

УДК 539.26:548.73

**КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ  
СЛОЖНО-ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ****А.Н. Шмаков<sup>1,2</sup>, О.Ю. Подъячева<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: A.N.Shmakov@inp.nsk.su

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет**Статья поступила 27 января 2014 г.*

Показана эффективность совместного применения различных рентгеновских дифракционных методик, реализуемых с использованием синхротронного излучения (СИ), для получения наиболее полной структурной информации об исследуемом объекте. Высокая интенсивность СИ и его спектрально-угловое распределение обеспечивают проведение экспериментов с высоким угловым разрешением, с применением резонансных эффектов, с разрешением по времени и при воздействии на образец температуры и реакционной среды. Приведены результаты двух работ, в которых ключевую роль сыграли характерные особенности СИ.

**Ключевые слова:** синхротронное излучение, дифракция, кислородная проводимость, углеродные нановолокна.

**ВВЕДЕНИЕ**

Рентгеновская дифрактометрия с использованием синхротронного излучения (СИ) по сравнению с лабораторной дифрактометрией обладает рядом существенных преимуществ. Специфические особенности спектрально-углового распределения СИ и современное экспериментальное оборудование обеспечивают возможность проведения дифракционных структурных исследований с высоким пространственным и угловым разрешением, с разрешением по времени, с применением резонансных и поляризационных эффектов, в случаях, когда образец помещается в специализированные устройства, такие как ячейки высокого давления, температурные камеры, химические реакторы. Программное обеспечение, разработанное для анализа лабораторных экспериментальных данных, вполне применимо для обработки данных, полученных на СИ с учетом характерных особенностей источника.

В Сибирском Центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) эксперименты по рентгеновской дифрактометрии поликристаллических материалов проводятся на пяти экспериментальных станциях, реализующих различные дифракционные методики [1]. В рентгенодифракционных экспериментах используются, как правило, все основные свойства СИ, однако в каждой конкретной задаче выделяется одно или два из них. Комплексное применение различных дифракционных методик позволяет получить наиболее полное представление об исследуемом объекте или процессе. В предлагаемой статье приводятся результаты двух комплексных работ, выполненных на станциях СЦСТИ. Одна из них посвящена исследованию изменений структуры и фазового состава материала кислород-проводящих мембран на основе перовскитоподобных кобальтитов стронция при нагреве в вакууме. Вторая касается состояния никель-медных катализаторов синтеза углеродных нановолокон (УНВ) и азотсодержащих уг-

леродных нановолокон (N-УНВ) до и после проведения реакции, а также эволюции катализатора в процессе роста УНВ и N-УНВ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СТАНЦИИ

Работы, представленные в настоящей статье, были выполнены на двух экспериментальных станциях в СЦСТИ. Станция "Аномальное рассеяние" состоит из монохроматора, позволяющего варьировать рабочую энергию излучения в диапазоне  $6\div 20$  кэВ, и дифрактометра высокого углового разрешения с плоским совершенным кристаллом-анализатором на дифрагированном пучке [ 2 ]. Станция "Прецизионная дифрактометрия" использует фиксированную энергию излучения, определяемую монохроматором однократного отражения с отклонением монохроматического пучка в вертикальной плоскости на угол  $\sim 30^\circ$ . Рабочая энергия зависит от типа кристалла-монокроматора; в данном конкретном случае был использован кристалл Ge(111), энергия фотонов  $E = 7,162$  кэВ. Регистрация рентгенограмм осуществляется однокоординатным детектором ОД-ЗМ-350 одновременно в диапазоне углов  $\sim 30^\circ$  с дискретностью  $\sim 0,01^\circ$ . Детектор может быть позиционирован в требуемое положение по углу  $2\Theta$ , чтобы получить рентгенограмму в наиболее важной для данного конкретного исследования области углов дифракции. Точная градуировка детектора производится по рентгенограмме стандарта SRM676 (корунд) или другого аттестованного материала. Образец помещается в одну из двух рентгеновских высокотемпературных камер XRК-900 и НТК-2000 (Anton Paar, Австрия), которыми оснащена станция, для создания соответствующих внешних условий — высокой температуры и реакционной среды.

### ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОБАЛЬТИТОВ СТРОНЦИЯ ПРИ НАГРЕВЕ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

**Постановка задачи.** Кобальтиты стронция, допированные железом, обладают высокими показателями кислородной проводимости и представляют хорошую основу для создания кислородпроводящих мембран [ 3—6 ]. Толерантность структуры типа перовскита, характерной для кобальтитов стронция, к замещениям в катионной подрешетке позволяет допировать структуру различными катионами и соответственно модифицировать свойства исходного соединения, в том числе и ионно-электронную проводимость. С точки зрения практических приложений необходимо обеспечение структурной стабильности материала в условиях высоких температур ( $800\text{—}900$  °С) и низких парциальных давлений кислорода ( $P(\text{O}_2) \sim 10^{-4}\div 0,2$  бар) при незначительной потере кислородной проводимости.

Неизовалентное допирование  $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  в позиции *B* структуры типа перовскита катионом с более высокой, чем у кобальта, степенью окисления должно привести к уменьшению выхода кислорода из структуры в области температур  $20\div 1000$  °С 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 Гольдшмидта [ 7 ]. 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 [ 8 ].

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, а также использование дополнительных данных термического анализа и прямых измерений кислородных потоков через мембрану из исследуемого материала.

**Результаты предварительных исследований.** Методами прямого измерения кислородного потока через газоплотную мембрану из исследуемого образца, термогравиметрии, термодесорбции было показано, что наибольший стабильный во времени кислородный поток  $j \sim 0,25 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$  продемонстрировал образец со степенью замещения кобальта ниобием  $x = 0,2$ . Образцы составов  $\text{SrCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{SrCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0,2$  и  $0,3$ ) при исследовании фазовой устойчивости к температурным воздействиям на лабораторном дифрактометре 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, обуславливающих столь благоприятные характеристики материала, было проведено главным образом с использованием образца со степенью замещения  $x = 0,2$ .

**Эксперимент *ex situ*. "Замороженные" вакансии.** Предварительными экспериментами, проведенными на серийном лабораторном дифрактометре Bruker D8 Advance, было установлено, что при нагреве образца в вакууме в интервале температур  $T = 400 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдалось увеличение ширины рефлексов, достигавшее максимума примерно в 1,5 раза при температуре  $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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. 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 СЦСТИ.

Эксперимент с высоким угловым разрешением показал, что уширение рефлексов, наблюдавшееся в исследованиях на лабораторном дифрактометре, является на самом деле расщеплением каждого из регистрируемых рефлексов по меньшей мере на два (рис. 1). При этом на рентгенограммах не обнаруживается появления дополнительных пиков, обусловленных понижением симметрии элементарной ячейки образца или возникновением дополнительных фаз, отличных от перовскитоподобной фазы кобальтита стронция. Таким образом, обнаруженное структурное превращение является результатом появления второй фазы перовскита, полностью изоструктурной исходной фазе, но с увеличенным параметром элементарной ячейки. Данное поведение наблюдается как для состава с  $x = 0,2$ , так и для твердого раствора с  $x = 0,3$ . Следует также отметить, что ширина рефлексов обеих фаз с хорошей точностью совпадает.

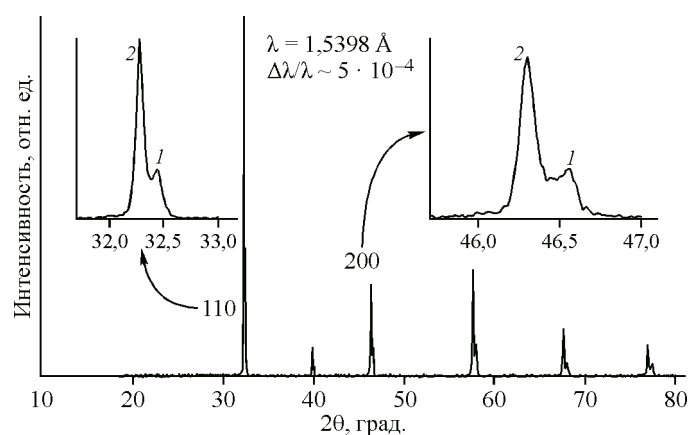


Рис. 1. Рентгенограмма образца состава  $x = 0,2$ , прогретого в вакууме до температуры  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Максимумы, отмеченные символами 1 и 2, относятся к исходной и появившейся фазам перовскита соответственно

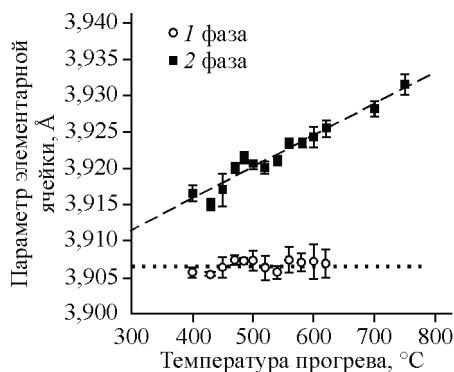


Рис. 2. Изменение параметра элементарной ячейки образца состава  $x = 0,2$  по мере увеличения температуры прогрева в вакууме

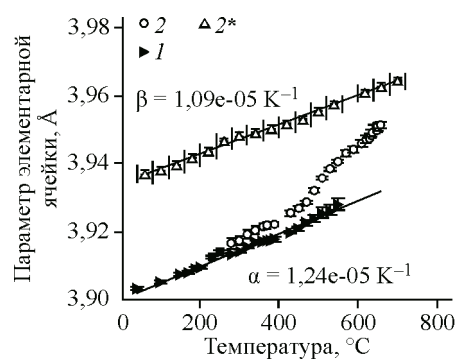


Рис. 3. Температурная зависимость параметра элементарной ячейки образца состава  $x = 0,2$  при нагреве в вакууме, полученная из эксперимента *in situ*: исходная фаза (1), кислород-дефицитная фаза (2), охлаждение в вакууме (2\*)

Изменения параметров элементарных ячеек обеих фаз с температурой прогрева образца в вакууме приведены на рис. 2, из которого видно, что параметр решетки второй фазы существенно меняется с температурой прогрева, в то время как для исходной фазы наблюдается постоянство параметра решетки в пределах оцениваемых погрешностей. Напомним, что все рентгенограммы получены при комнатной температуре, менялась только температура прокаливания в вакууме. Обращает на себя внимание тот факт, что появление второй фазы перовскита совпадает по температуре с началом выхода кислорода из структуры, который, согласно данным термогравиметрического анализа в аргоне и термодесорбции, происходит при  $T > 400$  °C.

**Эксперимент *in situ* 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" СЦСТИ с использованием излучения со сравнительно большой длиной волны,  $\sim 0,173$  нм, что позволило повысить угловое разрешение дифрактометра. Изменение параметров элементарных ячеек обеих фаз в процессе нагрева до 1140 °C и последующего охлаждения в вакууме представлено на рис. 3. Точки, отмеченные черными квадратами, соответствуют возникновению уже при температуре  $\sim 230$ — $250$  °C кислород-дефицитной фазы, выражающемуся в слабом изменении профиля дифракционных линий — появлении асимметрии в сторону меньших углов. При этом, однако, корректное разделение линий на два рефлекса оказывается практически невозможным. Начиная с температуры  $\sim 300$ — $440$  °C, образующаяся новая фаза может быть зарегистрирована, ход изменения ее параметра решетки соответствует изменению параметра решетки исходной фазы вследствие теплового расширения. Дальнейший нагрев приводит к существенному отклонению изменения параметра решетки второй фазы от простой термической зависимости. При температурах выше  $\sim 400$  °C 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 °C рефлексы исходной фазы становятся уже практически неразличимыми, что говорит о полном переходе образца в кислород-дефицитную фазу.

На рис. 4 показано сравнение поведения разности параметров элементарных ячеек кислород-дефицитной и исходной фаз с данными термогравиметрических измерений в зависимости от температуры нагрева. Согласно результатам анализа химического состава образцов содержание кислорода в непрогретом материале составляет  $\sim 2,7$ , прогрев в вакууме до 700 °C приво-

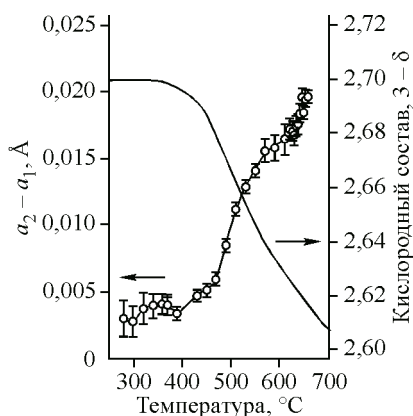


Рис. 4. Данные термогравиметрии и рентгеноструктурного анализа, корреляция изменений параметра элементарной ячейки и массы образца в процессе нагрева в вакууме

дит к потере кислорода и конечному его содержанию на уровне  $\sim 2,6$ . Разность параметров решеток двух фаз обусловлена исключительно влиянием дефицита по кислороду, поскольку, как видно из рис. 3, коэффициенты термического расширения обеих фаз  $\alpha$  и  $\beta$  имеют близкие значения. Таким образом, можно заключить, что дефицитом по кислороду обладает именно вторая фаза, и именно ее наличие определяет выход кислорода из структуры и образование кислородных вакансий, обеспечивая транспорт кислорода в рассматриваемых перовскитоподобных оксидах.

#### ФАЗОВЫЙ СОСТАВ Ni—Cu КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА УНВ/N-УНВ И ЕГО ИЗМЕНЕНИЯ В РЕАКЦИИ

**Постановка задачи.** В современных технологиях все большее распространение получают различные углеродные материалы и композиты на их основе. В числе прочих углеродных материалов интерес представляют УНВ и нанотрубки (УНТ), используемые, благодаря их уникальным свойствам [9, 10], в различных областях машиностроения, энергетики, электроники, химии, катализа, экологии и др. Для получения УНТ и УНВ разработаны разнообразные методы, в том числе каталитический метод, предполагающий рост УНТ и УНВ на катализаторах (Fe, Co, Ni) из газовой фазы. Этот метод обладает рядом преимуществ, включая высокий выход продукта, высокую селективность и относительно низкую стоимость производства. Подбором соответствующих катализаторов и режимов процесса можно управлять характеристиками конечного продукта. Практический интерес представляют также УНТ и УНВ с введенными допантами, в частности, N-УНВ. Для получения N-УНВ используются Ni-содержащие катализаторы, в том числе в данной работе был применен Ni—Cu катализатор, синтезированный по ранее отработанной методике [11—13].

При проведении предварительных рентгенодифракционных исследований *ex situ* исходных образцов Ni—Cu катализатора ( $65\text{Ni}25\text{Cu}10\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и образцов после реакции, выполненных на лабораторном дифрактометре, было обнаружено, что образец, изначально представляющий собой двухфазную систему из Ni- и Cu-обогащенных сплавов, уже после первых 15 мин, проведенных в условиях реакции, выглядит состоящим из одной фазы с кубической структурой и параметром элементарной ячейки, превышающим параметры ячейки чистых меди и никеля. Кроме рефлексов фазы катализатора на рентгенограммах образцов после реакции присутствует интенсивный рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию (002) углерода, свидетельствующий об образовании продукта, а также другие менее интенсивные рефлексы углерода. Анализ положений дифракционных максимумов и, следовательно, параметра элементарной ячейки катализаторов показал немонотонное их изменение со временем реакции, начиная с образца, находившегося в реакции 15 мин и более. В соответствии с полученными результатами было сделано предположение, что в условиях реакции в катализаторе формируется фаза, условно обозначаемая как  $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{C}_z$ , включающая медно-никелевый сплав, насыщенный углеродом. Для того чтобы получить детальную информацию об образовавшейся фазе, процессе ее образования и ее роли в реакции синтеза 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  $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{C}_z$  на начальных этапах реакции и ее эволюции в процессе реакции.

**Эксперимент *ex situ*. Дифракция с использованием эффекта резонансного рассеяния.**

Эксперименты по рентгенодифракционному исследованию образцов с использованием эффекта резонансного рассеяния были выполнены на станции "Аномальное рассеяние" в СЦСТИ. Получены данные для серии образцов Ni—Cu—Al катализаторов синтеза УНВ исходного, после 15, 30, 60 мин и 20 ч реакции разложения этилена при 550 °С в проточном кварцевом реакторе с псевдооживленным слоем. Рентгенограммы регистрировали на энергиях излучения вблизи и вдали от *K*-краев поглощения никеля и меди.

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 [14]. 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.

Эксперименты в резонансной области никеля и меди показали, что интенсивности рефлексов фазы, условно обозначенной как  $Ni_xCu_yC_z$ , 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  $Ni_xCu_yC_z$  является все-таки никель, а увеличение его параметра элементарной ячейки до аномально высоких значений является следствием растворения в металле углерода. 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 ч реакции параметр решетки Ni-обогащенной фазы приближается к своему исходному значению (рис. 5); к этому времени активность катализатора падает, и конверсия этилена, достигавшая 100% в первые часы реакции, снижается до  $\sim 10\%$ .

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

Значительное перекрытие рефлексов катализатора с рефлексами углерода в различных областях рентгенограммы, регистрируемое в традиционном рентгенодифракционном эксперименте и в нерезонансном эксперименте на СИ, вызыва-

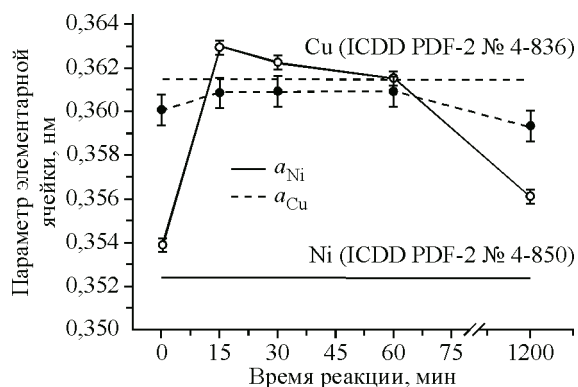


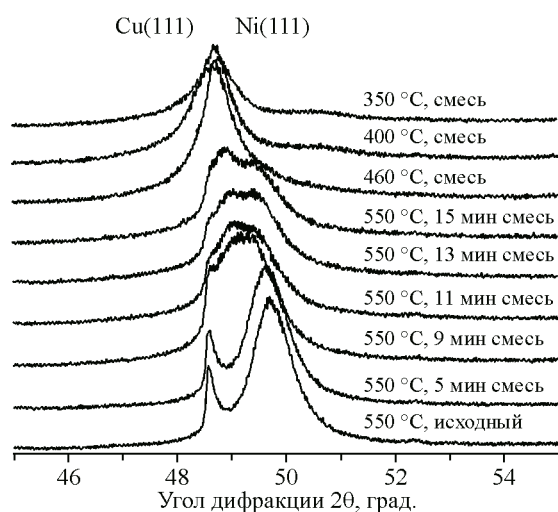
Рис. 5. Изменения параметров элементарной ячейки Ni- и Cu-обогащенных фаз в зависимости от продолжительности нахождения в реакции, полученные из эксперимента *ex situ*

ет 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 рефлекс углерода отсутствуют, поскольку фаза углерода 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.

**Эксперимент *in situ* в реакционной среде.** Процесс возникновения насыщенной углеродом фазы и ее роль в реакции синтеза УНВ представляют значительный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Кроме того, согласно представлениям о карбидном цикле [15], в условиях реакции возможно образование метастабильного карбида металла, который может являться интермедиатом при образовании УНВ. Для исследования эволюции катализатора в процессе синтеза УНВ были подготовлены и проведены рентгенодифракционные эксперименты непосредственно в условиях реакционной среды.

Работа была выполнена на станции "Прецизионная дифрактометрия" в СЦСТИ с использованием рентгеновской высокотемпературной камеры-реактора Anton Paar XRK-900, позволяющей проводить исследования при температурах до 900 °С в окислительных и восстановительных реакционных средах при давлениях газовой фазы до 10 бар. Рентгенограммы регистрировались однокоординатным детектором ОД-3М-350. Область регистрации рентгенограмм выбиралась таким образом, чтобы детектировать рефлекс 111 и 200 медь-обогащенного и никель-обогащенного сплавов, а также рефлекс 002 углерода для контроля появления продукта (рис. 6). Перед экспериментом проводилась градуировка детектора в рабочем положении с использованием стандартного образца корунда SRM676.

Уже с первых минут подачи реакционной смеси в камеру-реактор при рабочей температуре 550 °С 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 рефлекс 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 с, 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 эксперимента фаза карбида

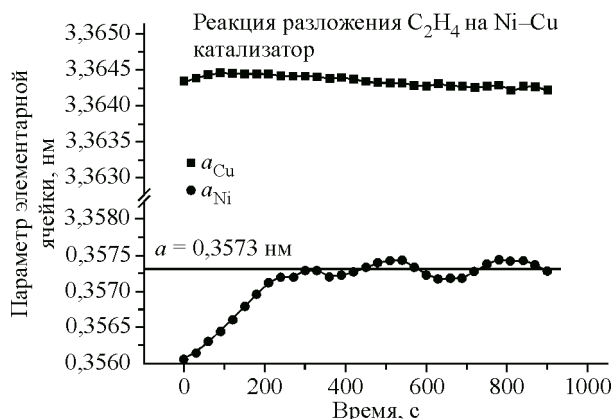


никеля не фиксировалась. Определенные из полученных рентгенограмм зависимости параметров решетки Ni- и Cu-обогащенных фаз от времени реакции приведены на рис. 7.

Аналогичное поведение системы наблюдается при проведении реакции в этилен-аммиачных смесях (75 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/25 % NH<sub>3</sub> и 50 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/50 % NH<sub>3</sub>) для синтеза N-УНВ. Решетка Cu-обогащенного сплава остается, как и в предыдущем случае, неизменной, изменению подвержен параметр решетки Ni-обогащенного сплава. По сравнению с ре-

Рис. 6. Фрагменты рентгенограмм катализатора при 550 °С в процессе реакции в реакционной смеси 75 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/25 % NH<sub>3</sub> и последующем охлаждении

Рис. 7. Изменение параметров элементарной ячейки Ni- и Cu-обогащенных фаз в процессе реакции разложения этилена и роста УНВ



зультатами 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 Nitrogen enhancement механизма [16]. 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 %  $NH_3$ /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 именно состав реакционной смеси определяет изменение состояния Ni-обогащенного сплава. Соответственно, полученные результаты являются важной составной частью для описания механизма формирования УНВ и N-УНВ.

В процессе охлаждения системы в потоке реакционной смеси заметного изменения состояния твердых растворов не происходит вплоть до температур 470—450 °С. При температуре ~450 °С обнаруживается резкое смещение рефлексов Ni-обогащенного сплава в сторону увеличения параметра элементарной ячейки и их перекрытие с рефлексами Cu-обогащенного сплава. Это изменение рентгенограмм при охлаждении системы можно видеть на рис. 6. При дальнейшем понижении температуры дифракционная картина не меняется, за исключением слабого смещения рефлексов, вызванного термическими причинами. Таким образом, можно заключить, что состояние катализатора в процессе реакции отличается от состояния катализатора, охлажденного в реакционной среде и находящегося при комнатной температуре. В ходе роста УНВ и N-УНВ изменениям подвержена Ni-обогащенная фаза катализатора, Cu-обогащенная фаза остается неизменной. Образование конечной фазы, регистрируемой методами традиционной рентгеновской дифракции, происходит при охлаждении катализатора в реакционной смеси до температуры ~450 °С. Состав этой фазы был определен методом рентгеновской дифракции с использованием эффекта резонансного рассеяния.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В описанных экспериментах совместное применение различных дифракционных методик для исследования особенностей структуры материалов и ее преобразований при воздействии внешних условий привело к получению значимой структурной информации. Следует особо отметить, что выполнение этих работ стало возможным только благодаря использованию синхротронного излучения с его специфическими особенностями. Высокая интенсивность и спектрально-угловое распределение СИ обусловили проведение экспериментов с высоким угловым разрешением, с применением резонансных эффектов, с разрешением по времени и при воздействии на образец температуры и реакционной среды. Как и в случаях исследований на лабораторном оборудовании, для полной характеристики объекта или процесса требуется привлечение экспериментальных методов, не связанных с рентгеновской дифракцией, однако именно структурные методы с использованием СИ играют ключевую роль в приведенных работах, обеспечивая получение уникальной структурной информации.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №12-03-01091.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://ssrc.inp.nsk.su/СКР/beamlines.html>
2. Шмаков А.Н., Мытниченко С.В., Цыбуля С.В. и др. // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**, № 2. – С. 85 – 91.
3. Vashook V.V., Zinkevich M.V., Zonov Yu.G. // Solid State Ion. – 1999. – **116**, N 1-2. – P. 129 – 138.
4. Teraoka Y., Zhang H.M., Furukava S., Yamazoe N. // Chem. Lett. – 1985. – **14**, N 11. – P. 1743 – 1746.
5. Qui L., Lee T.H., Liu L.-M., Yang Y.L., Jacobson A.J. // Solid State Ion. – 1995. – **76**, N 3-4. – P. 321 – 329.
6. McIntosh S., Vente J.F., Haije W. et al. // Solid State Ion. – 2006. – **176**, N 9-10. – P. 833 – 842.
7. Goldschmidt V.M. // Die Naturwissenschaften. – 1926. – **14**, N 21. – P. 477 – 485.
8. Немудрый А.П., Королева О.Н., Павлюхин Ю.Т. и др. // Изв. РАН. Сер. физическая. – 2003. – **67**, № 7. – С. 951 – 953.
9. De Jong K.P., Geus J.W. // Catal. Rev.: Sci. Engineer. – 2000. – **42**, N 4. – P. 481 – 510.
10. Serp P., Corrias M., Kalck P. // Appl. Catal. A: General. – 2003. – **253**, N 2. – P. 337 – 358.
11. Kruissink E.C., van Reijen L.L., Ross J.R.H. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1: Phys. Chem. Condensed Phases. – 1981. – **77**, N 3. – P. 649 – 663.
12. Shaikhutdinov S.K., Avdeeva L.B., Goncharova O.V. et al. // Appl. Cat. A: General. – 1995. – **126**, N 1. – P. 125 – 139.
13. Shalagina A.E., Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Yu. et al. // Carbon. – 2007. – **45**, N 9. – P. 1808 – 1820.
14. Bazin D., Guczi L., Lynch J. // Appl. Cat. A: General. – 2002. – **226**, N 1-2. – P. 87 – 113.
15. Буянов Р.А. Закоксовывание катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983.
16. Jung M., Eun K.Y., Lee J.-K. et al. // Diamond and related Materials. – 2001. – **10**, N 3-7. – P. 1235 – 1240.