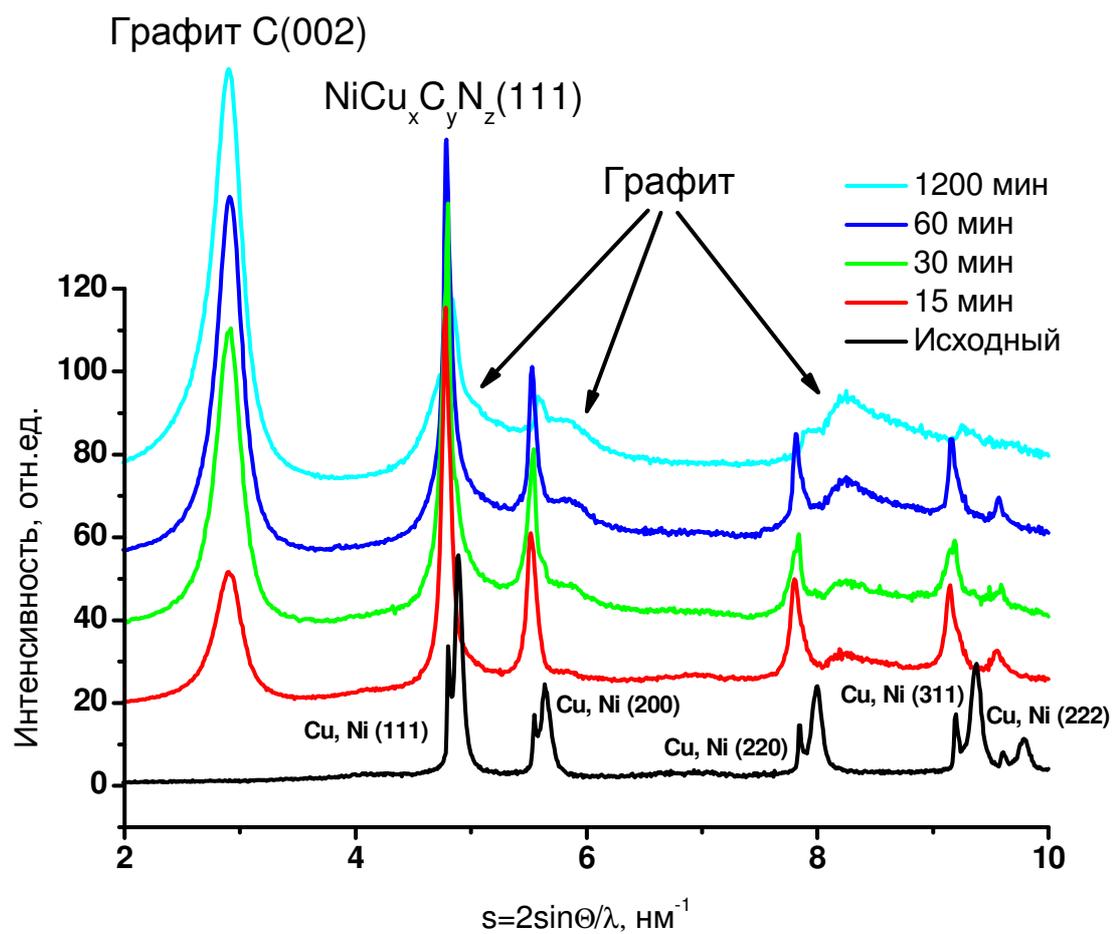


Рис.70. Обзорные рентгенограммы серии образцов при разных временах реакции. Температура 550°C , состав смеси $75\%\text{C}_2\text{H}_4/25\%\text{NH}_3$.

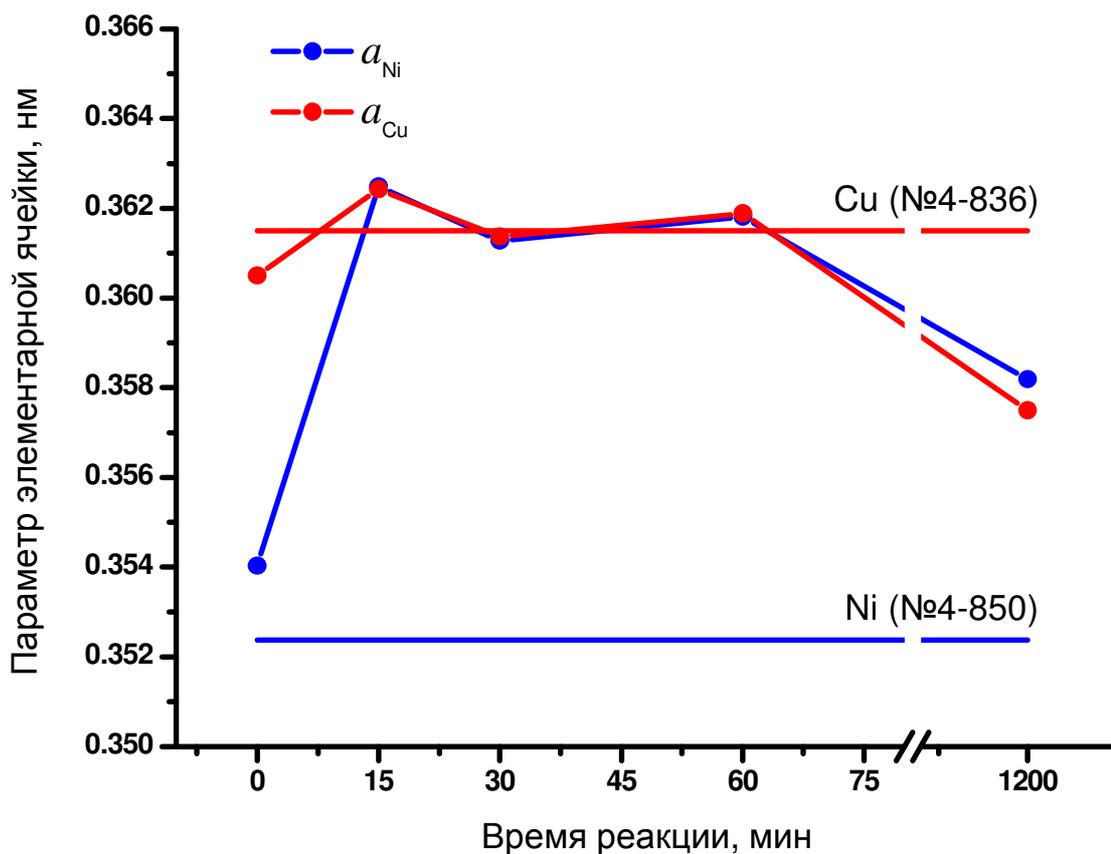


Рис.71. Изменение параметров элементарной ячейки Ni-обогащенного и Cu-обогащенного сплавов со временем реакции.

Как видно из Таблицы 10, разница действительных частей дисперсионных поправок на энергиях вблизи и вдали от соответствующего резонанса не превышает 3 э.ед., т.е. относительное изменение факторов рассеяния при изменении энергии составляет ~10% в малых углах дифракции и растет с увеличением угла. Согласно формуле (5.2.2), для чистого металла относительное изменение интенсивности рефлексов будет того же порядка, но, учитывая концентрацию металла в образце (~50% для никеля), в средних углах дифракции не превысит значения 5-7%. Эта величина может быть надежно зарегистрирована, и хотя для количественных измерений она едва ли будет пригодна, но для качественных оценок ее вполне достаточно.

На Рис.73 представлены фрагменты нерезонансной рентгенограммы и разностных рентгенограмм в резонансных областях никеля и меди. На разностной рентгенограмме хорошо видны максимумы, соответствующие рефлексам 111 и 200 никеля, положение их совпадает с положением соответствующих рефлексов никеля на нере-

зонансной рентгенограмме в шкале векторов рассеяния, а значение амплитуды составляет ~10% интенсивностей рефлексов на нерезонансной рентгенограмме, что согласуется с приведенными выше оценками для исходного образца. Как и ожидалось, контраст разностной рентгенограммы в резонансной области меди существенно ниже, во-первых, из-за меньшей концентрации меди в образце, а во-вторых, из-за сильного поглощения излучения никелем и, как следствие, уменьшения засвечиваемого объема. Тем не менее, различимы максимумы на разностном профиле в резонансной области меди, которые соответствуют рефлексам 111 и 200 медь-обогащенного сплава. Оценить их амплитуду ввиду слабого контраста представляется затруднительным.

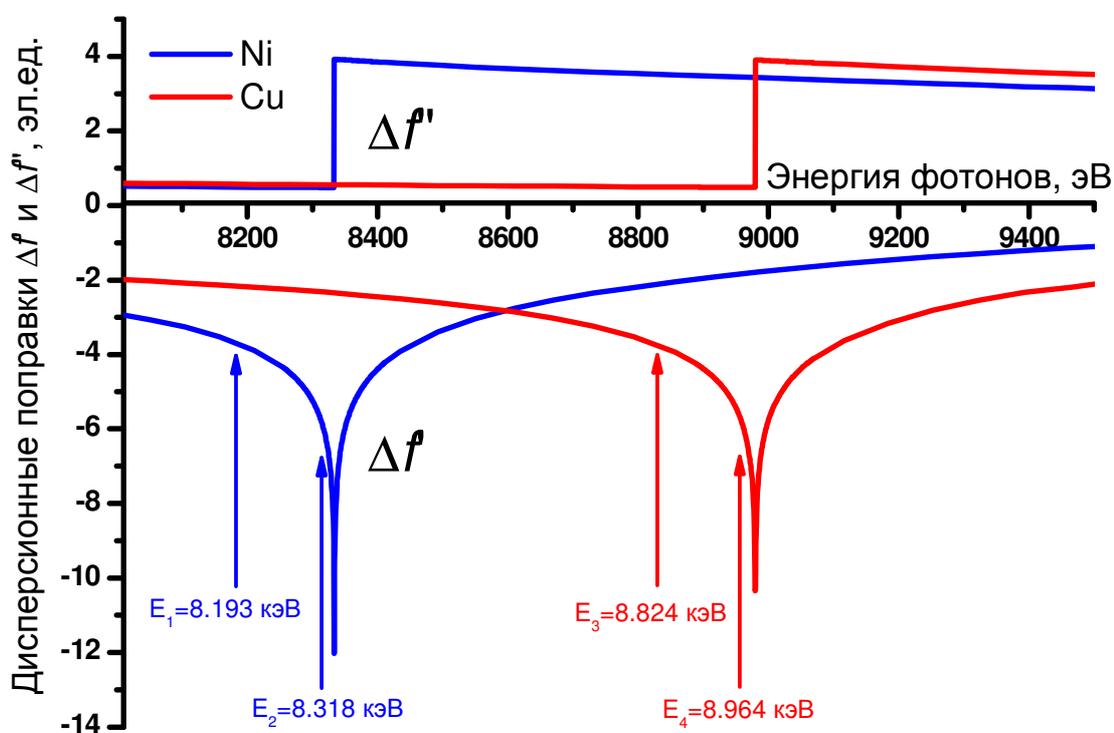


Рис.72. Дисперсионные поправки к факторам рассеяния никеля и меди, рассчитанные по методу Кромера-Либермана [166] с использованием программы DISPANO [250].

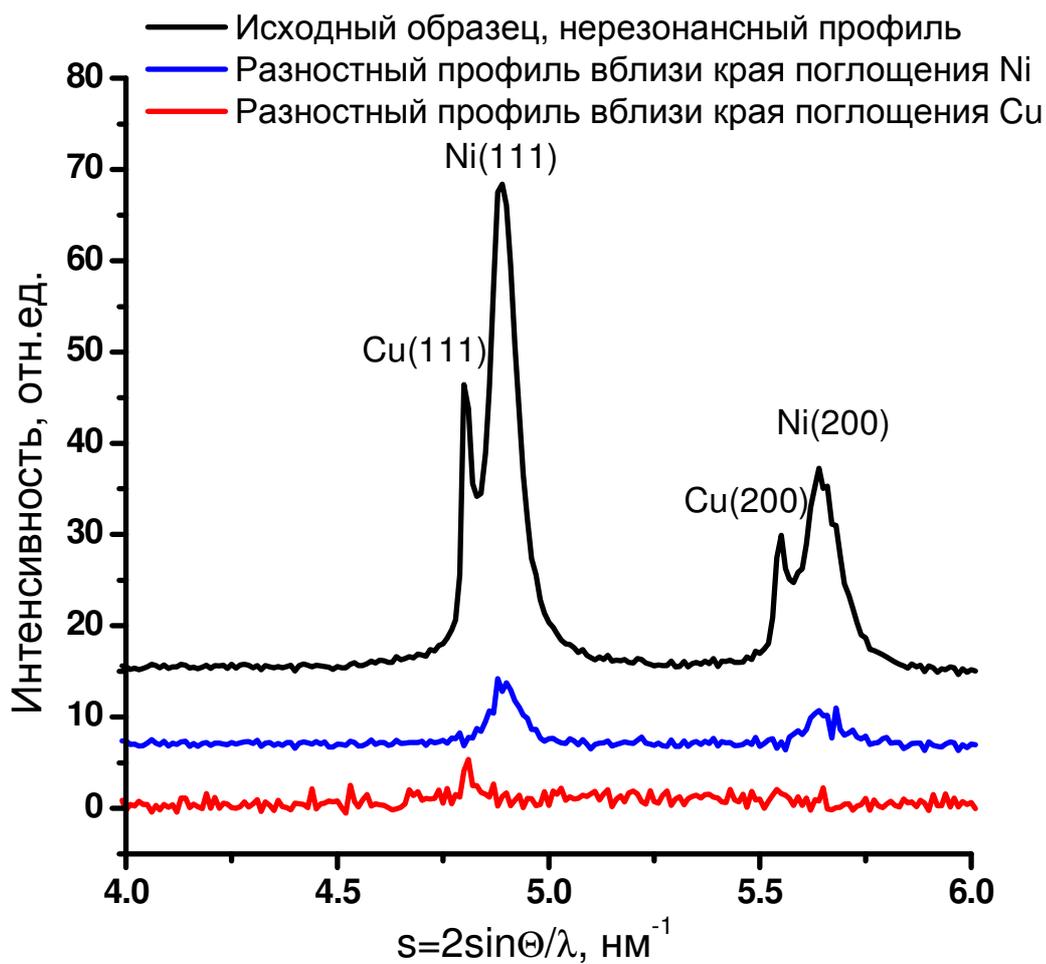


Рис.73. Фрагменты рентгенограммы исходного катализатора на энергии излучения вдали от резонансных энергий никеля и меди $E=8.193 \text{ кэВ}$ ($\text{NiK}_{\text{A.E.}}-140 \text{ эВ}$, $\lambda=0.15132 \text{ нм}$) и разностные интенсивности на энергиях в области Ni и Cu K-краев поглощения.

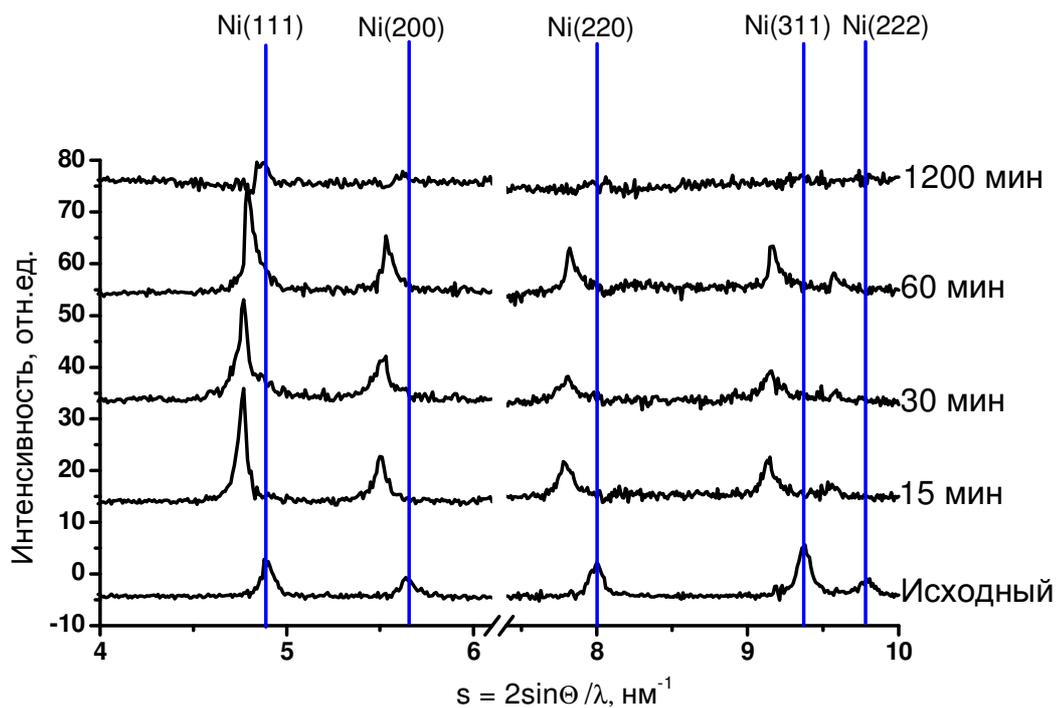


Рис.74. Разностные рентгенограммы образцов в резонансной области Ni.

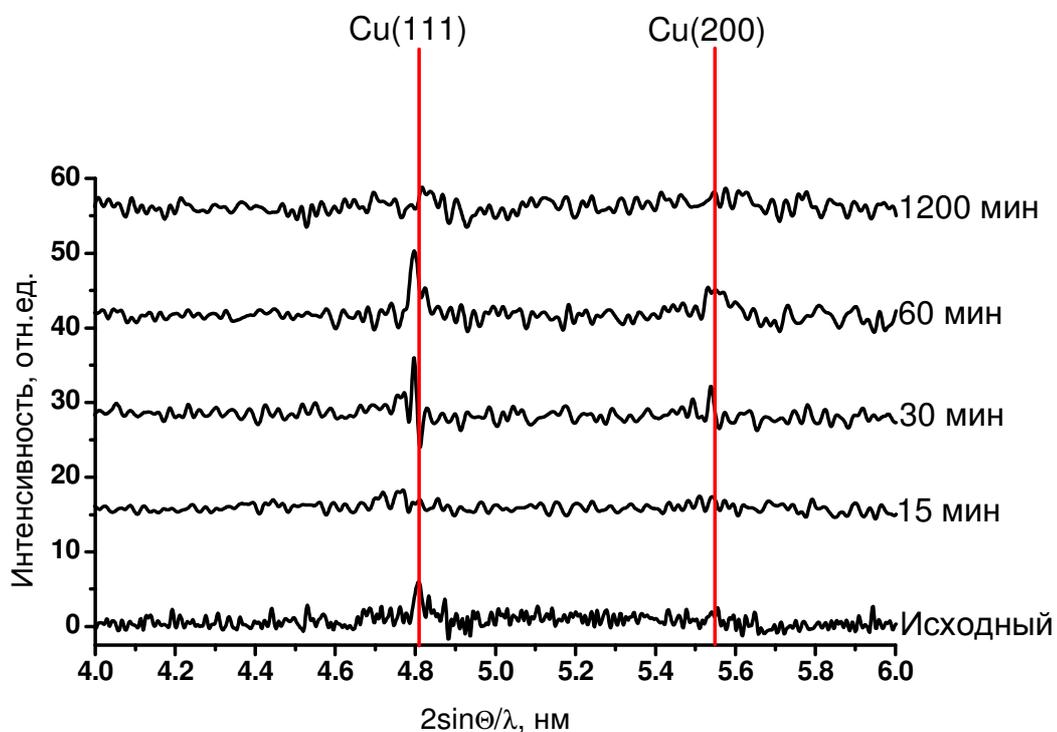


Рис.75. Разностные рентгенограммы образцов в резонансной области Cu.

Далее, разностные рентгенограммы всех исследованных образцов в резонансных областях никеля и меди представлены на Рис.74 и Рис.75. В первую очередь необходимо отметить, что интенсивность рефлексов фазы, условно обозначенной как $NiCu_xC_yN_z$, 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 $NiCu_xC_yN_z$ 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 приближается к своему исходному значению; к этому времени активность катализатора падает, и конверсия этилена, достигавшая 100% в первые часы реакции, снижается до $\sim 10\%$.

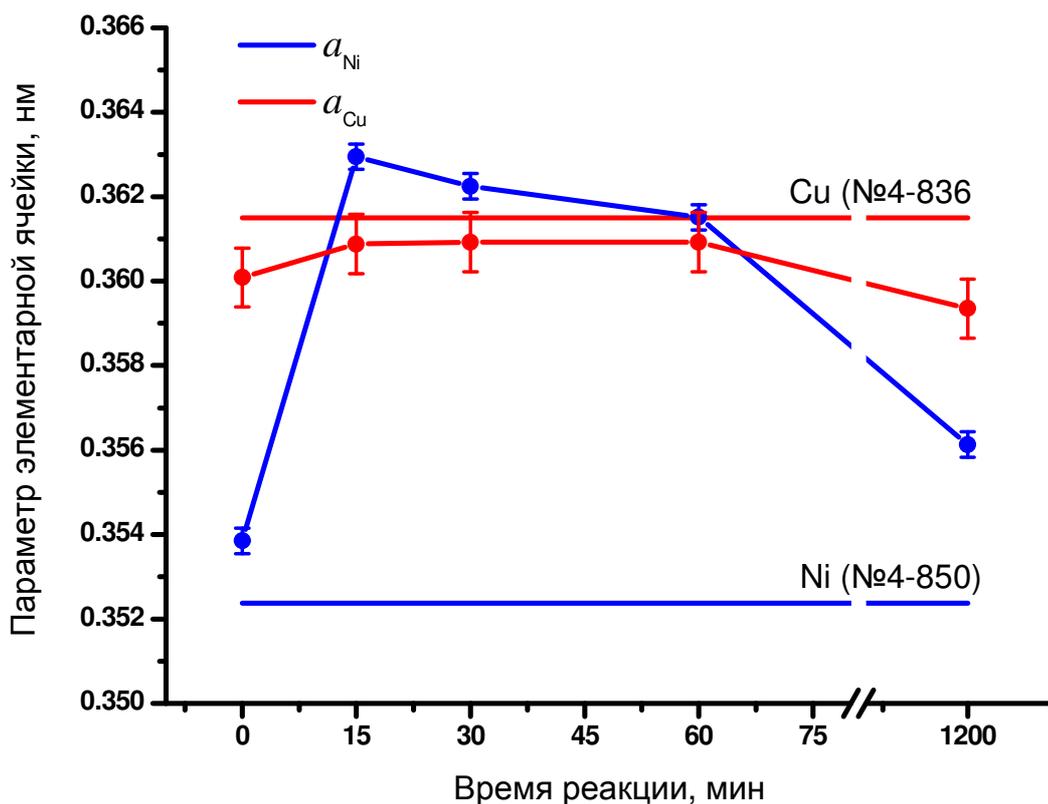


Рис.76. Изменения параметров элементарной ячейки Ni-обогащенной и Cu-обогащенной фаз в зависимости от продолжительности нахождения в реакции.

Таблица 11. Параметры решетки фазы $NiCu_xC_yN_z$ и фаз, обогащенных Ni и Cu в зависимости от времени реакции.

Время реакции, мин	Параметры решетки (нерезонансные рентгенограммы), нм		Параметры решетки (разностные рентгенограммы), нм		Табличные значения параметров, нм	
	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu
0	0.35403(5)	0.36050(5)	0.35385(5)	0.3601(3)	0.35238	0.36150
15	0.36249(5)	0.36242(5)	0.36295(5)	0.3609(7)		
30	0.36127(5)	0.36137(5)	0.36225(5)	0.3609(7)		
60	0.36181(5)	0.36189(5)	0.36151(5)	0.3609(7)		
1200	0.3581(2)	0.3575(3)	0.3561(5)	0.3593(7)		

В резонансной области меди контраст разностных рентгенограмм довольно низок, тем не менее, рефлексы, соответствующие Cu-обогащенной фазе, слабо, но раз-

личимы на разностных рентгенограммах в резонансной области меди. Положения этих рефлексов в пределах оцениваемых погрешностей совпадают с положениями рефлексов Cu-обогащенной фазы в исходном образце. Это говорит о том, что в процессе реакции Cu-обогащенная фаза не претерпевает заметных изменений.

На Рис.76 показан характер изменения параметров элементарной ячейки Ni-обогащенной и Cu-обогащенной фаз со временем нахождения в реакции. Соответствующие значения параметров приведены в Таблице 5.2.2. Обе фазы демонстрируют монотонное изменение параметров решетки, причем параметр Cu-обогащенной фазы практически постоянен в пределах оцениваемых погрешностей. Это дает возможность предположить, что Cu-обогащенная фаза не принимает непосредственного участия в реакции и играет только стабилизирующую роль [252], 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 $Ni_{0.87}Cu_{0.13}C_yN_z$, т.е. изменение параметра решетки этой фазы обусловлено только внедрением атомов C и N. Предполагая линейное изменение параметра решетки металла с количеством растворенного углерода [253] с коэффициентом пропорциональности $k=0.00074$ нм/ат.% C, концентрация внедренного углерода оценивается как 10-12 ат.%, что на 2 порядка превышает концентрацию в насыщенном твердом растворе углерода в никеле при комнатной температуре [254]. При этом на рентгенограммах не наблюдается рефлексов, соответствующих карбиду никеля. Возможно, существование такого пересыщенного твердого раствора обусловлено уже упоминавшимся Nitrogen Enhancement механизмом [242].

Значительное перекрытие рефлексов катализатора с рефлексами углерода в различных областях рентгенограммы, регистрируемое в традиционном рентгенодифракционном эксперименте и в нерезонансном эксперименте на СИ, вызывает кажущееся немонотонное изменение параметра элементарной ячейки катализатора со временем реакции. Увеличение количества наработанного в процессе реакции углерода приводит к смещению дифракционных линий металл-углеродной фазы и является причиной возникновения ошибки в определении положений рефлексов и, следовательно, параметров элементарной ячейки. На разностных рентгенограммах рефлексы углерода отсутствуют, поскольку фаза углерод не содержит резонансно рассеивающих атомов в сколько-нибудь заметном количестве и не изменяет интенсивность при

изменении энергии излучения в рассматриваемом спектральном диапазоне, поэтому точность определения параметров решетки катализатора существенно повышается.

5.2.4. Эксперимент в реакционной среде.

При проведении серии экспериментов *Ex Situ* при нормальных условиях до и после реакции синтеза N-УНВ было обнаружено образование фазы с аномально большим параметром элементарной ячейки. Применение метода резонансной дифракции показало, что эта фаза формируется на основе никель-обогащенного сплава. Увеличение параметра решетки происходит вследствие растворения углерода и азота в частице катализатора. Оцениваемое количество растворенного углерода значительно превышает равновесную концентрацию углерода в никеле при комнатной температуре. Установлено также, что фаза регистрируется в образце уже после первых 15 минут реакции. Процесс возникновения пересыщенной углеродом и азотом фазы и ее роль в реакции синтеза N-УНВ представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Кроме того, согласно представлениям о карбидном цикле, в условиях реакции возможно образование метастабильного карбида металла, который может являться интермедиатом при образовании N-УНВ. Для исследования эволюции катализатора в процессе синтеза N-УНВ были подготовлены и проведены рентгенодифракционные эксперименты в условиях реакционной среды [255].

Работа была выполнена на канале вывода СИ №6 в Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения с использованием рентгеновской высокотемпературной камеры-реактора Anton Paar XRK-900, позволяющей проводить исследования при температурах до 900°C в окислительных и восстановительных реакционных средах при давлениях до 10 бар. Рентгенограммы регистрировались однокоординатным детектором ОД-3М-350 в диапазоне углов $\sim 30^\circ$ с дискретностью по углу $\sim 0.01^\circ$. Рабочая длина волны излучения 0.1731 нм. Область регистрации рентгенограмм выбиралась таким образом, чтобы детектировать рефлексы 111 и 200 медь-обогащенного и никель-обогащенного сплавов, а также рефлекс 002 углерода для контроля появления продукта. Перед экспериментом проводилась градуировка детектора в рабочем положении с использованием стандартного образца корунда SRM676.

Условия проведения синтеза аналогичны условиям в проточном реакторе при лабораторном синтезе N-УНВ. Предварительно катализатор активировали в токе водорода 80-100 мл.мин при повышении температуры от комнатной до 550°C со скоро-

стью 30°C/мин и последующей выдержке при этой температуре в течение 15 минут. Затем в камеру-реактор подавали реакционную смесь со скоростью 40 мл/мин. Была проведена серия экспериментов с различными составами реакционной смеси от чистого этилена до чистого аммиака. Кроме того, был выполнен эксперимент в эквимольной смеси C₂H₄/NH₃ при различных температурах реакции. В процессе активации и реакции фиксировали рентгенограммы катализатора. При проведении предварительного восстановления время экспозиции составляло 60 сек/кадр, в процессе реакции время было уменьшено до 30 сек/кадр.

Изменение параметров элементарной ячейки Cu-обогащенного и Ni-обогащенного сплавов в процессе нагрева и выдержки в атмосфере водорода приведено на Рис.77. Показаны параметры решетки, вычисленные по положениям рефлексов 111 и 200 металлов. Слабое несовпадение полученных параметров для Ni-обогащенного сплава можно объяснить большой шириной и сравнительно слабой интенсивностью рефлекса Ni(200), не позволяющей с хорошей точностью определить его положение на рентгенограмме. Рефлексы Cu-обогащенного сплава имеют меньшую ширину, поэтому их положение и, соответственно, параметр элементарной ячейки определяются с высокой точностью. В любом случае, полученное разрешение на рентгенограммах позволяет следить за изменением структурных параметров образца при воздействии на него внешних факторов.

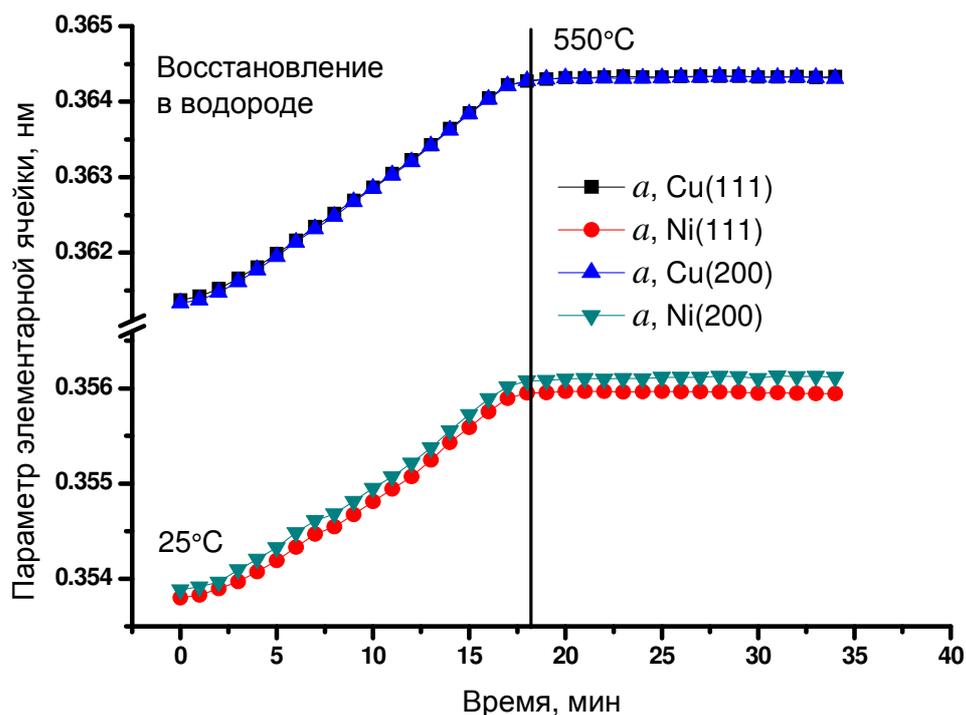


Рис.77. Изменение параметров элементарной ячейки медь-обогащенного и никель-обогащенного сплавов в процессе активации катализатора в токе водорода с нагревом и последующей выдержкой катализатора при 550°C в течение 15 минут.

На Рис.78 показана серия рентгенограмм, полученных в процессе разложения чистого этилена при температуре 550°C. Объем реакционной камеры 400 мл, поэтому смена состава реакционной смеси при скорости подачи ее в камеру ~40 мл/мин происходила примерно за 10 минут. Но уже с первых минут подачи реакционной смеси в камеру-реактор 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 Cu-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 и переходе их в расплавленное и жидкоподобное состояние. 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. При этом положения рефлексов Cu-обогащенной фазы по-прежнему не изменяются. В процессе экспери-

мента фаза карбида никеля не фиксировалась. Определенные из полученных рентгенограмм параметры решетки Ni- и Cu-обогащенных фаз приведены на Рис.79 [256].

Примерно на 4-5 минуте после начала подачи реакционной смеси в камеру начинается появление рефлекса 002 углерода, свидетельствующее о появлении продукта. Растущие углеродные нановолокна покрывают поверхность образца, нарушая его геометрию и выходя при этом из плоскости дифракции, хотя поверхность самого катализатора остается в прежнем положении. Легкий углерод очень слабо поглощает даже относительно мягкое рентгеновское излучение, используемое в данных экспериментах, так что первичный и дифрагированный пучки проходят через него практически без ослабления. Но тем не менее, излучение дифрагирует и на таком объекте с малой плотностью, как углеродные нановолокна. Поэтому на рентгенограммах регистрируется широкий слабый рефлекс, соответствующий углеродному материалу, но из получаемых данных нельзя сделать какого-либо вывода о структуре синтезированных УНВ непосредственно в условиях реакции. Для характеристики продукта физико-химическими методами требуются отдельные эксперименты вне камеры-реактора.

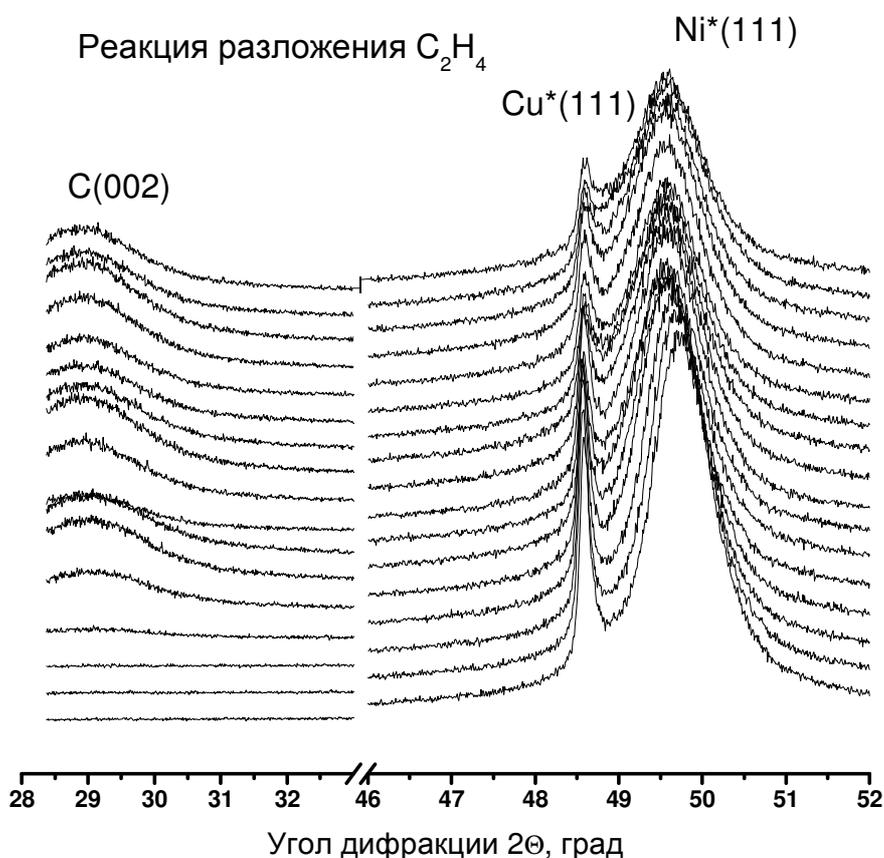


Рис.78. Изменение дифракционной картины в процессе роста УНВ. Разложение этилена.

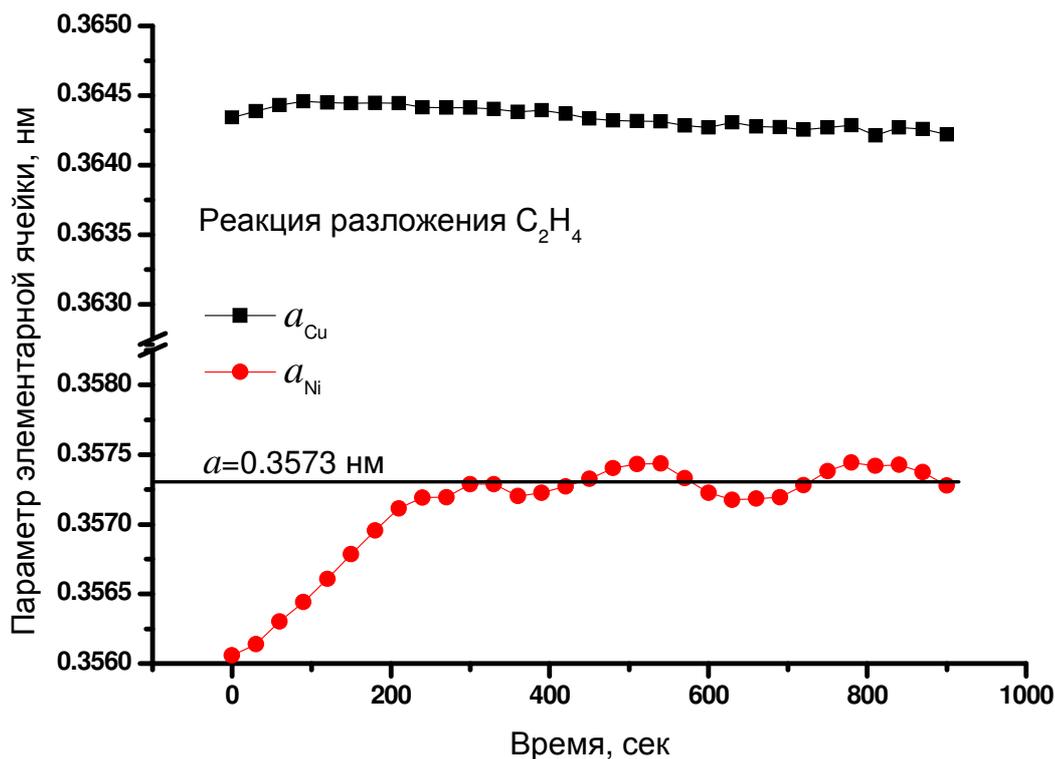


Рис.79. Изменение параметров решетки никель-обогащенного и медь-обогащенного сплавов в процессе реакции разложения этилена и роста УНВ.

Аналогичное поведение системы наблюдается при проведении реакции в этилен-аммиачной смеси различного состава. На Рис.80 представлены зависимости параметров решетки Cu- и Ni-обогащенных сплавов от времени в средах с соотношением компонентов $75\%C_2H_4/25\%NH_3$ и $50\%C_2H_4/50\%NH_3$. 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%. По-видимому, это есть проявление упоминавшегося ранее Nitrogen Enhancement механизма. 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. Увеличение изменения параметра элементарной ячейки Ni-обогащенного сплава в этилен-аммиачной среде по сравнению с чистым этиленом говорит о том, что азот, как и углерод растворяется в объеме частицы катализатора и участвует в формировании N-УНВ. Отсутствие заметного эффекта в смеси аммиак-гелий может быть свидетельством того, что движущей силой процесса формирования N-УНВ является первоначальное растворение углерода в частицах Ni-обогащенного сплава, после чего в процесс вовлекается азот.

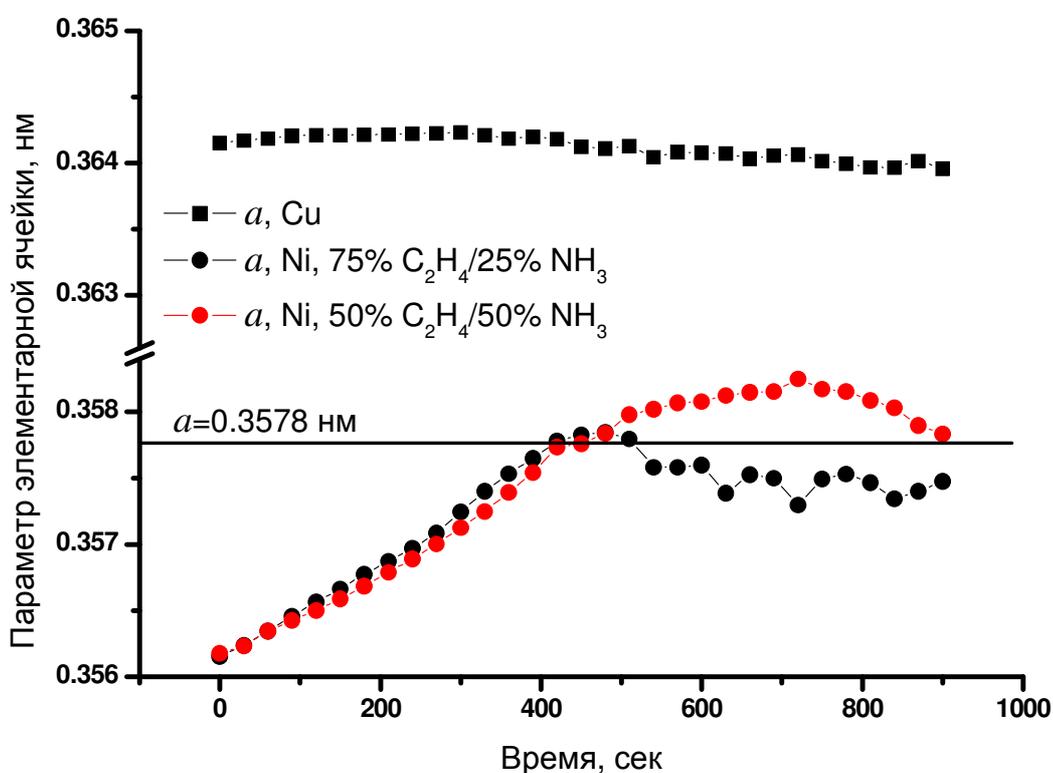


Рис. 80. Изменения параметров решетки никель-обогащенного и медь-обогащенного сплавов в процессе реакции разложения этилен-аммиачной смеси различного состава и роста N-УНВ.

После проведения в течение 15 минут реакции роста N-УНВ было произведено охлаждение системы в реакционной среде, в ходе которого продолжалась регистрация рентгенограмм в прежнем режиме. В процессе охлаждения системы заметного изменения состояния твердых растворов не происходило вплоть до температур 470-

450°C. При температуре ~450°C было обнаружено резкое смещение рефлексов Ni-обогащенного сплава в сторону увеличения параметра элементарной ячейки и их перекрытие с рефлексами Cu-обогащенного сплава (Рис.81). При дальнейшем понижении температуры дифракционная картина не менялась, за исключением слабого смещения рефлексов, вызванного термическими причинами. В конечном итоге фрагмент рентгенограммы охлажденного катализатора очень близок к рентгенограммам, зарегистрированным в ходе предварительных экспериментов *Ex Situ* при нормальных условиях для образца, находившегося в реакции в течение 15-60 минут (Рис.82). Таким образом, можно заключить, что состояние катализатора в процессе реакции отличается от состояния катализатора, охлажденного в реакционной среде и находящегося при комнатной температуре. Рост N-УНВ происходит на частицах Ni-обогащенной фазы катализатора, насыщенной углеродом и азотом. Cu-обогащенная фаза непосредственного участия в реакции роста N-УНВ не принимает. Образование конечной фазы, регистрируемой методами традиционной рентгеновской дифракции, происходит при охлаждении катализатора в реакционной смеси до температуры ~450°C. При температурах ниже 400°C на рентгенограммах различим слабый широкий рефлекс, соответствующий карбиду никеля.

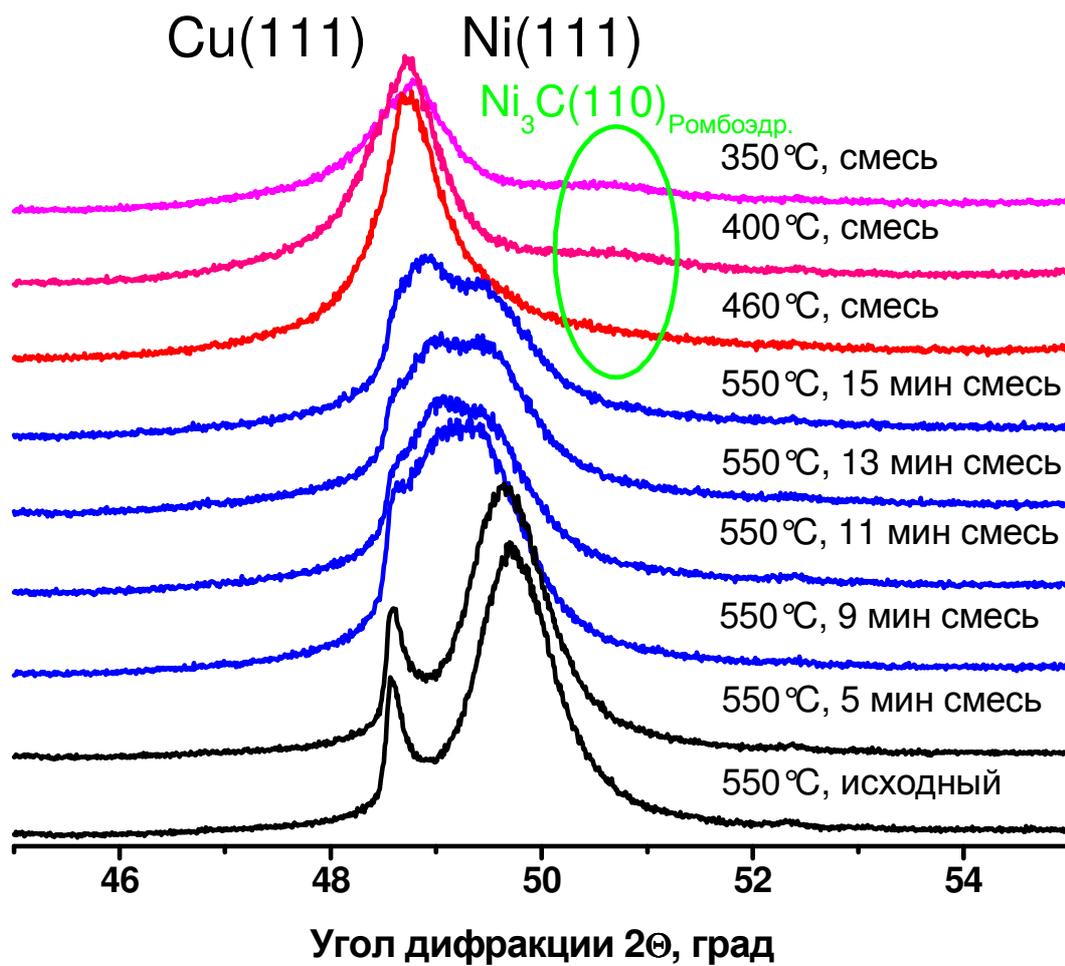


Рис.81. Поведение катализатора при 550°C в процессе реакции в реакционной смеси 75%С₂Н₄/25%NH₃ и последующем охлаждении.

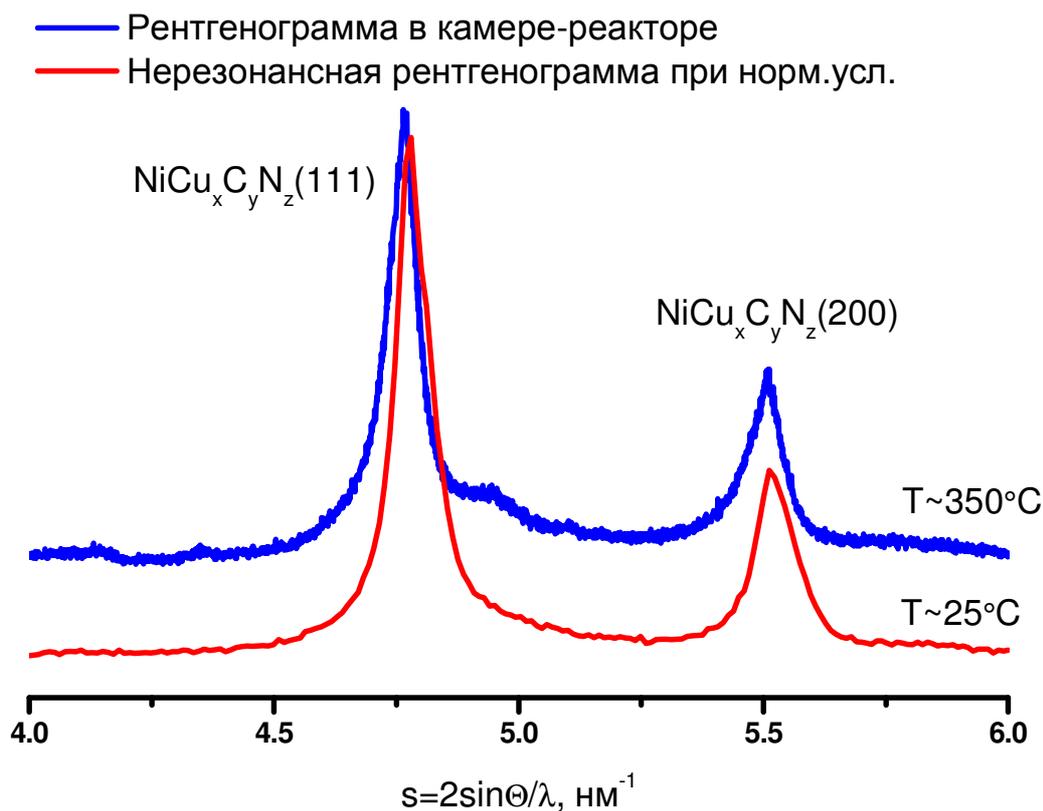


Рис.82. Сравнение рентгенограмм образцов катализатора, полученных в процессе охлаждения системы в реакционной камере с помощью позиционно-чувствительного детектора ($\lambda=0.1731$ нм), и при нормальных условиях сканированием по углу ($\lambda=0.15132$ нм) в нерезонансной области. Рентгенограммы приведены в шкале векторов рассеяния.

С использованием эквимольной этилен-аммиачной смеси были выполнены эксперименты при различных температурах реакции для установления влияния температуры на состояние катализатора и свойства получаемых N-УНВ [257]. Активацию катализатора производили в токе водорода в течение 15 минут при температуре 550°C , затем изменяли температуру в камере-реакторе, подавали реакцию смесь и регистрировали рентгенограммы при 450 , 550 и 650°C . В последних двух случаях наблюдалось сравнительно медленное смещение рефлексов Ni-обогащенного сплава в сторону меньших углов, т.е. увеличения параметра решетки сплава, различие состояло только в скорости достижения равновесного состояния (Рис.83). При температуре 650°C скорость роста N-УНВ была столь высока, что привела к нарушению геометрии образца и выходу его из держателя уже после ~ 500 секунд реакции, поэтому на Рис.83 кривые, соответствующие 650°C (3 и 3'), на этом моменте времени обрываются.

ся. Одновременно детектировали появление и рост рефлекса 002 углеродного материала.

При температуре процесса 450°C поведение системы отличалось от поведения при высоких температурах. На рентгенограммах катализатора можно выделить три этапа эволюции системы со временем реакции: 1) монотонный рост параметра решетки Ni-обогащенного сплава в течение ~100-150 секунд; 2) резкий рост параметра решетки сплава до значений, превышающих параметр решетки Cu-обогащенного сплава, и сужение рефлексов; при этом рефлексы Ni-обогащенного сплава демонстрируют значительную асимметрию в сторону больших углов; система пребывает в этом состоянии не более 90 секунд; 3) переход в стационарное состояние, сопровождающийся уширением рефлексов и слабым смещением их в сторону уменьшения параметра решетки; одновременно на рентгенограмме появляются рефлексы углеродного материала и слабые рефлексы фазы, которую можно отнести к стехиометрическому карбиду никеля.

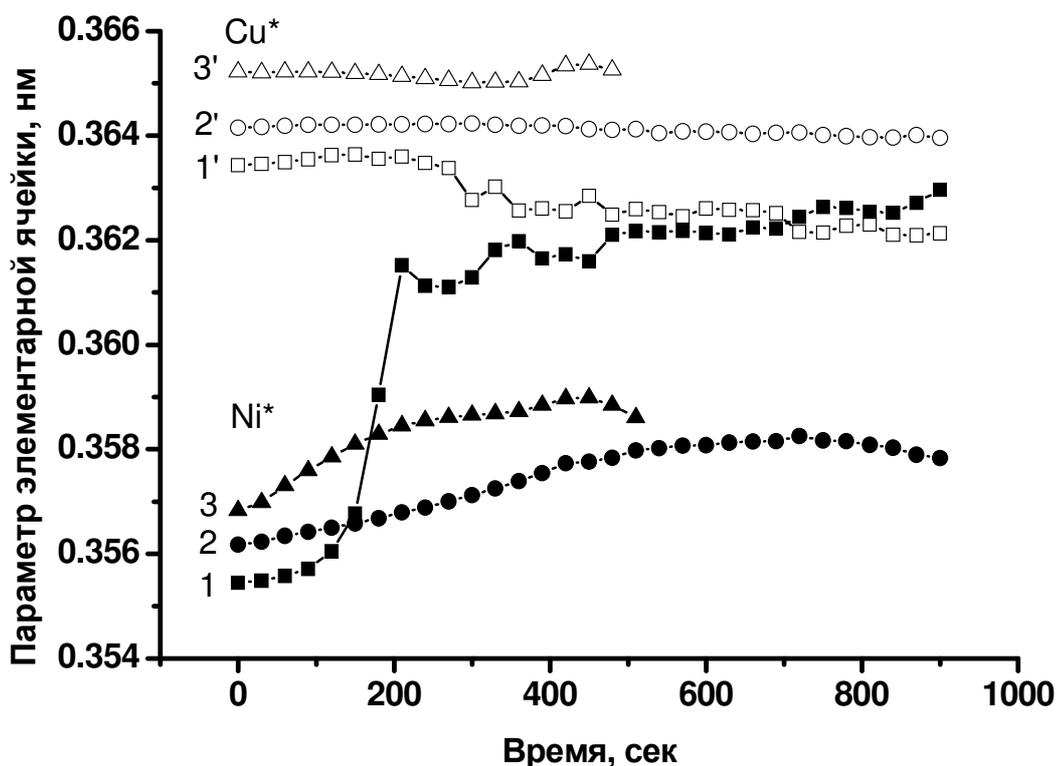


Рис.83. Изменение параметров решетки катализатора в процессе разложения эквимольной этилен-аммиачной смеси при различных температурах реакции: (1, 1') - 450°C, (2, 2') - 550°C, (3, 3') - 650°C.

Дополнительный эксперимент с использованием никелевого катализатора состава $90\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$, не содержащего меди, был выполнен для сравнения характерного поведения биметаллического катализатора $65\text{Ni}-25\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и чистого никеля в реакции разложения этилен-аммиачной смеси состава $75\%\text{C}_2\text{H}_4/25\%\text{NH}_3$. Никелевый катализатор был приготовлен по той же технологии, что и биметаллический катализатор, все условия проведения эксперимента были оставлены без изменений. В процессе предварительного восстановления катализатора в потоке водорода в камере-реакторе никаких особенностей выявлено не было. В исходном состоянии и в первые минуты восстановления на рентгенограммах фиксировались слабые широкие рефлексы ультрадисперсного оксида никеля NiO , полностью исчезнувшие уже при температуре $\sim 120^\circ\text{C}$. Грубая оценка дисперсности частиц никеля после восстановления дает значение размера ОКР $\sim 12-13$ нм.

В первые минуты реакции заметных изменений положений рефлексов катализатора или их интенсивностей не наблюдается. Примерно на 8 минуте реакции рефлекс никеля начинает терять интенсивность, ширина его начинает расти в сторону больших углов. В итоге становится заметным расщепление рефлексов как если бы в образце произошел распад на две фазы, одна из которых имеет уменьшенный параметр элементарной ячейки (Рис.84). Можно предположить, что в процессе взаимодействия в приповерхностных слоях частицы катализатора формируется насыщенная углеродом и азотом фаза нестехиометрического разупорядоченного карбида никеля.

При охлаждении катализатора в реакционной среде фазовый состав катализатора сохраняется до температур $\sim 390-410^\circ\text{C}$. При температуре $\sim 390^\circ\text{C}$ в образце на короткое время, ~ 60 секунд, появляется фаза, аналогичная фазе, наблюдавшейся при понижении температуры и при проведении реакции при 450°C в экспериментах с биметаллическим катализатором. Затем эта фаза исчезает, и в системе появляется стехиометрический карбид никеля, который при дальнейшем охлаждении изменений не претерпевает.

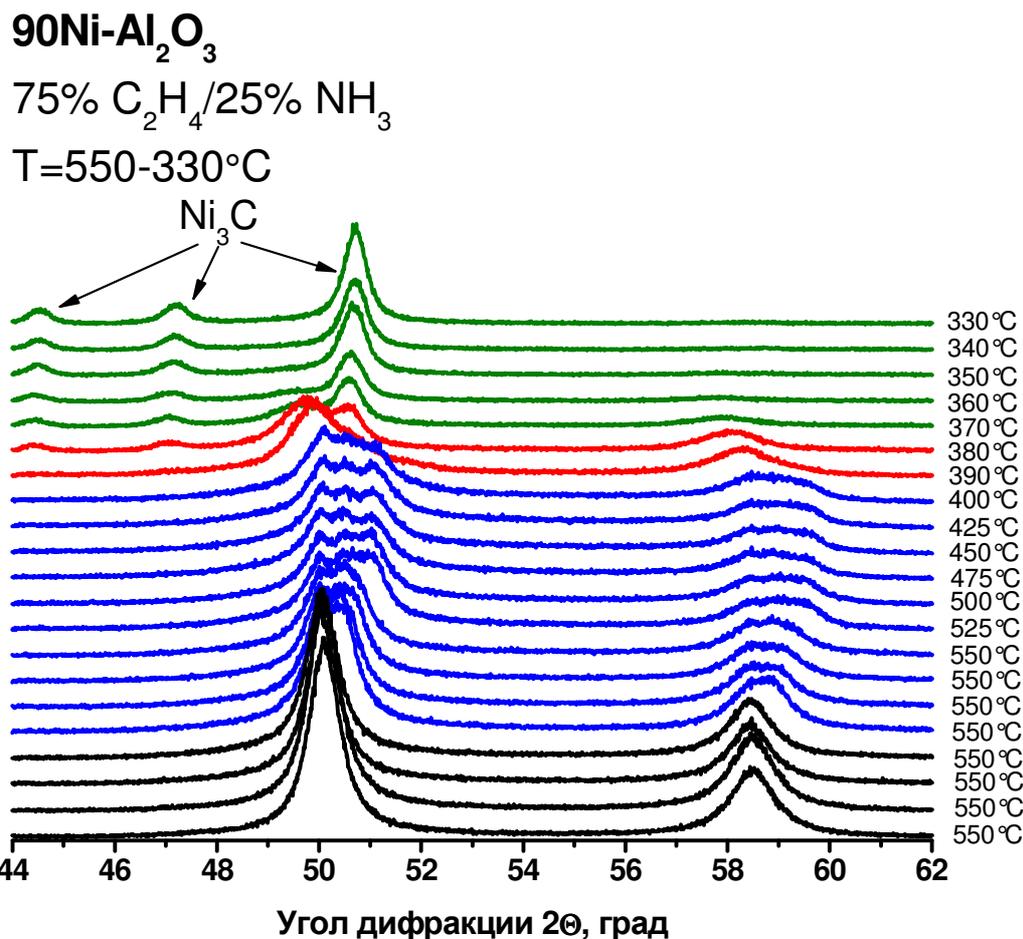


Рис.84. Фазовые превращения в катализаторе 90Ni-Al₂O₃ в среде 75%C₂H₄/25%NH₃ в процессе работы и последующем охлаждении.

5.2.5. Обсуждение результатов

Реакция синтеза N-УНВ на катализаторе 65Ni-25Cu-Al₂O₃ в среде C₂H₄/NH₃ с различным соотношением компонентов при температуре 550°C протекает через стадию формирования насыщенного твердого раствора углерода и азота в частицах Ni-обогащенного сплава без образования массивной фазы карбида никеля; при этом растворению азота в металле предшествует растворение углерода. Фаза Cu-обогащенного сплава непосредственного участия в реакции не принимает. Растворение углерода и азота в частице катализатора не приводит к потере дальнего порядка в структуре сплава или переходу металлической частицы в жидкое состояние. Повышение температуры реакции вызывает ускорение процесса насыщения частицы углеродом и азотом. При понижении температуры до 450°C возникает фаза стехиометрического карбида никеля через промежуточное состояние, характеризующееся номинальным составом NiCu_xC_yN_z. Быстрым охлаждением катализатора в реакционной

среде промежуточное состояние может быть зафиксировано. Результаты дифракционного эксперимента в резонансных областях меди и никеля свидетельствуют о сохранении исходного соотношения содержания никеля и меди в металлических частицах в промежуточных и конечном состояниях катализатора. Изменению подвержено только содержание углерода и азота в Ni-обогащенном сплаве.

Работа выполнена совместно с сотрудником Лаборатории экологического катализа Института катализа СО РАН к.х.н. с.н.с. О.Ю.Подъячевой (синтез катализаторов, проведение каталитических исследований в лабораторном реакторе).

Заключение к Главе 5

С использованием комплекса рентгенодифракционных методов на синхротронном излучении и привлечением данных недифракционных методов выполнены систематические исследования химических и фазовых превращений в твёрдых растворах $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) при их нагреве в широком интервале температур ($20\div 1000^\circ\text{C}$) в средах с различным парциальным давлением кислорода. Установлено, что увеличение степени замещения кобальта ниобием приводит к уменьшению потерь кислорода и увеличению структурной стабильности к воздействию высоких температур и низкого парциального давления кислорода. Обнаружено, что наибольшее и при этом стабильное во времени значение кислородной проводимости наблюдается для мембран состава $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. С применением методов рентгеновской дифракции *Ex Situ* и *In Situ* на синхротронном излучении проведён детальный анализ влияния кислородного состава на структуру твёрдых растворов кобальтитов стронция, установивший появление кислород-дефицитной фазы переменного по кислороду состава со структурой перовскита кубической модификации при нагреве в вакууме. При этом наблюдается сосуществование исходной (с постоянным или слабо меняющимся с температурой содержанием кислорода) и кислород-дефицитной фазы с переменным содержанием кислорода в интервале температур $350\div 750^\circ\text{C}$. Исследования структурных параметров обеих фаз при воздействии различных парциальных давлений кислорода и температур показали, что при наличии в структуре кобальтита стронция кислород-дефицитной фазы в обмене кислородом с газовой фазой принимает участие только кислород-дефицитная фаза с переменным кислородным составом.

Эксперименты, выполненные на синхротронном излучении методом рентгенофазового анализа с использованием эффекта резонансного рассеяния вблизи краев по-

глощения никеля и меди продемонстрировали, что в процессе реакции синтеза азотсодержащих углеродных нановолокон происходит растворение углерода и азота в частицах никель-обогащенного сплава, при этом в медь-обогащенном сплаве растворения углерода или азота не происходит, о чем свидетельствует практическое постоянство его параметра решетки. С течением времени реакции степень насыщенности частиц никель-обогащенного сплава углеродом и азотом снижается, после 20 часов реакции его параметр элементарной ячейки имеет тенденцию к возврату в исходное состояние, тогда как параметр решетки медь-обогащенного сплава по-прежнему остается практически постоянным. Это говорит о том, что реакция синтеза азотсодержащих углеродных нановолокон протекает на частицах никель-обогащенного сплава. Исследование процессов синтеза N-УНВ методом рентгеновской дифракции *In Situ* показало, что состояние катализатора в ходе реакции отличается от конечного состояния после охлаждения системы до комнатной температуры. Растворение углерода и азота в металле происходит в течение нескольких минут после начала подачи реакционной смеси в камеру-реактор, что сопровождается увеличением параметра решетки никель-обогащенного сплава. Реакция синтеза азотсодержащих углеродных нановолокон протекает через стадию растворения углерода и азота в никель-обогащенном сплаве, но без образования массивной фазы карбида никеля. Температура влияет как на скорость процесса, так и на морфологию получаемых нановолокон. Вхождение азота в структуру нановолокон подтверждается фотоэлектронной спектроскопией. При охлаждении системы в реакционной среде в области температур ~470-450°C происходит резкое увеличение параметра решетки никель-обогащенного сплава, образовавшаяся фаза, пересыщенная углеродом и азотом, не претерпевает в дальнейшем никаких изменений.

В описанных в данной главе экспериментах применен весь комплекс дифракционных методов исследования структуры и структурных превращений, 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 его проявлениях.

Заключение

Работы по созданию экспериментальной станции «Аномальное Рассеяние» были начаты в 1987 году после восстановления накопителя электронов ВЭПП-3, уничтоженного пожаром 1985 года. Были установлены элементы канала СИ, радиационная защита, корпус монохроматора с размещенной в нем прецизионной механикой и системой коллимации. Кремниевый монохроматор двукратного отражения Si(111) обеспечивал степень монохроматизации первичного пучка СИ на уровне $\Delta E/E \sim (1-3) \cdot 10^{-4}$ в диапазоне энергий фотонов $6 \div 20$ кэВ. Рентгенограммы регистрировали однокоординатным детектором ОД-2 или сканированием по углу точечным сцинтилляционным детектором. В 1991 году на станции была проведена модернизация дифрактометра, был установлен прецизионный гониометр, оснащенный плоским совершенным кристаллом, расположенным непосредственно перед входным окном точечного детектора. В такой конфигурации экспериментального оборудования стало возможным получать рентгенодифракционные данные с угловым разрешением, в несколько раз превышавшим разрешение серийных лабораторных дифрактометров. После проведения пробных экспериментов и оценки параметров дифрактометра на станции начались регулярные работы. Основными потребительскими характеристиками станции являются высокое угловое инструментальное разрешение дифрактометра и возможность произвольного выбора рабочей энергии излучения. По техническим параметрам станция не уступает аналогичным приборам в зарубежных центрах СИ, работающим на специализированных источниках с близкими значениями энергии частиц.

На станции отработаны экспериментальные рентгенодифракционные методики, использующие специфические особенности СИ. В первую очередь к таким методикам относится прецизионная дифрактометрия поликристаллических материалов, позволяющая за разумные времена получать экспериментальные данные с высоким угловым разрешением в интервале углов дифракции до 160° . Для исследования структуры и фазового состава тонких пленок и приповерхностных слоев материала применяется методика скользящего падения, когда излучение направлено под малым углом к исследуемой поверхности, а регистрация дифрагированного излучения осуществляется в широком интервале углов. Возможность произвольного выбора рабочей энергии излучения обеспечивает проведение экспериментов с аномальным, или резонансным, рассеянием, когда требуется селективно изменить фактор рассеяния определенного сорта входящих в структуру атомов. Допускается комбинация перечисленных и дру-

гих методик, повышающая информативность и результативность экспериментальных исследований на СИ.

Станция активно эксплуатируется сотрудниками институтов Сибирского и Уральского отделений РАН, по результатам работ, выполняемых на станции, в среднем в год выходит около 10 публикаций в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах.

В 2006 году было начато сооружение дифракционной экспериментальной станции на канале №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3. Монохроматизация излучения на канале №6 осуществляется однократным отражением излучения от кристалла-монокроматора с отклонением пучка в вертикальной плоскости на фиксированный угол $\sim 30^\circ$. Такая конфигурация ограничила возможность выбора рабочей энергии излучения, но позволила вывести монохроматический пучок в помещение над бункером СИ ВЭПП-3 и разместить в нем экспериментальную аппаратуру. Дифрактометр, установленный на станции, оснащен рентгеновскими высокотемпературными камерами, в которые помещается образец, и позиционно-чувствительным детектором, регистрирующим дифрагированное излучение в диапазоне углов $\sim 30^\circ$. Детектор может быть перемещен по углу 2Θ в требуемое положение, чтобы фиксировать излучение в наиболее информативной в каждом конкретном эксперименте области углов дифракции. Станция предназначена для проведения исследований структуры и структурных превращений в образце при воздействии высоких температур и реакционных сред в реальном времени. Регулярные работы ведутся на станции с 2009 года, по результатам опубликовано около 20 статей в рецензируемых журналах.

Позиционно-чувствительный однокоординатный беспараллаксный детектор ОД-3М-350 разработан и изготовлен в Институте ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН специально для рентгенодифракционных исследований на СИ. Минимальное время экспозиции одного кадра детектора составляет 1 микросекунду, однако такое временное разрешение не требуется для большинства проводимых на станции экспериментов. Как правило, в исследуемых на станции процессах характерные времена составляют от нескольких секунд до нескольких часов, поэтому минимальное время накопления кадра варьируется от одной до нескольких десятков секунд.

Во многих случаях полезным оказывается совместное использование обеих экспериментальных станций для получения наиболее полной структурной информации об исследуемом материале или процессе. Обе рентгенодифракционные станции,

составляющие инструментально-методический комплекс для структурных исследований функциональных материалов, являются частью Центра коллективного пользования научным оборудованием «Сибирский Центр Синхротронного и Терагерцового излучения» и доступны для проведения экспериментов сотрудниками научно-исследовательских, технологических и образовательных организаций.

Комплексные физико-химические исследования, которые вошли в представленную работу, были выполнены при участии сотрудников институтов Сибирского отделения РАН, являющихся соавторами перечисленных в списке работ научных публикаций автора. Д.х.н. В.А.Садыкову за предоставленные образцы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, к.х.н. Т.Ю.Кардаш за совместно проведенное исследование сложного оксида Nb-Mo, М.Е.Малышеву, к.х.н. М.С.Мельгунову и Л.А.Соловьеву за синтез, текстурные исследования и моделирование структуры мезоструктурированных силикатов, к.х.н. М.М.Токареву и к.х.н. Ж.В.Веселовской за синтез и абсорбционные измерения композитов «соль в пористой матрице», к.х.н. И.И.Сименцовой за образцы прекурсоров Co-Al катализаторов, к.х.н. О.Ю.Подъячевой за приготовление кобальтитов стронция и катализаторов синтеза N-УНВ, а также за плодотворные дискуссии автор выражает свою искреннюю признательность. Автор благодарен сотрудникам Лаборатории структурных методов исследования Института катализа им.Г.К.Борескова СО РАН за поддержку в работе, сотрудникам Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового Излучения за помощь в подготовке и проведении экспериментов и сотрудникам Института ядерной физики им.Г.И.Будкера СО РАН за обеспечение работы источника СИ.

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 упо-

рядоченности 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 восстановлении – 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 $\sim 470-450^{\circ}\text{C}$ 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Elder F., Gurewitsch A., Langmuir R., Pollock H. Radiation from Electrons in a Synchrotron // *Phys. Rev.* 1947. V. 71. No. 11. P. 829–830.
2. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 672 С.
3. Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях // *Успехи Химии.* 2001. Т. 70. № 5. С. 429–463.
4. Friedrich W., Knipping P., Laue M. von. Interferenz-Erscheinungen bei Roentgenstrahlen // *Sitzungsberichte Math.-Phys. Kl. Koniglich Bayerischen Akad. Wiss. Zu Munchen.* 1912. P. 303–322.
5. Laue M. von. Eine Quantitative Prufung der Theorie fuer die Interferenz-Erscheinungen bei Roentgenstrahlen // *Sitzungsberichte Math.-Phys. Kl. Koniglich Bayerischen Akad. Wiss. Zu Munchen.* 1912. P. 363–373.
6. Bragg W.L. The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal // *Proc. Camb. Philos. Soc.* 1913. V. 17. P. 43–57.
7. Watson J.D., Crick F.H.C. A structure for deoxyribose nucleic acid // *Nature.* 1953. V. 171. P. 737–738.
8. Джексон Д. Классическая электродинамика. Москва: Мир, 1965.
9. Tombouliau D.H., Bedo D.E. Spectral Characteristics of the Radiation Emitted by Electrons Accelerated in a Synchrotron // *J. Appl. Phys.* 1958. V. 29. No. 5. P. 804.
10. Tombouliau D., Hartman P. Spectral and Angular Distribution of Ultraviolet Radiation from the 300-Mev Cornell Synchrotron // *Phys. Rev.* 1956. V. 102. No. 6. P. 1423–1447.
11. Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. Использование синхротронного излучения: состояние и перспективы // *Успехи Физ. Наук.* 1977. Т. 122. № 7. С. 369–418.
12. Багров В.Г. Багров В.Г., Соколов А.А., Тернов И.М., Халилов В.Р. Об излучении электронов, движущихся в ондуляторе // *Изв. Вузов Физика.* 1973. № 10. С. 50–54.
13. Багров В.Г., Гитман Д.М., Соколов А.А., Тернов И.М., Федосов Н.И., Халилов В.Р. Излучение релятивистских электронов в ондуляторе конечной длины // *Журн. Техн. Физики.* 1975. Т. 45. № 9. С. 1948–1953.
14. Scherrer P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Nachrichten Von Ges. Wiss. Zu Gött. Math.-Phys. Kl.* 1919. V. 2. P. 98–100.
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. Москва: Наука, 1988.
16. Мешков И.Н., Чириков Б.В. Электромагнитное поле. Часть 2. Электромагнитные волны и оптика. Новосибирск: Наука, 1987. 256 С.

17. Sanchez del Rio M., Dejus R.J. XOP: a multiplatform graphical user interface for synchrotron radiation spectral and optics calculations / Ed.: P.Z. Takacs, T.W. Tonnessen. , 1997. P. 148–157.
18. Buras B., Staun Olsen J., Gerward L. X-ray energy-dispersive powder diffractometry using synchrotron radiation // Nucl. Instrum. Methods. 1976. V. 135. No. 1. P. 193–195.
19. Buras B., Olsen J.S., Gerward L., Will G., Hinze E. X-ray energy-dispersive diffractometry using synchrotron radiation // J. Appl. Crystallogr. 1977. V. 10. No. 6. P. 431–438.
20. Schwinger J. On the Classical Radiation of Accelerated Electrons // Phys. Rev. 1949. V. 75. No. 12. P. 1912–1925.
21. Zachariasen W.H. Theory of X-ray Diffraction in Crystals. New York: J.Wiley&Sons, 1945. 255 P.
22. Bonse U., Hart M. Tailless X-Ray Single-Crystal Reflection Curves Obtained by Multiple Reflection // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 7. No. 9. P. 238.
23. Cernik R., Hart M. Medium power x-ray crystal optics for synchrotron radiation sources // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 1989. V. 281. No. 2. P. 403–405.
24. Hart M. Bragg reflection X-ray optics // Rep. Prog. Phys. 1971. V. 34. No. 2. P. 435–490.
25. Kohra K., Ando M. Some fundamental studies on X-ray optical systems using dynamic diffraction for synchrotron radiation // Nucl. Instrum. Methods. 1980. V. 177. No. 1. P. 117–126.
26. Ishikawa T., Tamasaku K., Yabashi M. High-resolution X-ray monochromators // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 2005. V. 547. No. 1. P. 42–49.
27. Brown G.S., Moncton D.E. Handbook on synchrotron radiation. : North-Holland, 1991.
28. Stephenson J.D. Diamonds for high reflectivity (normal incidence) SR-Monochromators // Phys. Status Solidi A. 1993. V. 138. No. 1. P. 89–97.
29. Grübel G., Als-Nielsen J., Freund A.K. The TROIKA beamline at ESRF // J. Phys. IV. 1994. V. 04. No. C9. P. C9–27–C9–34.
30. Als-Nielsen J., Freund A.K., Grübel G., Linderholm J., Nielsen M., del Rio M.Sanchez, Sellschop J.P.F. Multiple station beamline at an undulator X-ray source // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 1994. V. 94. No. 3. P. 306–318.
31. Mattenet M., Konovalov O., Madsen A., Grübel G. The semi-transparent diamond monochromator at the ESRF Troika beamlines // Macromol. Res. 2006. V. 14. No. 4. P. 473–477.
32. Brasdell R.C., Assoufid L.A., Mills D.M. ANL/APS/TB-24. (US DOE). URL: http://www.aps.anl.gov/Science/Publications/techbulletins/content/files/aps_1421591.pdf.

33. Yamaoka H., Ohtomo K., Ishikawa T. Diamond crystal monochromator in a SPring-8 undulator beamline // *Rev. Sci. Instrum.* 1995. V. 66. No. 2. P. 2116.
34. Takiya T., Sugiyama H., Zhang X., Shimada S., Yamazato K., Komura A., Ando M. New mounting method of diamond monochromator for high brilliance synchrotron radiation // *Rev. Sci. Instrum.* 1999. V. 70. No. 9. P. 3523.
35. Montano P.A., Oyanagi H. In Situ Synchrotron Radiation Research in Materials Science // *MRS Bull.* 1999. V. 24. No. 01. P. 13–20.
36. Вазина А.А., Герасимов В.С., Железная Л.А., Матюшин А.М., Сонькин Б.Я., Скребницкая Л.К., Шелестов В.М., Франк Г.М., Авакян Ц.М., Алиханян А.И. Опыт использования синхротронного излучения для рентгенографического исследования биополимеров // *Биофизика.* 1975. Т. 20. № 5. С. 801–806.
37. Вазина А.А. Исследования динамики структурных превращений в биомолекулярных системах методом скоростной дифрактометрии с использованием синхротронного излучения // *Успехи Физ. Наук.* 1979. Т. 128. № 5. С. 182–184.
38. Norby P. In-Situ Time Resolved Synchrotron Powder Diffraction Studies of Syntheses and Chemical Reactions // *Mater. Sci. Forum.* 1996. V. 228-231. P. 147–152.
39. O'Hare D., Evans J.S.O., Francis R.J., Shiv Halasyamani P., Norby P., Hanson J. Time-resolved, in situ X-ray diffraction studies of the hydrothermal syntheses of microporous materials // *Microporous Mesoporous Mater.* 1998. V. 21. No. 4-6. P. 253–262.
40. Аульченко В.М., Евдоков О.В., Жогин И.Л., Жуланов В.В., Прууэл Э.Р., Толочко В.П., Тен К.А., Шехтман Л.И. Детектор для изучения взрывных процессов на пучке синхротронного излучения // *Приборы И Техника Эксперимента.* 2010. № 3. С. 20–35.
41. Shekhtman L.I., Aulchenko V.M., Bondar A.E., Dolgov A.D., Kudryavtsev V.N., Nikolenko D.M., Papushev P.A., Pruel E.R., Rachek I.A., Ten K.A., Titov V.M., Tolochko V.P., Zhilich V.N., Zhulanov V.V. GEM-based detectors for SR imaging and particle tracking // *J. Instrum.* 2012. V. 7. No. 03. P. C03021–C03021.
42. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Shekhtman L.I., Ten K.A., Tolochko V.P., Zhogin I.L., Zhulanov V.V. Current status and further improvements of the detector for imaging of explosions // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 2009. V. 603. No. 1-2. P. 73–75.
43. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Shekhtman L.I., Ten K.A., Tolochko V.P., Zhogin I.L., Zhulanov V.V. Detector for imaging of explosions: present status and future prospects with higher energy x-rays // *J. Instrum.* 2008. V. 3. No. 05. P. P05005–P05005.
44. Алферов Д.Ф., Башмаков Ю.А., Черенков П.А. Излучение релятивистских электронов в магнитном ондуляторе // *Успехи Физ. Наук.* 1989. Т. 157. № 3. С. 389–436.
45. Coppens P. Synchrotron radiation crystallography. London; San Diego: Academic Press, 1992. 316 P.
46. Parrish W., Hart M. Synchrotron experimental methods for powder structure refinement // *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* 1985. V. 21. P. 51–55.

47. Parrish W. Advances in Synchrotron X-ray Polycrystalline Diffraction // Aust. J. Phys. 1988. V. 41. No. 2. P. 101.
48. Cernik R.J., Murray P.K., Pattison P., Fitch A.N. A two-circle powder diffractometer for synchrotron radiation with a closed loop encoder feedback system // J. Appl. Crystallogr. 1990. V. 23. No. 4. P. 292–296.
49. Collins S.P., Cernik R.J., Pattison P., Bell A.M.T., Fitch A.N. A two-circle powder diffractometer for synchrotron radiation on Station 2.3 at the SRS // Rev. Sci. Instrum. 1992. V. 63. No. 1. P. 1013.
50. Cox D.E., Hastings J.B., Thomlinson W., Prewitt C.T. Application of synchrotron radiation to high resolution powder diffraction and rietveld refinement // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1983. V. 208. No. 1-3. P. 573–578.
51. Hastings J.B., Thomlinson W., Cox D.E. Synchrotron X-ray powder diffraction // J. Appl. Crystallogr. 1984. V. 17. No. 2. P. 85–95.
52. Ihringer J., Wroblewski T. X-ray diffraction by moving objects: A new application of synchrotron radiation // Rev. Sci. Instrum. 1989. V. 60. No. 7. P. 2354.
53. High resolution powder diffraction: proceedings of a study weekend held at the Daresbury Laboratory, UK, 1-2 March 1986. Edited by: Catlow C.R.A.
54. Sabine T.M. A powder diffractometer for a synchrotron source // J. Appl. Crystallogr. 1987. V. 20. No. 3. P. 173–178.
55. MCX Beamline at Elettra. URL: <http://www.elettra.trieste.it/elettra-beamlines/mcx.html>.
56. Referate der Vorträge und Poster. 80. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft vom 8. bis 12. September 2002 in Hamburg / Herausgeg von: D.M. Gesellschaft. Stuttgart: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 2002.
57. Ferreira F.F., Granado E., Carvalho Jr W., Kycia S.W., Bruno D., Droppa Jr R. X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite // J. Synchrotron Radiat. 2006. V. 13. No. 1. P. 46–53.
58. Wallwork K.S., Kennedy B.J., Wang D. The High Resolution Powder Diffraction Beamline for the Australian Synchrotron. : AIP, 2007. P. 879–882.
59. CRISTAL Beamline at SOLEIL Synchrotron. URL: <http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/CRISTAL>.
60. Hard X-ray Diffraction Beamline at DESY . URL: http://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/p02_hard_x_ray_diffraction_beamline/index_eng.html.
61. Fitch A.N. The high resolution powder diffraction beam line at ESRF // J. Res.-Natl. Inst. Stand. Technol. 2004. V. 109. P. 133–142.

62. Hodeau J.-L., Bordet P., Anne M., Prat A., Fitch A.N., Dooryhee E., Vaughan G., Freund A. Nine-crystal multianalyzer stage for high-resolution powder diffraction between 6 keV and 40 keV / Ed.: A.T. Macrander, 1998. P. 353–361.
63. Wang J., Toby B.H., Lee P.L., Ribaud L., Antao S.M., Kurtz C., Ramanathan M., von Dreele R.B., Beno M.A. A dedicated powder diffraction beamline at the Advanced Photon Source: Commissioning and early operational results // *Rev. Sci. Instrum.* 2008. V. 79. No. 8. P. 085105.
64. Lee P.L., Shu D., Ramanathan M., Preissner C., Wang J., Beno M.A., von Dreele R.B., Ribaud L., Kurtz C., Antao S.M., Jiao X., Toby B. A twelve-analyzer detector system for high-resolution powder diffraction // *J. Synchrotron Radiat.* 2008. V. 15. No. 5. P. 427–432.
65. Patterson B.D., Abela R., Auderset H., Chen Q., Fauth F., Gozzo F., Ingold G., Kuhne H., Lange M., Maden D. The materials science beamline at the Swiss Light Source: design and realization // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 2005. V. 540. No. 1. P. 42–67.
66. Material Science and Powder Diffraction Beamline at ALBA. URL: <http://www.cells.es/Beamlines/MSPD>.
67. Thompson S.P., Parker J.E., Potter J., Hill T.P., Birt A., Cobb T.M., Yuan F., Tang C.C. Beamline I11 at Diamond: A new instrument for high resolution powder diffraction // *Rev. Sci. Instrum.* 2009. V. 80. No. 7. P. 075107.
68. Tartoni N., Thompson S.P., Tang C.C., Willis B.L., Derbyshire G.E., Wright A.G., Jaye S.C., Homer M.J., Pizzey J.D., Bell A.M.T. High-performance X-ray detectors for the new powder diffraction beamline I11 at Diamond // *J. Synchrotron Radiat.* 2008. V. 15. No. 1. P. 43–49.
69. Lehmann M.S., Christensen A.N., Fjellvåg H., Feidenhans'l R., Nielsen M. Structure determination by use of pattern decomposition and the Rietveld method on synchrotron X-ray and neutron powder data; the structures of $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ and I_2O_4 // *J. Appl. Crystallogr.* 1987. V. 20. No. 2. P. 123–129.
70. Lehmann M.S., Christensen A.N., Nielsen M., Feidenhans'l R., Cox D.E. High-resolution synchrotron X-ray powder diffraction with a linear position-sensitive detector // *J. Appl. Crystallogr.* 1988. V. 21. No. 6. P. 905–910.
71. Nishibori E., Takata M., Kato K., Sakata M., Kubota Y., Aoyagi S., Kuroiwa Y., Yamakata M., Ikeda N. The large Debye–Scherrer camera installed at SPring-8 BL02B2 for charge density studies // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 2001. V. 467-468. P. 1045–1048.
72. Takata M., Nishibori E., Kato K., Kubota Y., Kuroiwa Y., Sakata M. High resolution Debye-Scherrer camera installed at SPring-8 // *Adv X-Ray Anal.* 2002. V. 45. P. 377–384.
73. Knapp M., Joco V., Baetz C., Brecht H., Berghaeuser A., Ehrenberg H., von Seggern H., Fuess H. Position-sensitive detector system OBI for High Resolution X-Ray Powder Diffraction using on-site readable image plates // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 2004. V. 521. No. 2-3. P. 565–570.

74. Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 // *J. Appl. Crystallogr.* 1987. V. 20. No. 2. P. 79–83.
75. Will G., Masciocchi N., Parrish W., Hart M. Refinement of simple crystal structures from synchrotron radiation powder diffraction data // *J. Appl. Crystallogr.* 1987. V. 20. No. 5. P. 394–401.
76. Will G., Bellotto M., Parrish W., Hart M. Crystal structures of quartz and magnesium germanate by profile analysis of synchrotron-radiation high-resolution powder data // *J. Appl. Crystallogr.* 1988. V. 21. No. 2. P. 182–191.
77. McCusker L. The ab initio structure determination of Sigma-2 (a new clathrasil phase) from synchrotron powder diffraction data // *J. Appl. Crystallogr.* 1988. V. 21. No. 4. P. 305–310.
78. Zhu Q., Cox D.E., Fischer J.E. // *Int Conf "Powder Diffr. Cryst. Chem."* St Petersburg 1994 Collect. Abstr. 1994. P. 145.
79. Stephens P.W., Dinnebier R.E., Strongin R.M. // *Int Conf "Powder Diffr. Cryst. Chem."* St Petersburg 1994 Collect. Abstr. 1994. P. 154.
80. Dinnebier R.E., Stephens P.W., Wies S., Eysel W. // *Int Conf "Powder Diffr. Cryst. Chem."* St Petersburg 1994 Collect. Abstr. 1994.
81. Lightfoot P., Bruce P.G. // *Append. Daresbury Lab. Annu. Rep. 1993-1994.* 1993.
82. Christensen A.N., Norby P., Bell A.M.T. // *Append. Daresbury Lab. Annu. Rep. 1993-1994.* 1993.
83. Yashima M., Tanaka M. Performance of a new furnace for high-resolution synchrotron powder diffraction up to 1900 K: application to determine electron density distribution of the cubic CaTiO_3 perovskite at 1674 K // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. V. 37. No. 5. P. 786–790.
84. Boccaleri E., Carniato F., Croce G., Viterbo D., van Beek W., Emerich H., Milanesio M. *In situ* simultaneous Raman/high-resolution X-ray powder diffraction study of transformations occurring in materials at non-ambient conditions // *J. Appl. Crystallogr.* 2007. V. 40. No. 4. P. 684–693.
85. *Perovskites: structure, properties, and uses* / Ed.: M. Borowski. Hauppauge, N.Y: Nova Science Publishers, 2010. 571 P.
86. Ali R., Yashima M. Lattice parameters and structural phase transition of lanthanum titanate perovskite, $\text{La}_{0.68}(\text{Ti}_{0.95}, \text{Al}_{0.05})\text{O}_3$ // *J. Synchrotron Radiat.* 2003. V. 10. No. 3. P. 228–232.
87. Gateshki M., Igartua J.M. Crystal structures and phase transitions of the double perovskite oxides SrLaCuRuO_6 and SrLaNiRuO_6 // *Mater. Res. Bull.* 2003. V. 38. No. 14. P. 1893–1900.

88. Ullmann H., Trofimenko N., Tietz F., Stöver D., Ahmad-Khanlou A. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes // *Solid State Ion.* 2000. V. 138. No. 1-2. P. 79–90.
89. Tanner B.K., Hase T.P.A., Wu H.Z. Determination of the depth distribution of subsurface damage during polishing of alumina // *Philos. Mag. Lett.* 2001. V. 81. No. 5. P. 351–355.
90. Clarke J., Marrows C.H., Stanley F.E., Bunyan R.J.T., Tanner B.K., Hickey B.J. The effect of conformal roughness on spin-valves // *J. Phys. Appl. Phys.* 1999. V. 32. No. 10. P. 1169–1174.
91. Kondrashkina E.A., Stepanov S.A., Schmidbauer M., Opitz R., Köhler R., Rhan H. High-resolution grazing-incidence X-ray diffraction for characterization of defects in crystal surface layers // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. No. 1. P. 175–183.
92. Carino S.R., Underhill R.S., Tostmann H.S., Skolnik A.M., Logan J.L., Davidson M.R., Culp J.T., Duran R.S. Grazing Incidence Synchrotron X-ray Diffraction of Polymerizing Langmuir Monolayers // *Langmuir.* 2003. V. 19. No. 25. P. 10514–10522.
93. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. No. 27. P. 10834–10843.
94. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature.* 1992. V. 359. No. 6397. P. 710–712.
95. Huo Q., Margolese D.I., Ciesla U., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Leon R., Petroff P.M., Schuth F., Stucky G.D. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials // *Nature.* 1994. V. 368. No. 6469. P. 317–321.
96. Férey G. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area // *Science.* 2005. V. 309. No. 5743. P. 2040–2042.
97. Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., Dutour J., Surblé S., Margiolaki I. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area // *Science.* 2005. V. 309. No. 5743. P. 2040–2042.
98. Bucksbaum P.H., Coffee R., Berrah N. The First Atomic and Molecular Experiments at the Linac Coherent Light Source X-Ray Free Electron Laser // *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics.* : Elsevier, 2011. P. 239–289.
99. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. Москва: Издательство Иностранной Литературы, 1957. 572 С.
100. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. : Госуд. Изд. Техн.-Теорет. Литер., 1953.
101. Waseda Y. Anomalous X-ray scattering for materials characterization: atomic-scale structure determination. Berlin; New York: Springer, 2002. 214 P.

102. Conference on Anomalous Scattering, International Union of Crystallography. Anomalous scattering: proceedings of an Inter-Congress Conference organized by the Commission on Crystallographic Apparatus of the International Union of Crystallography and held 22-26 April 1974 in Madrid, Spain / Ed.: S. Ramaseshan, S.C. Abrahams. Copenhagen: Munksgaard, 1975. 539 P.
103. Materlik G., Sparks C.J., Fischer K. Resonant anomalous X-ray scattering: theory and applications. Amsterdam; New York: North-Holland, 1994.
104. Беляков В.А., Дмитриенко В.Е. Поляризационные явления в рентгеновской оптике // Успехи Физ. Наук. 1989. Т. 158. № 8. С. 679–721.
105. Дмитриенко В.Е., Овчинникова Е.Н. Резонансная дифракция рентгеновского излучения в кристаллах: новый метод исследования структуры и свойств материалов // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. S59–S77.
106. Benfatto M., Felici R. Resonant atomic scattering factor theory: A multiple scattering approach // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. No. 11. P. 115410
107. Hodeau J.-L., Favre-Nicolin V., Bos S., Renevier H., Lorenzo E., Berar J.-F. Resonant Diffraction // Chem. Rev. 2001. V. 101. No. 6. P. 1843–1868.
108. Bazin D., Gucci L., Lynch J. Anomalous wide angle X-ray scattering (AWAXS) and heterogeneous catalysts // Appl. Catal. Gen. 2002. V. 226. No. 1. P. 87–113.
109. Bazin D., Lynch J., Ramos-Fernandez M. X-Ray Absorption Spectroscopy and Anomalous Wide Angle X-Ray Scattering: Two Basic Tools in the Analysis of Heterogeneous Catalysts // Oil Gas Sci. Technol. 2003. V. 58. No. 6. P. 667–683.
110. Hodeau J.-L., Guinebretiere R. Crystallography: past and present // Appl. Phys. A. 2007. V. 89. No. 4. P. 813–823.
111. Helliwell J.R., Helliwell M., Kaucic V., Logar N.Z. Resonant elastic X-ray scattering in chemistry and materials science // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2012. V. 208. No. 1. P. 245–257.
112. Coraux J., Favre-Nicolin V., Proietti M., Daudin B., Renevier H. Grazing-incidence diffraction anomalous fine structure: Application to the structural investigation of group-III nitride quantum dots // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. No. 23. P. 235312
113. Synchrotron radiation and biophysics / Ed.: S.S. Hasnain. Chichester [England]: New York: E. Horwood; Halsted Press, 1990. 368 P.
114. Helliwell J.R. Macromolecular crystallography with synchrotron radiation. Cambridge; New York, NY: Cambridge University Press, 2004. 595 P.
115. Stragier H., Cross J., Rehr J., Sorensen L., Bouldin C., Woicik J. Diffraction anomalous fine structure: A new x-ray structural technique // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. No. 21. P. 3064–3067.

116. Pickering I.J., Sansone M., Marsch J., George G.N. Diffraction anomalous fine structure: a new technique for probing local atomic environment // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. No. 14. P. 6302–6311.
117. Renevier H., Grenier S., Arnaud S., Bélar J.F., Caillot B., Hodeau J.L., Letoublon A., Proietti M.G., Ravel B. Diffraction anomalous fine-structure spectroscopy at beamline BM2 at the European Synchrotron Radiation Facility // *J. Synchrotron Radiat.* 2003. V. 10. No. 6. P. 435–444.
118. Coraux J., Favre-Nicolin V., Proietti M.G., Renevier H., Daudin B. Grazing incidence diffraction anomalous fine structure study of GaN/AlN quantum dots // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 2006. V. 246. No. 1. P. 58–63.
119. Michel A., Jaouen M., Debelle A., Abadias G., Jaouen C., Gailhanou M. Anomalous fine structure in x-ray resonant diffuse scattering from multilayers // *Phys. Scr.* 2005. V. 2005. No. T115. P. 1053.
120. Feygenson M., Kentzinger E., Ziegenhagen N., Rücker U., Goerigk G., Wang Y., Bruckel T. Contrast variation by anomalous X-ray scattering applied to investigation of the interface morphology in a giant magnetoresistance Fe/Cr/Fe trilayer // *J. Appl. Crystallogr.* 2007. V. 40. No. 3. P. 532–538.
121. Palancher H., Hodeau J.-L., Pichon C., Bélar J.-F., Lynch J., Rebours B., Rodriguez-Carvajal J. Direct Localization of Atoms in Mixed-Occupancy Powders by Resonant Contrast Diffraction // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. No. 11. P. 1725–1729.
122. Kwei G.H., Von Dreele R.B., Williams A., Goldstone J.A., Lawson A.C., Warburton W.K. Structure and valence from complementary anomalous X-ray and neutron powder diffraction // *J. Mol. Struct.* 1990. V. 223. P. 383–406.
123. Xiao Y., Wittmer D.E., Izumi F., Mini S., Graber T., Viccaro P.J. Determination of cations distribution in Mn_3O_4 by anomalous X-ray powder diffraction // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. No. 5. C. 736–738.
124. Sakurai S., Sasaki S., Okube M., Ohara H., Toyoda T. Cation distribution and valence state in Mn–Zn ferrite examined by synchrotron X-rays // *Phys. B Condens. Matter.* 2008. V. 403. No. 19-20. P. 3589–3595.
125. De Lima J., Raoux D., Tonnerre J., Udron D., Machado K., Grandi T., de Campos C., Morrison T. Structural study of an amorphous NiZr₂ alloy by anomalous wide-angle x-ray scattering and reverse Monte Carlo simulations // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. No. 9. P. 094210.
126. Usuki T., Hosokawa S., Bélar J.-F. An anomalous X-ray scattering study on glassy superionic conductor $(As_2Se_3)_{0.4}(AgI)_{0.6}$ using a third-generation synchrotron radiation facility // *J. Non-Cryst. Solids.* 2006. V. 352. No. 9-20. C. 1514–1516.
127. Hosokawa S., Wang Y., Pilgrim W.-C., Bélar J.-F., Mamedov S., Boolchand P. Partial structure analysis of glassy As_2Se_3 using anomalous X-ray scattering // *J. Non-Cryst. Solids.* 2006. V. 352. No. 9-20. P. 1517–1519.

128. Haruyama O., Sugiyama K., Sakurai M., Waseda Y. A local structure change of bulk $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ glass during full relaxation // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. V. 353. No. 32-40. P. 3053–3056.
129. Ramos S., Neilson G.W., Barnes A.C., Capitán M.J. Anomalous x-ray diffraction studies of Sr^{2+} hydration in aqueous solution // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. No. 12. P. 5542.
130. Subías G., Garcia J., Proietti M., Blasco J., Renevier H., Hodeau J., Sanchez M. X-ray resonant scattering of $(004n+2)$ forbidden reflections in spinel ferrites // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. No. 15. P. 155105
131. Kokubun J., Watanabe A., Uehara M., Ninomiya Y., Sawai H., Momozawa N., Ishida K., Dmitrienko V. Chiral and magnetic effects in forbidden x-ray scattering from antiferromagnetic hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and eskolaite Cr_2O_3 // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 78. No. 11. P. 115112.
132. Grenier S., Toader A., Lorenzo J., Joly Y., Grenier B., Ravy S., Regnault L., Renevier H., Henry J., Jegoudez J., Revcolevschi A. X-ray anomalous scattering investigations on the charge order in $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. No. 18. P. 180101.
133. Fagot S., Foury-Leylekian P., Ravy S., Pouget J.-P., Lorenzo É., Joly Y., Greenblatt M., Lobanov M., Popov G. X-ray anomalous scattering investigation of BaVS_3 // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. No. 3. P. 033102.
134. Subías G., García J., Beran P., Nevřiva M., Sánchez M., García-Muñoz J. Checkerboard-ordered pattern of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ low-temperature phase probed by X-ray resonant scattering // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. No. 20. P. 205107.
135. Subías G., Herrero-Martin J., García J., Blasco J., Mazzoli C., Hatada K., Di Matteo S., Natoli C. Origin of the resonant x-ray scattering in LaMnO_3 // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. No. 23. P.235101.
136. Templeton D., Templeton L. Effect of x-ray birefringence on radial distribution functions for amorphous materials // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 40. No. 10. P. 6505–6508.
137. Отчет Сибирского Международного Центра Синхротронного Излучения за 1991-1992 г. Новосибирск: Институт ядерной физики им.Г.И.Будкера СО РАН, 1993. 308 С.
138. Шмаков А.Н. и др. Дифрактометр высокого разрешения для структурных исследований поликристаллических материалов // *Журн. Структ. Химии*. 1994. Т. 35. № 2. С. 85–91.
139. Pynn R., Fujii Y., Shirane G. The resolution function of a perfect-crystal three-axis X-ray spectrometer // *Acta Crystallogr. A*. 1983. V. 39. No. 1. P. 38–46.
140. Sabine T.M. The N-crystal spectrometer // *J. Appl. Crystallogr.* 1987. V. 20. No. 1. P. 23–27.
141. Sabine T.M. A powder diffractometer for a synchrotron source // *J. Appl. Crystallogr.* 1987. V. 20. No. 3. P. 173–178.

142. Wroblewski T. Resolution functions of powder diffractometers at a synchrotron-radiation source // *Acta Crystallogr. A*. 1991. V. 47. No. 5. P. 571–577.
143. Aleshaev A.N., Fedotov M.G., Gavrilov N.G., Mishnev S.I., Panchenko V.E., Pindyurin V.F., Poletaev I.V., Tolochko B.P. Stabilization system of synchrotron radiation beams at the VEPP-3 storage ring // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 2001. V. 470. No. 1-2. P. 94–100.
144. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Kutovenko V.D., Pirogov B.Y., Sharafutdinov M.R., Titov V.M., Tolochko B.P., Vasiljev A.V., Zhogin I.L., Zhulanov V.V. One-coordinate X-ray detector OD-3M // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 2009. V. 603. No. 1-2. P. 76–79.
145. Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Goncharova S.N., Shmakov A.N., Bal'zhinimaev B.S. Study of the Real Structure of Silver Supported Catalysts of Different Dispersity // *J. Catal.* 1995. V. 154. No. 2. P. 194–200.
146. Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П. Система программ ПОЛИКРИСТАЛЛ для IBM/PC // *Журн. Структ. Химии*. 1996. Т. 37. № 2. С. 379–382.
147. Романников В.Н., Кирик С.Д., Соловьев 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.
148. Solovyov L.A., Kirik S.D., Shmakov A.N., Romannikov V.N. X-ray structural modeling of silicate mesoporous mesophase material // *Microporous Mesoporous Mater.* 2001. V. 44-45. P. 17–23.
149. 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.
150. Larsson A.C., Dreele R.B. Von. GSAS - General Structure Analysis System. URL: <http://l1bm.xray.aps.anl.gov/documents/GSASManual.pdf>.
151. Toby B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS // *J. Appl. Crystallogr.* 2001. V. 34. No. 2. P. 210–213.
152. Debye P. Zerstreung von Röntgenstrahlen // *Ann. Phys.* 1915. V. 351. No. 6. P. 809–823.
153. Zernike F., Prins J.A. Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekulanordnung // *Z. Für Phys.* 1927. V. 41. No. 2. P. 184–194.
154. Мороз Э.М. Рентгенографическая структурная диагностика наноматериалов // *Успехи Химии*. 2011. Т. 80. № 4. С. 315–334.
155. 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 dis-

tribution of electron density // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 2009. V. 603. No. 1-2. P. 99–101.

156. Пахарукова В.П., Мороз Э.М., Зюзин Д.А. Построение модельных кривых радиального распределения электронной плотности с учетом особенностей рентгенографического эксперимента // Журн. Структ. Химии. 2010. Т. 51. № 2. С. 288–294.

157. Lutterotti L. Maud: a Rietveld analysis program designed for the internet and experiment integration // Acta Crystallogr. A. 2000. V. 56. No. s1. P. s54–s54.

158. Shmakov A.N., Moroz E.M., Chuvilin A.L. Structure and phase composition study of EuroPt-1 catalyst by differential anomalous scattering // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 1998. V. 405. No. 2-3. P. 470–472.

159. Ferromagnetic materials: a handbook on the properties of magnetically ordered substances / Ed.: E.P. Wohlfarth, K.H.J. Buschow. Amsterdam; New York: New York: North-Holland Pub. Co.; Sole distributors for the U.S.A. and Canada, Elsevier North-Holland, 1980.

160. Thomas C.L.M. Catalytic processes and proven catalysts. : Academic Press, 1970.

161. Oosterhout G.W. Van, Rooijmans C.J.M. A New Superstructure in Gamma-Ferric Oxide // Nature. 1958. V. 181. No. 4601. P. 44–44.

162. Armstrong R.J., Morrish A.H., Sawatzky G.A. Mössbauer study of ferric ions in the tetrahedral and octahedral sites of a spinel // Phys. Lett. 1966. V. 23. No. 7. P. 414–416.

163. Haneda K., Morrish A.H. Vacancy ordering in γ -Fe₂O₃ small particles // Solid State Commun. 1977. V. 22. No. 12. P. 779–782.

164. Greaves C. A powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in γ -Fe₂O₃ // J. Solid State Chem. 1983. V. 49. No. 3. P. 325–333.

165. Shmakov A.N., Kryukova G.N., Tsybulya S.V., Chuvilin A.L., Solovyeva L.P. Vacancy Ordering in γ -Fe₂O₃: Synchrotron X-ray Powder Diffraction and High-Resolution Electron Microscopy Studies // J. Appl. Crystallogr. 1995. V. 28. No. 2. P. 141–145.

166. Cromer D.T., Liberman D.A. Anomalous dispersion calculations near to and on the long-wavelength side of an absorption edge // Acta Crystallogr. Sect. A. 1981. V. 37. No. 2. P. 267–268.

167. Kholdeeva O.A., Derevyankin A.Y., Shmakov A.N., Trukhan N.N., Paukshtis E.A., Tuel A., Romannikov V.N. Alkene and thioether oxidations with H₂O₂ over Ti-containing mesoporous mesophase catalysts // J. Mol. Catal. Chem. 2000. V. 158. No. 1. P. 417–421.

168. Kodenev E.G., Shmakov A.N., Derevyankin A.Y., Lapina O.B., Romannikov V.N. Highly-ordered aluminosilicate mesoporous mesophase materials: physico-chemical properties and catalytic behaviour // J. Mol. Catal. Chem. 2000. V. 158. No. 1. P. 349–354.

169. Романников В.Н., Мельгунов М.С., Шмаков А.Н., Малышев М.Е., Воденников А.Н., Фенелонов В.Б. Физико-химические особенности формирования силикатных пористых мезофаз. Сообщение 5. Синтез мезопористых мезофаз в умеренно кислой

области при pH=2.5-5.0 с использованием водорастворимого силиката натрия // Изв. АН Сер.Хим. 2008. № 1. С. 29–34.

170. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. : Академкнига, 2004. 208 С.

171. Parks G.A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems // Chem. Rev. 1965. V. 65. No. 2. P. 177–198.

172. Kosmulski M. The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 253. No. 1. P. 77–87.

173. Deere J., Magner E., Wall J.G., Hodnett B.K. Mechanistic and Structural Features of Protein Adsorption onto Mesoporous Silicates // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. No. 29. P. 7340–7347.

174. Fenelonov V.B., Derevyankin A.Y., 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 aluminosilicate mesoporous mesophase materials having different pore sizes // Microporous Mesoporous Mater. 2001. V. 44-45. P. 33–40.

175. Holmes S.A., Al-Saedi J., Gulians V.V., Boolchand P., Georgiev D., Hackler U., Sobkow E. Solid state chemistry of bulk mixed metal oxide catalysts for the selective oxidation of propane to acrylic acid // Catal. Today. 2001. V. 67. No. 4. P. 403–409.

176. Merzouki M., Taouk B., Monceaux L., Bordes E., Courtine P. Catalytic Properties Of Promoted Vanadium Oxide In The Oxidation Of Ethane In Acetic Acid // Studies in Surface Science and Catalysis. : Elsevier, 1992. P. 165–179.

177. Knobl S., Zenkovets G.A., Kryukova G.N., Ovsitser O., Niemeyer D., Schlögl R., Mestl G. The synthesis and structure of a single-phase, nanocrystalline MoVW mixed-oxide catalyst of the Mo₅O₁₄ type // J. Catal. 2003. V. 215. No. 2. P. 177–187.

178. Bondareva V.M. и др. Ammoxidation of ethane on V-Mo-Nb oxide catalysts // React. Kinet. Catal. Lett. 2006. V. 87. No. 2. P. 377–386.

179. Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Aleshina G.I., Maksimovskaya R.I., Plyasova L.M., Dovlitova L.S., Burgina E.B. The formation of an active component in V-Mo-Nb-O catalysts of ethane oxidation and ammoxidation // React. Kinet. Catal. Lett. 2006. V. 88. No. 1. P. 183–191.

180. Afanasiev P. Structure and Properties of the Mo₃Nb₂O₁₄ Oxide // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. No. 39. P. 18293–18300.

181. Sleight A.W., Sletten E., Sletten J., Kulonen E., Brunvoll J., Bunnenberg E., Djerassi C., Records R. The Crystal Structure of Nb₁₆W₁₈O₉₄, a Member of a (MeO)_xMeO₃ Family of Compounds. // Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. P. 1102–1112.

182. Kim D.S., Infante Ferreira C.A. Solar refrigeration options – a state-of-the-art review // Int. J. Refrig. 2008. V. 31. No. 1. P. 3–15.

183. Deng J., Wang R.Z., Han G.Y. A review of thermally activated cooling technologies for combined cooling, heating and power systems // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2011. V. 37. No. 2. P. 172–203.
184. Mugnier D., Goetz V. Energy storage comparison of sorption systems for cooling and refrigeration // *Sol. Energy.* 2001. V. 71. No. 1. P. 47–55.
185. Diawara B., Dufour L.-C., Hartoulari R. de. Solid-ammonia systems and affinity thermal machines // *React. Solids.* 1986. V. 2. No. 1-2. P. 73–83.
186. Aristov Y.I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G. Selective water sorbents for multiple applications, 1. CaCl_2 confined in mesopores of silica gel: Sorption properties // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1996. V. 59. No. 2. P. 325–333.
187. Аристов Ю.И., Токарев М.М., ДиМарко Г., Каччиола Г., Рестучча Д., Пармон В.Н. Равновесия пар – конденсированное состояние и плавление – отвердевание в системе хлорид кальция – вода, диспергированной в порах силикагеля // *Журн. Физ. Химии.* 1997. Т. 71. № 2. С. 253–258.
188. Clark G.L. Secondary valence in the light of recent researches; I, Inorganic amines // *Am. J. Sci.* 1924. V. s5-7. No. 37. P. 1–23.
189. Raldow W.M., Johnston D.W., Wentworth W.E. Utilization of suspensions in a non-volatile inert solvent to study solid-gas equilibriums. An investigation of the strontium dichloride-ammonia system // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. No. 20. P. 2599–2601.
190. Веселовская Ж.В. Сорбционные свойства композитных поглотителей аммиака на основе дисперсных хлоридов щелочноземельных металлов // Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск. 2011.
191. Аристов Ю.И. Композитные сорбенты «соль в пористой матрице»: синтез, свойства, применение. Новосибирск: Издательство Сибирского отделения Российской академии наук, 2008. 358 С.
192. Bever A.K. van, Nieuwenkamp W. Die Kristallstruktur von Calciumchlorid, CaCl_2 // *Z. Krist. - Cryst. Mater.* 1935. V. 90. No. 1.
193. Westman S., Werner P.-E., Schuler T., Raldow W., Nielsen P.H. X-Ray Investigations of Amines of Alkaline Earth Metal Halides. I. The Structures of $\text{CaCl}_2(\text{NH}_3)_8$, $\text{CaCl}_2(\text{NH}_3)_2$ and the Decomposition Product CaClOH . // *Acta Chem. Scand.* 1981. V. 35a. P. 467–472.
194. Brackett E.B., Brackett T.E., Sass R.L. The Crystal Structures of Barium Chloride, Barium Bromide, and Barium Iodide // *J. Phys. Chem.* 1963. V. 67. No. 10. P. 2132–2135.
195. Haase A., Brauer G. Hydratstufen und Kristallstrukturen von Bariumchlorid // *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 1978. V. 441. No. 1. P. 181–195.
196. Bae J.W., Kim S.-M., Kang S.-H., Chary K.V.R., Lee Y.-J., Kim H.-J., Jun K.W. Effect of support and cobalt precursors on the activity of Co/AlPO_4 catalysts in Fischer-Tropsch synthesis // *J. Mol. Catal. Chem.* 2009. V. 311. No. 1-2. P. 7–16.

197. Kraum M., Baerns M. Fischer–Tropsch synthesis: the influence of various cobalt compounds applied in the preparation of supported cobalt catalysts on their performance // *Appl. Catal. Gen.* 1999. V. 186. No. 1-2. P. 189–200.
198. Girardon J., Lermontov A., Gengembre L., Chernavskii P., Gribovalconstant A., Khodakov A. Effect of cobalt precursor and pretreatment conditions on the structure and catalytic performance of cobalt silica-supported Fischer-Tropsch catalysts // *J. Catal.* 2005. V. 230. No. 2. P. 339–352.
199. Girardon J.-S., Constant-Griboval A., Gengembre L., Chernavskii P.A., Khodakov A.Y. Optimization of the pretreatment procedure in the design of cobalt silica supported Fischer–Tropsch catalysts // *Catal. Today.* 2005. V. 106. No. 1-4. P. 161–165.
200. Сименцова И.И., Хасин А.А., Филоненко Г.А., Чермашенцева Г.К., Булавченко О.А., Черепанова С.В., Юрьева Т.М. Анионный состав соединений-предшественников алюмокобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша // *Изв. АН Сер. Хим.* 2011. № 9. С. 1796–1803.
201. Sietsma J.R.A., Friedrich H., Broersma A., Versluijs-Helder M., Jos van Dillen A., de Jongh P.E., de Jong K.P. How nitric oxide affects the decomposition of supported nickel nitrate to arrive at highly dispersed catalysts // *J. Catal.* 2008. V. 260. No. 2. P. 227–235.
202. Jacobs G., Ma W., Davis B.H., Cronauer D.C., Jeremy Kropf A., Marshall C.L. Fischer–Tropsch Synthesis: TPR-XAFS Analysis of Co/Silica and Co/Alumina Catalysts Comparing a Novel NO Calcination Method with Conventional Air Calcination // *Catal. Lett.* 2010. V. 140. No. 3-4. P. 106–115.
203. 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.
204. Александров К.С., Безносиков Б.В. Иерархия перовскитоподобных кристаллов (Обзор) // *Физика Твердого Тела.* 1997. Т. 39. № 5.
205. Baran E.J. Structural chemistry and physicochemical properties of perovskite-like materials // *Perovskites.* : Elsevier, 1990. С. 275.
206. Goldschmidt V.M. Die Gesetze der Krystallochemie // *Naturwissenschaften.* 1926. V. 14. No. 21. С. 477–485.
207. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. (Многообразие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений). Новосибирск: Издательство Сибирского отделения Российской академии наук, 2004. 231 С.
208. Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascón J.M.D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides // *Advances in Catalysis.* : Elsevier, 1989. P. 237–328.
209. Ferrites. Transitions Elements Luminescence. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1981.

210. Vashook V. Phase relations in oxygen-deficient $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$ // *Solid State Ion.* 1999. V. 116. No. 1-2. P. 129–138.
211. Teraoka Y., Zhang H.-M., Furukawa S., Yamazoe N. Oxygen permeation through perovskite-type oxides. // *Chem. Lett.* 1985. No. 11. P. 1743–1746.
212. Qiu L. Oxygen permeation studies of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ // *Solid State Ion.* 1995. V. 76. No. 3-4. P. 321–329.
213. McIntosh S., Vente J., Haije W., Blank D., Bouwmeester H. Phase stability and oxygen non-stoichiometry of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ measured by in situ neutron diffraction // *Solid State Ion.* 2006. V. 177. No. 9-10. P. 833–842.
214. Podyacheva O.Y., 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. No. 3-4. P. 270–274.
215. Souza R. De. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites. Part I. Oxygen tracer diffusion // *Solid State Ion.* 1998. V. 106. No. 3-4. P. 175–187.
216. Shao Z., Xiong G., Tong J., Dong H., Yang W. Ba effect in doped $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ on the phase structure and oxygen permeation properties of the dense ceramic membranes // *Sep. Purif. Technol.* 2001. V. 25. No. 1-3. P. 419–429.
217. Shao Z. Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane // *J. Membr. Sci.* 2000. V. 172. No. 1-2. P. 177–188.
218. Аникина П.В., Марков А.А., Патракеев М.В., Леонидов И.А., Кожевников В.Л. Структура, нестехиометрия и термодинамические характеристики кислорода в феррите стронция $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, допированном ниобием // *Журн. Физ. Химии.* 2009. Т. 83. № 5. С. 811–817.
219. Савинская О.А., Немудрый А.П., Надеев А.Н., Цыбуля С.В., Ляхов Н.З. Высоко-температурные исследования перовскитов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$ // *Изв. АН Сер.Физ.* 2010. Т. 74. № 8. С. 1102–1103.
220. Savinskaya O., Nemudry A.P. Oxygen transport properties of nanostructured $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2.5+3/2x}$ ($0 < x < 0.1$) perovskites // *J. Solid State Electrochem.* 2011. V. 15. No. 2. P. 269–275.
221. Немудрый А.П., Королева О.Н., Павлюхин Ю.Т., Подъячева О.Ю., Исмагилов З.Р. Синтез и изучение физико-химических свойств перовскитов на основе стронциевого кобальтита // *Изв.АН Сер. Физ.* 2003. Т. 67. № 7. С. 951–953.
222. Deng Z.Q., Yang W.S., Liu W., Chen C.S. Relationship between transport properties and phase transformations in mixed-conducting oxides // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. No. 2. P. 362–369.
223. Sunarso J., Liu S., Costa J.C.D. da. Structure effect on the oxygen permeation properties of barium bismuth iron oxide membranes // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 351. No. 1-2. P. 44–49.

224. Doorn R. van. Structural aspects of the ionic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ // *Solid State Ion.* 2000. V. 128. No. 1-4. P. 65–78.
225. Cherry M., Islam M.S., Catlow C.R.A. Oxygen Ion Migration in Perovskite-Type Oxides // *J. Solid State Chem.* 1995. V. 118. No. 1. P. 125–132.
226. Ivanov M.G., Shmakov A.N., Drebuschak V.A., Podyacheva O.Y. Two mechanisms of thermal expansion in perovskite $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 100. No. 1. P. 79–82.
227. Ivanov M.G., Shmakov A.N., Tsybulya S.V., Podyacheva O.Y., Ismagilov Z.R. Correlation between High-Temperature Structural Rearrangements and Oxygen Outlet in Perovskite $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ // *Solid State Phenom.* 2010. V. 163. P. 38–41.
228. 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. Структ. Химии.* 2010. Т. 51. С. S52–S57.
229. Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Y., Nemudry A.P. EXAFS study of Nb doped $\text{Sr}(\text{Co}/\text{Fe})\text{O}_{3-x}$ perovskites // *Phys. Scr.* 2005. V. 2005. No. T115. P. 740.
230. Надеев А.Н., Цыбуля С.В., Герасимов Е.Ю., Исупова Л.А. Высокотемпературные фазовые переходы в твердом растворе $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{3-\delta}$ // *Журн. Структ. Химии.* 2009. Т. 50. № 1. С. 114–120.
231. Zhu J., Holmen A., Chen D. Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and their Catalytic Consequences // *ChemCatChem.* 2013. V. 5. No. 2. P. 378–401.
232. Su D.S., Perathoner S., Centi G. Nanocarbons for the Development of Advanced Catalysts // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. No. 8. P. 5782–5816.
233. Jong K.P. De, Geus J.W. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications // *Catal. Rev.* 2000. V. 42. No. 4. P. 481–510.
234. Serp P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis // *Appl. Catal. Gen.* 2003. V. 253. No. 2. P. 337–358.
235. Буянов Р.А. Закоксовывание катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 207 С.
236. Holstein W. The Roles of Ordinary and Soret Diffusion in the Metal-Catalyzed Formation of Filamentous Carbon // *J. Catal.* 1995. V. 152. No. 1. P. 42–51.
237. Tibbetts G.G., Devour M.G., Rodda E.J. An adsorption-diffusion isotherm and its application to the growth of carbon filaments on iron catalyst particles // *Carbon.* 1987. V. 25. No. 3. P. 367–375.
238. Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ushakov V.A., Moroz E.M., Shmakov A.N., Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Pavlyukhin Yu.T., Chuvilin A.L., Ismagilov Z.R. Coprecipitated

iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures // *Appl. Catal. Gen.* 2004. V. 270. No. 1-2. P. 87–99.

239. Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Kochubey D.I., Zaikovskii V.I., Plyasova L.M., Novgorodov B.N., Shaikhutdinov Sh.K. Coprecipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina catalysts of methane decomposition and carbon deposition. II. Evolution of the catalysts in reaction // *Appl. Catal. Gen.* 1996. V. 141. No. 1-2. P. 117–129.

240. Mabena L.F., Sinha Ray S., Mhlanga S.D., Coville N.J. Nitrogen-doped carbon nanotubes as a metal catalyst support // *Appl. Nanosci.* 2011. V. 1. No. 2. P. 67–77.

241. Ayala P., Arenal R., Rummeli M., Rubio A., Pichler T. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications // *Carbon.* 2010. V. 48. No. 3. P. 575–586.

242. Jung M., Yong Eun K., Lee J.-K., Baik Y.-J., Lee K.-R., Wan Park J. Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition // *Diam. Relat. Mater.* 2001. V. 10. No. 3-7. P. 1235–1240.

243. Yang D.J., Zhang Q., Yoon S.F., Ahn J., Wang S.G., Zhou Q., Wang Q., Li J.Q. Effects of oxygen and nitrogen on carbon nanotube growth using a microwave plasma chemical vapor deposition technique // *Surf. Coat. Technol.* 2003. V. 167. No. 2-3. P. 288–291.

244. Lee C.J., Lyu S.C., Kim H.-W., Lee J.H., Cho K.I. Synthesis of bamboo-shaped carbon–nitrogen nanotubes using C₂H₂–NH₃–Fe(CO)₅ system // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 359. No. 1-2. P. 115–120.

245. Jang J.W., Lee C.E., Lyu S.C., Lee T.J., Lee C.J. Structural study of nitrogen-doping effects in bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. No. 15. P. 2877.

246. Shalagina A.E., Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Y., Kvon R.I., Ushakov V.A. Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethylene/ammonia mixture // *Carbon.* 2007. V. 45. No. 9. P. 1808–1820.

247. Kruissink E.C., Reijen L.L. van, Ross J.R. Coprecipitated nickel–alumina catalysts for methanation at high temperature. Part 1.—Chemical composition and structure of the precipitates // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1981. V. 77. No. 3. P. 649–663.

248. Shaikhutdinov S.K., Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Kochubey D.I., Novgorodov B.N., Plyasova L.M. Coprecipitated Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts for methane decomposition and carbon deposition I. Genesis of Calcined and reduced catalysts // *Appl. Catal. Gen.* 1995. V. 126. No. 1. P. 125–139.

249. Podyacheva O.Y., 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. No. 10. P. 2792–2801.

250. Calculation of Dispersion Corrections to Atomic Scattering Factors. URL: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/dispano.htm>.

251. Sasaki S. Anomalous Scattering Factors for Synchrotron Radiation Users, Calculated Using Cromer-Liebermann's Method // Natl. Lab. High Energy Phys. 1984.
252. Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition // Appl. Catal. Gen. 2003. V. 247. No. 1. P. 51–63.
253. Zwell L., Fasiska E.J., Nakada Y., Keh A.S. Dilation of nickel lattice by dissolved carbon // Trans. Metall. Soc. AIME. V. 242. No. 4. P. 765–766.
254. Hörz G. Group IVa and Va transition metal interactions with carbon and hydrocarbons I: Thermodynamics of formation of carbon solid solutions and carbides – kinetics and mechanisms of carburization in hydrocarbons, and the influence of oxygen or nitrogen dopants // J. Common Met. 1984. V. 100. P. 249–275.
255. 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.
256. Podyacheva O.Y., 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.
257. Podyacheva O.Y., Shmakov A.N., Boronin A.I., Kibis L.S., Koscheev S.V., Gerasimov E.Y., 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 // J. Energy Chem. 2013. V. 22. No. 2. P. 270–278.