

УДК 544.478.01:543.21

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТАЛИЗАТОРОВ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК СТЕХИОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ**Л.С. Довлитова¹, А.А. Почтарь¹, В.В. Малахов^{1,2}**¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: po4tar@catalysis.ru

²Новосибирский государственный университет, Россия

Статья поступила 28 апреля 2014 г.

Приведены результаты применения безэталонного стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР) для фазового анализа многокомпонентных высокодисперсных оксидных предшественников Fe—Co-катализаторов синтеза МУНТ, полученных методом Пекини. В исследованных образцах $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{MgO}$ и $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaCO}_3$ были обнаружены индивидуальные фазы, определен их стехиометрический состав и количественное содержание. Установлено, что исследуемые образцы представляют собой сложную смесь высокодисперсных оксидных фаз, соответствующих по составу шпинельной структуре, в состав которых могут одновременно входить как элементы активного компонента (Fe, Co), так и элемента-носителя (Al, Mg), образуя твердые растворы. Только образцы состава $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaCO}_3$ содержат чистую от носителя фазу, по составу соответствующую шпинельной структуре.

Ключевые слова: катализаторы синтеза МУНТ, дифференцирующее растворение, стехиографический метод.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что углеродные нанотрубки становятся ключевым материалом для развивающихся нанотехнологий, в частности, для производства композиционных материалов широкого назначения. Результативность процессов синтеза многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) методами газофазного каталитического осаждения углерода существенно зависит от химического состава и структуры используемых катализаторов. От этих факторов во многом зависит качество образующихся нанотрубок — их диаметр, длина, число слоев.

В настоящей статье представлены результаты применения стехиографического метода дифференцирующего растворения (метода ДР) для определения фазового состава оксидных предшественников Fe—Co-катализаторов синтеза МУНТ, нанесенных на Al_2O_3 , MgO и CaCO_3 . Полученные из таких предшественников катализаторы характеризуются высокой каталитической активностью, а также термостабильностью и высокой дисперсностью. Размер и форма частиц определяются типом используемого носителя [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Объектами исследования были образцы Fe—Co—O катализаторов синтеза МУНТ, условно именуемые как $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{MgO}$ и $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaCO}_3$. Образцы были приготовлены методом полимеризованных комплексных предшественников (метод Пе-

Т а б л и ц а 1

Элементный состав катализаторов, приготовленных методом Пекини

Fe ₂ Co/Al ₂ O ₃	Массовая доля, %	Fe ₂ Co/MgO	Массовая доля, %	Fe ₂ Co/CaCO ₃	Массовая доля, %
Fe	41,93	Fe	28,75	Fe	54,4
Co	23,46	Co	18,78	Co	26,3
Al	34,61	Mg	52,47	Ca	19,3

кини). Для этого проводили смешение нитратов соответствующих металлов с лимонной кислотой и этиленгликолем, при нагреве этой смеси получали трехмерную полимерную матрицу, выжигание органики приводило к формированию высокодисперсных оксидных структур, являющихся предшественниками катализаторов синтеза МУНТ.

Элементный состав катализаторов приведен в табл. 1. Если количественный валовой элементный состав этих катализаторов может быть определен без затруднений, то определение фазового состава, проводимого методами РФА, EDX и др., возможно лишь на качественном уровне, со многими допущениями и предположительными выводами. Это обусловлено многоэлементным составом образцов и значительной аморфизацией кристаллической структуры образующих их твердых фаз.

Высокая дисперсность объектов часто затрудняет изучение их структуры традиционными методами РСА из-за низкой информативности дифракционных картин, обусловленной значительным уширением пиков вплоть до их слияния с фоном.

Дополнительные сложности вызывает диффузное рассеяние, появление которого неизбежно для высокодисперсных и наноструктурированных систем. При установлении фазового состава важно было определить также степень окисления железа в соответствующих фазах.

Приборы и методики. Стехиометрический состав и количественное содержание фаз в составе анализируемых объектов определяли методом ДР в проточном динамическом режиме с использованием стехиографа [2]. Элементный состав потока образующегося раствора анализировали каждые 5 с по спектральным линиям элементов (нм): Al 308,2, Co 238,8, Fe 238,2, Mg 280,2, Ca 317,9. При ДР-анализе образцов использовали режим стехиографического титрования. Проточный динамический режим начинали с водного раствора pH 2 и затем переходили к раствору HCl:H₂O (1:10). В растворе соляной кислоты процесс завершался полным растворением навесок образцов. Процесс растворения проводили при постепенном повышении температуры от 20 до 75 °С.

При определении степени окисления железа использовали метод отбора проб из потока раствора, выходящего из реактора стехиографа. Для быстрого обнаружения и количественного определения Fe²⁺ использовали тест-полоски фирмы Merck, пропитанные 2,2'-бипиридином. Содержание Fe³⁺ находили по разности между общим содержанием железа и содержанием Fe²⁺. Результаты таких расчетов можно характеризовать, скорее, как полуколичественные, но они позволяют с достаточной чувствительностью определить временные периоды появления формы Fe²⁺ в потоке раствора из реактора стехиографа. Соотнесение по времени кинетических зависимостей растворения элементов, полученных с детектором-анализатором стехиографа спектрометром ОЭС ИСП и методом отбора проб с индикаторными полосками на Fe²⁺, позволяет проводить точные стехиографические расчеты результатов анализа по компьютерным программам ДР [4].

Обнаружение, идентификация и количественное определение фаз в катализаторах неизвестного фазового состава. Исходными количественными данными о химическом составе исследуемых образцов были только сведения об их элементном составе. При исследовании веществ неизвестного фазового состава, прежде всего, необходимо было обнаружить присутствие в составе катализаторов тех или иных фаз, эталонные образцы которых отсутствовали. Обнаруженные фазы необходимо идентифицировать и только затем определять их количественное содержание.

При применении безэталоного метода ДР *обнаружение* тех или иных фаз заключается в выявлении на стехиограммах линейных участков, что соответствует обнаружению фрагментов соответствующих фаз.

Процесс *идентификации* фаз заключается в определении полных — простейших — стехиометрических формул обнаруженных фаз. Такие формулы формируются из фрагментов фаз, выявляемых при стехиографических расчетах. Все стадии этих расчетов, их содержание и последовательность подробно описаны в [4].

Количественное определение идентифицированных фаз в их смеси проводят по площади под кинетической кривой растворения каждой фазы, величину которой находят численным интегрированием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализаторы $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. На рис. 1, *а* представлены кинетические кривые растворения Fe, Co и Al и стехиограммы Co/Al, Fe/Al, Co/Fe в параметрической форме — в зависимости от степени растворения навески пробы. На рис. 1, *б* представлены кинетические кривые растворения железа, полученного методом ДР ($\text{Fe}_{\text{ДР}}$) и методом отбора проб ($\text{Fe}_{\text{общ}}$, Fe^{2+} и Fe^{3+}), и стехиограммы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$.

Начальный участок стехиограммы Co/Al на рис. 1, *а* стремится к бесконечности, а далее выделяются два линейных участка, переходящих один в другой, с постоянными мольными отношениями Co/Al = $0,25 \pm 0,01$ и $0,32 \pm 0,02$. Эти данные свидетельствуют о присутствии в катализаторе фрагментов $\text{Co}_{0,32}\text{Al}_1$, $\text{Co}_{0,25}\text{Al}_1$ и Co_1 в составе трех не полностью разделившихся фаз. Вычитание фрагментов фаз состава $\text{Co}_{0,32}\text{Al}_1$ (Ph1) и $\text{Co}_{0,25}\text{Al}_1$ (Ph2) из суммарных кинетических кривых растворения Co и Al с помощью стехиографических расчетов позволило получить индивидуальные кинетические кривые растворения этих фрагментов. Последовательное вычитание фаз и построение стехиограммы Fe/Ph1 позволило выявить линейный участок ($\text{Fe}/\text{Ph1} = 0,68 \pm 0,03$). Если ввести в состав фрагмента $\text{Co}_{0,32}\text{Al}_1$ соответствующее количество железа, то получим окончательную формулу фазы $\text{Co}_{0,32}\text{Fe}_{0,68}\text{Al}_1\text{O}_x$. Вероятнее всего, фаза $\text{Co}_{0,32}\text{Fe}_{0,68}\text{Al}_1\text{O}_x$ — это твердый раствор всех трех компонентов — оксидов Fe, Co и Al. На рис. 2, *а* в параметрической форме приведены полученные в результате расчетов кинетические зависимости растворения фазы $\text{Co}_{0,32}\text{Fe}_{0,68}\text{Al}_1\text{O}_x$ (Ph1), а также фрагмент фазы $\text{Co}_{0,25}\text{Al}_1$ (Ph2) и стехиограмма Fe/Ph2. Переменный временной профиль стехиограммы Fe/Ph2 свидетельствует о том, что возможность вхождения железа в состав фазы Ph2 имеет пространственно неоднородное распределение.

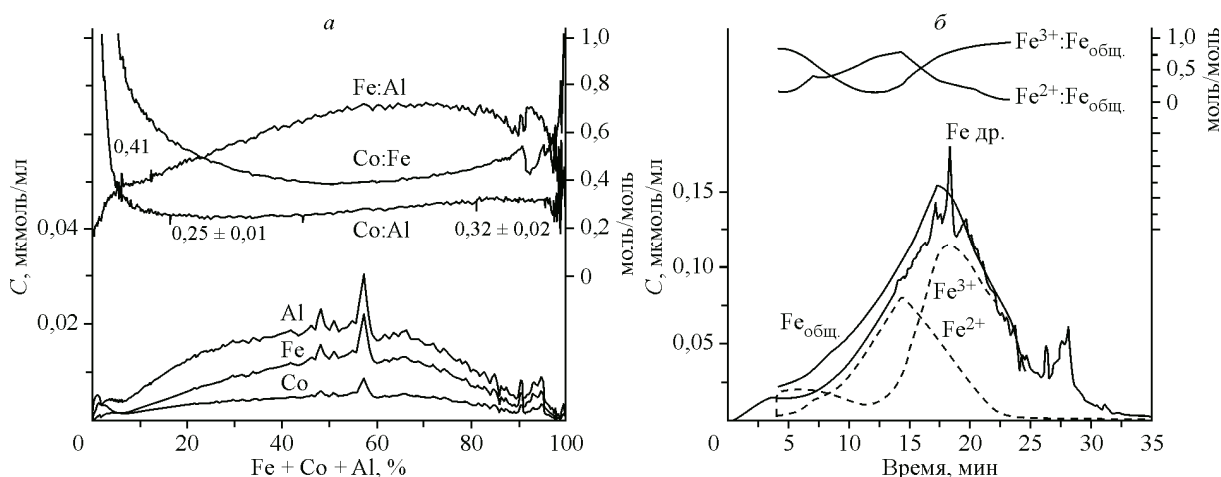


Рис. 1. Кинетические зависимости растворения Fe, Co, Al и стехиограммы Co/Al, Fe/Al, Co/Fe в параметрической форме (*а*); кинетические кривые растворения железа, полученного методом ДР ($\text{Fe}_{\text{ДР}}$) и методом отбора проб ($\text{Fe}_{\text{общ}}$, Fe^{2+} и Fe^{3+}), стехиограммы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ (*б*)

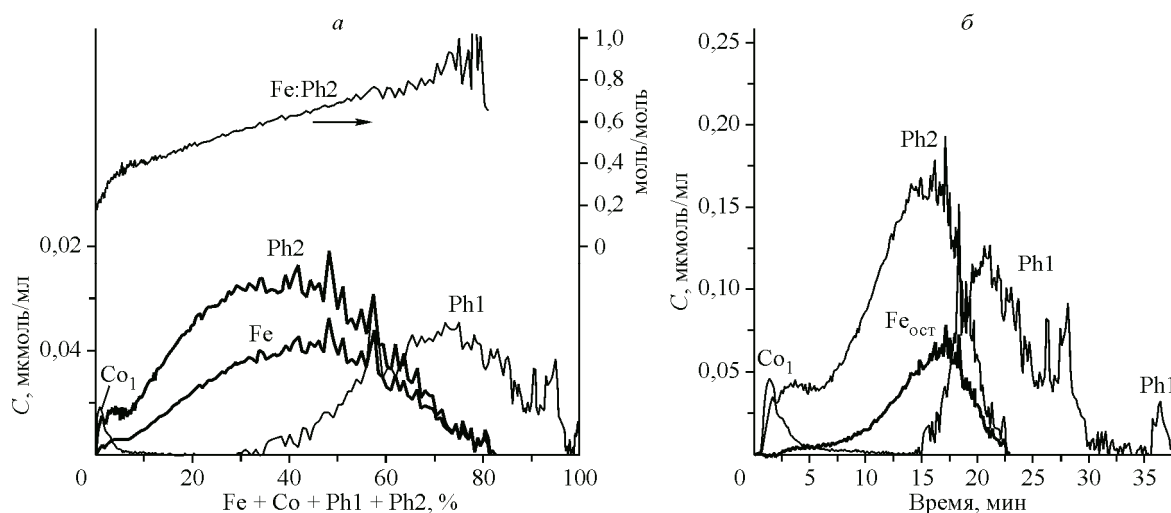


Рис. 2. Кинетические зависимости растворения Fe, фаз Co_1 , $\text{Co}_{0,32}\text{Fe}_{0,68}\text{Al}_1\text{O}_x$ (Ph1), фрагмента фазы $\text{Co}_{0,25}\text{Al}_1$ (Ph2) и стехиограмма Fe/Ph2 (а); кинетические зависимости растворения фаз Co_1 , $\text{Fe}_{1(\text{ост})}$, $\text{Co}_{0,32}\text{Fe}_{0,68}\text{Al}_1\text{O}_x$ (Ph1), $\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_{0,26}\text{Al}_1\text{O}_x$ (Ph2), обнаруженных в составе катализатора $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б)

Если же ввести в состав фрагмента $\text{Co}_{0,25}\text{Al}_1$ (Ph2) минимально возможное (из стехиограммы) количество железа, то в результате вычитаний получается состав фазы Ph2 — $\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Al}_1$. Также обнаруживается фаза железа ($\text{Fe}_{\text{ост}}$), доля которого составляет 31,4 % от общего содержания железа в катализаторе (см. рис. 2, б). С учетом оксидной природы этой фазы и степени окисления железа и кобальта, равной 2+, полной формулой фазы будут $(\text{Fe}_{0,50}\text{Co}_{0,50})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, т.е. $\text{MO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, где $\text{M} = \text{Fe} + \text{Co}$. Последняя формула соответствует по составу шпинельной структуре MAl_2O_4 .

Таким образом, результаты, полученные методом ДР, дополняют данные других методов. Количественные данные о фазовом составе образца приведены в табл. 2, а на рис. 2, б — кинетические кривые растворения всех обнаруженных фаз.

Катализаторы состава $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ по данным РФА рентгеноаморфны, по данным ЭДС и ПЭМ — дисперсные системы с размером частиц 3—8 нм [5]. По данным ДР, кроме простых оксидных соединений Fe и Co, в образцах присутствуют фазы смешанных оксидов переменного состава, в том числе по составу соответствующие шпинельной структуре за счет катионов Al^{3+} , Fe^{3+} и Fe^{2+} .

Катализаторы $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{MgO}$. Обнаружение и идентификация фаз. На рис. 3, а приведены кинетические кривые растворения Fe, Co и Mg (в параметрической форме — относительно степени растворения суммы этих элементов), а также стехиограммы Co/Mg и Co/Fe, а на рис. 3, б — кинетические зависимости растворения фаз Mg_1 , Fe_1 , $\text{Co}_{0,14}\text{Fe}_{0,025}\text{Mg}_1\text{O}_x$ (Ph1) и $\text{Co}_{0,07}\text{Fe}_1\text{O}_x$ (Ph2) из состава катализатора $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{MgO}$.

На стехиограмме Co/Mg можно выделить участок с постоянным мольным отношением $\text{Co}:\text{Mg} = 0,14 \pm 0,01$. Линейный участок обнаружен и на стехиограмме Co/Fe ($\text{Co}:\text{Fe} = 0,07 \pm 0,02$).

Т а б л и ц а 2

Фазовый состав образца $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученный методом ДР

Найденные фазы (фрагментарная формула без кислорода)	Количество, % отн.	Примечание
$\text{Co}_{0,32 \pm 0,02}\text{Fe}_{0,68 \pm 0,03}\text{Al}_1$	38,3	В составе фазы — Fe^{3+} (40 % отн.)
$\text{Co}_{0,25 \pm 0,01}\text{Fe}_{0,26 \pm 0,01}\text{Al}_1$	46,5	В составе фазы — Fe^{2+} (28,6 % отн.)
Co_1	2,8	
Fe_1	12,4	В составе фазы Fe_1 — Fe^{3+} и Fe^{2+}

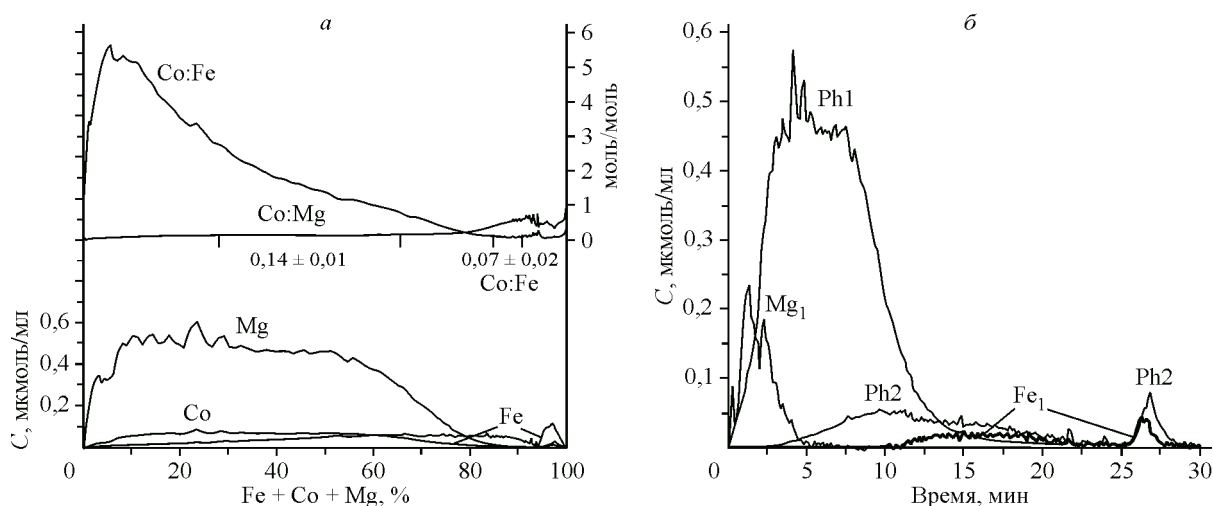


Рис. 3. Кинетические зависимости растворения Co, Fe, Mg и стехиограммы Co/Fe и Co/Mg в параметрической форме (а); кинетические зависимости растворения фаз Mg_1 , Fe_1 , $Co_{0,14}Fe_{0,025}Mg_1O_x$ (Ph1) и $Co_{0,07}Fe_1O_x$ (Ph2) из состава катализатора Fe_2Co/MgO (б)

До начала этого участка стехиограмма Co/Fe меняется от максимального значения ($Co/Fe = 5,6 \pm 0,1$) до минимального ($Co/Fe \rightarrow 0$). Эти данные свидетельствуют о присутствии в катализаторе нескольких форм кобальта и железа, разделившихся неполностью в процессе анализа. Используя значения линейных участков стехиограмм, выделяем следующие фазы в составе образца: $Co_{0,14}Fe_{0,025}Mg_1O_x$ (Ph1) и $Co_{0,07}Fe_1O_x$ (Ph2).

Важное замечание заключается в том, что все железо в составе фазы $Co_{0,14}Fe_{0,025}Mg_1O_x$ — это Fe^{2+} , полученное с использованием тест-полосок фирмы Merk. Фаза $Co_{0,07}Fe_1O_x$ в своем составе содержит и Fe^{2+} , и Fe^{3+} .

Итоговые количественные данные о составе и содержании обнаруженных фаз в составе образца Fe_2Co/MgO приведены в табл. 3. Все обнаруженные смешанные фазы являются фазами переменного состава, вероятнее всего — твердыми растворами. Катализаторы состава Fe_2Co/MgO по данным РФА, ЭДС и ПЭМ имеют размер частиц 15—25 нм и кроме простых оксидных форм элементов способны формировать фазы смешанных оксидов со структурой шпинели. Однако расчетные значения параметров решетки не соответствуют ни одной из возможных шпинельных форм, что может говорить о присутствии фаз переменного состава [5]. В отличие от этих методов метод ДР позволил определить как стехиометрический состав, так и количественное содержание таких фаз.

Катализаторы $Fe_2Co/CoCO_3$. Обнаружение и идентификация фаз. Наиболее простыми для исследования методом ДР были катализаторы состава $Fe_2Co/CoCO_3$. Метод отбора проб не обнаружил в образце восстановленного железа. Анализ кинетических кривых растворения эле-

Т а б л и ц а 3

Фазовый состав образца Fe_2Co/MgO , полученный методом ДР

Найденные фазы (фрагментарная формула без кислорода)	Количество, % отн.	Примечание
$Co_{0,070 \pm 0,002} Fe_1$	20,3	В составе фазы — Fe^{3+} и Fe^{2+} (шпинель условно)
$Co_{0,14 \pm 0,01} Fe_{0,025 \pm 0,001} Mg_1$	67,6	В составе фазы — Fe^{2+}
Mg_1	5,8	Фаза Mg_1 находится на поверхности твердого раствора $Co_{0,14}Fe_{0,025}Mg_1$
Fe_1	6,2	В составе фазы Fe_1 — Fe^{3+}

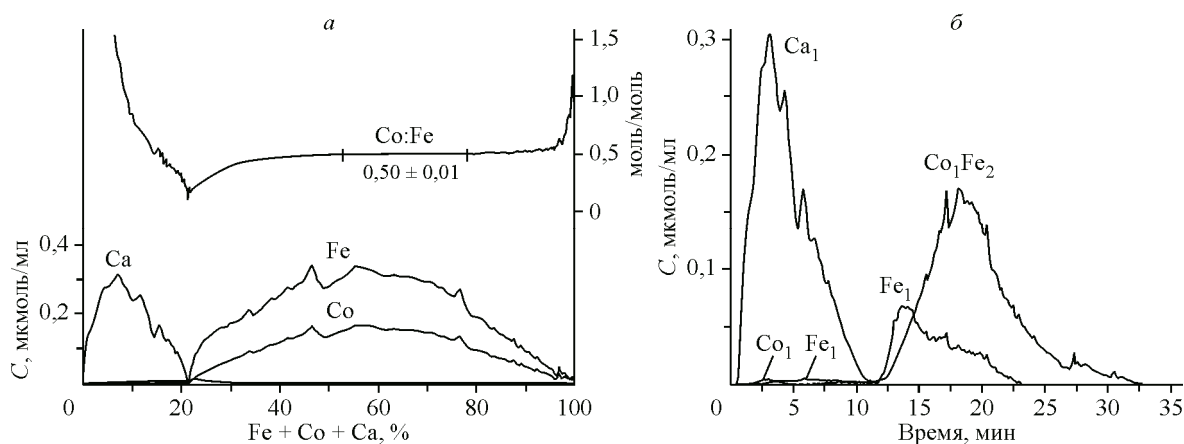


Рис. 4. Кинетические зависимости растворения Fe, Co и Ca в параметрической форме и стехиограмма Co/Fe (а); кинетические зависимости растворения фаз Ca₁, Fe₁, Co₁, Co₁Fe₂O_x, обнаруженных в составе катализатора Fe₂Co/CaCO₃ (б)

Т а б л и ц а 4

Фазовый состав образца Fe₂Co/CaCO₃, полученный методом ДР

Найденные фазы (фрагментарная формула без кислорода)	Количество, % отн.	Примечание
Co _{0,50±0,01} Fe ₁	73,7	В составе фазы — Fe ³⁺
Co ₁	0,10	
Ca ₁	19,2	
Fe ₁	7,0	В составе фазы — Fe ³⁺

ментов из состава образца и стехиограмма Co/Fe (рис. 4, а и б) показал, что образец на 74 % состоит из фазы Co₁Fe₂, соответствующей по составу шпинельной структуре типа Co₁Fe₂O₄, что согласуется с данными РФА [5]. Итоговые количественные данные о составе и содержании обнаруженных фаз в составе образца Fe₂Co/CaCO₃ приведены в табл. 4.

ВЫВОДЫ

Применение метода ДР для анализа многокомпонентных высокодисперсных оксидных предшественников Fe—Co-катализаторов синтеза МУНТ, полученных методом Пекини, позволило обнаружить в составе образцов индивидуальные фазы, определить их стехиометрию и количественное содержание. Установлено, что исследуемые образцы Fe₂Co/Al₂O₃, Fe₂Co/MgO и Fe₂Co/CaCO₃ представляют собой сложную смесь высокодисперсных оксидных фаз, в состав которых могут одновременно входить как элементы активного компонента (Fe, Co), так и элемента-носителя (Al, Mg), образуя твердые растворы. Только образцы состава Fe₂Co/CaCO₃ содержат чистую от носителя фазу, соответствующую по составу шпинельной структуре. В условиях динамического режима растворения и вследствие малых различий химических потенциалов высокодисперсных оксидных фаз исследуемых образцов не удалось достигнуть полного селективного разделения фаз из их состава. Однако разработанный методический подход поэтапного применения стехиографических расчетов для получения результатов позволил решить поставленную задачу идентификации и количественного определения фазового состава этих многокомпонентных нанодисперсных катализаторов.

Авторы выражают благодарность к.х.н. В.Л. Кузнецову за предоставление образцов катализаторов для исследования и к.х.н. Н.Н. Болдыревой за участие в определении валентных форм железа.

Работа выполнена при поддержке Президиума Российской академии наук (проект № 8) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-00093).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuznetsov V.L., Elumeeva K.V., Beylina N.Yu., Stepashkin A.A., Moseenkov S.I., Plyasova L.M., Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Tkachev E.N.* // *Phys. Status Solid B.* – 2010. – **247**, N 11-12. – P. 2695 – 2699.
2. *Малахов В.В., Васильева И.Г.* // *Успехи химии.* – 2008. – **77**, № 4. – С. 370 – 392.
3. *Малахов В.В., Болдырева Н.Н., Власов А.А., Довлитова Л.С.* // *Журн. аналит. химии.* – 2011. – **66**, № 5. – С. 473 – 479.
4. *Малахов В.В., Власов А.А.* // *Журн. аналит. химии.* – 2011. – **66**, № 3. – С. 268 – 275.
5. *Елумеева К.В., Иценко А.В., Плясова Л.М., Молина И.Ю., Шмаков А.Н., Калинин А.В., Кузнецов В.Л.* // Труды Второго семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы. – Новосибирск, 14—16 июня 2011 г. – С. 47.