

УДК 66.097+548.734+539.26

© 1992 г.

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОСИТЕЛЕЙ
И НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ***Мороз Э. М.*

Рассмотрены возможности использования для исследования многокомпонентных высокодисперсных систем ряда рентгенографических методов — метода радиального распределения атомов (РРА), полнопрофильного рентгеновского анализа (ППА), метода определения субструктурных характеристик (МОСХ). Приведены примеры определения структурных и субструктурных характеристик важнейших носителей для катализаторов, а также нанесенных и ненанесенных металлических катализаторов.

Библиография — 129 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	356
II. Возможности рентгенографических методов, применяемых для исследования многокомпонентных высокодисперсных систем	357
III. Структурные и субструктурные характеристики носителей для катализаторов	366
IV. Структурные и субструктурные характеристики нанесенных и ненанесенных монометаллических катализаторов	371
V. Определение фазового состава нанесенных биметаллических катализаторов	376
VI. Заключение	379

I. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на широкое использование рентгенографических методов в материаловедении, их применение для исследования катализаторов в основном ограничивается качественным и количественным фазовым анализом хорошо окристаллизованных грубодисперсных (размер кристаллитов 50–1000 Å) систем. В своих заключительных замечаниях к известной монографии, посвященной методам исследования катализаторов, Лемберт [1] указывает восемь критериев, по которым следует оценивать эффективность их применения: 1) необходимость использования централизованного или локального лабораторного оборудования; 2) быстрота анализа; 3) возможность изучения катализаторов в ходе их работы или после использования; 4) деструктивность или недеструктивность метода; 5) универсальность метода (чувствительность по отношению к различным химическим элементам, пригодность для исследования нанесенных и ненанесенных катализаторов; 6) возможность получения полезной информации при наличии большого количества загрязнений, образовавшихся в результате работы катализатора; 7) стоимость; 8) толщина исследуемого слоя образца.

Очевидно, что с этой точки зрения рентгенографические методы являются вполне эффективными, однако, поскольку считается, что они в основном дают информацию о структурных и субструктурных характе-

ристиках объема образца, им уделяют недостаточно внимания. Авторы монографий, в которых обсуждаются структурные особенности катализаторов, например [1, 2], как правило, не останавливаются на рентгенографических методах их исследования. На I Европейской конференции по порошковой дифракции, состоявшейся в марте 1991 г. в Мюнхене, было представлено небольшое число экспериментальных исследований высокодисперсных материалов [3–9], только три из которых [7–9] посвящены изучению катализаторов. Тем не менее, рентгенографические методы занимают особое место в ряду физических методов исследования катализаторов, в частности нанесенных, поскольку они позволяют получать одновременно информацию о дисперсности и фазовом составе активного компонента и носителя, об особенностях их структуры и степени взаимодействия.

Рассмотрение обычных параметров дифракционной картины для хорошо окристаллизованных веществ таких, как положение, интенсивность и форма дифракционных максимумов, для изучения высокодисперсных многокомпонентных каталитических систем мало информативно. В Институте катализа СО АН СССР разрабатываются специальные рентгенографические методы исследования высокодисперсных материалов, основанные на интегральном анализе кривой интенсивности рассеяния рентгеновских лучей — методы РРА, МОСХ, ППА. В данном обзоре рассмотрены принципиальные возможности разработанных методов и приведены результаты их использования для получения структурных и субструктурных характеристик основных носителей для катализаторов (оксидов алюминия и углеродных материалов), а также нанесенных и ненанесенных металлических катализаторов различного химического состава.

II. ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1. Метод радиального распределения атомов

Экспериментально методом РРА были исследованы в основном жидкости (растворы и жидкие металлы), аморфные и стеклообразные материалы (см., например, [10–13]). Теоретически рассмотрены способы обработки данных и анализ различного рода ошибок [14–21]. Катализаторы изучали методом РРА в работах [13, 22–29]. Большое количество катализаторов различного химического состава изучено в лаборатории структурных методов исследования Института катализа СО АН СССР, в данном обзоре приводятся результаты изучения носителей для катализаторов и металлических катализаторов.

В основу рентгенографического метода РРА положена зависимость между функцией радиального распределения атомной плотности ρ и интенсивностью когерентного рассеяния рентгеновских лучей $i(s)$ в дифракционном эксперименте:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + (2r/\pi) \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} i(s) s \sin(sr) ds, \quad (1)$$

$$\rho_0 = \sum_{A=1}^m (n_A K_A)^2 dL/M, \quad i(s) = \left[I(s)/N - \sum_{A=1}^m n_A f_A^2(s) \right] / f_e^2(s),$$

где $\rho(r)$ — сферически симметричная функция атомного распределения,

d — пикнометрическая плотность, L — число Авогадро, M — молекулярная масса, $I(s)$ — когерентная составляющая рассеянного дифракционного пучка, r — радиус-вектор обратной решетки, $\rho_0(r)$ — средняя плотность, получающаяся при полностью статистическом распределении атомов, т. е. в отсутствие интерференции, K — эффективное число электронов, f_e — единичный атомный фактор, N — число атомов скопления.

В случае бинарных систем, когда атомы одной системы (фазы) образуют отдельные группы так, что они окружены только атомами такой же системы, формула имеет общий вид [30, 31]

$$\rho(r) = C_A \rho_{AA}(r) + C_B \rho_{BB}(r) + 2C_A C_B \rho_{AB}, \quad (2)$$

где ρ_{AA} , ρ_{BB} , ρ_{AB} — парциальные функции РРА, C_A , C_B — концентрации отдельных фаз.

Использовать вместо (1) формулу (2) целесообразно при сопоставимых C_A и C_B . В нанесенных металлических катализаторах концентрация металла по отношению к носителю мала ($C_B \ll C_A$), поэтому можно применять формулу (1).

Для расчета кривых РРА необходимо знать некоторые экспериментальные и справочные характеристики изучаемого вещества. Такими экспериментальными данными являются: 1) массив данных об интенсивности рассеяния на образце; 2) массив данных об интенсивности фонового рассеяния; 3) сведения о толщине образца и плотности прессовки (эти величины важны для систем, состоящих из легких атомов); 4) химический состав образца ($n_A \dots n_m$) в пересчете на 1 молекулу; 5) пикнометрическая плотность.

К числу справочных данных относятся: 1) количество электронов в атомах; 2) коэффициенты поглощения атомов для данного рентгеновского излучения; 3) длина волны излучения; 4) атомные факторы атомов. Кривые РРА строят в координатах $4\pi r^2 \rho - f(r)$, где r выражено в Å, а электронная плотность ρ — в электрон²/Å³.

Количественными параметрами структуры являются равновесные межатомные расстояния (те значения r , которым соответствуют пики электронной плотности), координационные числа Z (определяемые по площадям координационных пиков), средние квадратичные смещения атомов (определяемые по ширине координационных пиков), а также расстояние, на котором исчезает корреляция в расположении атомов (расстояние r , начиная с которого $\rho(r) = \rho_0$). Экспериментально найденные площади координационного пика, соответствующего данному расстоянию r , можно сравнить с теоретическими значениями, рассчитанными по формулам

$$\Pi_T = 2n_A Z_{AB} K_A K_B; \quad \Pi_T = n_A Z_{AA} K_A^2, \quad (3)$$

где n_A — число атомов сорта A , зависящее от химического состава, Z_{AB} — координационное число, т. е. число атомов сорта B в сферической оболочке, ограниченной расстояниями r и $r+d$ от центра атома сорта A .

При выполнении критериев достоверности, касающихся нормировки кривых интенсивности, и незначительном отклонении от ряда приближений, касающихся вывода основных формул (изотропность скопления атомов, однородность среды, бесконечность объема, обеспечивающая статистически равновероятное окружение атомов), положение координационных пиков кривой РРА определяется с точностью $\Delta r/r = \pm 0,5\%$, а точность определения площадей составляет $\pm 5\%$.

Анализ кривых РРА позволяет не только получить перечисленную стандартную информацию, но и оценить размеры кристаллитов, когда последние < 30 Å. Определение основано на том, что вид интерференционной функции при высокой дисперсности кристаллитов зависит от их

размеров. В зависимости от размеров изменяется форма пиков кривой интенсивности рассеяния и их разрешение [32, 33]. Например, если кристаллиты металла с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой имеют размеры 30 Å, то из 35 дифракционных пиков разрешается только 24. Изменение кривой интенсивности рассеяния приводит к изменению функции РРА. В работе [34] был проведен статистический расчет координационных чисел в сферических частицах металла с ГЦК-структурой, диаметры которых составляют 3, 5, 7 и т. д. диаметров отдельных атомов. При уменьшении размеров частиц закономерно уменьшаются площади координационных пиков. Для определенного размера имеется закономерное соотношение площадей. Это обстоятельство было использовано для оценки размеров высокодисперсных частиц [35–41]. При диаметре частиц платины 8 Å площадь первой координационной сферы составляет половину от значения, рассчитанного для бесконечного кристалла, а площадь второй сферы меньше на 30%; при диаметре 30 Å эти площади меньше соответственно на 15 и 25%.

Особенностью расчета кривых РРА в работе [20] является двойная нормировка (по дальней области углов и по площадям кривых интенсивности рассеяния) и использование экспериментальных величин факторов рассеяния. Разработаны критерии достоверности кривых РРА, касающиеся нормировки интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и значений промежуточных параметров расчета [20, 42].

Проанализированы ошибки экспериментального характера, приводящие к несоблюдению критериев достоверности; в том числе ошибки при измерении интенсивности в большом интервале изменения углов (неправильный учет вклада фона, комптоновского рассеяния, наличие флуоресцентного излучения) и в одной точке, а также при задании химического состава [20].

Наряду с этим были разработаны приемы учета вклада носителя в общую кривую интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и в кривую РРА катализатора. Сопоставление кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей катализатором и носителем затруднено из-за разной глубины «работающего слоя», поскольку катализатор содержит, как правило, сильно поглощающий компонент. Этих недостатков удастся избежать, если при анализе кривых интенсивности рассеяния ввести поправки на фон, поляризацию, поглощение и перейти к электронным единицам. Переход к электронным единицам кривой интенсивности рассеяния является промежуточным этапом расчета функции РРА, при этом становится возможным построение разностной кривой интенсивности (РКИ) [20, 42].

Определение дисперсности активного компонента в высокодисперсных нанесенных катализаторах ($D < 30$ Å) проводят на основе анализа разностных кривых РРА.

Данные об интенсивности рассеяния получают методом РРА в принципе так же, как при обычных прецизионных измерениях: рассеянную рентгеновскую интенсивность измеряют в большом интервале углов с высокой точностью, применяя монохроматическое излучение. Обычно используют коротковолновое молибденовое излучение с $\lambda K_{\alpha_1} = 0,71$ Å, интенсивность измеряют при величине углов до $2\theta = 160^\circ$, что соответствует $S_{\max} = 4\pi \sin \theta_{\max} / \lambda = 17,41$ Å.

Использование монохроматора приводит к потере до 80% интенсивности, при этом он, обеспечивая лучшее соотношение между сигналом и фоном, не пропускает комптоновское (некогерентное) рассеяние при углах $\theta > 20^\circ$. При меньших углах монохроматор пропускает все комптоновское рассеяние, но в этой области само комптоновское рассеяние велико [27, 43].

Описаны условия проведения автоматизированного эксперимента с расчетом на ЭВМ. Эксперимент длится ~50 ч и требует стабильной работы аппаратуры (обычно применяют дифрактометры типа ДРОН-3,4 либо HZG-4C, B, A). Успешное использование метода РРА требует соблюдения следующих условий.

1. Структура рассматриваемых компонентов системы должна быть простой: набор разных межатомных расстояний должен быть невелик, а координационные числа — большими.

2. В системе должен присутствовать тяжелый атом, процентное содержание которого велико.

3. Компоненты должны обладать совершенной структурой (отсутствие дефектов, вакансий). Анализ кривых РРА как раз и позволяет выявить наличие несовершенств в структуре путем сравнения полученной кривой с расчетной.

4. Необходим точный химический анализ.

5. Нужна модель предполагаемой структуры.

Рассмотренная методика РРА успешно применяется для изучения высокодисперсных систем различного химического состава. Однако жесткие требования к эксперименту (монокроматизация, корректный учет некогерентного рассеяния, продолжительность эксперимента) и предварительной обработке данных (тщательное проведение нормировки кривых рассеяния), неоднозначность интерпретации кривых РРА ограничивают возможность использования этой методики в обычных рентгеновских лабораториях.

В настоящее время разрабатывается экспресс-методика получения радиальных функций распределения атомов, основанная на априорных предположениях о монотонном характере функций фонового некогерентного и независимого газового рассеяний. Эта методика не требует измерения фона и знания интенсивности комптоновского рассеяния. Структурно-чувствительную часть кривой интенсивности выделяют при помощи минимизируемого по методу наименьших квадратов кубического В-сплайна [44]. Методика апробирована на поликристаллических серебре и палладии [45]. Фурье-анализ структурно-чувствительной части кривой интенсивности используют для получения радиальных функций распределения, подобно тому, как это делают при Фурье-преобразовании функции дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения в методе EXAFS, применяемом для получения структурной информации [46, 47]. Предлагаемая методика позволяет ускорить и упростить процедуру сбора и обработки экспериментальных данных (эксперимент можно проводить без монохроматора, с β -фильтром, нормировка кривых интенсивности также не требуется). Однако она не может быть использована для установления структурных параметров неизвестных материалов, поскольку не позволяет получать абсолютные значения координационных чисел. Такую методику можно использовать для анализа изменений структурных характеристик в серии образцов.

2. Метод полнопрофильного рентгеновского анализа

Около двадцати лет назад в нейтронографии появился новый эффективный метод обработки порошковых дифракционных данных, названный методом Ритвелда [48]. Впоследствии он нашел применение и в рентгенографии [49—52].

В основе метода ППА лежит минимизация разности между экспериментальной и рассчитанной картинами дифракции в любой точке профиля рентгенограммы.

Методом МНК минимизируют функцию

$$\Phi = \sum_i^N W_i (y^a - y^r)^2,$$

где y^a , y^r — соответственно экспериментальная и вычисленная интенсивности в i -й точке профиля, w_i — весовая функция, N — число точек профиля. Затем вычисляют сходящуюся к нулю последовательность поправок к параметрам заданной модели. Суммирование в матричных элементах МНК осуществляют по всем точкам профиля, включенным в расчет. К построенной матрице прибавляют ряд матриц с заданным весом. Эти матрицы учитывают ограничения на интервалы изменений межатомных расстояний и равенство длин связей между различными атомами, причем в расчет принимаются атомы, находящиеся в частных позициях [53]. Так как в МНК нелинейная зависимость между параметрами аппроксимируется линейной, необходимо проводить несколько циклов уточнений.

Для оценки достоверности модели используют факторы недостоверности:

$$R_p = \sum_i^N |Y_i^a - kY_i^r| / \sum_i Y_i^a \quad (\text{фактор по профилю})$$

и

$$R_I = \sum_j^N |I_j^a - kI_j^r| / \sum_j I_j^a \quad (\text{фактор по интенсивности}).$$

Фактор R_p находят суммированием по всем точкам профиля, а R_I — по интенсивностям дифракционных линий. Обычно R_p превышает R_I в 2 раза, а R_I в свою очередь больше фактора недостоверности R_F , применяемого в монокристалльном методе, в 1,5–2 раза.

Нами была использована вычислительная программа, написанная на языке ФОРТРАН для БЭСМ-6 [53, 54], в которую входит программа, опубликованная в [55].

Всю рентгенограмму можно представить как линейную комбинацию профилей отдельных пиков. Суммарная интенсивность в каждой точке рентгенограммы описывается выражением

$$Y_i^r = k \sum_j^N Y_j \Omega_{ij} + Y_i^{\phi},$$

где Ω_{ij} — функция формы пика, k — коэффициент приведения, Y_i^{ϕ} — величина фона в i -й точке, Y_j — интенсивность j -го рефлекса.

Для построения теоретического профиля рассчитывают штрих-диаграмму, исходя из заданной модели (для этого необходимо знать параметр ячейки, пространственную группу симметрии, координаты атомов).

Расчет теоретической интенсивности проводят по формуле

$$I_{hkl} = F_{hkl}^2 L P G n,$$

где L , P , G — соответственно факторы Лоренца, поляризации и геометрический; n — фактор повторяемости, F_{hkl}^2 — структурный фактор. Струк-

турный фактор в общем виде рассчитывают согласно формуле

$$F_{hkl}^2 = \left[\sum_{j=1}^N f_j \mu_j T_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2$$

где x_j, y_j, z_j — координаты атомов; f_j — атомный фактор; μ_j — кратность атомов; T_j — тепловой множитель; h, k, l — индексы отражения.

Далее штрих-диаграмма размывается функцией профиля, которая имеет параметры, зависящие от угла отражения. Свой вклад в интенсивность каждой точки дифракционной картины вносят близлежащие рефлексы. Основной трудностью при применении метода Ритвелда является описание индивидуального профиля рефлекса, поскольку в рентгенографии, в отличие от нейтронографии, где успешно используется функция Пирсона *YIII*, еще не предложено аналогичной единой, теоретически обоснованной функции. Это связано с тем, что дифракционные пики, отвечающие разным углам отражения, имеют разную форму, а экспериментальная зависимость полуширины пиков от угла θ не является монотонной из-за эффектов, обусловленных реальной структурой поликристаллов (микроискажения, малость областей когерентного рассеяния, анизотропия, дефекты упаковки) [50, 56–58]. Большинство авторов [56, 59–61] полагают, что наиболее удачно одиночный профиль описывается обобщенной функцией Пирсона:

$$P_{ij} = 2 \left(\frac{2^{1/m} - 1}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\Gamma(m)}{\Gamma(m - 1/2)} H_j^{-1} \left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_j)^2}{H_j^2} (2^{1/m} - 1) \right]^{-m},$$

где Γ — гамма-функции, H_j — полуширина пика (ширина на полувывсоте), показатель степени m можно уточнять.

В наших расчетах применяли вариант с $m=2$, когда функция Пирсона становится модифицированной функцией Лоренца:

$$ML(2\theta_i, 2\theta_j) = \frac{2^{1/2} - 1}{\pi H_j} - \left[1 + \frac{4(2^{1/2} - 1)}{H_j^2} - (2\theta_i - 2\theta_j)^2 \right]^{-2}.$$

Зависимость H_j от θ_j , согласно формуле [14], имеет вид

$$H_j^2 = u \operatorname{tg}^2 \theta + v \operatorname{tg} \theta + w.$$

Параметры u, v, w находят по отдельным рефлексам и уточняют.

В методе ППА существуют и другие подходы, в частности синтез дифракционного профиля по заданным инструментальным, спектральным и физическим параметрам эксперимента [62]. Все вычисления проводят в терминах Фурье-коэффициентов, что обеспечивает достаточную точность и быстродействие. Такой подход дал возможность определить не только структурные, но и субструктурные параметры веществ [63].

Метод ППА полезен при решении ряда задач, связанных с уточнением структур, тип которых уже известен. К числу таких задач относятся распределение изоморфных примесей, упорядочение дефектов, катионное распределение в шпинелях и других соединениях и т. д. [64–70]. Однако имеются примеры применения этого метода и при определении неизвестных структур новых соединений [71–73].

Методом ППА определяют следующие параметры структуры: 1) координаты атомов в долях ячейки x, y, z ; 2) общий тепловой параметр (Q); 3) индивидуальные изотропные тепловые факторы атома i ; 4) коэффициент заполнения позиции i -м атомом (n_i); 5) масштабный коэффициент (k).

Кроме того, может быть уточнен ряд профильных параметров, определяющих некоторые характеристики образца и съемки: 1) параметры полуширины линии u , v и w ; 2) общий сдвиг рентгенограммы относительно начала z ; 3) параметры решетки: A , B , C , α , β , γ ; 4) параметр асимметрии P ; 5) параметр текстуры G ; 6) отношение интенсивностей компонентов излучения K_{α_1} и K_{α_2} (после прохождения монохроматора $I_{K_{\alpha_1}}/I_{K_{\alpha_2}}$ может быть не равно 2).

Экспериментальные данные, получаемые методом ППА, как и методом РРА, состоят из замеров для отдельных точек. Шаг сканирования определяется шириной линии (обычно $0,01-0,05^\circ$). Обязательным является использование щелей Соллера. Для надежного определения профильных параметров рекомендуется использовать отдельные пики и применять недублетное излучение K_β [67].

3. Метод определения субструктурных характеристик

Метод определения субструктурных характеристик (размеров кристаллитов, микроскажений в них, параметров, определяющих распределение кристаллитов по размерам), основанный на гармоническом анализе профиля дифракционных пиков, может быть применен к системам практически любого химического состава, размер кристаллитов в которых составляет $30-1000$ Å. Существенным обстоятельством является то, что перечисленные субструктурные характеристики относятся непосредственно к изучаемому компоненту (металлу, оксиду, соли и т. д.) в рассматриваемой системе.

Роль всех экспериментальных факторов, влияющих на профиль дифракционного максимума, таких, как ширина щелей на коллиматоре у трубки и счетчика, условия фокусирования и т. д., подробно рассмотрены в [74, 75].

Для четкого выделения профиля дифракционных линий изучаемой фазы необходимо проводить прецизионное измерение интенсивности линии в каждой точке, что достигается сканированием по точкам с накоплением большого количества импульсов. Фиксирование линий проводят, используя щели на гониометре $1:2:0.25$ и применяя монохроматизированное (монохроматор — плоская пластина графита) недублетное $\text{Cu } K_\beta$ -излучение в интервале углов, превосходящих в ~ 5 раз полуширину дифракционного максимума. Это необходимо, чтобы избежать дополнительных ошибок, связанных с численным анализом профиля сложной формы. Широкий интервал углов сканирования обеспечивает хорошую фиксацию «хвостов» линий, необходимую для точного определения коэффициентов Фурье. Большое значение имеет правильное определение профиля инструментальной линии [76]. В качестве эталона для получения инструментальной кривой выбирают корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) либо серебряную чернь, профили линий которых описываются функцией

$$b^2 = u \operatorname{tg}^2 \theta + v \operatorname{tg} \theta + w,$$

где u , v , w — константы, θ — угол Вульфа — Брэгга.

Определение субструктурных характеристик нанесенных катализаторов необходимо проводить в четыре этапа. Первый этап заключается в отделении дифракционных максимумов активного компонента от фона, обусловленного наличием носителя. В ходе обработки кривые интенсивности для катализатора и носителя нормируют, фон от носителя может быть аппроксимирован полиномом. В случае монофазной системы (например, металлической черни) задача упрощается и состоит в обычном отделении фона от дифракционного максимума.

Второй этап сводится к выделению из экспериментальной кривой интенсивности профиля, связанного с физическим уширением линии (учет инструментальной ширины линии). Третий этап — это нахождение той доли физического уширения линии, которая связана только с мелкодисперсностью (учет микроискажений). Для этого пользуются методикой Уоррена [77]. На втором и третьем этапах применяют метод разложения в ряды Фурье функций, описывающих профиль дифракционных максимумов эталона и исследуемого образца.

На четвертом этапе находят параметры распределения кристаллитов по размерам или функцию распределения. Профиль дифракционного максимума в принципе зависит от функции распределения кристаллитов по размерам. Однако, согласно [78], из профиля рентгеновских линий непосредственно можно определить распределение длин отрезков в кристаллите (хорд), перпендикулярных отражающей плоскости. Предполагают [79], что профиль линии hkl , обусловленной отражением от кристаллитов, совпадает с профилем дифракционной линии, которая возникает при наличии совокупности параллельных и некогерентных отрезков прямых, причем длины этих отрезков должны относиться как хорды зерен, перпендикулярные отражающей плоскости $[h, k, l]$. Согласно формуле Берто [79], интенсивность дифракционного максимума

$$I(x) = \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 \pi A m x}{(\pi A x)^2} q(m) dm,$$

где $x = \theta - \theta_v$ — угловое рассеяние относительно центра тяжести линии для угла θ ; $q(m)$ — функция вероятности распределения длин хорд m , перпендикулярных отражающей плоскости решетки в совокупности кристаллитов; $A = (2 \cos \theta) / \lambda$; θ — угол Вульфа — Брэгга; λ — длина волны излучения. Использование этого уравнения предполагает, что в профиль дифракционного максимума входит только та часть физического уширения, которая обусловлена малым размером кристаллитов. Профиль восстанавливают по коэффициентам Фурье и нормируют:

$$f_n(x) = f(x) / \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx.$$

Нормированная функция обладает рядом свойств [80]. Так, при $x=0$ (в максимуме) $f_n(0) = 1/\beta = DA$, где $D = \lambda / 2\beta \cos \theta$ — средний эффективный размер кристаллитов (по Селякову — Шерреру), β — интегральная полуширина профиля линии. Нормированная функция $f_n(x)$ связана с функцией $I(x)$ соотношением

$$I(x) = (M_1/A) f_n(x),$$

где M_1 — первый момент функции распределения длин хорд $q(m)$. Момент любого порядка функции распределения длин хорд

$$M_n = \int_0^{\infty} m^n q(m) dm, \quad M_2 = I(0)$$

можно выразить через M_1

$$M_{n+2} = (n+1)(n+2) M_1 \int_0^{\infty} m^n h(m) dm,$$

где $h(m)$ — косинусная часть Фурье-трансформанты $f_n(x)$.

Таким образом, имея профиль дифракционного максимума, в принципе можно определить параметры, характеризующие распределение кристаллитов по размерам, поскольку на основании этих данных определяются моменты кривой распределения хорд. По моментам кривой распределения можно восстановить саму функцию. Величина $V = M_2 - M_1^2$ характеризует дисперсию распределения. В работе [80], где использованы различные способы описания распределения, такие, как δ -функция, функция Гаусса, общее логарифмическое распределение, логнормальное распределение, было показано, что последнее достаточно корректно описывает распределение хорд в металлических частицах на разных носителях. Качество аппроксимации характеризуют коэффициентом достоверности. В нашей работе [81] также предполагалось, что хорды, имеющиеся в совокупности кристаллитов, подчиняются логнормальному закону распределения (ЛНР):

$$q(m) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2}\pi m} \exp - \left(\frac{\ln m - \ln \mu}{2\sigma^2} \right).$$

Параметры этого распределения μ и σ могут быть получены из моментов кривой распределения $q(m)$ по формулам

$$\mu = M_1^2 / \sqrt{M_2}, \quad e^{\sigma^2} = M_2 / M_1^2.$$

Для обработки экспериментальных данных составлена вычислительная программа. В качестве входной информации используется: 1) интенсивность двух рентгеновских линий образца и эталона, начальный и конечный углы сканирования; шаги сканирования образца и эталона; число Фурье-коэффициентов, которые должны быть рассчитаны; 2) интервал разложения; 3) положение максимума линии (либо задается само положение, либо рассчитывается центр тяжести); 4) параметр решетки и модуль Юнга. Модуль Юнга необходим для расчета микроискажений при использовании двух линий, соответствующих отражений от плоскостей $[h, k, l]$ разных направлений.

Выходными расчетными данными являются: 1) Фурье-коэффициенты исходных линий образца и эталона, Фурье-коэффициенты истинного физического уширения для каждой из линий, Фурье-коэффициенты уширения, обусловленного блочностью и микроискажениями, 2) восстановленные кривые истинного физического уширения и блочности, нормированные по площади; 3) моменты кривой распределения хорд по размерам; 4) распределение микроискажений; 5) средний размер частиц, вычисленный по формуле Селякова — Шеррера с использованием интегральной полуширины функции уширения, вызванного блочностью; 6) положение центров тяжести исходных линий.

Зная параметры ЛНР μ и σ , можно найти: 1) наиболее вероятный размер кристаллитов m_0 ; 2) средний размер кристаллитов в объеме m ; 3) поверхность, образуемую совокупностью кристаллитов.

Таким образом, метод определения субструктурных характеристик, основанный на гармоническом анализе профиля дифракционных пиков, дает сведения о размерах кристаллитов, которые в 10^3 раз превосходят длину волны, микроискажениях, уравновешенных в объеме кристаллитов, параметрах, определяющих распределение кристаллитов по размерам. Одним из важных случаев нарушения порядка в кристалле являются плоскостные беспорядки. Это особенно существенно для плотноупакованных структур или структур, образованных из плоских сеток, накладывающихся по определенному закону. Отклонения от общего закона наложения слоев относительно друг друга в таких структурах существенно влияют на профили дифракционных линий [76, 78].

В принципе все характеристики, получаемые рассматриваемым методом, кроме величин микроискажений, могут быть определены с помощью электронного микроскопа. Однако метод электронной микроскопии является локальным и требует наличия большого статистического набора данных, кроме того, электронный пучок может воздействовать на малые частицы с низкой температурой плавления. Площадь поверхности металлов на носителях можно также определить хемосорбционным методом. Однако он имеет ряд ограничений, обусловленных теми допущениями, которые положены в его основу. Применение этого метода предполагает селективность адсорбции, знание коэффициента стехиометрии хемосорбции адсорбата, наличие информации о числе поверхностных атомов металла. Метод определения субструктурных характеристик обычно применяют для установления размеров кристаллитов и величин микроискажений, уравновешенных в объеме кристаллита. Нам удалось дополнить эти сведения данными о распределении кристаллитов по размерам [84–83].

III. СТРУКТУРНЫЕ И СУБСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. Оксиды алюминия

а) Низкотемпературные формы

При дегидратации исходных гидроксидов алюминия выше 473 К в зависимости от их природы образуются различные низкотемпературные формы оксидов: аморфная, χ , γ , ρ , η . По структуре эти оксиды относят к дефектным шпинелям, в структуре которых по 24 катионным позициям распределено 21,33 катиона. В соответствии с требованиями стехиометрии и электронейтральности они описываются общей формулой $Al_{7/3}\square_{1/3}O_4$. Различия между формами проявляются в распределении вакансий по катионным позициям. Предполагают, что в γ - Al_2O_3 вакансии преимущественно расположены в октаэдрах, а в η -форме — в тетраэдрах [84–89].

Дифракционные картины для низкотемпературных форм оксида алюминия, полученных из псевдобемита, байерита, гиббсита, незначительно отличаются друг от друга. Каждой форме соответствуют характерные области различий дифракционной картины, анализ этих различий положен в основу количественного фазового анализа [20, 90, 91].

Кривые РРА для низкотемпературных форм отличаются друг от друга меньше, чем соответствующие им кривые интенсивности рассеяния (исключение составляет кривая РРА для аморфной фазы, полученной из осажденного гидроксида) [20, 92–94]. Это свидетельствует о близости их структур, равенстве межатомных расстояний и координационных чисел в первых координационных сферах.

Нами были изучены методом ППА структуры низкотемпературных оксидов, полученных из бемита, псевдобемита и байерита [95, 96].

Для расчета дифракционных картин в качестве исходных были взяты модели дефектных шпинелей с различным распределением вакансий: в октаэдрах — $Al[Al_{13,33}\square_{2,67}]O_{32}$ и в тетраэдрах — $Al_{5,33}\square_{2,67}[Al_{16}]O_{32}$. Расчеты проводили в рамках пространственной группы $Fd\bar{3}m$ с началом координат в тетраэдрическом катионе. На рис. 1 представлены экспериментальная и рассчитанная по модели шпинели с вакансиями дифракционные картины для η - Al_2O_3 . Как видно, в эксперименте самой интенсивной является линия 4.4.0., тогда как согласно расчету наиболее интенсивной должна быть 3.1.1. Кроме того, экспериментальная интенсивность линии 2.2.2. значительно выше расчетной. Существенным является также различие расчетной и экспериментальной плотностей: расчетная плотность

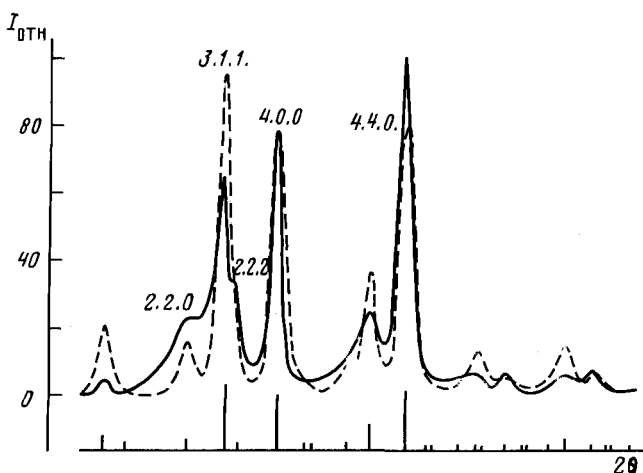


Рис. 1. Фрагменты экспериментальной (сплошная линия) и рассчитанной по модели дефектной шпинели с вакансиями (пунктир) дифракционных картин η - Al_2O_3 [96]

составляет $3,62 \text{ г/см}^3$, а экспериментальная — для разных форм от $3,35$ до $3,42 \text{ г/см}^3$. Фактор недостоверности R для обеих моделей, описываемых общей формулой $\text{Al}_{21,23}\square_{2,67}\text{O}_{32}$, составляет более 40% . Изменение распределения вакансий между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями не снижает R .

В реальной структуре низкотемпературных оксидов значительная часть анионов находится в виде OH^- -групп. Включив эти группы в структуру, можно описать оксиды общей формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $0 < n < 0,6$. Согласно этой формуле, соотношение количества катионов и кислорода становится иным и это дает возможность формально рассматривать другую шпинельную структуру, с большим количеством вакансий по катионам. Варьируя число этих вакансий в пределах от $2,67$ до $6,5$, что соответствует количеству молекул воды от 0 до $0,6$, можно уменьшить R -фактор до $\sim 30\%$ при оптимальном числе вакансий ~ 5 . Варьирование распределения вакансий по катионным позициям в указанных пределах не снижает R -фактор.

Пространственная группа $Fd\bar{3}m$ при выборе начала координат в точке $\bar{4}3m$ допускает существование двух пар катионных позиций: для восьмикратной позиции (тетраэдры) могут быть выбраны координаты $A(0; 0; 0)$ или $A^*(0,5; 0,5; 0,5)$, для шестнадцатикратной (октаэдры) — координаты $B(0,625; 0,625; 0,625)$ или $B^*(0,125; 0,125; 0,125)$. Использование только координат A^* и B^* равносильно сдвигу начала координат, что, естественно, не приводит к изменению R -фактора. Была рассмотрена модель типа $A_{x_1}A_{x_2}B_{y_1}B_{y_2}\text{O}_{32-z}(\text{OH}, \dots)_z$. Из стерических соображений следует, что использование координат типа A^* возможно только при одновременном удалении четырех близлежащих октаэдрических катионов B . В свою очередь размещение катионов B^* требует удаления двух близлежащих катионов A , сдвинутых относительно друг друга на вектор с координатами $0,25; 0,25; 0,25$, при этом B^* располагается в середине данного вектора.

Было рассчитано несколько моделей структуры низкотемпературных оксидов. Данные по моделированию структуры η - Al_2O_3 приведены в табл. 1, там же указаны факторы недостоверности и значения вычисленных плотностей. Из таблицы видно, что самый низкий фактор недосто-

Моделирование структуры η - Al_2O_3

Параметр	1	2	3	4
x :	—	—	—	1,5
x_z	5,66	8,0	7,75	6,75
y :	—	—	—	1,0
y_z	16,0	13,66	11,5	10,0
R	45,6	44,7	34,1	10,1
$d, \text{Å}/\text{см}^3$	3,60–3,70		3,33–3,35	

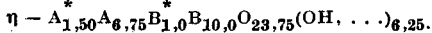
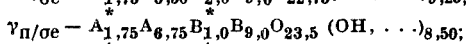
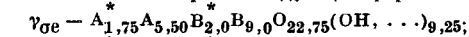
Примечание. Приняты следующие обозначения моделей: 1 — $\text{A}_{5,66}\text{B}_{2,33}\text{B}_{16}\text{O}_{32}$; 2 — $\text{A}_{13,66}\text{B}_{2,33}\text{O}_{32}$; 3 и 4 — $\text{A}_{x_1}^*\text{A}_{x_2}^*\text{B}_{y_1}^*\text{B}_{y_2}^*\text{O}_{32-z}(\text{OH}, \dots)_z$.

Таблица 2

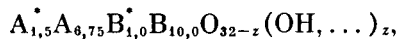
Структурные формулы и распределение катионов в низкотемпературных оксидах алюминия

Форма оксида	Доля тетраэдров (Т)	Доля октаэдров (О)	Т/О	А+В	А*+В*	$\frac{\text{А+В}}{\text{А*+В*}}$
γ_{oe}	0,40	0,60	0,66	14,5	3,75	3,9
$\gamma_{\text{п/oe}}$	0,46	0,54	0,85	15,75	2,75	5,7
η	0,43	0,57	0,75	16,75	2,5	6,7

Примечание. Рассмотрены следующие формы оксидов:



верности соответствует структурной формуле



где А, В — шпинельные, А*, В* — нешпинельные позиции катионов.

В табл. 2 приведены структурные формулы и данные по распределению катионов в низкотемпературных оксидах. Характерно, что анионное модифицирование низкотемпературных оксидов (включение ОН-групп в анионный каркас) влечет за собой катионное модифицирование (новые положения катионов алюминия). Такие соединения называют «протощпинельными» [97].

Из табл. 2 видно, что доля тетраэдрических катионов практически одинакова у всех форм (0,4–0,46). Наибольшее количество заполненных тетраэдров (8,5) при наименьшем количестве заполненных октаэдров (10,0) имеется у формы $\gamma_{\text{п/oe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. По соотношению числа тетраэдров и октаэдров оксиды располагаются в ряд $\gamma_{\text{п/oe}} > \eta > \gamma_{\text{oe}}$.

Таким образом, на основе реальной дифракционной картины с использованием метода полнопрофильного анализа нами установлено, что низкотемпературные формы γ - и η - Al_2O_3 не могут быть описаны как структуры шпинельного типа со статистическим, либо закономерным распределением вакансий. Если брать за основу пространственную группу $Fd3m$, то эти формы можно рассматривать как структуры, в которых статистически заполнены разрешенные две тетраэдрические и две октаэдрические позиции. Для каждой формы характерно свое количество

анионов в виде гидроксильных либо других остаточных групп типа NO_3^- , Cl^- и т. д.

В работе [98] OH-группы рассматриваются как элементы структуры низкотемпературных форм, но считается, что в катионной подрешетке имеются вакансии $\text{Al}_{20}\square_4\text{O}_{28}(\text{OH})_4$. Авторы работы [99], используя общую формулу Дебая для интенсивности рассеяния и сопоставляя синтезированные дифракционные картины с экспериментальными, подтвердили правильность описанной выше модели $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

б) Высокотемпературные формы

Высокотемпературные δ - и θ -формы оксида алюминия также широко применяют в качестве носителей для катализаторов высокотемпературных процессов. Они формируются из γ - и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем дегидратации при температурах выше 1100 К. Методом РРА показано [94], что наряду с потерей OH-групп при дегидратации происходит перестройка структуры, связанная с уменьшением заполнения октаэдрических и увеличением заполнения тетраэдрических позиций катионов, при этом заполняются новые, не характерные для низкотемпературных форм оксидов алюминия, катионные позиции. Высокотемпературные оксиды алюминия различаются заполнением катионных позиций и описываются общей формулой $\text{E}_R\text{A}_{x_1}\text{A}_{x_2}\text{B}_{y_1}\text{B}_{y_2}\text{O}_{32-f}(\text{OH}, \dots)_f$, где $R+x_3+x_4+y_3+y_4 < 21,33$; f — количество структурных OH- и других групп. Образование δ - и θ -форм можно рассматривать как результат структурной компенсации частичного удаления гидроксильных групп и других анионных «примесей» в процессе полной дегидратации гидроксидов до безводного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

в) Промотированные оксиды алюминия

Уточнение структур низкотемпературных оксидов алюминия дало возможность высказать предположение о механизме образования твердых растворов, нестехиометрических шпинелей, получаемых при введении катионов и анионов. Поскольку все ионные места в структурах оксидов охарактеризованы по своему положению в ячейке и по заполненности, возможно построение моделей гидроксооксидных соединений, модифицированных катионами и анионами.

В работах [100–106] изучены полиморфные превращения, происходящие в оксидах алюминия, и проанализирован фазовый состав и структура низкотемпературных оксидов, промотированных двух- и трехвалентными катионами (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+}). Показано [102–104], что образование низкотемпературных твердых растворов в этих системах происходит не путем заполнения вакансий в объемной структуре шпинели, а путем замещения определенных тетраэдрических и октаэдрических позиций в структуре протошпинели. Замещение в структуре протошпинели алюминия на двухвалентный катион без выраженного предпочтения к октаэдрическому и тетраэдрическому окружению приводит к нарушению электронейтральности молекулы Al_2O_3 . При этом избыточный заряд может быть скомпенсирован либо увеличением числа гидроксильных групп в анионном каркасе (при получении смесей гидроксидов путем совместного осаждения), либо удалением части анионов — OH^- , NO_3^- (при прокаливании). В обоих случаях наблюдается общее разупорядочение структуры, в частности анионного каркаса, что выражается в часто наблюдаемом уширении дифракционных максимумов. Возможен и другой путь компенсации избыточного заряда. Он может реализоваться, если катионы предпочтительно занимают тетраэдрические позиции, и состоит в перестройке катионного каркаса. Такая перестройка может быть достигнута

перемещением алюминия из позиций A' и B' в позиции A и B соответственно и расположением в позициях A двухвалентного катиона. При этом образуется нормальная шпинель типа AB_2O_4 . Нахождение двухвалентного катиона в тетраэдрической позиции A не требует структурной компенсации, поскольку оно соответствует расположению, типичному для шпинели. В таких системах с повышением температуры не происходит образования промежуточных δ - и θ -форм Al_2O_3 .

В работе [107] методом ППА было уточнено распределение катионов в структуре алюмомагниевого шпинели нестехиометрического состава. Катионы магния и алюминия были обнаружены в нехарактерных для шпинели позициях. Эти катионы рассматривают как точечные дефекты. Методом определения субструктурных характеристик установлено, что преобладающим типом дефектов в образце являются дефекты упаковки, обусловленные половинными дислокациями, концентрация которых практически совпадает с концентрацией обнаруженных точечных дефектов. Наличие в образце специфических протяженных дефектов, ориентация которых совпадает с направлением вектора половинной дислокации, подтверждено методом электронной микроскопии высокого разрешения. Для исследования нестехиометрической алюмомагниевого шпинели была использована версия программы ППА, в которой предусмотрена возможность уточнения индивидуальных профильных параметров дифракционных пиков. Решению этой задачи может также способствовать применение версий, использованных в работах [68, 108].

2. Углеродные носители для катализаторов

Углеродные материалы широко применяются в качестве сорбентов, но в последнее время пористые углеродные материалы стали также использовать как носители для металлических катализаторов и собственно катализаторы. Изучение структурных и субструктурных характеристик этих материалов имеет чрезвычайно важное значение для выявления их адсорбционных и текстурных особенностей для понимания химии их поверхности. К числу изучавшихся углеродных материалов относятся сибунит, алтунит, активные угли (сарановый и березовый), ацетиленовая сажа и бурогольный полукокс [20, 109–111].

Для сибунита были определены следующие характеристики: степень кристалличности $K=0,65$, доля ароматического углерода $A=1,0$, степень трехмерной упорядоченности $\gamma=0,3$, размеры кристаллитов в плоскости ароматических слоев $L_a=35$ Å, размеры кристаллитов в направлении, перпендикулярном плоскости ароматических слоев (толщина пачек слоев) $L_c=40$ Å. Для алтунита рентгенографически было найдено распределение частиц по размерам, дисперсия распределения $V=230$ Å², средний $L=20$ Å и наиболее вероятный $m_0=10$ Å размеры частиц. Установлено, что микродифракции в алтуните отсутствуют. Было предположено, что сибунит имеет графитоподобную структуру, а алтунит — алмазную. Проведены расчет межатомных расстояний r и координационных чисел для этих структур и определение этих структурных характеристик из кривой РРА (табл. 3, 4)

Рассмотрение табл. 3, 4 показало, что сибунит имеет несколько разупорядоченную структуру графита, а алтунит — структуру алмаза. Когерентно рассеивающим элементом для сибунита является глобула диаметром 35 Å, что соответствует ~100 элементарным ячейкам. В такой глобуле сохраняется слоистая структура, однако межслоевое расстояние вдоль оси с увеличено, что связано с азимутальной разориентацией графитовых сеток. Наряду с трехмерно упорядоченным кристаллическим углеродом в образце присутствует углерод в виде двумерных образова-

Таблица 3

Структурные характеристики
сибунита [20]

r, Å		К. ч.	
экспери- мент	расчет	экспери- мент	расчет
1,44	1,42	2,2	3
2,44	2,46	6,0	6
2,90	2,84	3,6	3
3,36	3,37	2,5	2
—	3,66	—	12
3,78	3,76	13,1	6
—	4,17	Пики	12
4,29	4,26	размыты	6
—	4,41	То же	12
4,88	4,92	»	6

Таблица 4

Структурные характеристики
алтунита [20]

r, Å		К. ч.	
экспери- мент	расчет	экспери- мент	расчет
1,58	1,54	2,4	4
2,54	2,52	11,4	12
3,02	2,96	10,1	12
3,46	3,57	3,0	6
3,90	3,89	10,0	12
4,38	4,37	22,0	24
4,78	4,63	16,0	16
5,22	5,28	24,0	24
5,74	5,64	24,3	24

ний, имеющих форму шестиугольников, т. е. весь углерод является ароматическим ($A=1$).

Алмазная структура алтунита характеризуется некоторым увеличением параметра ячейки a ($\Delta a=0,007$ Å). Такое изменение, по-видимому, связано с высокой дисперсностью этого материала (размер кристаллитов ~ 20 Å). Важной характеристикой алтунита является отсутствие микроискажений, уравновешенных в объеме кристаллита. Распределение частиц в этом материале является достаточно узким.

В число углеродных носителей входят также различающиеся своей пористой структурой активные угли: сарановый, березовый, буроугольный полукокс, ацетиленовая сажа [112]. Наиболее совершенной структурой обладает сарановый уголь: для него характерны наибольшая степень трехмерной упорядоченности ($\gamma=0,3$), высокие степени ароматичности и кристалличности. Кривые РРА этих углеродных материалов свидетельствуют о том, что сарановый уголь отличается также более выраженным дальним порядком, чем, например, ацетиленовая сажа, которая проявляет слабую трехмерную упорядоченность, малую ароматичность и кристалличность.

IV. СТРУКТУРНЫЕ И СУБСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНЕСЕННЫХ И НЕНАНЕСЕННЫХ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Развитие рентгенографических методов исследования высокодисперсных систем и уточнение структур носителей для катализаторов дали возможность провести прецизионный анализ систем высокодисперсный металл—носитель. В ходе исследований необходимо было ответить на вопрос, аддитивна ли система металл—носитель и можно ли использовать структурные и субструктурные характеристики высокодисперсных нанесенных металлов (черней) при исследовании нанесенных частиц. Могут ли черни служить эталонами для построения разностных кривых РРА? Какова роль носителя в стабилизации активного компонента?

Изучение структурных и субструктурных характеристик высокодисперсных нанесенных металлов Pt, Ir [35, 81], Pd [82] и Ni [112] показало, что по мере уменьшения размеров кристаллитов от 700 до 40 Å координационные пики (КП) на кривых РРА уширяются, а их площадь уменьшается. Среднеквадратичные смещения атомов относительно равновесного положения составляют $\sim 3\%$ от кратчайшего расстояния. Анализ кривых РРА показал, что черни находятся в полидис-

Субструктурные характеристики черной металлов [81, 82]

Кристалло- графическое направление	$L, \text{Å}$		$V \cdot 10^{-2}, \text{Å}^2$		$m_0, \text{Å}$		$\varepsilon \cdot 10^3$	
	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd
[111]	38	370	9,8	111	16	330	3,8	1,2
[100]	38	215	4,8	50	22	180	3,8	1,4

Таблица 6

Сравнение субструктурных характеристик высокодисперсных нанесенных и массивных металлов [83]

Образец, тем- пература об- работки	Pt, мас. %	$S_{уд.}$ $\text{м}^2/\text{г}$	Субструктурные характеристики			Микроиска- жения, $\varepsilon \cdot 10^3$
			$L, \text{Å}$	$V \cdot 10^{-2}, \text{Å}^2$	$m_0, \text{Å}$	
Pt/ Al_2O_3 , 773 К	3,8	88 ± 8	46	3,7	35	—
Pt/ Al_2O_3 , 1103 К	3,8	1	160	96	100	—
Pt-чернь, 773 К	—	6 ± 2	150	154	70	1,4
Pt-чернь, 333 К	—	—	38	9,8	20	3,8

персном состоянии, т. е. однозначной зависимости площадей КП на этих кривых от дисперсности не существует. Субструктурные характеристики ненанесенных металлов существенно зависят от средних размеров L кристаллитов (табл. 5): при больших L наблюдается более широкое распределение кристаллитов по размерам в основном в направлении роста частиц [111], тогда как малые частицы изотропны. Малые кристаллиты отличаются большими микроискажениями, которые приводят к изменению структурных характеристик — параметра элементарной ячейки (на $3 \cdot 10^{-3} \text{Å}$) и координационных чисел [35].

Сопоставление субструктурных характеристик ненанесенных и нанесенных высокодисперсных металлов было проведено на примере алюмоплатиновых катализаторов и платиновых черней [83]. В качестве объектов исследования использовали модельные катализаторы, содержащие 3,8 мас. % Pt на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и черни, прокаленные при различных температурах. Из табл. 6 видно, что чернь и нанесенный алюмоплатиновый катализатор, прокаленные при одной и той же температуре (773 К), характеризуются существенно разными средними размерами кристаллитов и дисперсиями распределения частиц по размерам. Распределение частиц платины по размерам в нанесенном катализаторе является более узким.

Структурные характеристики нанесенных металлов получены методом РРА. В табл. 7 указаны межатомные расстояния и площади КП, а также размеры кристаллитов (L) для алюмоплатиновых катализаторов, содержащих 2,4 и 7 мас. % Pt на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Анализ таблицы показывает, что только определенная доля Pt находится в ГЦК-структуре металла и она варьирует в пределах 0,5–0,7. Соотношение площадей КП, отвечающих разным координационным сферам (26:58:62:102 и 112:245:234:465) для катализаторов с содержанием Pt 2,4 и 7 мас. % соответственно близко к теоретическому 1:2:2:4. Это свидетельствует

Теоретические и экспериментальные значения межатомных расстояний (r) и координационных чисел для нанесенных алюмоплатиновых катализаторов

Координационная сфера	К. ч.	2,4% Pt/ γ -Al ₂ O ₃				7% Pt/ γ -Al ₂ O ₃			
		r , Å		площадь КП, эд. ²		r , Å		площадь КП, эд. ²	
		расчет	теория	расчет	теория	расчет	теория	расчет	теория
I	12	2,78	2,78	54	26	2,78	2,80	170	112
II	24	4,80	4,80	108	58	4,80	4,78	340	245
IV	24	6,21	6,20	108	62	6,21	6,16	340	234
VI	48	7,34	7,40	216	102	7,34	7,34	680	465
П _э /П _р *				0,51				0,69	
L, Å				30				40	

* П_э/П_р — отношение площадей координационных пиков экспериментальных к расчетным.

о том, что частицы металла упорядочены и хорошо окристаллизованы.

Таким образом, из сопоставления субструктурных и структурных характеристик ненанесенных и нанесенных металлов следует, что носитель существенно влияет на состояние металлических высокодисперсных частиц: структура нанесенных частиц более совершенна (не наблюдается характерного для черней изменения межатомных расстояний и координационных чисел, отсутствуют микроискажения). Становится ясным, почему аффинность изотерм адсорбции на нанесенных катализаторах соблюдается только в том случае, когда в качестве эталона берут окристаллизованную чернь [113]: по-видимому, на поверхности носителя металл находится в микромонокристаллическом состоянии, т. е. подобие адсорбционных свойств является следствием тождественности структурных и субструктурных характеристик.

Сравнение структурных и субструктурных характеристик нанесенных и ненанесенных металлов показывает, что высокодисперсные черни не могут быть эталонами для построения разностных кривых РРА при рассмотрении фазового состава нанесенных катализаторов.

Изучены также катализаторы, содержащие 1,5–30 мас. % платины, иридия, палладия на γ -, χ -, η - и θ -Al₂O₃ [36–38, 40, 114–117] и на углеродных носителях [39], оценена дисперсность активного компонента, получены данные о фазовом составе этих катализаторов на разных этапах их приготовления. Дисперсность и состав активного компонента зависят от условий приготовления катализаторов: при получении их методом пропитки носителей раствором металлсодержащего компонента существенную роль играют температура и состав газовой среды. После пропитки хлорсодержащим материалом и сушки на воздухе в катализаторах образуется комплекс между носителем и анионом (MCl)₂²⁻, причем часть хлор-ионов в этом комплексе замещена на гидроксильные группы. В результате активирования путем окислительной обработки при 723 К происходит разложение комплекса и между носителем и активным компонентом возникает фаза взаимодействия, включающая ион металла. Эта фаза имеет шпинелеподобную структуру [36, 115]. Ионы металла не распределены статистически на поверхности носителя, а входят в его структуру. Восстановленные катализаторы содержат не только металлическую фазу, но и фазу взаимодействия.

На рис. 2, а представлены фрагменты кривых интенсивности дифракционного рассеяния на носителе η -Al₂O₃ и катализаторе 10 мас. %

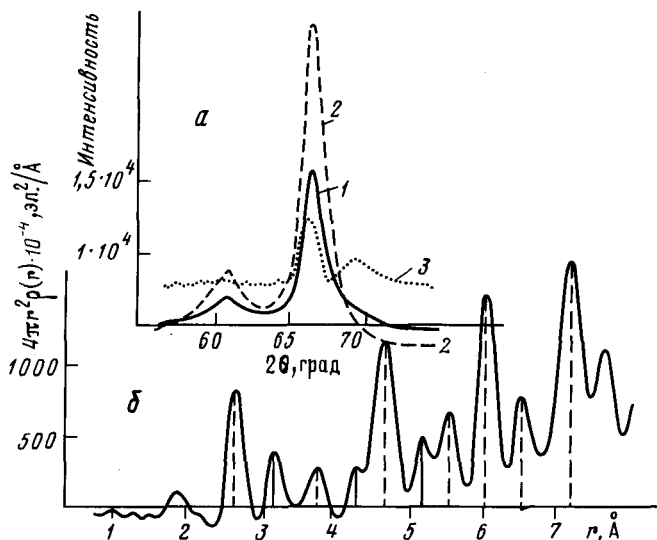


Рис. 2. Фрагменты кривых дифракционного рассеяния рентгеновских лучей на катализаторе 10% Ir/η-Al₂O₃ (1) и носителе (2) (в импульсах), а также разностная кривая интенсивности (3) (в электронных единицах) (а) и разностная кривая РРА, рассчитанная из РКИ [42] (б)

Ir/η-Al₂O₃, а также разностная кривая интенсивности (РКИ). На последней имеется дифракционный максимум иридия 0.2.2. ($2\theta=69^\circ 2'$) и максимум протошпинельной фазы 4.4.0., параметр ячейки которой увеличен на 0,01 Å по сравнению с параметром ячейки носителя. Положение линии 0.2.2. совпадает с теоретическим, рассчитанным для монокристалла иридия с ГЦК-решеткой. На основе РКИ построена кривая РРА (рис. 2, б), которая, наряду с пиками, отвечающими межатомным расстояниям в ГЦК-решетке иридия ($r=2,7; 3,84; 4,70; 5,43; 6,07; 7,18$ Å), содержит пики протошпинельной фазы взаимодействия ($r=3,3; 4,2; 5,2$ Å и т. д.). Количество иридия, вошедшего в виде ионов в фазу взаимодействия, определяется общим содержанием нанесенного металла, структурой носителя, температурой и составом газовой среды. При большом содержании иридия в ионной форме образцы проявляют повышенную хемосорбционную способность по отношению к водороду, что связано с дополнительной адсорбцией водорода на измененном носителе [37, 38].

Изучение различных нанесенных металлических катализаторов показало [20], что металл в общем случае может находиться в следующих состояниях: а) в виде металлических частиц, распределенных на поверхности носителя; б) в виде оксидных частиц или оксидной пленки на поверхности крупных кристаллитов; в) в виде фазы взаимодействия с носителем, которая образуется при активации (прокаливании на воздухе) катализаторов. Наличие этих состояний, их термическая устойчивость, наряду с диффузными процессами миграции атомов (частиц), влияют на одну из важнейших характеристик нанесенного катализатора — дисперсность активного компонента.

На рис. 3 представлены зависимости размеров кристаллитов платины D в алюмоплатиновом катализаторе и количества платины, входящей в фазу взаимодействия, от температуры в разных газовых средах. В окислительной среде (рис. 3, а) наблюдается антибатная зависимость между количеством Pt⁺ в структуре носителя и дисперсностью метал-

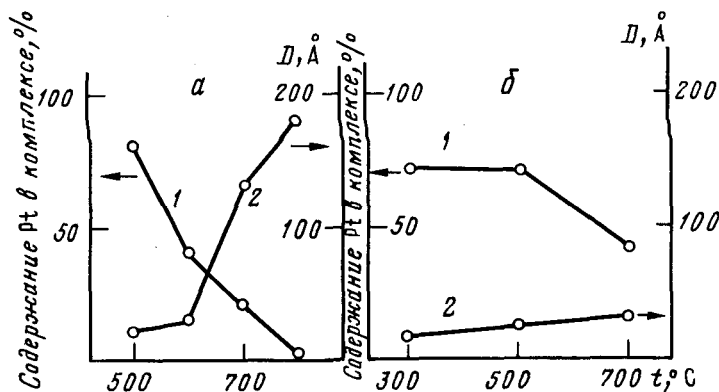


Рис. 3. Зависимости количества Pt^+ (1) и размера частицы Pt^0 (2) от температуры прокаливания алюмоплатинового катализатора в окислительной (а) и восстановительной (б) газовых средах [129]

лических частиц, распределенных на поверхности. Очевидно, разложение шпинелеподобной фазы приводит к концентрации атомов на поверхности и спеканию активного компонента. Уменьшение количества связанной с носителем платины, по-видимому, снижает число мест закрепления металлических частиц на поверхности носителя, что влечет за собой спекание этих частиц. Аналогичное объяснение дано, например, в [118] при рассмотрении роли ионов как «энергетических ловушек» для металлических частиц. В восстановительной среде (рис. 3, б) уменьшение количества платины, связанной с носителем, не вызывает резкого изменения размеров кристаллитов, поскольку выше 773 К наблюдается увеличение дисперсности активного компонента из-за растворения водорода в Pt [114]. При фазовых превращениях в носителе также происходит разрушение фазы взаимодействия, сопровождающееся

Таблица 8

Некоторые характеристики платиновых катализаторов на различных носителях

Носитель	Удельная поверхность носителя, м ² /г	Pt ⁰ /Pt ⁺	L, Å
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	140	0,6	30
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	350	0,5	30
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	70	0,4	30
SiO_2	300	1,0	100
C	600	0,4	30
ZnAl_2O_4	12	1,0	350

появлением высокодисперсных частиц металла [38]. Активные центры Pt^0 и Pt^+ проявляют разную каталитическую способность: Pt^0 активна в реакции дегидрирования циклогексана, Pt^+ — в реакции дегидроциклизации *n*-гептана [119, 120]. В табл. 8 представлены результаты сопоставления платиновых пропиточных катализаторов, нанесенных на различные по своей химической природе и по величине удельной поверхности носители.

Из таблицы видно, что количество металла, входящего в фазу взаимодействия, определяется не величиной поверхности носителя, а его

структурой. Объемная структура носителя определяет и количество реакционноспособных групп, которые могут участвовать в образовании мест закрепления высокодисперсных частиц нульвалентного металла.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Получение информации о структуре высокодисперсных биметаллических нанесенных катализаторов представляет собой достаточно трудную задачу, поскольку для этого пользуются в основном сравнительным методом: кривые РРА носителя, активного компонента с носителем, модифицирующего элемента с носителем сравнивают с кривыми РРА биметаллического катализатора. Поэтому результаты рентгенографического исследования в основном носят качественный характер и касаются фазового состава. Остановимся на изучении платинарениевых, платинаоловинных и никельоловинных катализаторов.

1. Платинарениевые катализаторы

В работе [121] были изучены платинарениевые катализаторы на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные методом пропитки. Сопоставляли образцы, содержащие только Pt, только Re и комбинацию 2 мас. % Pt + 0,8 мас. % Re. Анализ разностных кривых показал, что: 1) как в биметаллическом, так и в алюморениевом катализаторах нет фазы металлического рения; 2) площади КП структуры Pt в биметаллическом катализаторе меньше, чем в алюмоплатиновом; 3) площади КП структуры носителя в биметаллической системе для октаэдрических расстояний увеличиваются (рис. 4). Это позволило сделать вывод, что в биметаллическом катализаторе рений находится в окисленном состоянии (в процессе приготовления происходит взаимодействие носителя с ионами рения), а дисперсность платины возрастает.

Анализ дифракционных картин, снятых прецизионно с накоплением 2×10^5 импульсов, не показал характерного для платинарениевого сплава сдвига дифракционных максимумов. Были также изучены платинарениевые катализаторы на силикагеле, полученные методом последовательной пропитки носителя растворами NH_4ReO_4 и H_2PtCl_6 и нанесением металлоорганических комплексов $[\text{Re}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_3$ и $\text{Pt}(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2$ [122].

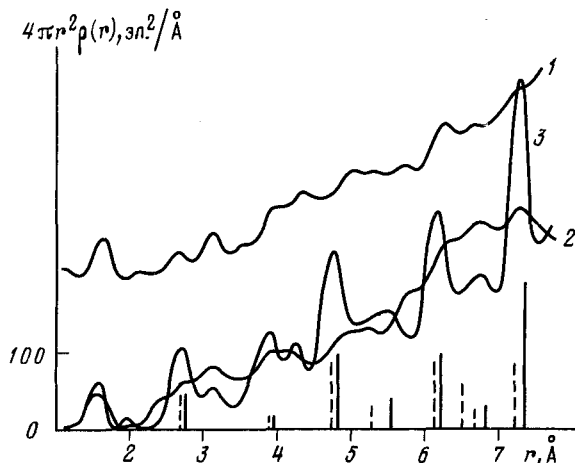


Рис. 4. Кривые РРА носителя SiO_2 (1) и платинарениевых катализаторов, полученных из металлоорганических соединений (2) и методом пропитки (3) [123]

На рис. 4 представлены кривые РРА двух изученных образцов. В пропиточном образце активный компонент находится в достаточно грубодисперсном состоянии: все КП соответствуют по площади и положению структурам металлических рения и платины, фазы сплава Pt—Re не наблюдается. На кривой РРА катализатора, полученного путем закрепления частиц платины на модифицированной ионами рения поверхности силикагеля, имеется только первый КП ГЦК-структуры платины. Отсюда следует, что платина кристаллизуется в высокодисперсном состоянии (диаметр кристаллитов ~ 6 Å). О состоянии рения можно судить по координационному пику при $r=2,48$ Å. Эта величина соответствует расстоянию Re—Re в трехъядерных комплексах рения, использованных для нанесения низковалентных ионов на поверхность силикагеля. Сделанные выводы были подтверждены другими физическими методами (EXAFS, РФЭС, хемосорбции) [123].

2. Платинаоловянные катализаторы

В процессе разработки термостойкого и селективного катализатора ароматизации парафиновых углеводородов [124, 125] было обнаружено, что ароматизирующая активность и стабильность катализаторов, синтезированных посредством взаимодействия тетрахлорида платины с низковалентными ионами олова, стабилизированными на поверхности оксида алюминия, значительно выше, чем у катализатора сравнения, приготовленного методом пропитки. Для выяснения причин модифицирующего действия олова исследовали образцы, содержащие 2,5 мас.% Sn и 2,6 мас.% Pt+3,9 мас.% Sn на γ -Al₂O₃. Вид кривых РРА (рис. 5) свидетельствует об отсутствии металлической фазы олова и сплавов Pt—Sn.

Дисперсность кристаллической фазы Pt высока (размер кристаллитов ~ 10 Å), олово входит в структуру носителя, образуя шпинелеподобную фазу (увеличивается площадь КП, соответствующих расстояниям А—В, В—О, В—В). Данные ЯГР также подтверждают, что олово не образует с платиной сплава, а находится в структуре носителя. Эффективный заряд на атомах платины понижается в присутствии ионов Sn²⁺ (данные РФЭС), что приводит к изменению ее адсорбционных и ката-

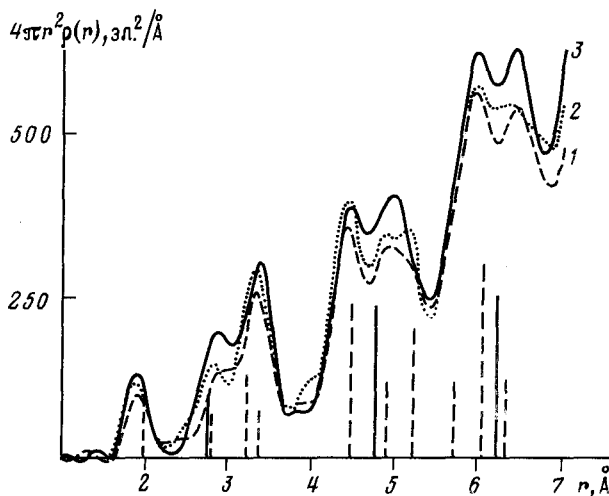


Рис. 5. Кривые РРА носителя γ -Al₂O₃ (1), алюмооловянного катализатора (2) и алюмоплатинооловянного катализатора (3) [124]

литических свойств. Координационно ненасыщенные ионы олова, находящиеся на поверхности носителя, являются центрами стабилизации атомов платины. Об увеличении энергии взаимодействия активного компонента с носителем свидетельствует термостабильность активной фазы (дисперсность платины, близкая к предельной, сохраняется длительное время вплоть до температуры восстановления ~ 873 К).

При использовании в качестве носителя оксида кремния, модифицированного ацетатом олова [126], фазовый состав активного компонента иной: часть олова ($\sim 1/3$) восстанавливается до нульвалентного состояния, образуя сплав Pt_3Sn , остальная часть химически связана с поверхностью SiO_2 . Таким образом, состояние олова на силикагеле иное, чем на $\gamma-Al_2O_3$. Каталитические свойства также различны: катализаторы на $\gamma-Al_2O_3$ ведут реакции гидрогенолиза и ароматизации при температурах выше 673 К и неактивны до этой температуры в реакциях гидрирования бензола и циклогексана, тогда как катализаторы на SiO_2 активны в первой реакции уже при 373 К, а во второй — при 523 К.

Платинаоловянные катализаторы на цинкалюминиевой шпинели применяют для проведения одностадийного дегидрирования низших парафинов до диолефинов в среде водяного пара при атмосферном давлении [127]. Исследование генезиса фазового состава катализаторов, содержащих $0,4 \div 1$ мас. % Pt + $1 \div 5$ мас. % Sn, на всех этапах приготовления показало, что газовая среда при предварительной термообработке существенно влияет на состав катализатора. Восстановление непосредственно после сушки как моно-, так и биметаллических катализаторов (H_2 , 848 К) приводит к образованию неактивных интерметаллических соединений с цинком (ZnO входит в состав носителя как избыточная фаза), состав этих соединений определяется содержанием ZnO . После активации в окислительной среде с водяным паром на рентгенограммах платинаоловянных и монометаллических платиновых катализаторов регистрируются линии платины, отвечающие нормальному параметру ячейки. Олово находится при этом в окисленном состоянии. При увеличении содержания Sn возрастает дисперсность платины (размер частиц уменьшается от 130 до 60 Å), уменьшается также доля хорошо окристаллизованной платины. После активации отсутствует взаимодействие активных компонентов между собой и с носителем, на поверхности носителя присутствуют фазы SnO_2 и Pt.

В ходе реакции дегидрирования образуется твердый раствор олова в платине с ГЦК-решеткой. При отношении $Pt : Sn = 1 : 3$ и $1 : 5$ образуется интерметаллическое соединение Pt_3Sn с примитивной кубической ячейкой, при большем содержании платины образуются сплавы $PtSn$ и $PtSn_2$.

Важной особенностью изученных катализаторов является то, что платинаоловянные сплавы устойчивы только в реакционной среде и образуются только под ее воздействием. Регенерация катализатора (освобождение от углеродистых отложений) приводит к разрушению сплавов. Однако при проведении нового цикла дегидрирования уже в течение первых минут платинаоловянные сплавы формируются вновь.

Интересна роль модифицирующей добавки. Олово в нанесенных на шпинели платиновых катализаторах может играть двоякую роль — либо служить промотором, значительно увеличивая активность и селективность платины в реакции дегидрирования низших парафинов (при этом в катализаторах образуются сплавы с содержанием олова ≤ 25 ат. %, имеющие структуру платины), либо являться каталитическим ядом (при образовании сплавов с большим содержанием олова). Аналогичные результаты получены для катализаторов, нанесенных на магнийалюминиевую шпинель.

3. Никельоловянные катализаторы

Добавка олова в алюмоникелевые катализаторы существенно изменяет направление превращения ненасыщенных углеводородов: никелевые катализаторы ускоряют реакцию гидрогенолиза, а никельоловянные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляют ароматизирующую способность при высоких температурах, что типично для катализаторов $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ [124].

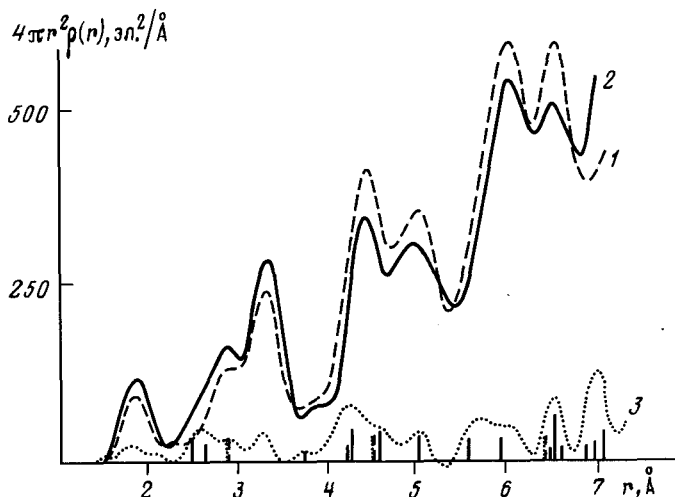


Рис. 6. Кривые РРА носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1), алюмоникельоловянного катализатора (2) и разностная кривая РРА (3) [128]

Дифрактометрические исследования в [128] никельоловянных катализаторов (1,7 мас. % Ni + 3,5 мас. % Sn на оксиде алюминия) показали, что в восстановленных при 823 К образцах формируется фаза $\alpha\text{-Sn}$ с размерами частиц 50 Å и фаза металлического никеля. На разностной кривой РРА (рис. 6) фиксируются фазы металлического никеля с ГЦК-структурой ($r=2,50$; 4,30; 5,56; 6,58 Å), металлического $\alpha\text{-Sn}$ ($r=2,97$; 3,17; 4,57; 6,49 Å) и металлического никеля с гексагональной структурой ($r=2,66$; 3,75; 4,33; 4,60; 5,08; 5,93 Å). Известно, что для стабилизации последней обязательно наличие примесей других металлов. Действительно, данные о влиянии температуры на относительную намагниченность никельоловянных катализаторов свидетельствуют, что их точка Кюри на 40° ниже, чем у катализатора без добавки. Это подтверждает факт образования никельоловянного сплава (содержащего 2% олова). Рентгеноспектральные данные и анализ спектров ЯГР также подтверждают наличие сплава Ni—Sn в изученном катализаторе, но данные ЯГР указывают и на присутствие в структуре носителя Sn^{+2} . На кривых РРА имеются также максимумы, отвечающие межатомным расстояниям в фазе взаимодействия олова и оксида алюминия ($r=1,76$, 3,30 Å). Поверхностные ионы Sn^{+2} на носителе, по-видимому, являются центрами стабилизации высокодисперсных частиц сплава.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, несмотря на кажущуюся малую информативность исходных дифракционных данных (дифракционные пики малы, размыты, часто налагаются друг на друга), соответствующая постановка эксперимента с обработкой результатов современными вычислительными

методами позволяет получать немало полезных сведений о фазовом составе (метод РРА), структурных (метод ППА) и субструктурных (РРА, МОСХ) характеристиках изучаемых объектов.

В последнее десятилетие для исследования структуры локального окружения заданного химического элемента стали широко использовать изучение дальней тонкой структуры его рентгеновских спектров поглощения (EXAFS-спектроскопия) [46, 47]. Этот метод имеет ряд преимуществ перед рентгеновским методом РРА: 1) избирательность, связанная с возможностью получения независимых кривых РРА для локального окружения каждого из химических элементов в образце; 2) возможность определения не только межатомных расстояний и координационных чисел, но и вида атомов в окрестности заданного атома. Обычно в этом методе применяют мощный источник рентгеновского излучения — синхротронное излучение, что делает его высокочувствительным и экспрессным. Такой источник может быть использован и в рентгенографическом методе. Однако метод EXAFS уступает рентгенографическому методу РРА в том отношении, что получаемая с его помощью информация в основном касается одной—двух координационных сфер в структуре, что существенно затрудняет анализ структурных характеристик. С другой стороны, методом EXAFS получают не абсолютные, а с фазовым сдвигом значения межатомных расстояний. Проблемы возникают и с определением координационных чисел.

Несмотря на существование ряда трудностей, касающихся и самих принципов метода EXAFS, и способов извлечения структурной информации, в настоящее время его широко используют для изучения катализаторов [47]. Данные для металлических нанесенных катализаторов, полученные этим методом, в основном совпадают с результатами, полученными ранее рентгенографическим методом РРА. По-видимому, целесообразно сочетание обоих методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лемберг Р. // Методы исследования катализаторов / Под ред. Дж. Томаса Р. Лемберга. М.: Мир, 1983. 294 с.
2. Андерсон Дж. // Структура металлических катализаторов. М.: Мир. 1978. С. 398.
3. Valvoda V. // First european powder diffraction conference: Abstracts. Munich, 1991. P. 7.
4. Gamarnik M. // Ibid. P. 38.
5. Mattern N. // Ibid. P. 41.
6. Shabeinikov L. G. / Ibid. P. 60.
7. Faudon J. F., Bergeret G., Renouprez A. // Ibid. P. 117.
8. Moroz E. M., Ushakov V. A., Bogdanov S. V. // Ibid. P. 118.
9. Richter K., Peplinski B., Doppler P. // Ibid. P. 128.
10. Скрышевский Р. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. шк., 1980. 328 с.
11. Темперли Г., Роулинсон Д. С., Рашбрук Дж. Физика простых жидкостей. М.: Мир, 1971. 308 с.
12. Шолтавец Ю. Г. Структура полупроводниковых расплавов. М.: Металлургия, 1984. 176 с.
13. Mozzi R., Warren B. E. // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2, № 7. P. 149.
14. Вайнштейн Б. К. // Кристаллография. 1957. Т. 2. С. 29.
15. Hoseman R., Bagchi S. N. // Direct analysis of diffraction by matter. Amsterdam, 1962. P. 111.
16. Стеция Я. И. // Кристаллография. 1973. Т. 18. С. 484.
17. Нагорный В. Г., Хакимов Д. К., Авдеев А. Н. // Там же. 1973. Т. 20. С. 900.
18. Брусенцев Ф. А. // Математические методы решения некоторых задач физики твердого тела и структурной химии с использованием ЭЦВМ. Киев: Наук. думка, 1973. С. 239.
19. Randall J. T. Diffraction of X-ray and electrons by amorphous solids, liquids and gases. London, 1964. 240 p.
20. Мороз Э. М. Дис. . . д-ра хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1989. 333 с.

21. Татарнинова Л. И. // Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука, 1983. С. 151.
22. Leonard A. J., Semaille P. N., Fripiat J. J. // Proc. British Ceramic Solid. 1969. V. 13. P. 109.
23. Ratnasamy P., Leonard A. J. // Catal. Rev. 1972. V. 6. P. 293.
24. Ratnasamy P., Leonard A. J., Rodrigue L., Fripiat J. J. // J. Catal. 1973. V. 29. P. 374.
25. Ratnasamy P., Leonard A. J. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 1838.
26. Gallezot P., Bienenstock A., Boudart M. // Nouv. J. Chim. 1978. V. 2. P. 263.
27. Рухтер К. Г. Дис... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР. 1973. 144 с.
28. Рухтер К. Г., Керчик С. В., Симонова Л. Г., Борисова М. С. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. С. 1298.
29. Рухтер К. Г., Мороз Э. М., Левицкий Э. А., Коломийчук В. Н. // Там же. 1975. Т. 16. С. 1578.
30. Halder N. C., Metzger R. J., Wagner C. N. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 1259.
31. Keeting D. T. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 923.
32. Grigson C. W., Barton E. // Brit. J. Appl. Phys. 1966. V. 17. P. 1019.
33. Grigson C. W., Barton E. // Ibid. 1967. V. 18. P. 175.
34. Коломийчук В. Н. // Методы исследования каталитических систем. I. Рентгенография катализаторов / Под ред. В. Н. Коломийчука. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1977. С. 67.
35. Moroz E. M., Bogdanov S. V., Ushakov V. A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1978. V. 9. P. 109.
36. Мороз Э. М., Ушаков В. А., Космамбетова Г. Р. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 1446.
37. Мороз Э. М., Богданов С. В., Буянова Н. Е., Коврижина О. С. // Там же. 1978. Т. 19. С. 1029.
38. Мороз Э. М., Богданов С. В., Ушаков В. А., Левицкий Э. А. // Там же. 1979. Т. 20. С. 173.
39. Рухтер К. Г., Левицкий Э. А., Коломийчук В. Н., Мороз Э. М. // Там же. 1975. Т. 16. С. 1578.
40. Kimkhai O. N., Kuznetsov B. N., Pashkovskaya N. A. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1977. V. 6. P. 393.
41. Мороз Э. М., Трипольский А. А., Рындин Ю. А., Кузнецов Б. Н. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 1531.
42. Мороз Э. М., Ушаков В. А., Богданов С. В., Гусев В. А. // Методы исследования каталитических систем. I. Рентгенография катализаторов / Под ред. В. Н. Коломийчука. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1977. С. 53.
43. Krebs H., Gruber H. J. // Z. Naturforschung. A. 1967. V. 22. S. 96.
44. Колосов П. Е. // Катализ в нефтехимии и нефтепереработке: Региональная школа-семинар молодых ученых. Омск. 1990. С. 91.
45. Колосов П. Е., Мороз Э. М. // Кинетика и катализ (в печати).
46. Кочубей Д. И. // Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 418.
47. Кочубей Д. И., Бабанов Ю. А., Замаев К. И. и др. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с.
48. Rietveld H. M. // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65.
49. Young R. A., Mackie P. E., von Dreel R. B. // Ibid. 1977. V. 10. P. 262.
50. Khatak C. P., Cox D. E. // Ibid. P. 405.
51. Calvert L. D., Gobe E. J., Page Y. // Acta Crystallogr. 1981. V. 37. P. 314.
52. Young R. A., Wiles D. B. // Adv. X-Ray Analysis. 1981. V. 24. P. 1.
53. Кирик С. Д., Борисов С. В., Федоров В. Г. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 2. С. 130.
54. Кирик С. Д., Якимов И. С. // Тр. Ин-та цветных металлов. Красноярск, 1985. С. 20.
55. Clark C., Smith D. K., Jonson G. G. // Bull. Exper. Stat. Pennsylvania. 1973.
56. Albinati A., Willis B. T. // J. Appl. Crystallogr. 1982. V. 15. P. 361.
57. Pawley G. S. // Ibid. 1980. V. 13. P. 630.
58. Цыбуля С. В., Соловьева Л. П. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1988, № 38. С. 46.
59. Соловьева Л. П., Цыбуля С. В., Заболотный В. А. // Тр. семинара «Рентгеноструктурный анализ поликристаллов». Ростов-на-Дону: Изд-во Калмыцкого ун-та, 1986. С. 81.
60. Howard C. J. // J. Appl. Crystallogr. 1982. V. 15. P. 615.
61. Brown A., Edmonds J. M. // Adv. X-Ray Analysis. 1980. V. 23. P. 361.
62. Коган В. А., Куприянов М. Ф., Фесенко Е. Г. // Кристаллография. 1988. Т. 33. С. 1368.
63. Kogan V. A., Kupriyanov M. F. // First european powder diffraction conference. Abstracts. Munich. 1991. P. 16.

64. *Caglioti G., Paoletti A., Ricci F. P.* // Nucl. Instrum. 1958. V. 3. P. 223.
65. *Hewat A. N.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 6. P. 2559.
66. *Lucas B. W.* // Acta Crystallogr. 1979. V. 35B. P. 1038.
67. *Moraveck B., Montgolfier P., Renouprez A. J.* // J. Appl. Crystallogr. 1977. V. 10. P. 184.
68. *Glazer A., Mabud S.* // Acta Crystallogr. 1978. V. 34. P. 1060.
69. *Ушаков В. А., Мороз Э. М.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 968.
70. *Bosman H.* // Acta Crystallogr. 1970. V. 26. P. 649.
71. *Burchard G., Rudolff W.* // Ztschr. anorg. allg. Chem. 1978. B. 445. S. 79.
72. *Mangeli A.* // Reactiv. Solids. Proc. 8th Intern. Symp. Göteborg, 1976. N. Y., 1977. P. 1.
73. *Соловьева Л. П., Цыбуля С. В., Оленькова И. П., Плясова Л. Н.* // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 5. С. 177.
74. *Смушков И. В., Ткаченко В. Ф.* // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков: ХГУ, 1967. Вып. 2. С. 43.
75. *Мороз Э. М.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1971. 146 с.
76. *Иверонова В. И., Ревкевич Г. П.* // Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1978. С. 129.
77. *Уоррен В. Е.* // Успехи физики металлов. М.: Металлургиздат, 1963. Т. 5. С. 172.
78. *Гинье Е.* Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 392 с.
79. *Bertaut E.* // Acta Crystallogr. 1950. V. 3. P. 14.
80. *Spindler H., Orban P., Westphal B.* // Kristalle und Technik. 1977. B. 17. S. 517.
81. *Мороз Э. М., Богданов С. В. и др.* // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 171.
82. *Богданов С. В., Мороз Э. М., Цыбуля С. В.* // Там же. 1984. Т. 25. С. 1203.
83. *Богданов С. В., Мороз Э. М., Цырульников П. Г. и др.* // Там же. 1988. Т. 29. С. 498.
84. *Липпенс Б. К., Стеггерда И. И.* Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. 190 с.
85. *Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г.* Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981. 307 с.
86. *Spittler C. A., Pollack S. S.* // J. Catal. 1981. V. 69. P. 241.
87. *Руксби Х. П.* Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965. 405 с.
88. *Yamaguchi S.* // Ztschr. anal. Chem. 1974. B. 270. S. 191.
89. *Leonard A. J., Semaille D., Fripiat J. J.* // Proc. British Ceram. Soc. 1969. V. 13. P. 103.
90. *Мороз Э. М., Камбарова Т. Д.* // Методы исследования каталитических систем. 1. Рентгенография катализаторов / Под ред. В. Н. Коломийчука. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1977. С. 110.
91. *Шкрабина Р. А., Воробьев Ю. К., Мороз Э. М. и др.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 1080.
92. *Воробьев Ю. К., Шкрабина Р. А., Мороз Э. М. и др.* // Там же. 1981. Т. 22. С. 1595.
93. *Ушаков В. А., Мороз Э. М.* // Там же. 1985. Т. 26. С. 963.
94. *Ушаков В. А., Мороз Э. М.* // Там же. 1985. Т. 26. С. 1200.
95. *Moroz E. M., Ushakov V. A., Bogdanov S. B.* // 15th Congress and general assembly of international union of crystallography collected. Abstracts. Bordeaux (France), 1990. P. 374.
96. *Ushakov V. A., Moroz E. M.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1984. V. 24. P. 113.
97. *Эренбург Г. Б., Фатеева В. П., Миньков А. И. и др.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1981. Т. 1, № 2. С. 54.
98. *Soled S.* // J. Catal. 1983. V. 81. P. 252.
99. *Espinat D., Thevenot F., Malkio K.* // 12th European crystallographic meeting. Abstracts. Moscow, 1989. V. 3. P. 280.
100. *Кукулина В. Н., Левицкий Э. А., Плясова Л. М. и др.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 1269.
101. *Иванова А. С., Дзисько В. А., Мороз Э. М. и др.* // Там же. 1985. Т. 26. С. 429.
102. *Мороз Э. М., Кукулина В. Н., Ушаков В. А.* // Там же. 1987. Т. 28. С. 699.
103. *Дзисько В. А., Иванова А. С., Плясова Л. М., Кетчик С. В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 983.
104. *Moroz E. M., Kirichenko O. A., Ushakov V. A., Levitski E. A.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. V. 28. P. 9.
105. *Шкрабина Р. А., Мороз Э. М., Левицкий Э. А.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 1293.
106. *Лимарь Т. Ф., Казан Ю. А., Шепеленко Л. А., Кисель Н. Т.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8. С. 500.
107. *Цыбуля С. В., Соловьева Л. П., Крюкова Г. Н., Мороз Э. М.* // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 3. С. 18.
108. *Lutterotti L., Scardi P.* // J. Appl. Crystallogr. 1990. V. 23. P. 246.

109. *Yermakov Yu. I., Surovikin V. F., Plaksin G. V. et al.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 33. P. 435.
110. *Kuznetsov V. L., Aleksandrov M. N., Zagoruiko I. V. et al.* // *Carbon.* 1991. V. 29. P. 665.
111. *Симонов П. А., Мороз Э. М., Лихолобов В. А., Плаксин Г. В.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1990. С. 1478.
112. *Moroz E. M., Mikhailenko S. D., Dzhunusov A. K., Fasman A. B.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1991. V. 43. P. 63.
113. *Буянова Н. Е., Запиреева О. Ф., Карнаузов А. П. и др.* // *Кинетика и катализ.* 1977. Т. 18. С. 736.
114. *Ушаков В. А., Мороз Э. М., Рухтер К. Г. и др.* // *Докл. АН СССР.* 1974. Т. 219. С. 158.
115. *Ушаков В. А., Мороз Э. М., Ждан П. А. и др.* // *Кинетика и катализ.* 1978. Т. 19. С. 744.
116. *Ushakov V. A., Moroz E. M.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1985. V. 27. P. 351.
117. *Мороз Э. М., Михайленко С. Д., Джунусов А. К. и др.* // *Кинетика и катализ.* 1990. Т. 31. С. 1506.
118. *Ермаков Ю. И.* // *Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов.* Новосибирск: Ин-т катализа, 1978. Ч. 1. С. 90.
119. *Smolikov M. D., Belyi A. S., Nizovskii A. et al.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1988. V. 37. P. 437.
120. *Belyi A. S., Smolikov M. D., Ostrovskii N. M., Duplyakin V. K.* // *Ibid.* 1988. V. 37. P. 457.
121. *Ушаков В. А., Мороз Э. М., Бурсиан Н. Р. и др.* // *Кинетика и катализ.* 1979. Т. 20. С. 177.
122. *Старцев А. Н., Моравская Т. М., Кузнецов Б. Н. и др.* // *Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов.* Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1978. Ч. 2. С. 157.
123. *Ермаков Ю. И., Кузнецов Б. Н., Старцев А. Н.* // Там же. С. 195.
124. *Рындин Ю. А., Мороз Э. М., Кузнецов Б. Н. и др.* // Там же. С. 239.
125. *Дуплякин В. К.* // Там же. Ч. 1. С. 74.
126. *Кузнецов Б. Н., Старцев А. Н., Дуплякин В. К.* // Там же. Ч. 2. С. 43.
127. *Пазомов Н. А., Буянов Р. А., Котельников Г. Р. и др.* // VII Советско-японский семинар по катализу: Докл. Иркутск. 1983. С. 172.
128. *Мороз Э. М., Кузнецов Б. Н., Старцев А. Н. и др.* // *Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов.* Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1978. Ч. 2. С. 219.
129. *Мороз Э. М.* // *Физикохимия ультрадисперсных систем.* М.: Наука, 1987. С. 85.

Институт катализа СО РАН

THE X-RAY STUDY OF THE SUPPORTS AND CARRIED METALLIC CATALYSTS

Moroz E. M.

The possibilities of applying some X-ray methods for the investigation of multicomponent highly dispersed systems: the method of the radial atoms distribution, the whole profile X-ray analysis, the method for the substructural characteristics determination are examined. The examples of structural and substructural characteristics determination of the main catalyst's carriers as well as carried and non-carried metallic catalysts are given.

The bibliography contains 129 references.