

Рентгенографическая структурная диагностика наноматериалов

Э.М.Мороз

Учреждение Российской академии наук

Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения РАН

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, факс (383) 330–8056

Представлены данные по развитию и использованию рентгенографического метода радиального распределения электронной плотности, основанного на интегральном анализе рассеяния рентгеновских лучей, при исследовании наноматериалов, в частности оксидных носителей для катализаторов. Метод дает информацию о межатомных расстояниях и координационных числах в структуре, а также позволяет обнаружить и оценить размеры нанообразований (фаз) размером < 3 нм, которые не выявляются при обычном рентгенофазовом анализе. Рассматриваемый метод чувствителен к изменениям локальной структуры в области протяженностью 1–3 элементарные ячейки, поэтому его успешно используют для выявления различных дефектов в нанообъектах любого состава.

Библиография — 124 ссылки.

Оглавление

I. Введение	315
II. Общие сведения о рентгенографическом методе исследования радиального распределения электронов	316
III. Сравнительный метод радиального распределения электронной плотности	321
IV. Исследование оксидных систем — носителей для катализаторов	323
V. Заключение	332

I. Введение

Уровень современных исследований в области создания эффективных наноматериалов определяется не только развитием новых методов их синтеза и корректного тестирования физико-химических свойств, но и уровнем проведения структурной диагностики, поскольку структура нанокристаллических фаз — важная характеристика, определяющая свойства наноматериала. Одним из основных моментов аттестации наноматериалов является установление состава и структурных особенностей фаз, составляющих эти материалы. Так, в случае нанесенных металлических катализаторов — типичных представителей наноматериалов — каталитически активные наночастицы и кластеры металла, как правило, имеют локальную структуру, отличную от структуры массивной металлической фазы, например, вследствие взаимодействия с матрицей носителя. Это яркий пример того, что для структурной диагностики катализаторов требуются методики, учитывающие специфику локальной структуры их компонентов.

Для получения информации о фазовом составе и структуре материала чаще всего применяют рентгенографические

методы, базирующиеся на анализе положений, профилей и интенсивностей брэгговских рефлексов. Используя различные варианты полнопрофильного анализа (ППА), основанные на рассмотрении совокупности дифракционных пиков, а также изучая субструктурные характеристики с помощью гармонического анализа профиля отдельных пиков, получают информацию об усредненной атомной структуре и параметрах, определяющих субструктурные характеристики материала. Однако применение этих методов к исследованию строения наноматериалов зачастую затруднено и малоинформативно по нескольким причинам.

Во-первых, характерной особенностью наноматериалов является высокая дисперсность и разупорядоченность составляющих фаз, поэтому их дифракционные картины характеризуются сильным уширением пиков вплоть до слияния с фоном.

Во-вторых, изучение структуры нанокompозитов усложняется проблемой определения количественного соотношения фаз, например количественного соотношения каталитически активных наночастиц металла и частиц матрицы (носителя) для нанесенных катализаторов. Нередко исследователи имеют дело с сильно разбавленными системами. В таком случае вклад в дифракционную картину от высокодисперсного активного компонента весьма мал и его анализ осложняется.

В-третьих, возможен неаддитивный характер дифракции для нанокompозитной системы, обусловленный взаимодействием в ней нанофаз.

В-четвертых, часто нанокристаллические материалы характеризуются многочисленными дефектами, локальными нарушениями периодической структуры, наличием межблоч-

Э.М.Мороз. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИК СО РАН. Телефон: (383) 326–9532, e-mail: emoroz@catalysis.ru

Область научных интересов: дифракционные методы исследования структуры различных материалов, в том числе наноматериалов; гетерогенный катализ, кристаллохимия, кристаллография.

Дата поступления 1 июня 2010 г.

ных границ, которые способствуют появлению дополнительных напряжений, искажающих структуру кристаллитов.

Перечисленные факторы приводят к изменениям дифракционной картины. Вместе с тем стабилизация нанофаз часто обусловлена именно наличием в них структурных дефектов либо взаимодействием с матрицей, на которой происходит формирование таких фаз. Из-за этого усредненная структура нанофаз отличается от локальной, хотя последняя часто определяет такие важные свойства наноструктур, как термостабильность, прочность, электронные, оптические, каталитические свойства и т.д.

С учетом сказанного очевидно, что для развития исследований фазового состава и особенностей локальной структуры наносистем требуются методики, учитывающие специфику рассеяния рентгеновских лучей на таких системах. Значительный интерес к наноматериалам стимулируют работы по развитию методов их структурной диагностики, поэтому ряд исследовательских групп занимается разработкой новых подходов и программ для структурного анализа нанокристаллов, исходя из общих положений о рассеянии рентгеновских лучей на материалах.^{1–5}

Наиболее полная структурная информация содержится во всем профиле рентгенограммы, поэтому для исследования высокодисперсных материалов необходимо развитие методов, в которых используется эта информация. Известно, что дифракционная картина от поликристаллов с размерами области когерентного рассеяния $< 1–3$ нм аналогична дифракционной картине от аморфного материала: она характеризуется широко размытыми диффузными гало. В связи с этим к изучению структуры нанообъектов целесообразно адаптировать методы, применяющиеся для изучения рентгеноаморфных материалов — жидкостей, стекол, сплавов.^{6,7} Для изучения структуры таких материалов используется рентгенографический метод исследования радиального распределения атомов (РРА) или радиального распределения электронной плотности (РРЭП),^{8–11} называемый также методом анализа парных функций распределения (PDF-analysis). Последний метод активно развивается междисциплинарной командой специалистов по исследованию структуры нанокристаллов (Nanoscale Interdisciplinary Research Team (NIRT) on the Structure of Nanocrystals), в состав которой входят ведущие сотрудники университетов США.^{12–16}

Интересную информацию о структуре также можно получить, используя метод XAFS-спектроскопии (X-ray Absorption Fine Structure), который дает возможность изучать тонкую структуру, появляющуюся в рентгеновских спектрах вблизи краев поглощения атомов, составляющих вещество.

Анализ спектров поглощения позволяет получить данные об электронной структуре и структуре локального окружения исследуемых атомов. Так, изучая картину, появляющуюся непосредственно перед краем поглощения, можно определить симметрию и величину искажения локального окружения атомов. Исследуя с помощью метода XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ближнюю тонкую структуру в области энергий, простирающейся от края поглощения до энергии на ~ 30 эВ выше него, можно установить валентность атомов, распределение электронной плотности, строение электронных зон. Изучение методом EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) протяженной тонкой структуры, простирающейся в области энергий от 30 до ~ 1500 эВ выше края поглощения, дает возможность с достаточно высокой точностью определять межатомные расстояния, координационные числа и тип атомов в локальном окружении атомов, на краю поглощения которых проводятся исследова-

ния. XAFS-Спектроскопия имеет безусловное преимущество перед традиционными рентгеновскими методами исследования при изучении объектов сложного химического состава, особенно если концентрация интересующих атомов в образцах относительно мала.^{17–21}

Значительным преимуществом метода EXAFS по сравнению с РРЭП является селективность: в методе EXAFS рассматриваются расстояния различных атомов относительно выбранного, тогда как в методе РРЭП суммируются все расстояния заданной величины, независимо от природы атома. Однако достоинством метода РРЭП является то, что он дает абсолютные значения межатомных расстояний, а метод EXAFS — с поправкой на фазовый сдвиг. Кроме того, в методе РРЭП с одинаковой точностью получают прямую информацию о межатомных расстояниях и координационных числах для нескольких координационных сфер в структуре, а в методе EXAFS — только для первых координационных сфер. Благодаря этой особенности метода РРЭП его успешно применяют для изучения фазового состава наносистем — диагностируют фазы, которые не выявляются при обычном фазовом анализе, если размеры области когерентного рассеяния < 3 нм. В методе РРЭП фазовый анализ проводят по совокупности межатомных расстояний и координационных чисел, присущих определенной фазе (структуре), а не по межплоскостным расстояниям и интегральным интенсивностям, как это обычно делается в рентгенофазовом анализе (РФА).

В задачу настоящего обзора не входит анализ публикаций, посвященных различным специальным методам, в которых используются данные о тонкой структуре спектров поглощения (EXAFS, XANES, Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure (NEXAFS)), хотя их успешно применяют для получения информации о локальной структуре различных материалов.^{18–25} Автор намеренно остановился на тонкостях использования метода РРЭП, чтобы показать, с одной стороны, перспективность его применения для любых материалов (на основе неорганических, органических, металло-органических соединений), а с другой — трудности, с которыми могут встретиться пользователи метода при интерпретации данных по фазовому анализу и локальной структуре. К сожалению, практически отсутствуют публикации, в которых на одних и тех же объектах изучалась структура с использованием и рентгенографических (PDF, РРЭП), и спектральных (XAFS) методов, хотя данные этих методов взаимно дополняют друг друга.²⁵

Разработанный в Институте катализа СО РАН сравнительный метод,^{26,27} основанный на сопоставлении модельных кривых РРЭП, которые рассчитаны для известных хорошо окристаллизованных структур, с экспериментальными кривыми РРЭП для нанообъектов такого же состава, позволяет установить не только фазовый состав, но и особенности локальной структуры наноматериалов.

II. Общие сведения о рентгенографическом методе исследования радиального распределения электронов

1. Формулы расчета радиального распределения электронов

По рассчитанным значениям межатомных расстояний и координационных чисел можно сделать одномерное описание ближнего порядка атомов в структуре, аналогично тому, как это делается с помощью одномерной функции Паттер-

сона. Данный подход был разработан в середине XX в. и первоначально применялся в основном к исследованию локального порядка в жидкостях (ввиду отсутствия для них более информативных структурных методов). Метод РРЭП основан на интегральном анализе всей кривой интенсивности рассеяния рентгеновских лучей. Как и многие другие рентгеновские методы, базирующиеся на одномерных радиальных распределениях, анализ РРЭП стал интенсивно развиваться в 1980-е годы благодаря применению рентгеновского синхротронного излучения.¹⁹

В основе метода РРЭП лежит зависимость между функцией радиального распределения атомной (электронной) плотности $\rho(r)$ и интенсивностью когерентного рассеяния рентгеновских лучей при дифракции.^{28, 29} В случае монокристаллических систем эта связь в сферических координатах описывается известным уравнением

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i(s) \cdot \sin(sr) ds, \quad (1)$$

где r — межатомное расстояние,

$$\rho_0 = \frac{dN_A}{M}$$

— средняя атомная плотность в единице объема, d — пикнометрическая плотность, N_A — число Авогадро, M — молекулярная масса,

$$s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

— модуль вектора обратного пространства, θ — угол Вульфа–Брэгга; λ — длина волны излучения; $i(s)$ — интенсивность когерентного рассеяния — величина, которая получена из экспериментальной интенсивности дифракционного рассеяния, исправленной на различные факторы,

$$i(s) = \frac{J(s)}{Nf^2(s) - 1},$$

где $J(s)$ — измеренная интенсивность рассеяния, N — число атомов, участвующих в рассеянии, $f(s)$ — атомный фактор рассеяния.

Из-за невозможности измерения экспериментальной кривой интенсивности рассеяния на бесконечных пределах при расчете по интегральному уравнению (1) бесконечные пределы интегрирования меняют на конечные (от $S_{\min}$ до $S_{\max}$), соответствующие пределам измерения рассеяния рентгеновских лучей. Возникающий при этом «эффект обрыва» сказывается в появлении на кривых РРЭП ложных максимумов, о выявлении и учете которых будет сказано ниже.

В случае системы, состоящей из различных атомов, применяется приближенное решение, поскольку атомный фактор рассеяния f каждого атома зависит от s по-разному. Обычно вводят единичный атомный фактор f_e , определяемый следующим образом:

$$f_e = \frac{\sum_a n_a f_a(s)}{\sum_a n_a k_a},$$

где n_a — число атомов «а» в эффективной молекуле исследуемого объекта, k_a — эффективная рассеивающая способность атома по сравнению с единичным фактором рассеяния, или

эффективное число электронов атома «а». Значение k_a определяется по формуле Вайнштейна,³⁰ при этом все атомные факторы нормируются на атомный фактор наиболее легкого атома, рассеивающая способность которого принимается за единицу.

Формула для расчета кривой радиального распределения для системы, состоящей из различных атомов, остается такой же, как выражение (1), но характеризует уже радиальное распределение электронной плотности, а входящие в нее величины $\rho(r)$, ρ_0 и $i(s)$ имеют следующий вид:

$$\rho(r) = \sum_a \sum_b n_a k_a k_b \rho_{ab},$$

$$\rho_0 = \frac{\sum_a (n_a k_a)^2 dN_a}{M},$$

$$i(s) = \frac{J(s)/N - \sum_a n_a f_a^2(s)}{f_e^2(s)},$$

где ρ_{ab} — распределение электронной плотности в сфере радиусом r . Уравнение (1) графически может быть представлено кривой в координатах $4\pi r^2 \rho(r)$ (рис. 1). Положения максимумов этой кривой соответствуют межатомным расстояниям в структуре вещества, т.е. показывают, на каком расстоянии от данного атома «а» находятся другие атомы (равновесные межатомные расстояния r), а площади под координационными пиками показывают, сколько таких атомов находится на данном расстоянии (координационные числа). Необходимо отметить, что каждый пик кривой РРЭП включает все расстояния от любой пары атомов, что и дает название методу — метод анализа парных функций распределения атомов.[†]

† Иногда используют другое название метода — DRD (Distribution Radiale de la Densité d'électrons) — радиальное распределение плотности электронов. Так метод называют французские авторы в связи с использованием нормировки на электроны и представлением радиального распределения плотности электронов в виде сферически симметричной функции.³¹ Чаше встречается представление только структурной части (в виде второго слагаемого в правой части уравнения (1)), которую уточняют методом наименьших квадратов.¹²

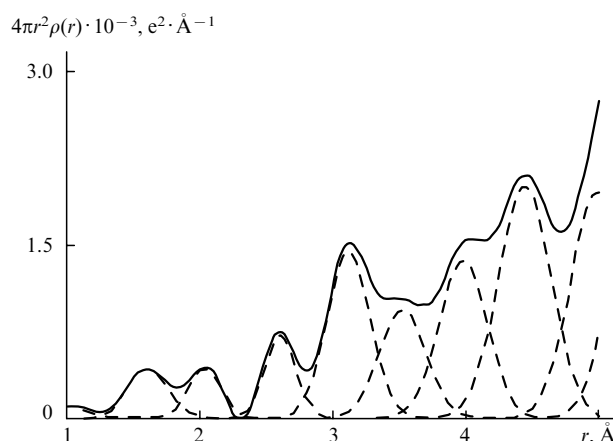


Рис. 1. Кривая РРЭП алюмосиликата.

Важной особенностью построения кривых РРЭП является то, что для их расчета не требуется никаких предположений о структуре исследуемого вещества. Для этого необходимы следующие экспериментальные данные: длина волны излучения, массив интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от образца в широком интервале брэгговских углов, химический состав образца (поскольку расчет проводится на эффективную молекулу) и пикнометрическая плотность. Кроме того, требуются справочные данные: атомные факторы рассеяния, комптоновские факторы рассеяния атомов и коэффициенты поглощения элементов, составляющих эффективную молекулу.

2. Методики эксперимента и обработки экспериментальных данных

а. Проведение эксперимента

Как сказано выше, чтобы установить распределение атомов или электронов, нужно измерить интенсивность рассеянного рентгеновского излучения в большом интервале углов с высокой точностью. Широкий интервал углов сканирования — от 2° до 155° (по 2θ) — необходим для правильной нормировки кривых интенсивности рассеяния и корректного проведения преобразования Фурье в больших пределах.

Рентгенографическое исследование на лабораторных дифрактометрах проводится при монохроматизированном излучении с короткой длиной волны. При этом можно использовать различные схемы взаимного расположения монохроматора и образца:

- монохроматизация падающего излучения (монохроматор находится перед образцом);
- монохроматизация отраженного излучения (монохроматор находится перед детектором);
- двойная монохроматизация первичного и отраженного пучков.

В последнем случае для уменьшения потерь интенсивности целесообразно поместить изогнутый фокусирующий монохроматор перед детектором. Выбор схемы монохроматизации обусловлен природой исследуемых объектов (часто — необходимостью устранения флуоресцентного излучения от образца). В лабораторных условиях двойная монохроматизация — зачастую единственный способ корректного исключения влияния флуоресценции.

Для проведения эффективных исследований структуры наноматериалов необходимо наличие качественного источника рентгеновского излучения. Он должен генерировать излучение высокой интенсивности для получения данных с большой точностью за разумные времена и обеспечить возможность изучения сильно разбавленных систем. Излучение должно характеризоваться непрерывным гладким спектром в широком интервале энергий фотонов, чтобы в конкретном эксперименте можно было выбрать нужную длину волны излучения. Это важно при использовании метода аномального рассеяния, часто применяемого при структурных исследованиях образцов, содержащих элементы с близкими атомными номерами,^{19, 32, 33} либо в случае флуоресценции образца.^{34–36} Кроме того, необходимо знать поляризационные характеристики источника для введения поправок на поляризацию. Соответствующими параметрами обладает излучение, испускаемое ультрарелятивистской заряженной частицей при ее движении по криволинейной траектории, — синхротронное излучение.³⁷

Использование мощного синхротронного источника не только сокращает время экспозиции, но и повышает точность эксперимента и значительно расширяет возможности самого метода РРЭП.[‡] Прежде всего, это касается выбора длины волны излучения. Например, использование более короткой, чем у излучения обычных рентгеновских трубок, длины волны позволяет получить более полный набор экспериментальных данных, что существенно для дальнейшего Фурье-преобразования в связи с проблемой возникновения ложных пиков из-за эффекта обрыва. Возможность выбора λ делает метод РРЭП селективным. Используя эффект аномального рассеяния вблизи края поглощения атома выбранного элемента, можно рассчитать парциальные функции радиального распределения.^{19, 32, 33} Наиболее полно преимущества применения синхротронного излучения в рентгенографических исследованиях материалов обсуждены в публикациях^{19, 37}.

б. Нормировка

Для корректного расчета кривых РРЭП необходимо в значения кривых интенсивности рассеяния вводить поправки на фон, поляризацию, поглощение, исключить (расчетным путем либо экспериментально) малоугловое и комптоновское (некогерентное) рассеяние рентгеновских лучей. Особые трудности вызывают точное определение интенсивности при больших углах, учет комптоновского рассеяния и точное задание кривых атомного рассеяния, поскольку при выборе этих кривых не всегда известны степени ионности связей или эффективный заряд на атомах. Чтобы преодолеть эти трудности, авторы работ^{34–36, 38–40} использовали оригинальный прием: атомные факторы вычисляли из кривой измеренных интенсивностей, обработанной специальным образом (сглаживание экспериментальной кривой проводили с помощью полиномов выравнивания). Поскольку проблематично измерить кривую $J(s)$ около нуля, для области малых значений s (от 0 до $1 \text{ \AA}^{-1}$) обычно используют табличные данные атомных факторов.

Факторы рассеяния f выражаются в электронных единицах, поэтому необходимо экспериментальные кривые интенсивности нормировать — привести к электронным единицам. Корректным проведением нормировки по существу определяется достоверность кривых РРЭП, поэтому данному процессу уделяют особое внимание. В работе³⁸ проанализированы факторы, влияющие на нормировку кривых интенсивности в методе РРЭП. С нашей точки зрения, целесообразно проводить двойную нормировку: сначала, как обычно делает большинство авторов, — по «хвостам» кривой интенсивности (в дальней области брэгговских углов), затем, как предложено Вайнштейном³⁰, — по площади под нормированной кривой рассеяния. Нормировка по «хвостам» основана на том, что при больших углах рассеяния интерференционные эффекты выражены слабо, и экспериментальные кривые (интенсивность рассеяния измерена в импульсах) отличаются от расчетных (интенсивность рассеяния выра-

‡ В цитированных в настоящем обзоре публикациях российских исследователей рентгеновские дифракционные картины в большинстве случаев были получены на станции «Дифрактометрия высокого разрешения и аномальное рассеяние синхротронного и тетрагерцового излучения» в Сибирском Центре синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН) с использованием на дифракционном пучке кристалла-монохроматора Si (111), обеспечивающего степень монохроматизации излучения $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-4}$.

жена в электронных единицах) на постоянный коэффициент. Однако такая нормировка не всегда корректна из-за больших, чем в средней части кривой, ошибок в измерениях интенсивности в дальней области углов (до 10–20%). Добавочная нормировка по всей площади под экспериментальной кривой основывается на законе сохранения энергии, согласно которому интеграл (по обратному пространству) интенсивности когерентного рассеяния на N молекулах равен интегралу независимого атомного рассеяния

$$\int_0^\infty \frac{J(s)}{N} s^2 ds = C_S \sum_{a=1}^m n_a f_a^2(s) s^2 ds.$$

При двойной нормировке, при правильно проведенном эксперименте с учетом всех поправок коэффициент нормировки по площади C_S должен быть близок к единице. В противном случае на экспериментальных кривых РРЭП возникают ложные пики, не принадлежащие структуре исследуемого материала. Наличие таких пиков на кривых РРЭП — основная причина не столь широкого применения метода. Подробно этапы обработки экспериментальной кривой интенсивности рассеяния для расчета кривой РРЭП описаны в работах^{8,38}. На рис. 2,а для носителя катализаторов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показаны ненормированные, несглаженные, а также нормированные и сглаженные кривые интенсивности рассеяния в дальней об-

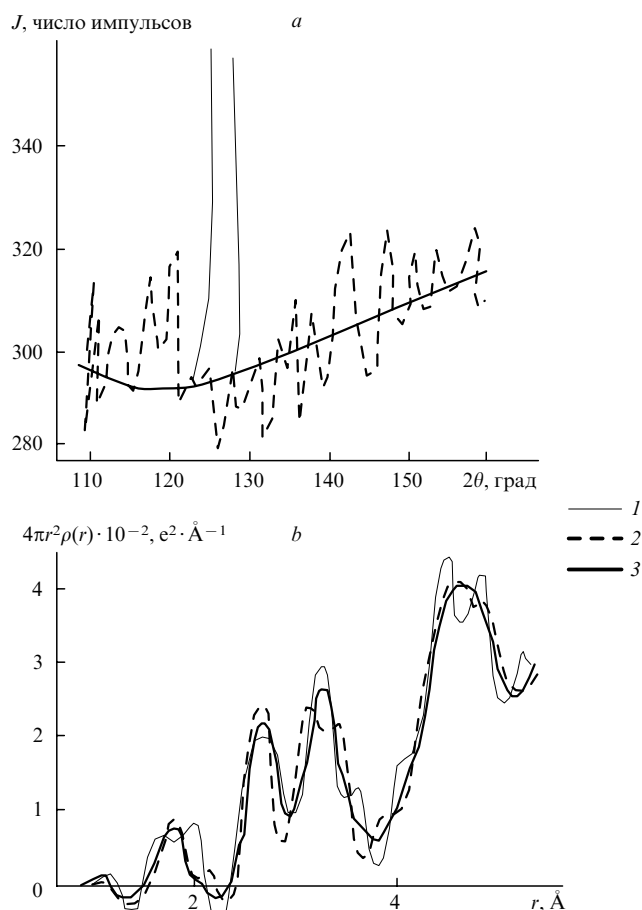


Рис. 2. Ход в дальней области углов несглаженной (1), ненормированной (2), а также нормированных и сглаженных (3) экспериментальных кривых интенсивности рассеяния (а) и соответствующие им кривые РРЭП (б).³⁸

ласти углов, а на рис. 2,б — соответствующие им кривые РРЭП. Видно, что при использовании несглаженных и ненормированных кривых интенсивности на кривых РРЭП наблюдаются сдвиги основных пиков, появляются ложные пики.

3. Построение разностных кривых радиального распределения электронной плотности

Вопрос о корректности кривых РРЭП особенно актуален при сравнении нескольких кривых.^{38,39} Такое сравнение необходимо, например, при исследовании образцов одного химического состава, но полученных в разных условиях, либо подвергнутых различным способом обработки после синтеза. Кроме того, при формировании многокомпонентной системы возникает вопрос об аддитивности структуры, так как может произойти ее нарушение вследствие изменения фазового состава из-за взаимодействия фаз при их последовательном нанесении друг на друга (например, при нанесении активного компонента на носитель в синтезе нанесенных катализаторов, напылении пленки на подложку и т.д.). Предполагая, что активный компонент и носитель не взаимодействуют, можно построить разностные кривые радиального распределения электронной плотности (РК РРЭП), которые описывают строение только активного компонента. Разностные кривые дают дополнительные сведения о структуре каталитической системы.^{8,38–45} При построении РК РРЭП первоначально строят кривые РРЭП катализатора и его носителя. Затем проводят пересчет этих кривых путем введения соответствующих коэффициентов, учитывающих разности средней плотности, далее строят РК РРЭП.

Значительно сложнее исследовать материалы, содержащие фазы взаимодействия. В случае нанесенных катализаторов анализ РК РРЭП дает возможность судить о состоянии активного компонента и о тех изменениях в носителе, которые можно ожидать при их взаимодействии. Для такого варианта полезно, по мнению авторов работ^{38–41}, предварительно построить разностную кривую интенсивности (РКИ). Однако построение на основе исходных (ненормированных) кривых интенсивности, полученных даже в одинаковых условиях эксперимента, не корректно из-за разной глубины «работающего» слоя, отражающего рентгеновские лучи от носителя и катализатора, активный компонент которого, как правило, состоит из тяжелых атомов. Операцию вычитания необходимо проводить с кривыми, у которых интенсивность рассеяния приведена к электронным единицам. Перед вычитанием в уравнения кривых интенсивности рассеяния катализатора и носителя вводят перечисленные выше поправки и проводят нормировку. При построении РКИ предполагается, что дифракционные максимумы катализатора и носителя описываются одинаковыми аналитическими функциями, что, безусловно, является только первым приближением. При изменении субструктурных характеристик фазы носителя в составе катализатора (изменении размеров частиц, возникновении микроискажений), приводящем к изменению ширины и профилей дифракционных пиков этой фазы, на РКИ могут возникнуть минимумы. Далее по РКИ проводят построение РК РРЭП.

Пример, иллюстрирующий построение РК РРЭП для катализатора, содержащего 10% Ir, нанесенного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приведен на рис. 3. Видно, что РКИ имеет дифракционный пик, принадлежащий фазе металлического иридия ($2\theta = 69.2^\circ$), и пик фазы, параметр ячейки которой увеличен по сравнению с параметром ячейки носителя (дифракционный пик этой фазы сдвинут в сторону меньших углов). Как

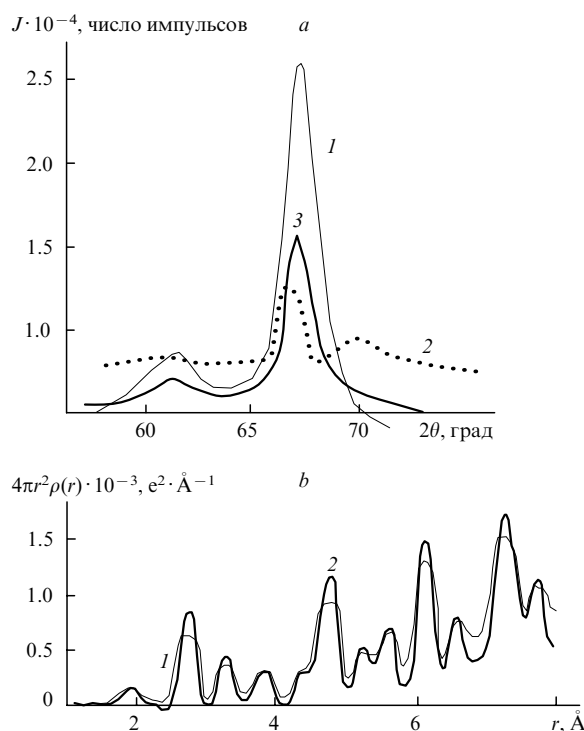


Рис. 3. Фрагменты ненормированных кривых носителя $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1), РКИ (2), катализатора 10% Ir на $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3) (a) и соответствующие разностные кривые РРЭП, построенные по РКИ (1) и по кривым РРЭП (2) (b).³⁹

показали исследования, этот пик принадлежит фазе взаимодействия, формирующейся в процессе синтеза катализатора. На поверхности носителя образуется фаза *interface*: в структуру носителя имплантируются ионы иридия, исходно находящиеся в составе предшественника — иридийхлористоводородной кислоты, — раствором которой пропитывается носитель. Аналогичная фаза обнаружена и в алюмоплатиновом катализаторе.⁸ Исследования показали, что фаза взаимодействия обладает собственными каталитическими свойствами. Так, в работах^{42,43} на примере нанесенного алюмоплатинового катализатора показано, что частицы металлической платины активны в реакции дегидрирования циклогексана, а фаза, содержащая ионы платины, — в реакции дегидроциклизации *n*-гептана.

Другой способ выяснения вклада в кривые РРЭП отдельных пар атомов — использование эффекта аномального рассеяния.^{19, 25, 33} Измеряя интенсивность рассеяния вблизи и вдали от края поглощения определенного атома, можно получить РКИ и по ней построить парциальную кривую РРЭП. Так, для определения фазового состава европейского стандарта катализатора Pt/SiO₂ и выявления возможности образования в нем фазы взаимодействия между активным компонентом и носителем в работе³³ был проведен дифракционный эксперимент с использованием эффекта аномального рассеяния на синхротронном излучении.

4. Параметры, определяемые из кривых радиального распределения электронной плотности

Как сказано выше, из кривых РРЭП по положению координационных пиков определяют межатомные расстояния r в структуре. Координационные числа (Z) вычисляют по пло-

щадям координационных максимумов (S) в случае одноименных атомов по формуле

$$S = n_a k_a^2 Z_{aa}$$

и в случае разноименных атомов

$$S = n_a k_a k_b Z_{ab},$$

где n_a — число атомов типа «а»; k_a, k_b — рассеивающие способности атомов типа «а» и «b».

Кроме того, из кривых РРЭП можно оценить величину области когерентного рассеяния для частиц малых размеров, т.е. расстояние, на котором исчезает корреляция в расположении атомов.^{27, 34–36, 44, 45} В случае малых частиц на кривой РРЭП отсутствуют координационные пики и $\rho(r) = \rho_0$. Такой пример приведен на рис. 4.

На точность, с которой находят структурные параметры из кривой РРЭП, влияют следующие факторы:

- приближенный характер уравнений, связывающих структурные характеристики с распределением интенсивности рассеяния по углу;
- недостаточная точность данных по f -факторам для когерентного и комптоновского рассеяния;
- правильность нормировки.

Кривая интенсивности рассеяния обычно фиксируется с отклонением 2–3%. Наибольшая точность определения параметров достигается при использовании двойной нормировки и экспериментальных атомных факторов. В этом случае положения координационных пиков и их площади определяются с относительной погрешностью $\pm 0.5\%$ и $\pm 5\%$ соответственно.

Для кривых РРЭП характерны размытость пиков и их перекрывание. Основные причины размытости — тепловые колебания атомов вокруг положений равновесия и статистический разброс центров колебаний. По ширине пиков кривых РРА некоторые авторы определяли средние квадратичные смещения атомов,^{29, 46} что некорректно.

Предложены различные методы вычисления площади пика при перекрывании максимумов: построение правого крыла по левому (симметричное отображение), интегрирование до первого минимума и др. В работах^{9, 26, 27} разделение максимумов (см. рис. 1) проводили при помощи их моделирования модифицированной функцией Гаусса, а вся кривая РРЭП описывалась суммой таких функций

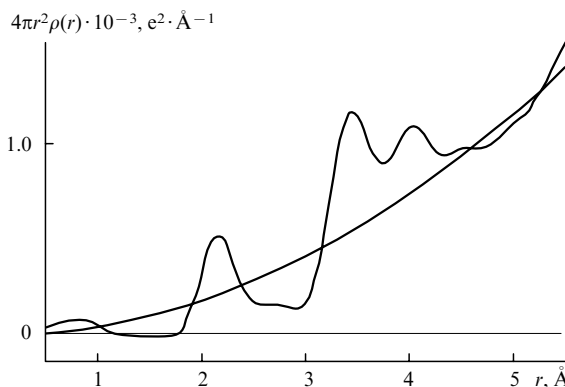


Рис. 4. Кривая РРЭП диоксида циркония с размерами области когерентного рассеяния $< 15 \text{\AA}$.³⁶

$$4\pi r^2 \rho(r) = \sum_i A_i \frac{r^2}{r_i^2} \exp \left[-\frac{(r - r_i)^2}{2b_i^2} \right], \quad (2)$$

где r_i — равновесное положение i -го максимума, A_i — его амплитуда, b_i — среднее квадратичное отклонение. Следует заметить, что истинное координационное число и координационное число, определенное из площади координационного пика, различаются,⁴⁶ и последнее зависит от максимального значения модуля вектора обратного пространства ($s_{\max}$).

III. Сравнительный метод радиального распределения электронной плотности

1. Построение модельных кривых радиального распределения электронной плотности

Из-за особенностей строения наноматериалов, а также вследствие неоднозначности структурной информации, полученной в эксперименте, данные об их структуре не всегда совпадают со структурными данными известных фаз. В связи с этим необходимо сравнить экспериментальные кривые РРЭП с модельными, построенными для фаз с известной структурой,²⁶ из которых предположительно состоит образец. Принцип построения модельных кривых дает возможность уточнить не только фазовый состав нанокмпозитов, но и выявить особенности строения составляющих их фаз.

Площади координационных пиков кривой РРЭП прямо зависят от координационных чисел, что использовано при построении модельных кривых^{9, 26, 47, 48} для известных структур. Зная точный химический состав образца, можно предположить фазовый состав. Из известных структурных данных (параметров элементарной ячейки, пространственной группы, координат атомов и заселенностей позиций в ячейке) для каждой из таких структур проводят расчет межатомных расстояний и координационных чисел. Обычно используют структурные данные, представленные в различных базах,⁴⁹ и справочниках (см., например,⁵⁰). Расчет межатомных расстояний и координационных чисел можно провести, например, по программам ICSD/Retrieve и ПОЛИКРИСТАЛЛ.⁵¹ Затем, определив из приведенных выше формул необходимые значения эффективного числа электронов (k_a), проводят расчет площадей координационных пиков.

При расчете модельных кривых в виде суммы функций Гаусса для удобства моделирования коэффициент перед экспонентой в уравнении (2) представлен иначе. Расчетная формула имеет вид

$$4\pi r^2 \rho_{\text{mod}}(r) = \sum_i \frac{S_i}{(2\pi)^{1/2} b_i (1 + b_i^2/r_i^2)} \frac{r^2}{r_i^2} \exp \left[-\frac{(r - r_i)^2}{2b_i^2} \right], \quad (3)$$

где S_i — площадь i -го координационного максимума. В работах^{26, 27} для построения модельных кривых использован эталонный образец α - Al_2O_3 , предоставленный Международным центром по дифракционным данным.

Из формулы (3) для расчета модельных кривых РРЭП видно, что возможно также вычисление «парциальных» составляющих кривой РРЭП, отвечающих распределению расстояний между различными типами атомов.

После построения парциальных модельных кривых их сравнивают с отдельными участками экспериментальных кривых. Именно таким образом на последних фиксируются изменения, которые характерны для определенных фрагмен-

тов структуры, например таких, как катионная и анионная подрешетки в ионных соединениях, отдельные слои в слоистых структурах и т.д.

Результаты расчета общей и парциальных модельных кривых слоистой структуры окристаллизованного гидроксида алюминия AlOOH (фазы бемита) приведены на рис. 5. Построение таких модельных кривых дало возможность охарактеризовать строение псевдобемитов (наноматериалов), получаемых в различных экспериментах, и связать данные об их структуре с другими физико-химическими свойствами.^{48, 52, 53}

Можно построить модельные кривые РРЭП для смеси фаз и использовать их при фазовом анализе нанокмпозитов. Общая модельная кривая описывается формулой

$$4\pi r^2 \rho_{\text{mod}}(r) = 4\pi r^2 \sum_a c_a \rho_a(r),$$

где $4\pi r^2 \rho_a(r)$ — модельная функция РРЭП отдельной фазы, входящей в состав изучаемого объекта, c_a — ее содержание.

При рассмотрении каталитических свойств модифицированных катализаторов важно выяснить, образует ли модифицирующая добавка в носителе или катализаторе отдельную фазу, или она входит в структуру основного компонента. Часто при введении добавок образуются твердые растворы. Построение модельных кривых РРЭП для твердых растворов замещения проведено в работах^{54–56}. Как правило, структурный тип (пространственная группа и координаты

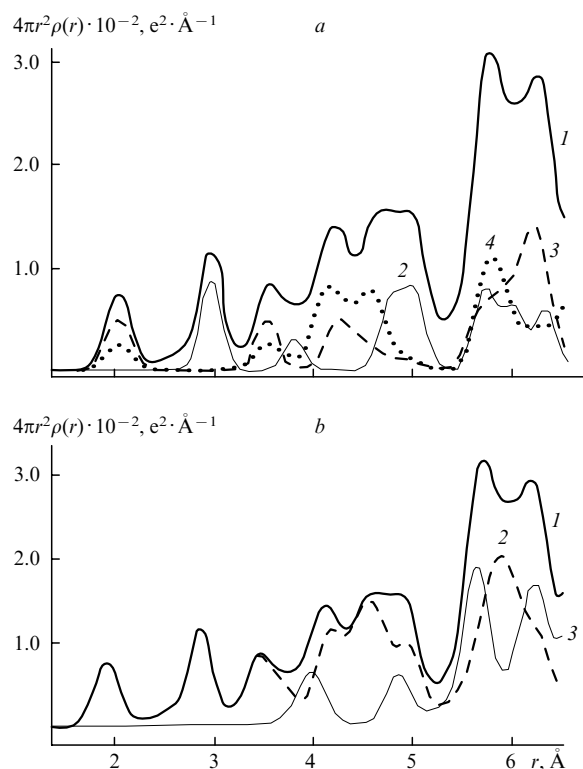


Рис. 5. Модельные кривые РРЭП.

a — для структуры окристаллизованного бемита (1) и парциальные кривые, соответствующие расстояниям $\text{Al}-\text{Al}$ (2), $\text{Al}-\text{OH}$ (3) и $\text{Al}-\text{O}$ (4); b — для структуры окристаллизованного бемита (1) и парциальные кривые, показывающие вклад внутрислоевых (2) и междослоевых (3) расстояний в структуре.

атомов) в таких системах остается неизменным, а варьируются параметры элементарной ячейки и рассеивающая способность атомов. В этом случае межатомные расстояния изменяются пропорционально отношению параметров элементарных ячеек твердого раствора и начальной структуры, причем нет необходимости пересчитывать все межатомные расстояния, достаточно ввести в формулу (3) соответствующий нормировочный коэффициент. Поскольку замещаемые и замещающие атомы располагаются в своих позициях статистически, для расчета площадей соответствующих координационных пиков используют усредненное значение эффективного числа электронов

$$K_{\text{ср}} = \frac{\sum n_i K_i}{\sum n_i},$$

где K_i — эффективное число электронов в атомах, занимающих одинаковые кристаллографические позиции, n_i — число этих атомов в формульной единице изучаемого вещества.

При сравнении экспериментальной кривой РРЭП твердого раствора и построенной модельной кривой можно выявить не только изменения ближнего порядка в структуре, но и зафиксировать высокодисперсные или рентгеноаморфные фазы, не обнаруживаемые при обычном фазовом анализе.

2. Выявление и учет ложных пиков, связанных с эффектом обрыва экспериментальных данных

Как сказано выше, при Фурье-преобразовании экспериментальной кривой интенсивности рассеяния и решении уравнения (1) вследствие уменьшения пределов интегрирования возникает эффект обрыва. В результате на кривой РРЭП около каждого истинного максимума электронной плотности появляются ложные пики, которые попадают в область расположения соседних максимумов и перекрываются с ними. Особенно этот эффект проявляется при изучении структуры с сильно различающимися f -факторами, когда интенсивные ложные пики от «сильных» максимумов, соответствующих расстояниям между тяжелыми атомами, налагаются на «слабые» максимумы, характеризующие расстояния между легкими атомами. Ложные пики располагаются симметрично по обе стороны от основного максимума. Их положение определяется по формуле

$$r = r_0 \pm \frac{2.5\pi}{s_{\text{max}}},$$

где r_0 — положение истинного максимума. Варьируя величину s_{max} , можно выявить ложные пики (они меняют свое положение), однако сложно оценить их интенсивность и, как следствие, вклад в случае перекрывания с истинными максимумами.

С целью уменьшения влияния ложных пиков при расчете экспериментальных кривых РРЭП обычно^{29,46} вводят искусственный температурный фактор

$$f_T = \exp(-bs^2),$$

(b — демпфирующий множитель), на который умножают функцию интенсивности $i(s)$. Изменение кривой РРЭП при введении демпфирующего множителя иллюстрирует рис. 6. Видно, что при этом все пики размываются, ухудшается их разрешение, но проблема разделения ложных и истинных максимумов все равно сохраняется.

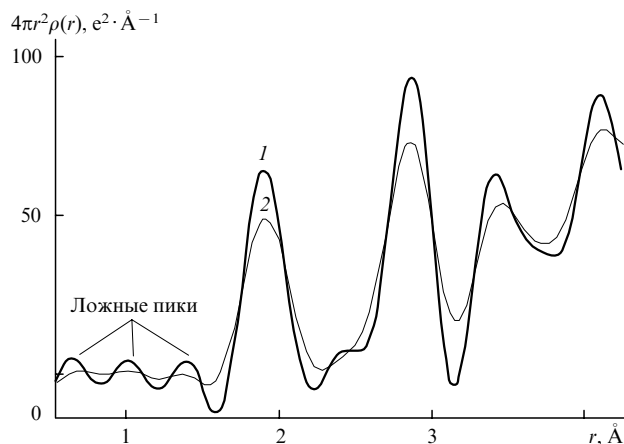


Рис. 6. Экспериментальная кривая РРЭП для бемита, рассчитанная без демпфирующего множителя (1) и с его введением (2).

В таком случае сравнение экспериментальных и модельных кривых РРЭП может привести к неправильной интерпретации изменений локальной структуры. Однако этот недостаток сравнительного метода можно нивелировать. Вместе с тем при расчете модельных кривых РРЭП авторы работ^{26,57} не использовали преобразование Фурье и кривые не содержали ложных пиков.

Целесообразно (а с нашей точки зрения, правильно) сравнивать модельные и экспериментальные кривые РРЭП, которые включают одинаковые пики обрыва, т.е. не исключать ложные пики из экспериментальной кривой РРЭП, а наоборот, проводить расчет модельной кривой с включением ложных пиков. В работе⁵⁸ подробно проанализировано влияние обрыва пределов интегрирования на кривую РРЭП. Учитывая рекомендации авторов статьи⁵⁸, в работе⁵⁷ процедура расчета модельных кривых была изменена — введена операция свертки функции межатомных расстояний

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} s \cdot i(s) \cdot \sin(sr) ds$$

с функцией обрыва

$$g(r) = \frac{\sin(r s_{\text{max}})}{\pi r}.$$

Расчет модифицированных модельных кривых проведен по формуле

$$4\pi r^2 \rho_{\text{mod}}(r) = G^*(r) \cdot r + 4\pi r^2 \rho_0,$$

где $G^*(r)$ — модифицированная функция межатомных расстояний. Предложенная в работе⁵⁷ процедура расчета модельных кривых с учетом эффекта обрыва была опробована на эталонном образце $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 7). Сравнение экспериментальной кривой РРЭП с модельной, не включающей ложные пики, показало их плохое соответствие (см. рис. 7,а), тогда как модельная кривая, построенная с учетом эффекта обрыва, практически совпадает с экспериментальной кривой РРЭП (см. рис. 7,б). Важно, что в сравнительном методе с процедурой введения ложных пиков в модельную кривую экспериментальная кривая РРЭП не подвергается операции демпфирования, искажающей ее профиль.

Процедура построения модельных кривых в сравнительном методе расширяет возможности его применения — этим

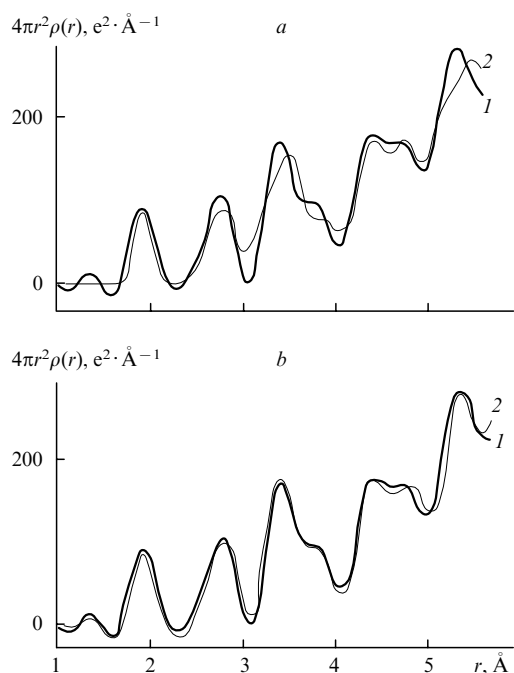


Рис. 7. Экспериментальная кривая РРЭП для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) в сравнении с модельной кривой (2), рассчитанной без учета (а) и с учетом эффекта обрыва (б).⁵⁷

методом можно изучать и окристаллизованные материалы. Обычно трудность исследования таких объектов методом РРЭП заключается в том, что дифракционная картина от них содержит большое число пиков на дальних брэгговских углах. Это приводит к плохой нормировке и влечет за собой возникновение ложных пиков на кривых РРЭП. Процедура расчета модельных кривых с включением ложных пиков избавляет от ошибки при «распознавании» структурных пиков. Совпадение экспериментальной и модельной (с включением ложных пиков) кривых РРЭП для хорошо окристаллизованного оксида церия иллюстрирует рис. 8. Практически полное соответствие (R -фактор равен 1.3%) модельной и экспериментальной кривых РРЭП указывает на то, что локальная структура крупнокристаллического диоксида церия не отличается от идеальной структуры флюорита, а

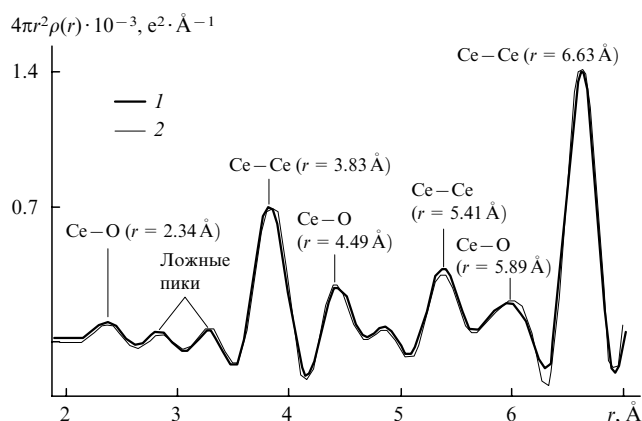


Рис. 8. Экспериментальная (1) и модельная (2), включающая ложные пики, кривые РРЭП для образца CeO_2 .²⁷

описанная процедура введения ложных пиков в модельную кривую РРЭП верна.

IV. Исследование оксидных систем — носителей для катализаторов

Свойства катализаторов зависят от особенностей структур активного компонента, носителя, а также от их взаимного влияния.⁵⁹ В структурной диагностике катализаторов этим аспектам уделяется особое внимание.

1. Оксиды алюминия

Оксиды алюминия обладают уникальными свойствами, поэтому их используют в качестве компонентов и носителей при синтезе многих металлических и оксидных катализаторов, в том числе для процессов переработки нефти и газа. Кроме того, эти высокотехнологичные материалы широко применяют для получения керамики, в качестве адсорбентов для обезвреживания жидкостей и газов и т.д. Свойства оксидов алюминия определяются структурными особенностями его многочисленных полиморфных модификаций, стабилизация которых, в свою очередь, зависит от исходного гидроксида и температурного режима его дегидратации.⁶⁰ При дегидратации гидроксидов по мере повышения температуры образуется ряд модификаций. Общая формула оксидов алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $0 \leq n < 0.6$.^{61, 62} Полная дегидратация приводит к образованию стабильной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — единственного оксида, не содержащего ОН-групп. Остальные модификации, в частности низкотемпературные (γ , η , χ) и высокотемпературные (δ - и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), являются метастабильными, они занимают промежуточное место в системе гидроксид–оксид алюминия. Метастабильные низкотемпературные оксиды алюминия кристаллизуются в структурном типе, схожем со структурой шпинели, и описываются общей структурной формулой $\text{A}_{x1}^*\text{A}_{x2}\text{B}_{y1}^*\text{B}_{y2}\text{O}_{32-z}(\text{OH})_z$, где А и А* — позиции катионов алюминия в тетраэдрическом окружении, В и В* — позиции катионов в октаэдрическом окружении в структуре шпинели, А* и В* — нешпинельные позиции в пространственной группе $Fd3m$ (см.⁶³). Различия между метастабильными модификациями в основном обусловлены присутствием дефектов или природой плоскостей, образующих поверхность.⁶⁴ Это приводит к различным способам стыковки наноблоков, имеющих структуру шпинели и формированию различных типов наноструктур.⁶⁵ По результатам полнопрофильного анализа дифракционных картин получены структурные формулы для низкотемпературных форм оксида (табл. 1).

Чтобы сохранялся баланс валентностей, оксиды алюминия обычно представляют⁶⁰ в виде дефектных шпинелей с вакансиями, их общая формула — $\text{Al}_{21.33}\square_{2.67}\text{O}_{32}$ (где $\square$ — вакансия). В работе⁶⁶ рассчитаны модельные кривые РРЭП для оксидов алюминия. За основу была принята структура дефектной шпинели с вакансиями. Рассмотрены крайние случаи по занятости катионных позиций:

модель 1 — полностью заняты позиции катионов в тетраэдрическом окружении, и все вакансии находятся в центрах октаэдров (структурная формула $\text{A}_8\text{B}_{13.33}\square_{2.67}\text{O}_{32}$);

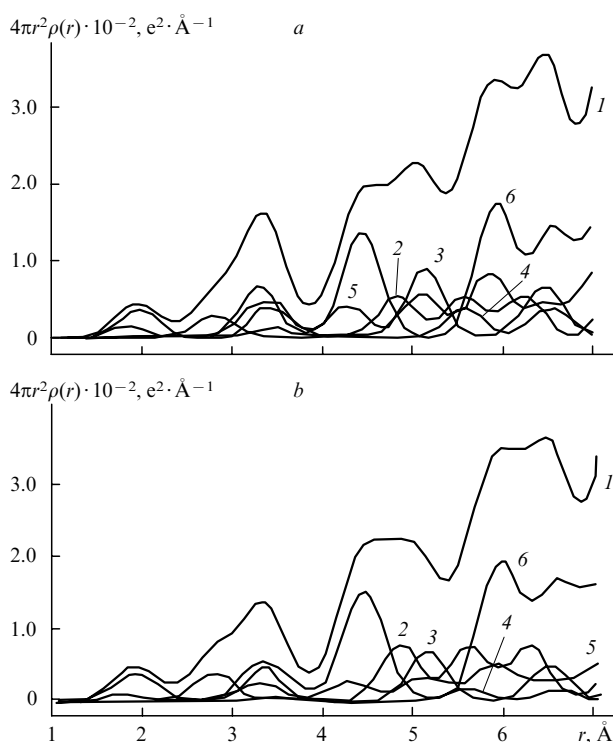
§ В структурном типе шпинели заполнение пустот в плотной упаковке ионов кислорода определенное: занято 8 из всех тетраэдрических пустот и 16 — из всех октаэдрических. Остальные пустоты свободны, заполнение этих пустот — отклонение от стандартного структурного типа шпинели.

Таблица 1. Структурные формулы по данным ППА дифракционных картин для γ - и η - Al_2O_3 .

Модификация	Исходный гидроксид	Формула
γ - Al_2O_3	Бемит	$\text{A}_{1.75}^*\text{A}_{5.5}\text{B}_{2.0}^*\text{B}_{9.0}\text{O}_{22.75}(\text{OH})_{9.25}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$)
γ - Al_2O_3	Псевдобемит	$\text{A}_{1.75}^*\text{A}_{6.75}\text{B}_{1.0}^*\text{B}_{9.0}\text{O}_{23.5}(\text{OH})_{8.5}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.46 \text{H}_2\text{O}$)
η - Al_2O_3	Байерит	$\text{A}_{1.5}^*\text{A}_{6.75}\text{B}_{1.0}^*\text{B}_{10.0}\text{O}_{25.75}(\text{OH})_{6.25}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.32 \text{H}_2\text{O}$)

модель 2 — полностью заняты позиции в центрах октаэдров, а вакансии находятся только в центрах тетраэдров (структурная формула $\text{A}_{5.33}\square_{2.67}\text{B}_{16}\text{O}_{32}$).

Для таких моделей были построены общая и парциальные кривые РРЭП, учитывающие вклады разных типов расстояний: А—А, В—В, А—В, А—О и В—О (рис. 9). Парциальные кривые РРЭП дают возможность увидеть, какие участки общей кривой соответствуют занятости тех или иных позиций. Видно, что наличие вакансий в центрах тетраэдров (модель 2) приводит к понижению кривой РРЭП в области $r \approx 3.3 \text{ \AA}$, так как уменьшается число расстояний А—А и А—О. Кроме того, в области $r \approx 4.5 \text{ \AA}$ электронная плотность увеличивается, что обусловлено большим числом занятых октаэдров в структуре этой модели. Эти данные можно использовать при анализе структуры низкотемпературных оксидов алюминия, полученных в разных экспериментах.⁵³

**Рис. 9.** Парциальные кривые РРЭП для разных моделей структуры оксида алюминия, показывающие вклад отдельных расстояний в общую кривую.²⁶

a — для модели 1 (вакансии только в октаэдрических позициях катионов), *b* — для модели 2 (вакансии только в тетраэдрических позициях). 1 — общая кривая, 2 — В—В, 3 — А—В, 4 — А—А, 5 — А—О, 6 — В—О.

2. Диоксиды церия

Благодаря низкому значению окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (1.61 эВ) диоксид церия обладает способностью легко присоединять (запасать) и отдавать кислород (за счет перехода $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$) в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе. Оценкой эффективности действия такого материала в окислительно-восстановительных процессах служит кислородная емкость. При повышении температуры и низком давлении кислорода диоксид церия восстанавливается с образованием непрерывного ряда дефицитных по кислороду, нестехиометрических оксидов CeO_{2-x} с флюоритоподобной структурой, характеризующейся неупорядоченным расположением кислородных вакансий. При понижении температуры эти оксиды образуют высокоорганизованные флюоритоподобные суперструктуры, которые могут быть описаны общей формулой $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-m}$. Определены структуры только нескольких таких оксидов — Ce_7O_{12} , $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$,⁶⁷ Ce_6O_{11} .⁶⁸ Они содержат анионные вакансии, расположенные упорядоченно. Известные оксиды со структурой с упорядоченными вакансиями типа пирохлора описываются формулой A_4O_7 (где А — катион). Нестехиометрические оксиды церия быстро окисляются на воздухе.

При образовании оксидов церия нестехиометрического состава CeO_{2-x} баланс валентностей может нарушаться либо вследствие изменения анионной подрешетки с формированием кислородных вакансий, либо за счет заполнения катионами межузельных позиций и расположения избыточного кислорода в катионных вакансиях. В работах^{69, 70} показано, что компенсация избыточного заряда в оксидах CeO_{2-x} в результате восстановления церия происходит за счет образования вакансий в кислородной подрешетке.

Обнаружено, что диоксид церия обладает повышенной способностью к восстановлению при переходе в высокодисперсное состояние. При размере кристаллитов CeO_2 , равном 10 нм, теплота восстановления уменьшается в два раза.⁷¹ Кислородные вакансии на поверхности частиц оксида церия более стабильны, чем в объеме.^{72, 73} В свою очередь, диффузионная подвижность ионов кислорода в большой степени зависит от дисперсности и дефектности структуры оксидов. Поэтому, несмотря на то что их стабильные фазы детально изучены, актуальной задачей остается исследование дефектов в усредненной и локальной структурах (в области 1–3 элементарных ячеек) высокодисперсных диоксидов церия и влияния на них модифицирующих катионов. Именно такие диоксиды церия используют в качестве носителей для катализаторов окисления СО в водородсодержащих газовых смесях.^{74–80}

С целью изучения влияния размера частиц на структуру CeO_2 в работах^{27, 81, 82} проведено сравнение структурных, субструктурных характеристик, локальной структуры образцов CeO_2 различной дисперсности, полученных при разных способах синтеза. Исследованные оксиды с размерами области когерентного рассеяния (*D*) 120 и 140 Å были приготовлены путем термического разложения нитрата церия и его аммонийной соли соответственно, а оксид с *D* = 50 Å был синтезирован из сложнэфирных полимерных предшественников. Для сравнения взят крупнокристаллический образец диоксида церия с *D* > 1000 Å. Методом ППА дифракционных картин показано, что усредненная структура образцов CeO_2 , независимо от их дисперсности, с высокой степенью достоверности описывается в рамках кубической структуры типа флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$).

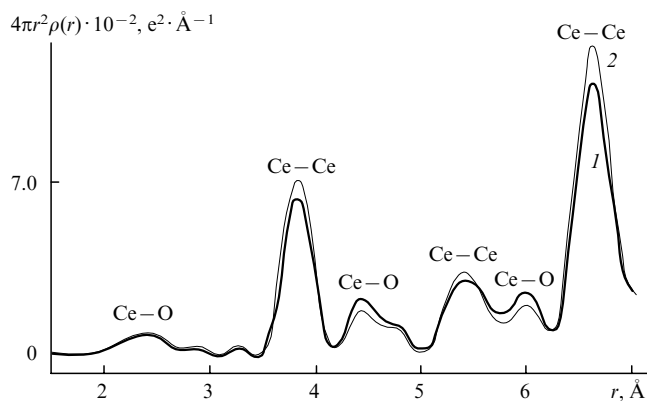


Рис. 10. Кривая РРЭП образца диоксида церия с $D = 50 \text{ Å}$ (1) и модельная кривая РРЭП CeO_2 (2).²⁷

Однако методом РРЭП в локальной структуре оксидов различной дисперсности обнаружены особенности. Естественно, что ближний порядок атомов в крупнокристаллическом диоксиде церия соответствует идеальной структуре флюорита (см. рис. 8). В образце с самыми маленькими частицами зафиксированы наибольшие изменения ближнего порядка ионов как в катионной, так и в анионной подрешетках: понижение координационных чисел, соответствующих пикам Ce–Ce, и их увеличение для пиков Ce–O (рис. 10). На экспериментальных кривых РРЭП образцов, полученных термическим разложением солей, наблюдались совпадение пиков Ce–Ce с аналогичными пиками на модельных кривых РРЭП и появление дополнительной электронной плотности в области пиков, соответствующих расстояниям Ce–O, что свидетельствует об изменениях в анионной подрешетке. Предложены различные объяснения данных изменений.

а. Дефект в анионной подрешетке — расположение ионов кислорода в межузельных позициях

В литературе дискутируется вопрос о реализации дефекта Френкеля в анионной подрешетке CeO_2 : смещении ~20% ионов кислорода из регулярных позиций структуры флюорита по направлению [111] в межузельную позицию с катионным окружением в виде октаэдра (рис. 11).⁸³ В работах^{27, 82} построены модельные кривые РРЭП с учетом такого рода дефектов. Сравнение экспериментальной кривой РРЭП с модельными, построенными для структуры с дефектом и без него для образцов с $D = 120$ и 140 Å , показало, что введение дефекта не объясняет изменений пика Ce–O ($r = 2.34 \text{ Å}$) и увеличения площади пика Ce–O ($r = 4.49 \text{ Å}$), при наличии дефекта смещения, наоборот, этот пик уменьшается (рис. 12). Таким образом, показано, что в исследованных высокодисперсных оксидах смещение ионов кислорода в межузельные позиции не реализуется. Появление такого дефекта, с нашей точки зрения, возможно при высоких температурах, когда увеличивается подвижность ионов, что действительно обнаружено в работе⁸⁴.

Ошибочное заключение о наличии рассматриваемого типа дефекта в структуре оксида высокой дисперсности, сделанное в работе⁸³, может быть связано с тем, что авторы не обсуждают при анализе полученных кривых РРЭП возможности существования ложных пиков. Ими использовано нейтронное излучение как наиболее чувствительное к рассеянию атомами кислорода для лучшего выявления связей Ce–O. Действительно, координационные пики на приведен-

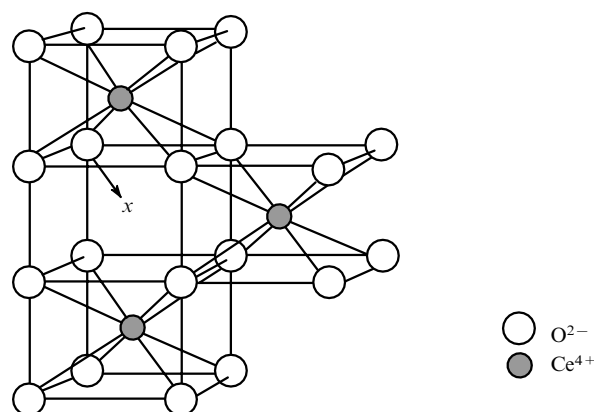


Рис. 11. Дефект Френкеля в анионной подрешетке CeO_2 .

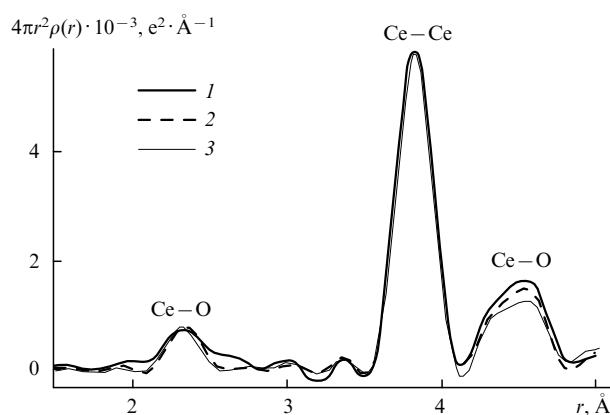


Рис. 12. Экспериментальная кривая РРЭП образца диоксида церия с $D = 120–140 \text{ Å}$ (1) в сравнении с модельными кривыми: для идеальной структуры CeO_2 (2) и структуры с дефектом Френкеля (3).²⁷

ных в этой работе кривых РРА, соответствующие расстояниям Ce–O, имеют значительно более высокую интенсивность, чем при применении рентгеновского излучения. Однако интенсивность принадлежащих им ложных пиков также значительна, и их необходимо учитывать. Другой причиной появления дополнительных пиков на экспериментальной кривой РРЭП, приведенной в работе⁸³, может быть наличие примеси в образце (изученный образец содержал 3% оксида лантана). Такого же мнения придерживается и автор монографии⁸⁵.

б. Дефект в анионной подрешетке, связанный с ее составом

Дополнительные пики на кривых РРЭП могут быть обусловлены присутствием в структуре оксидов остаточных анионных групп от солей-предшественников — кристаллогидратов нитратов церия. Для выявления такого дефекта в работе²⁷ построены парциальные модельные кривые РРЭП с максимумами, соответствующими только расстояниям Ce– NO_3^- и Ce– OH^- в нитрате и гидроксиде церия, и сопоставлены с кривой РРЭП образцов с $D = 120$ и 140 Å . Из кривых, представленных на рис. 13, видно, что добавочная электронная плотность в области $r \approx 2.5–2.6 \text{ Å}$ связана с появлением расстояний между катионами церия и новыми анионными

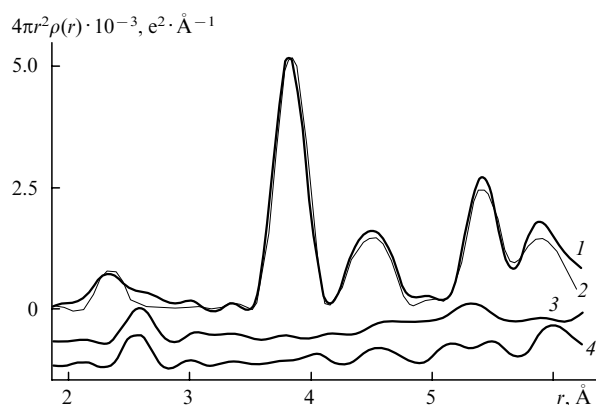


Рис. 13. Экспериментальная кривая (1) РРЭП образца с $D = 120 \text{ Å}$ в сравнении с модельными для CeO_2 (2) и парциальными кривыми РРЭП для нитрата (3) и гидроксида церия (4).²⁷

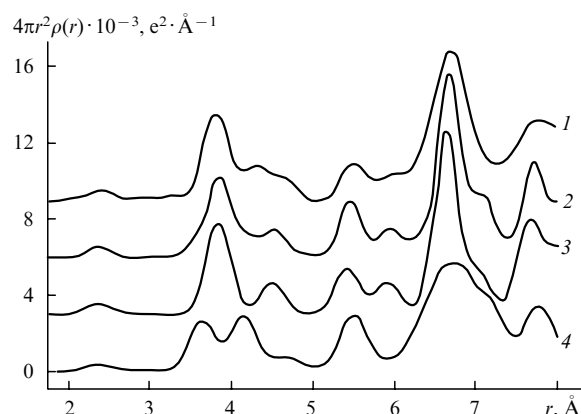


Рис. 14. Кривая РРЭП образца $\text{Ce}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{O}_{1.8}$, прокаленного при 700°C (1), в сравнении с модельными кривыми РРЭП ($0.2 \text{ Sm}_2\text{O}_3 + 0.6 \text{ CeO}_2$) (2), CeO_2 (3), Sm_2O_3 (4).

группами, т.е. в структуре дисперсных образцов CeO_2 , полученных из нитратных солей, разупорядочена только анионная подрешетка из-за вхождения в нее остаточных групп NO_3^- и OH^- . Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие остаточных групп в анионной подрешетке оксида. Как показали исследования, эти дефекты анионной подрешетки стабилизируют дисперсное состояние оксидов. В результате полного рентгенографического исследования установлено, что оксид церия, полученный из аммонийной соли нитрата, по сравнению с оксидом, полученным из нитрата церия, имеет меньше добавочных анионных групп, увеличенный параметр решетки, значительные микроискажения; позиции атома кислорода заняты неполностью, что свидетельствует о наличии вакансий в структуре.⁷⁹ С учетом указанных особенностей структуры этот оксид был выбран в качестве компонента, выполняющего функцию обратимого источника кислорода для медноцериевого катализатора.^{86, 87}

в. Структура модифицированных оксидов церия

Кислородная емкость чистого оксида церия невелика и часто недостаточна для эффективной работы катализаторов. Кроме того, чистый диоксид церия термически нестабилен, при повышении температуры его удельная поверхность значительно уменьшается. С целью улучшения полезных свойств диоксида церия его модифицируют путем введения катионов, замещающих ионы церия.⁸⁸

Церийсамариевые оксиды. Локальная структура смешанных церийсамариевых оксидов исследована⁸⁹ на образцах $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$), которые были приготовлены из полимерных предшественников методом, позволяющим избежать неравномерного распределения допирующих катионов по объему образца. Температурную обработку образцов проводили на воздухе в течение 4 ч при температурах 500 и 700°C . Рентгенофазовый анализ образцов показал, что все они представляют собой однофазные системы твердых растворов на основе оксида церия со структурой типа флюорита. Анализ значений параметров элементарной ячейки и величин D показал, что с введением более крупных ионов самария параметр элементарной ячейки твердого раствора увеличивается, а значение D в большей степени определяется температурой прокаливания, чем его составом.

Известно,^{90, 91} что оксиды со структурой искаженного флюорита могут иметь вакансии в анионной подрешетке, они описываются общей формулой $\text{M}_n\text{O}_{2n-2}$, где M —

катион. В качестве крайних представителей этого ряда можно рассматривать структуры MO_2 и M_2O_3 , к которым относятся CeO_2 и Sm_2O_3 . По кристаллографическим данным были рассчитаны межатомные расстояния и координационные числа этих структур. Оказалось, что они имеют близкие межатомные расстояния и различаются устройством первой координационной сферы (рис. 14). Расстояния $\text{Ce}—\text{Ce}$ в CeO_2 равны 3.83 Å , атомы Ce имеют координационное число 12. В структуре Sm_2O_3 расстояния $\text{Sm}—\text{Sm}$ равны 3.62 и 4.12 Å , каждому атому соответствует координационное число 6. Кроме того, у оксида самария наблюдается набор расстояний $\text{Sm}—\text{O}$ (от 4.05 до 5.09 Å), в то время как у CeO_2 расстояние $\text{Ce}—\text{O}$ в этой области одно — 4.49 Å , с координационным числом 12. С целью выяснения, присутствуют ли в твердом растворе кластеры со структурой Sm_2O_3 , были построены модельные кривые РРЭП для CeO_2 , Sm_2O_3 и твердого раствора $\text{Ce}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{O}_{1.8}$ со структурой флюорита с параметром ячейки 5.445 Å . Кроме того, была смоделирована кривая РРЭП для механической смеси фаз чистых оксидов в соответствующей пропорции. Фрагменты этих кривых, а также кривая РРЭП образца $\text{Ce}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{O}_{1.8}$, прокаленного при 700°C , представлены на рис. 14. Заметно, что экспериментальная кривая исследуемого смешанного оксида отличается как от модельных кривых отдельных оксидов, так и от кривой РРЭП их смеси. В табл. 2 представлены межатомные расстояния и координационные числа для структур CeO_2 , идеального твердого раствора $\text{Ce}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{O}_{1.8}$, а также экспериментальные данные для образца $\text{Ce}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{O}_{1.8}$. Наиболее отчетливо отличие структуры исследуемого образца проявляется в ближней области. Так, расщепляются первые координационные пики для расстояний металл–кислород ($\text{Ce}—\text{O}$) и металл–металл ($\text{Ce}—\text{Ce}$). Также расщепляются пики второй координационной сферы для расстояний $\text{Ce}—\text{O}$. Для расстояний $\text{Ce}—\text{Ce}$ пики второй и третьей координационных сфер практически соответствуют расстояниям в структуре твердого раствора ($5.48, 6.67 \text{ Å}$). Аналогично «усредняются» межатомные расстояния $\text{Ce}—\text{O}$ ($5.97, 7.07 \text{ Å}$).

Таким образом, обычная рентгенографическая картина показывает, что в результате введения катионов Sm^{3+} в CeO_2 образуется твердый раствор со структурой типа флюорита с увеличенным параметром элементарной ячейки из-за введения более крупного катиона ($R_{\text{Ce}^{4+}} = 0.88 \text{ Å}$, $R_{\text{Sm}^{3+}} = 0.97 \text{ Å}$). Дополнительно методом РРЭП показано, что локальная структура этого твердого раствора в области $r = 2–6 \text{ Å}$ претерпевает значительную деформацию.

Таблица 2. Теоретические межатомные расстояния (r) и координационные числа (КЧ) для структур CeO_2 ($a = 5.411 \text{ \AA}$), идеального твердого раствора $\text{Ce}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{O}_{1.8}$ ($a = 5.445 \text{ \AA}$) и экспериментальные данные для образца $\text{Ce}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{O}_{1.8}$.

Диоксид церия			Идеальный твердый раствор $\text{Ce}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{O}_{1.8}$			Образец $\text{Ce}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{O}_{1.8}$		
расстояние	$r, \text{ \AA}$	КЧ	расстояние	$r, \text{ \AA}$	КЧ	расстояние	$r, \text{ \AA}$	КЧ
M—O	2.343	8	M—O	2.36	7.2	M—O	2.18	2.0
						M—O	2.42	5.4
M—M	3.826	12	M—M	3.85	12.0	M—M	3.78	10.1
M—O	4.487	24	M—O	4.52	21.6	M—O	4.04	14.0
						M—M	4.34	3.7
						M—O	4.67	11.6
M—M	5.411	6	M—M	5.445	6.0	M—M	5.48	3.8
M—O	5.897	24	M—O	5.93	21.6	M—O	5.97	
M—M	6.627	24	M—M	6.67	24.0	M—M	6.67	26.5
M—O	7.029	32	M—O	7.07	28.8	M—O	7.07	24.0

Церийвисмутовые оксиды. Аналогичные данные (образование твердого раствора с искаженной локальной структурой) получены при допировании оксида церия катионами Bi^{3+} . Исследованы образцы^{92, 93} состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_y$, где $x = 0.1 - 0.5$. Введение добавок висмута в CeO_2 , как и в случае с самарием, приводит к образованию монофазных систем — твердых растворов со структурой, близкой к флюоритной. С увеличением количества ионов висмута увеличивается параметр элементарной ячейки, уменьшается размер области когерентного рассеяния и искажается структура твердого раствора. Данные РРЭП показали (табл. 3), что церийвисмутовые оксиды не содержат отдельных оксидных кластеров Bi_2O_3 . Локальная структура полученных твердых растворов имеет сильно разупорядоченную катионную подрешетку, вакансии по кислороду и, как следствие, измененные межатомные расстояния.

Характерная особенность кривых РРА, полученных методом EXAFS, — уменьшение амплитуды всех координационных пиков с увеличением количества допанта. Данные по изменению амплитуд для расстояний Ce—O и Ce—M приведены в табл. 4. Видно, что наибольшему изменению подвергается катионная подрешетка, происходит ее сильное разупорядочение. Кривые РРЭП не противоречат этому утверждению. Наблюдается уменьшение координационных чисел для расстояний M—M в дальних координационных сферах. Кроме того, расстояния M—M укорочены на 0.1 Å

Таблица 3. Межатомные расстояния и координационные числа для CeO_2 и твердого раствора $\text{Ce}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{O}_{1.85}$ (расчет), а также для образца $\text{Ce}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{O}_y$ (экспериментальные значения, полученные методом РРЭП).

Расстояние	CeO_2		$\text{Ce}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{O}_{1.85}$		$\text{Ce}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{O}_y$	
	$r, \text{ \AA}$	КЧ	$r, \text{ \AA}$	КЧ ^a	$r, \text{ \AA}$	КЧ
M—O	2.343	8	2.363	8	2.27	7.0
M—M	3.826	12	3.859	12	3.80	13.09
M—O	4.487	24	4.525	24	4.31	6.3
					4.54	18.0
M—M	5.411	6	5.457	6	5.45	4.53
M—O	5.897	24	5.947	24	5.97	29.3
M—M	6.627	24	6.683	24	6.59	21.9
M—O	7.029	32	7.089	32	6.90	38.2

^a Координационные числа для CeO_2 и для идеального твердого раствора одинаковы, так как оба они относятся к структурному типу флюорита.

Таблица 4. Структурные параметры образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_y$ по данным метода EXAFS.⁹²

x	Параметр ячейки, Å	Размер кристаллита, Å	Относительная амплитуда пиков кривых RDF EXAFS, %	
			первый пик Ce—O	первый пик Ce—M
0	5.411	220	100.0	100.0
0.1	5.423	95	99.5	89.3
0.2	5.435	70	93.0	86.0
0.3	5.446	70	—	—
0.4	5.457	70	92.8	67.5
0.5	5.482	80	88.1	65.1

для первой и третьей координационных сфер по сравнению с расчетными данными для идеального твердого раствора. Дополнительно следует отметить, что на кривых РРА, полученных из EXAFS-спектров, с увеличением количества введенного катиона допанта наблюдается значительное уменьшение амплитуды дальних пиков, указывающее на нарушение симметрии в структуре.

3. Диоксиды циркония

Каталитические системы на основе диоксида циркония — перспективные катализаторы и носители катализаторов окислительно-восстановительных реакций, процессов органического синтеза, селективного окисления, изомеризации углеводородов, комплексной очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания от оксидов углерода и азота.^{60, 94}

Свойства катализаторов, полученных из диоксида циркония, в основном определяются структурными особенностями фаз, образующихся при различных способах синтеза катализаторов. Диоксид циркония склонен к полиморфизму.^{95–99} Известно несколько стабильных фаз ZrO_2 : низкотемпературная — моноклинная (m), две высокотемпературные — тетрагональная (t) и кубическая (c). Эти фазы различаются как общей, так и локальной структурой (рис. 15).

Кроме стабильных модификаций ZrO_2 существуют метастабильные¹⁰⁰ — кубическая (c') и тетрагональная (t') фазы, устойчивые в интервале температур 200 — 800°C. Эти фазы предшествуют образованию стабильной моноклинной модификации m- ZrO_2 в процессах термического разложения солей и дегидратации гидроксидов циркония. Исследование структуры метастабильных фаз оксида циркония проведено авто-

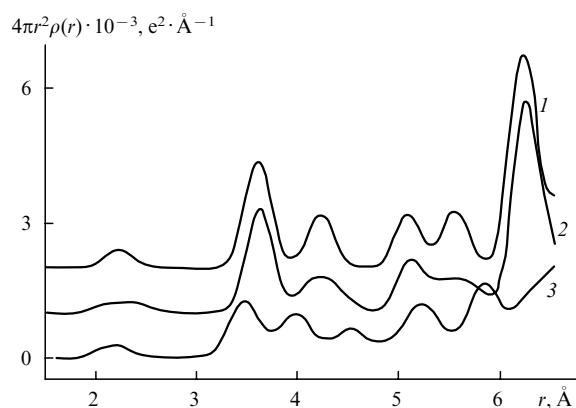


Рис. 15. Модельные кривые РРЭП кубической (1), тетрагональной (2) и моноклинной (3) фаз ZrO_2 .

рами работ^{101, 102}. Изучение оксидов, полученных осаждением из раствора азотнокислого циркония,³⁵ показало, что образуются аморфные полиядерные гидроксокомплексы, ближний порядок в которых аналогичен порядку в кубической фазе ZrO_2 . Особенности этих структур являются (рис. 16) сокращенное на 0.2 Å расстояние $Zr-Zr$ (по сравнению с расстоянием $Zr-Zr$ в кубической фазе) и включение групп NO_3^- и OH^- . Термообработка при 380°C и охлаждение до комнатной температуры приводят к появлению моноклинной фазы ZrO_2 с размерами кристаллитов $\sim 60 \text{ Å}$. Количество этой фазы зависит от pH раствора осаждения и от содержания остаточных групп NO_3^- и OH^- , стабилизирующих кубическую структуру.

Таким образом, общепринятое представление о том, что размер частиц 300 Å является критическим^{103, 104} для существования моноклинной фазы, а частицы меньшего размера кристаллизуются в тетрагональной или кубической модификациях, не нашло подтверждения: в работах^{34, 35} частицы моноклинной фазы, наблюдавшиеся авторами этих исследований, имели размер 60 Å .

а. Структура модифицированных оксидов циркония

Стабилизировать метастабильные фазы диоксида циркония удается введением анионов и катионов в его структуру. В случае гетеровалентного изоморфизма баланс валентностей

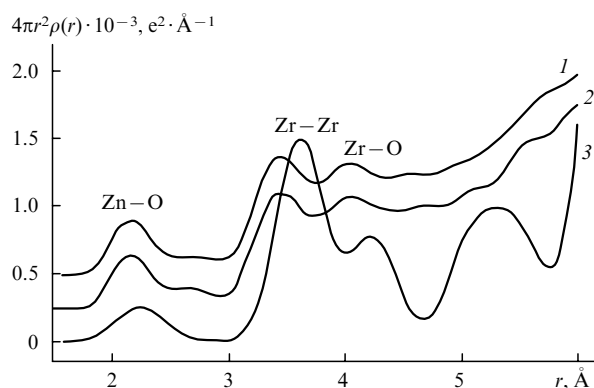


Рис. 16. Экспериментальные кривые РРЭП оксидов циркония, приготовленных при pH 7 (1) и 9 (2) и прокаленных при 110°C , в сравнении с модельной кривой кубической фазы ZrO_2 (3).³⁵

изменяется вследствие изменения анионной подрешетки (возникают кислородные вакансии)^{105, 106} либо вследствие изменения катионной части структуры (образуются фазы внедрения, межузельные позиции заполняются новыми катионами, избыточные атомы кислорода располагаются в катионных вакансиях).^{70, 107–109} В зависимости от состава, валентности и ионного радиуса вводимого катиона или аниона, как и в оксидах SeO_2 , образуются нестехиометрические соединения со структурой типа флюорита с дефектами в виде вакансий либо внедрений в катионной и анионной подрешетках.

Именно соединения с большой неупорядоченностью и развитой поверхностью перспективны для применения в катализе. Модифицирование диоксида циркония катионами с валентностью меньшей, чем у Zr^{4+} , позволяет получить устойчивые дефектные структуры с улучшенной ионной проводимостью. Можно также ожидать дополнительного улучшения функциональных свойств материала при его переводе в наноструктурированное состояние в процессе синтеза.¹¹⁰

Иттрийциркониевые оксиды. В работах^{110–112} изучен процесс формирования структуры стабилизированного иттрием диоксида циркония состава $3.4 \text{ мол. \% } Y_2O_3/ZrO_2$, полученного соосаждением гидроксидов с последующей сушкой в СВЧ-печи и прокаливанием в диапазоне температур $300–1000^\circ\text{C}$. По данным рентгенофазового анализа, оксид, прокаленный при 300°C (ZrO_2-300), рентгеноаморфен. По мере повышения температуры формируется кубическая фаза ZrO_2 , а затем тетрагональная с увеличивающейся степенью тетрагональности, характеризующейся отношением $c/\sqrt{2a}$ (табл. 5). При этом количество моноклинной фазы ZrO_2 , образующейся при температурах выше 600°C , не превышало 5%.

Структуры наиболее дисперсных модифицированных оксидов ZrO_2-300 и ZrO_2-400 определены методом РРЭП. На рис. 17 представлены экспериментальные кривые РРЭП, а также модельные кривые для кубической и тетрагональной структур ZrO_2 . На кривой РРЭП рентгеноаморфного образца ZrO_2-300 присутствуют пики только до расстояний 4.5 Å , что свидетельствует о малом размере кристаллитов. Их диаметр не превышает 10 Å . Из рисунка видно, что ближний порядок атомов в этих частицах соответствует порядку в дефектной кубической фазе ZrO_2 . Дефектность проявляется в укорачивании расстояния $Zr-Zr$ и изменении соотношения амплитуд пиков, относящихся к расстояниям $Zr-O$ и $Zr-Zr$ в структуре кубической фазы ($r = 3.3–4.5 \text{ Å}$).

Структура оксида ZrO_2-400 также дефектна: хотя его катионная подрешетка остается кубической ($c/\sqrt{2a} \approx 1$),

Таблица 5. Рентгенографические характеристики образцов Y/ZrO_2 , прокаленных при разных температурах.

Образец	$T_{\text{прок}}, ^\circ\text{C}$	Параметры элементарной ячейки фазы $t-ZrO_2$, Å	$c/\sqrt{2a}$	D фазы $t-ZrO_2$, Å	Содержание фазы $m-ZrO_2$, %
1	300	—	—	—	—
2	400	$a = 3.629$, $c = 5.106$	0.995	100	—
4	600	$a = 3.610$, $c = 5.162$	1.011	135	< 2
6	800	$a = 3.608$, $c = 5.166$	1.012	220	< 5
8	1000	$a = 3.608$, $c = 5.167$	1.013	400	< 5

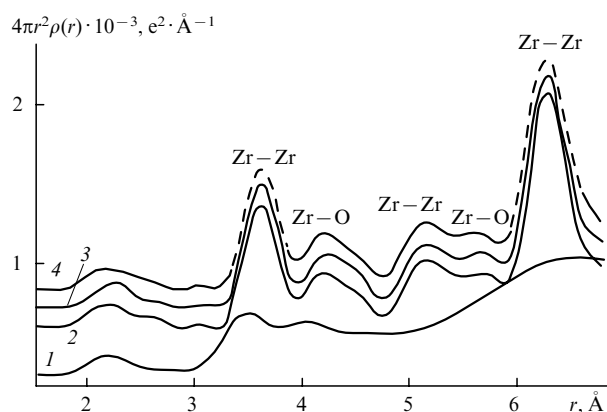


Рис. 17. Кривые РРЭП образцов $\text{ZrO}_2\text{-300}$ (1) и $\text{ZrO}_2\text{-400}$ (2) в сравнении с модельными кривыми ZrO_2 кубической (3) и тетрагональной структур (4).

однако форма пика $\text{Zr}-\text{O}$ на кривой РРЭП ($r \approx 2.2 \text{ \AA}$) соответствует форме пика для модели тетрагонального искажения кислородной подрешетки. Тетрагональное искажение катионной подрешетки ($c/\sqrt{2}a > 1$) происходит при дальнейшем повышении температуры прокаливания. Образующаяся тетрагональная фаза также дефектна: она отличается и параметрами ячейки, и степенью тетрагональности, и наличием вакансий (из-за присутствия катионов Y^{3+}) от стабильной тетрагональной фазы ZrO_2 , получаемой при температурах $> 1000^\circ\text{C}$ ($a = 3.64$, $c = 5.27 \text{ \AA}$, $c/\sqrt{2}a = 1.02$).

Таким образом, по данным рентгенофазового анализа и РРЭП можно заключить, что по мере повышения температуры прокаливания образцов сначала образуются рентгеноаморфные комплексы, ближний порядок атомов в которых аналогичен порядку в кубической фазе ZrO_2 , далее формируется кубическая фаза ZrO_2 , имеющая тетрагональное искажение только кислородной подрешетки, а при 600°C происходит тетрагональное искажение катионной подрешетки.

В процессе прокаливания изменяется и реальная структура образцов. Из соотношения размеров частиц, полученных из адсорбционных и рентгенографических данных, рассчитан коэффициент срастания (ξ). Для образца, прокаленного при 400°C , значение этого коэффициента < 0 , что свидетельствует о сильно развитой удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}} > S_{\text{рент}}$) и о формировании большого числа пор в образце. С повышением температуры прокаливания ξ возрастает до 0.43, т.е. формируются блочные образования со значительным количеством границ раздела. Наличие межзеренных границ подтверждено методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР)¹¹² и электронной спектроскопии высокого разрешения. Анализ рентгенограмм МУРР показал особенности реальной структуры образцов: частицы имеют более плотное ядро и рыхлую оболочку. В соответствии с данными локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, межзеренные границы не обусловлены сегрегацией иттрия на поверхности кристаллитов, так как содержание иттрия на всех участках кристаллитов соответствует его введенному количеству. Образование межзеренных границ, по-видимому, связано с большой дефектностью спекающихся частиц. Такое специфическое строение материала объясняет его повышенную каталитическую активность в модельной реакции окисления CO .¹¹³ Предположено, что высокая каталитическая активность крупных частиц модифицированного диоксида циркония обусловлена

их морфологическими особенностями, а именно — дефектами, выходящими на поверхность.

Таким образом, с помощью различных методов исследования выявлены особенности формирования метастабильных фаз оксидов циркония на всех уровнях: на атомном (выявляются особенности ближнего порядка атомов), на уровне кристаллитов (обнаруживаются изменения их субструктурных характеристик) и на уровне устройства вторичных частиц (проявляются межзеренные границы и происходит наноструктурирование).

Железациркониевые оксиды. Авторами работ^{36,55} исследованы рентгеноаморфные образцы железациркониевых оксидов ($\text{Fe}^{3+}:\text{Zr}^{4+} = 0.097$), прокаленные при температурах 110 и 400°C . Рассмотрены следующие варианты размещения Fe^{3+} в кубической структуре диоксида циркония:

- нестатистическое распределение катионов Fe^{3+} , т.е. образование кластеров Fe_2O_3 ;
- образование твердого раствора на базе кубической структуры флюорита без вакансий;
- образование твердого раствора с вакансиями в анионной и катионной подрешетках;
- образование твердого раствора с вакансиями в структуре и замещением части анионов кислорода OH^- -группами.

Сопоставление модельных и экспериментальных кривых РРЭП показало, что последняя модель структуры с общей формулой $[\text{Zr}_{0.907q_M}\text{Fe}_{0.093q_M}\square_{1-q_M}][\text{O}_x\text{OH}_y\square_{1-q_O}]_2$, где q_M и q_O — число вакансий в катионной и анионной подрешетках соответственно, наиболее адекватно описывает структуру образцов. Для образцов, прокаленных при 110 и 400°C , с учетом межатомных расстояний и площадей координационных пиков экспериментальных кривых РРЭП получены конкретные структурные формулы: $[\text{Zr}_{0.7}\text{Fe}_{0.07}\square_{0.23}]\text{O}_{0.99}(\text{OH})_{1.01}$ и $[\text{Zr}_{0.74}\text{Fe}_{0.08}\square_{0.18}]\text{O}_{1.23}(\text{OH})_{0.74}\square_{0.03}$ соответственно. Таким образом, установлено, что материалы системы $\text{Fe}-\text{Zr}-\text{O}$ являются гидроксооксидными соединениями, ближний порядок в которых можно описать в рамках искаженного структурного типа флюорита. Показано, что сильное разупорядочение в изученных структурах обусловлено вакансиями в катионной подрешетке и частичным замещением ионов кислорода группами OH^- в анионной подрешетке. Наличие вакансий в катионной подрешетке приводит к сокращению на $0.2 \text{ \AA}$ расстояний $\text{Zr}-\text{Zr}$. При прогреве образцов до 400°C уменьшается число катионных вакансий и OH^- -групп и появляются анионные вакансии.

Церийциркониевые оксиды. Известно, что твердые растворы типа $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ в составе катализаторов окислительно-восстановительных процессов характеризуются лучшими, по сравнению с CeO_2 , окислительно-восстановительными свойствами и более высокой термической стабильностью.^{113–115}

В структурном исследовании цирконийцериевых оксидов наиболее важны два аспекта. Во-первых, поскольку диффузионная подвижность ионов кислорода выше в кубической, чем в тетрагональной фазе, необходимо наиболее точно определить фазовый состав. При этом надо учитывать, что фазовая диаграмма, построенная для крупнокристаллических материалов, с уменьшением размеров частиц часто меняется. Кроме того, в случае высокодисперсных материалов тетрагональность, обусловленная положением атомов кислорода в структуре, плохо детектируется обычными методами рентгеновской дифракции. Во-вторых, в метастабильных наноккомпозитах возрастает вероятность неравномерного распределения допирующих катионов, т.е. образования доменной структуры. Это обстоятельство при повышении температуры благоприятствует разделению наноккомпозита

на стабильные фазы и уменьшению диффузионной подвижности ионов кислорода. Следовательно, кроме точного определения фазового состава необходимо наиболее точно решить структурную задачу — установить распределение катионов в структуре. Обычно для этого используют рентгенофазовый анализ. Исследуют прокаленные образцы, для которых дифракционные пики сужаются вследствие укрупнения частиц (спекания). Однако прокаливание может привести не только к укрупнению частиц, но и к изменению фазового состава. Таким образом, в случае высокодисперсных модифицированных оксидов информацию о структуре необходимо получать методами, не требующими температурного воздействия.

В работах, посвященных изучению церийциркониевых катализаторов, особенно дискутируется область фазовой диаграммы $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ для смешанных оксидов состава $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, поскольку такие композиты обладают оптимальными окислительно-восстановительными свойствами.¹¹⁶ В работах^{117, 118} проведено исследование объемной и локальной структур смешанного оксида $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ и влияние введения дополнительных катионов редкоземельных металлов с меньшей, чем у церия, валентностью. Оксиды состава $(\text{Gd}, \text{Pr})_x(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{1-x}\text{O}_y$, где $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ синтезированы методом, обеспечивающим равномерное распределение катионов в структуре наноматериала (метод Печини¹¹⁹), и прокалены при 500°C . В качестве образца сравнения исследован полученный аналогичным методом немодифицированный диоксид церия.

Анализ рентгенограмм показал, что все рассматриваемые образцы однофазны и имеют кубическую структуру типа флюорита. Субструктурные характеристики (размеры ОКР, величины микроискажений ($\Delta d/d$)), определенные из дифракционных картин, приведены в табл. 6. Видно, что введение катионов циркония в структуру CeO_2 сопровождается изме-

нениями субструктурных характеристик исходного оксида: уменьшается размер кристаллитов, и появляются микроискажения в кристаллической решетке. Дополнительное модифицирование оксида катионами гадолиния и празеодима приводит к дальнейшему уменьшению величины D и увеличению микроискажений. Появление дефектов обусловлено различием ионных радиусов катионов циркония и допирующих катионов. Наибольшие микроискажения кристаллической решетки характерны для смешанных оксидов с наиболее крупными катионами празеодима. Таким образом, при модифицировании диоксида церия катионами металлов с иными, чем у церия, степенями окисления и большими, чем у него, ионными радиусами происходит разупорядочение кристаллической решетки.

Структурные параметры, представленные в табл. 7, определены методом ППА. Уточнение проведено в рамках кубической структуры типа флюорита. Экспериментальная и рассчитанная дифракционные картины очень близки, что также следует из низких значений факторов несоответствия между ними. Анализ данных таблицы показал, что исследуемые смешанные оксиды представляют собой твердые растворы замещения с кубической структурой типа флюорита с параметрами ячейки, измененными в соответствии с радиусами и содержанием введенных катионов. Изотропный температурный фактор (B) при катионном модифицировании увеличивается вследствие искажения катионной подрешетки. Анионная подрешетка этих соединений также изменяется. Уточнение занятости регулярных позиций атомов кислорода показало наличие вакансий по кислороду, которых не было в чистом диоксиде церия. Это объясняется наличием в составе оксидов катионов с меньшей, чем у церия, валентностью. Однако фиксируемое число вакансий превышает ожидаемые значения (см. табл. 7). Наличие вакансий приводит к более

Таблица 6. Субструктурные параметры оксидов $\text{M}_x(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{1-x}\text{O}_y$.

Параметр	CeO_2	$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{Gd}_x(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{1-x}\text{O}_y$			$\text{Pr}_x(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{1-x}\text{O}_y$		
x	—	0	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3
$D, \text{\AA}$	75	65	55	45	40	55	40	40
$\Delta d/d$	0	0.003	0.004	0.005	0.007	0.005	0.008	0.009

Таблица 7. Структурные параметры, полученные методом ППА, для смешанных оксидов.

Параметр	CeO_2	$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{Gd}_x(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{1-x}\text{O}_y$			$\text{Pr}_x(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{1-x}\text{O}_y$		
x	—	0	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3
Параметр ячейки, $\text{\AA}$	5.419	5.284	5.294	5.309	5.331	5.310	5.337	5.355
$B, \text{\AA}^{-2} (\text{M—O})$	0	0.42	0.42	0.48	0.36	0.36	0.43	0.45
	0.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Занятость позиций кислорода	1	0.992	0.916	0.907	0.890	0.923	0.897	0.900
			[0.975]	[0.950]	[0.925]	[0.975]	[0.950]	[0.925]
R_p	3.70	1.49	2.47	2.21	2.28	2.90	2.94	3.12
R_{wp}	4.61	1.96	3.20	2.83	2.88	3.60	3.73	3.95

Примечание. Числа в скобках — ожидаемые значения; R_p и R_{wp} — факторы несоответствия, рассчитываемые суммированием по всем

$$\text{точкам рентгенограммы: } R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{theor}}|}{\sum_{i=1}^N |y_i^{\text{exp}}|} \cdot 100, \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N W_i [y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{theor}}]^2}{\sum_{i=1}^N W_i y_i^{\text{exp}^2}}} \cdot 100,$$

где y — интенсивности, W — весовой множитель.

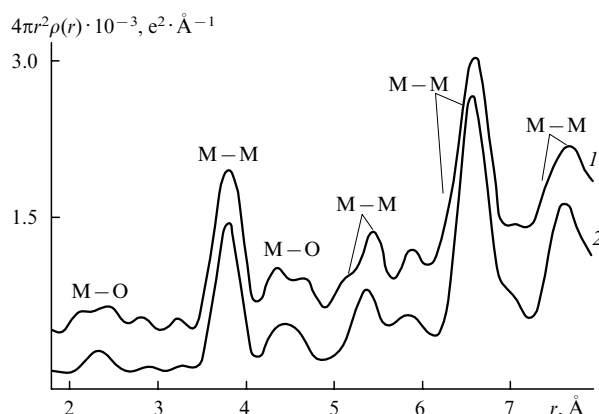


Рис. 18. Экспериментальная кривая РРЭП для образца $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{Pr}_{0.3}\text{O}_y$ (1) и модельная кривая для твердого раствора кубической структуры (2).¹¹⁷

высокой диффузионной проводимости ионов кислорода в смешанных оксидах по сравнению с исходным CeO_2 .

Методом РРЭП выявлены дополнительные особенности локальной структуры смешанных оксидов.^{117, 118} Для оксидов $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ обнаружено тетрагональное искажение только кислородной подрешетки, проявляющееся в расщеплении пиков, которые соответствуют межатомным расстояниям M–O. Такая особенность структуры не фиксируется обычными рентгенографическими методами ввиду высокой дисперсности материалов. В случае оксидов сложного состава $\text{M}_x(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{1-x}\text{O}_y$ обнаружено расщепление пиков, соответствующих расстояниям металл–металл на кривой РРЭП. На рис. 18 представлены кривая РРЭП для смешанного оксида $\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{Pr}_{0.3}\text{O}_y$ и модельная кривая, рассчитанная для идеального твердого раствора. Каждое из расстояний ($r = 5.33, 6.53, 7.54 \text{ Å}$) расщепляется на более короткое и более длинное. Зафиксированный набор межатомных расстояний соответствует двум фазам с флюоритным типом структуры с параметрами элементарных ячеек ~ 5.2 и $\sim 5.4 \text{ Å}$. Рассчитанные параметры могут принадлежать двум смешанным оксидам со структурой типа флюорита и с разным катионным составом. Гетерогенность материалов (образование доменов разного химического состава) проявляется только на локальном уровне структуры, в то время как дифракционные картины образцов характеризуются широкими (из-за дисперсности и дефектности) симметричными пиками, положения которых соответствуют одному твердому раствору со средним значением параметра элементарной ячейки 5.3 Å .

Таким образом, методом РРЭП показано, что модифицирование оксида $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ крупными катионами редкоземельных металлов приводит не только к большему упорядочению структуры, но и к появлению гетерогенности в распределении катионов на локальном уровне структуры. Происходят сегрегация и, как следствие, формирование доменной структуры. Обнаруженная нами гетерогенность этих материалов подтверждена при их исследовании методом EXAFS.¹¹⁸ Гетерогенность на локальном уровне приводит к расслоению катализаторов при повышении температуры, что является лимитирующим фактором для их эксплуатации.

6. Нанесенный оксид циркония

Наряду с массивными оксидами циркония исследованы образцы ZrO_2 , введенного в структуру глины, в количестве 20 мас.%.¹²⁰ Используемый в качестве матрицы для введения цирконийсодержащего компонента материал — монтмориллонит — представляет собой минерал, относящийся к группе тонкодисперсных слоистых глинистых алюмосиликатов. Низкая степень окристаллизованности этих минералов в основном объясняется неупорядоченным наложением слоев. Об этом свидетельствует их дифракционная картина, содержащая только рефлексы 00/ и полосы двумерной дифракции $hk0$. Структура монтмориллонита устроена следующим образом: слои в алюмосиликате состоят из чередующихся цепей кислородных октаэдров и тетраэдров, связанных между собой. В межслоевом промежутке располагаются молекулы воды и обменные катионы, за счет которых изменяется межслоевое расстояние d_{001} . После удаления обменных катионов (воды) в монтмориллонит из водного раствора $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ был введен цирконийсодержащий компонент, после чего катализатор был прокален при 400°C .

Обработанные таким образом глины называют пилларированными (столбчатыми). Отсутствие каких-либо дополнительных пиков на дифракционной картине пилларированной глины, по сравнению с исходной, свидетельствует либо о том, что фаза, содержащая цирконий, высокодисперсна, либо о том, что ионы циркония образуют комплекс, встроенный в структуру алюмосиликата. На дифракционной картине видно, что при введении циркониевого комплекса межслоевое расстояние d_{001} в структуре глины увеличивается от 11.5 до 17.7 Å , а размер области когерентного рассеяния уменьшается с 50 до 30 Å . Следовательно, можно предположить, что происходит встраивание циркониевого комплекса в межслоевое пространство слоистой структуры глины. С помощью метода РРЭП показано изменение структуры глины и выявлены структурные параметры циркониевого комплекса. Для этого были построены разностные кривые РРЭП: на рис. 19 представлены кривые РРЭП для исходной и пилларированной глины, на рис. 20 — разностная кривая РРЭП.

В табл. 8 приведены межатомные расстояния и координационные числа интеркалированного полиядерного комплекса, а также расчетные данные для циркониевого тетрамера, структура которого определена авторами работы.¹²¹

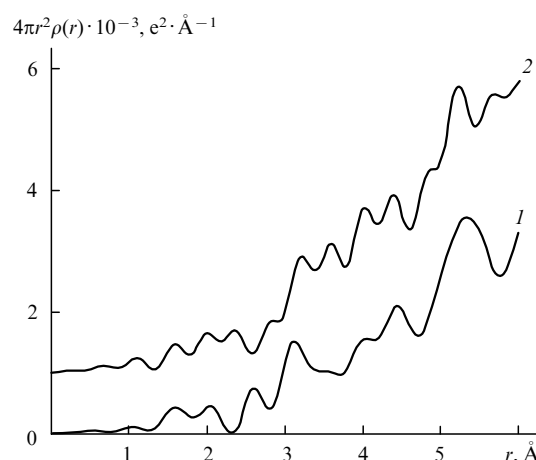


Рис. 19. Кривые РРЭП исходной (1) и пилларированной (2) глины.¹²⁰

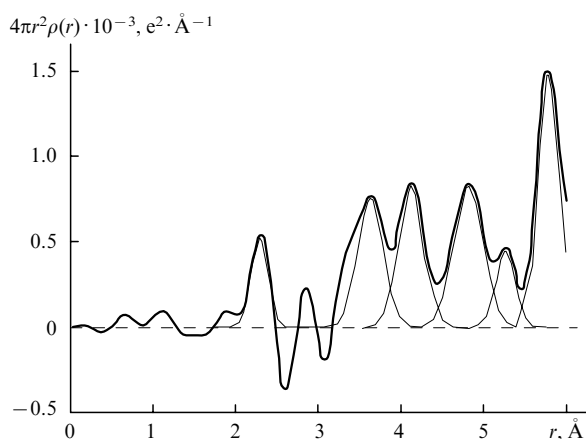


Рис. 20. Разностная кривая РРЭП пилларированной глины с разложением на координационные пики.¹²⁰

Таблица 8. Межатомные расстояния и координационные числа в структуре интеркалированного комплекса (1) и циркониевого тетрамера (2) в структуре $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Параметр	Тетрамер			Тетрамер – глина	
	Zr–O	Zr–Zr	Zr–Zr	Zr–(Si, Al)	Zr–O
$r(1), \text{\AA}$	2.28	3.62	5.26	4.12	4.79
$r(2), \text{\AA}$	2.11–2.22	3.56	5.03		
КЧ(1)	4.5	2.1	1.0	5.1	9.5
КЧ(2)	8.0	2.0	1.0		

при исследовании различных образований в процессе получения оксида циркония из цирконилхлорида.

Наличие на разностной кривой РРЭП расстояний в областях $r = 2–2.4, 3.6, 4–4.2, 4.5–4.8, 5.6–5.9 \text{\AA}$, характерных для тетрамера $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, свидетельствует о встраивании в структуру исходной глины тетрамерных комплексов. Отрицательная электронная плотность на разностной кривой свидетельствует об изменениях в структуре исходной глины, которые происходят из-за размещения в ней цирконийсодержащего комплекса. При таком встраивании расстояние $2.6 \text{\AA}$, характеризующее межслоевой промежуток между сетками тетраэдров, увеличивается до $2.8 \text{\AA}$, а расстояние $3.1 \text{\AA}$, характеризующее длину связи между катионом, находящимся в октаэдрической позиции, и ближайшим атомом кислорода, увеличивается до $3.3 \text{\AA}$. Такие изменения могут происходить из-за возникающих напряжений в связи со встраиванием положительно заряженного циркониевого тетрамерного комплекса между слоями в структуре глины. Кроме того, возможно заполнение октаэдрических позиций катионами циркония, имеющими больший ионный радиус, чем ион алюминия. Размещение тетрамерных комплексов происходит между слоями в том месте, где обычно находятся молекулы воды либо обменный катион. Поскольку на дифракционной картине пилларированной глины нет дополнительных дифракционных пиков, можно заключить, что полиядерные частицы циркониевого комплекса достаточно малы, их размер $\leq 25–30 \text{\AA}$ в плоскости слоев и $\leq 10 \text{\AA}$ в направлении, перпендикулярном слою. Это заключение подтверждено данными электронной микроскопии высокого разрешения.

Таким образом, изучение композитного материала на основе алюмосиликатной глины, пилларированной оксидом циркония, показало, что цирконийсодержащий тетрамерный

комплекс встраивается между слоями структуры алюмосиликата и образует химические связи со слоями.

V. Заключение

Представленный обзор по рентгенографической структурной диагностике катализаторов и носителей для катализаторов — типичных представителей наноматериалов — показывает, что использование комплекса взаимно дополняющих рентгенографических методов исследования позволяет выявить важные особенности структуры таких материалов, определяющие их функциональные свойства.

Как указывает автор монографии¹²², появление новых «штучных» тонких методов исследования и новых методов синтеза определило появление новой междисциплинарной области — нанонауки — и в ней направления — нанохимии. Метод РРЭП не является новым; как сказано выше, он достаточно широко используется при исследовании структур жидкостей, газов, сплавов. Как показывает представленный обзор, использование метода для изучения наноматериалов потребовало новых, более точных подходов и в части эксперимента, и в части расчетов, и при интерпретации.

Использование метода РРЭП в совокупности с другими, непрямими методами, дающими информацию о структуре (EXAFS, XANES, ИК-спектроскопии, различных методах электронной микроскопии и т.д.),^{123,124} расширяет наши представления о связи структуры с физико-химическими свойствами наноматериалов, помогает выявить причины стабилизации наносостояний.

Автор благодарит кандидатов химических наук Д.А.Зюзина и В.П.Пахарукову, а также А.Н.Шмакова и К.И.Шефер, в соавторстве с которыми были выполнены работы по развитию метода, за полезные обсуждения материалов обзора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-90424Укр_ф_а).

Литература

1. X.Zhu, R.Birringer, U.Herr, H.Gleiter. *Phys. Rev. B*, **35**, 9085 (1987)
2. A.Plançon. *Appl. Crystallogr.*, **36**, 146 (2003)
3. P.Scardi, M.Leoni, Y.H.Dong. *CPD Newsl.*, **24**, 23 (2000)
4. L.Solovyov. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 338 (2000)
5. S.V.Cherepanova, S.V.Tsybulya. *J. Mol. Catal.*, **158**, 263 (2000)
6. В.И.Иверонова, Г.П.Ревкевич. *Теория рассеяния рентгеновских лучей*. Изд-во МГУ, Москва, 1978
7. К.Б.Алейникова, Е.Н.Зинченко. *Журн. структ. химии*, **50**, S100 (2009)
8. Э.М.Мороз. *Успехи химии*, **61**, 356 (1992) [*Russ. Chem. Rev.*, **61**, 188 (1992)]
9. Э.М.Мороз, Д.А.Зюзин. *Z. Kristallogr. Suppl.*, (26), 273 (2007)
10. Л.А.Алешина, А.Д.Фофанов, Р.Н.Осауленко, Л.А.Лиговская. *Кристаллография*, **50**, 428 (2005)
11. Л.А.Алешина, В.П.Малиненко, Н.М.Фирова, А.Д.Фофанов. *Ближний порядок в аморфных оксидных пленках тантала и ниобия*. Петрозаводск, 1977. Деп. в ВИНТИ № 1557 (1977).
12. T.Egami. *Local Structure from Diffraction*. Plenum, New York, 1998
13. S.J.L.Billinge, M.G.Kanatzidis. *Chem. Commun.*, 749 (2004)
14. T.Egami, S.J.L.Billinge. *Structural Analysis of Complex Materials*. Pergamon Press, Oxford, 2003
15. S.J.L.Billinge. *Z. Kristallogr. Suppl.*, (26), 17 (2007)
16. R.B.Neder, V.I.Korsunskiy. *J. Phys. Condens. Matter*, **17**, 125 (2005)
17. F.de Groot, Akio Kotani. *Core Level Spectroscopy of Solids*. CRC Press, New York, 2008

18. Д.И.Кочубей, Ю.А.Бабанов, К.И.Замараев, Р.В.Ведринский, В.Л.Крайзман, Г.Н.Кулипанов, Л.Н.Мазалов, А.Н.Скринский, В.К.Федоров, Б.Ю.Хельмер, А.Т.Шуваев. *Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел. EXAFS-спектроскопия*. Наука, Новосибирск, 1988
19. Г.В.Фетисов. *Синхротронное излучение. Методы исследования структуры вещества*. Физматлит, Москва, 2007
20. Р.В.Ведринский, И.И.Гегузин. *Рентгеновские спектры поглощения твердых тел*. Энергоатомиздат, Москва, 1991
21. C.T.Chantler, S.-W.Han, G.T.Seidler, E.A.Stern, J.D.Cohen, S.Guha, J.Yang. *J. Appl. Phys.*, **92**, 801 (2002)
22. A.Filipponi. *J. Phys. Condens. Matter*, **13**, R23 (2001)
23. A.V.Soldatov, T.S.Ivanchenko, A.P.Kovtun, S.Della Longa, A.Bianconi. *Phys. Rev. B*, **52**, 11757 (1995)
24. Д.И.Кочубей. В кн. *EXAFS-спектроскопия катализаторов*. Наука, Новосибирск, 1992. С. 145
25. Э.М.Мороз, В.В.Кривенцов, Д.И.Кочубей. *Журн. структ. химии*, **50**, 1132 (2010)
26. Э.М.Мороз, Д.А.Зюзин, К.И.Шефер. *Журн. структ. химии*, **48**, 269 (2007)
27. E.M.Moroz, V.P.Pakharukova, A.N.Shmakov. *Nuclear Instr. Methods Phys. Res. A*, **99**, 603 (2009)
28. Б.К.Вайнштейн. В кн. *Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах*. Изд-во АН СССР, Москва, 1963. С. 500
29. А.Ф.Скрышевский. *Структурный анализ жидкостей и твердых тел*. Высшая школа, Москва, 1980
30. Б.Л.Вайнштейн. *Докл. АН СССР*, **112**, 640 (1957)
31. P.Ratnasamy, A.J.Léonard. *Catal. Rev.*, **6**, 293 (1972)
32. L.B.Sorensen, J.O.Cross, M.Newville, B.Ravel, J.J.Rehr, H.Stragier, C.E.Bouldin, J.C.Woicik. In *Resonant Anomalous X-Ray Scattering: Theory and Applications*. (Eds G.Materlik, C.J.Sparks, K.Fisher). North-Holland, Amsterdam, 1994. P. 237
33. A.N.Shmakov, E.M.Moroz, A.L.Chuvilin. *Nuclear Instr. Methods Phys. Res., A*, **405**, 470 (1998)
34. Д.А.Зюзин, Э.М.Мороз, А.С.Иванова, А.Н.Шмаков. *Кристаллография*, **48**, 458 (2003)
35. Д.А.Зюзин, Э.М.Мороз, А.С.Иванова, А.Н.Шмаков, Г.Н.Кустова. *Кинетика и катализ*, **45**, 780 (2004)
36. E.M.Moroz, A.S.Ivanova, D.A.Zyuzin. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **158**, 313 (2000)
37. Г.Н.Кулипанов, А.Н.Скринский. *Успехи физ. наук*, **122**, 369 (1977)
38. Э.М.Мороз, В.А.Ушаков, С.В.Богданов, В.А.Гусев. В кн. *Методы исследования каталитических систем. I. Рентгенография катализаторов*. Наука, Новосибирск, 1977. С. 117
39. Э.М.Мороз, С.В.Богданов, Н.Е.Буянова, О.А.Коврижина. *Кинетика и катализ*, **19**, 1029 (1978)
40. Э.М.Мороз, А.А.Трипольский, Ю.А.Рындин, Б.Н.Кузнецов. *Кинетика и катализ*, **18**, 1531 (1977)
41. П.Е.Колосов, Э.М.Мороз, А.Н.Старцев, М.Д.Смоликов, Н.Б.Шитова, А.С.Белый, Т.П.Сорокина, В.П.Дороник. *Кинетика и катализ*, **36**, 342 (1995)
42. M.D.Smolikov, A.S.Belyi, A.I.Nizovskii, I.E.Smirnova, A.S.Semikolenov, V.K.Duplyakin. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **37**, 437 (1988)
43. A.S.Belyi, M.D.Smolikov, N.M.Ostrovskii, Yu.M.Kolomytsev, V.K.Duplyakin. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **37**, 457 (1988)
44. П.Е.Колосов, Э.М.Мороз. *Кинетика и катализ*, **33**, 435 (1992)
45. П.Е.Колосов, Э.М.Мороз. *Кинетика и катализ*, **36**, 337 (1995)
46. Ю.Г.Полтавцев. *Структура полупроводниковых расплавов*. Металлургия, Москва, 1984
47. E.M.Moroz, K.I.Shefer, D.A.Zyuzin, A.S.Ivanova, E.V.Kulko, V.V.Molchanov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **87**, 367 (2006)
48. К.И.Шефер, Д.А.Зюзин, Э.М.Мороз. *Изв. АН. Сер. физ.*, **70**, 1068 (2006)
49. Н.Н.Киселева, В.А.Дударев, В.С.Земсков. *Успехи химии*, **79**, 162 (2010) [*Russ. Chem. Rev.*, **79**, 145 (2010)]
50. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1989
51. С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова, Л.П.Соловьева. *Журн. структ. химии*, **37**, 379 (1996)
52. G.Paglia, E.S.Božin, S.J.L.Billinge. *Chem. Mater.*, **18**, 3242 (2006)
53. K.I.Shefer, E.M.Moroz, L.I.Isupova, I.V.Kharina, Yu.Yu.Tanashev. *Z. Kristallogr. Suppl.*, (26), 279 (2007)
54. А.С.Иванова, Э.М.Мороз, М.А.Федотов, Г.С.Литвак. *Неорг. матер.*, **36**, 440 (2000)
55. Д.А.Зюзин, Э.М.Мороз, А.С.Иванова, В.И.Зайковский. *Неорг. матер.*, **36**, 447 (2000)
56. Yu.V.Frolova, D.I.Kochubey, V.V.Kriventsov, E.M.Moroz, S.Neofitides, V.A.Sadykov, D.A.Zyuzin. *Nuclear Instr. Methods Phys. Res. A*, **543**, 127 (2005)
57. В.П.Пахарукова, Э.М.Мороз, Д.А.Зюзин. *Журн. структ. химии*, **51**, 288 (2010)
58. В.Е.Warren, R.L.Mozzi. *J. Appl. Crystallogr.*, **8**, 674 (1975)
59. Э.Б.Стайлз. *Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика*. Химия, Москва, 1991
60. Б.К.Липпенс, Й.Й.Стеггерда. В кн. *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов*. (Под ред. Б.Г.Линсена). Мир, Москва, 1973. С. 190
61. В.А.Ушаков, Э.М.Мороз, Э.А.Левницкий. *Кинетика и катализ*, **26**, 1200 (1985)
62. В.А.Ушаков, Э.М.Мороз. *Кинетика и катализ*, **26**, 968 (1985)
63. K.C.Hass, W.F.Schneider, A.Curioni, W.Andreoni. *Science*, **282**, 265 (1998)
64. S.V.Tsybulya, G.N.Kryukova. *Phys. Rev. B*, **77**, 024112 (2008)
65. С.В.Цыбуля. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2004
66. Э.М.Мороз, Д.А.Зюзин, К.И.Шефер, Л.А.Исупова. *Журн. структ. химии*, **48**, 753 (2007)
67. E.A.Kummerle, G.Heger. *J. Solid State Chem.*, **147**, 485 (1999)
68. O.T.Sørensen. *J. Solid State Chem.*, **18**, 217 (1976)
69. C.H.B.Steele, J.M.Floyd. *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **19**, 55 (1971)
70. J.Faber Jr., M.A.Seitz, M.H.Mueller. *J. Phys. Chem. Solids*, **37**, 903 (1976)
71. Y.M.Chiang, E.B.Lavik, I.Kosacki, H.L.Tuller. *J. Electroceram.*, **1**, 7 (1997)
72. X.T.Sayle, S.C.Parker, C.R.A.Catlow. *Surf. Sci.*, **316**, 329 (1994)
73. V.Shapovalov, H.Metiu. *J. Catal.*, **245**, 205 (2007)
74. P.V.Snytnikov, V.V.Galvita, V.D.Belyaev, G.L.Semin, A.I.Stadnichenko, V.A.Sobianin. In *Proceedings of the International Conference Evropacat-VI*. Innsbruck, Austria, 2003. P. 333
75. G.Avgouropoulos, Th.Ioannides, H.Matralis, J.Batista. *Catal. Lett.*, **73**, 33 (2001)
76. G.Avgouropoulos, Th.Ioannides. *Appl. Catal. A*, **244**, 155 (2003)
77. P.Ratnasamy, D.Srinivas, C.V.V.Satyanarayana, P.Manikandan, R.S.S.Kumaran, M.Sachin, V.N.Shetti. *J. Catal.*, **221**, 455 (2004)
78. В.А.Садыков, Ю.В.Борхерт, Г.А.Аликина, А.И.Лукашевич, Н.В.Мезенцева, В.С.Музыкантов, Э.М.Мороз, В.А.Рогов, В.И.Зайковский, Д.А.Зюзин, Н.Ф.Уваров, А.В.Ищенко, В.В.Зырянов, А.Смирнов. *Физика и химия стекла*, **33**, 456 (2007)
79. А.В.Гуральский, Г.Р.Космамбетова, В.И.Гриценко, П.Е.Стрижак, В.П.Колько, Э.М.Мороз, Р.В.Гуляев, А.И.Боронин, Т.С.Иващенко. В кн. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. (Сборник научных трудов)*. Т. 7. Ин-т металлофизики НАНУ, Киев, 2009. С. 185
80. D.-J.Kim. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1415 (1989)
81. В.П.Колько, Э.М.Мороз, В.В.Кривенцов, Д.А.Зюзин. *Изв. АН. Сер. физ.*, **71**, 718 (2007)

82. V.A.Sadykov, T.G.Kuznetsova, G.M.Alikina, Yu.V.Frolova, A.I.Lukashevich, V.S.Muzykantov, V.A.Rogov, L.Ch.Batuev, V.V.Kriventsov, D.I.Kochubey, E.M.Moroz, D.A.Zyuzin, E.A.Paukshtis, E.B.Burgina, S.N.Trukhan, V.P.Ivanov, L.G.Pinaeva, Yu.A.Ivanova, V.G.Kostrovskii, S.Neophytides, E.Kemnitz, K.Scheurel, C.Mirodatos. In *New Topics in Catalysis Research*. (Ed. D.McReynolds), Nova Sci. Publ., New York, 2006. P. 97
83. E.Mamontov, T.Egami. *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 1345 (2000)
84. M.Yashima, S.Kobayashi, T.Yasui. *Solid State Ionics*, **177**, 211 (2006)
85. A.Trovarelli. In *Catalysis by Ceria and Related Materials*. Imperial College Press, London, 2002. P. 528
86. Г.Р.Космамбетова, П.Е.Стрижак, Э.М.Мороз, А.В.Гуральский, В.П.Колько (Пахарукова), В.И.Гриценко. *Катализ в пром-сти*, 13 (2008)
87. Пат. 2377054 РФ; *Бюл. изобрет.*, (36), (2009)
88. M.Sugiura. *Catal. Surv. Asia*, **7**, 77 (2003)
89. Д.А.Зюзин, Э.М.Мороз, В.А.Садыков, Т.Г.Кузнецова, А.Н.Шмаков. *Изв. АН. Сер. физ.*, **68**, 728 (2004)
90. Ю.А.Пятенко. *Журн. структ. химии*, **4**, 708 (1963)
91. Ю.А.Пятенко. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **7**, 630 (1971)
92. S.Dikmen, P.Shuk, M.Greenblatt. *Solid State Ionics*, **112**, 299 (1998)
93. V.A.Sadykov, T.G.Kuznetsova, V.P.Doronin, E.M.Moroz, D.A.Zyuzin, D.I.Kochubei, B.N.Novgorodov, V.N.Kolomiichuk, G.M.Alikina, R.V.Bunina. *Top. Catal.*, **32**, 29 (2005)
94. V.A.Sadykov, G.Kuznetsova, G.M.Alikina, Yu.V.Frolova, A.I.Lukashevich, Yu.V.Potapova, V.S.Muzykantov, V.A.Rogov, V.V.Kriventsov, D.I.Kochubei, E.M.Moroz, D.A.Zyuzin, V.I.Zaikovskii, V.N.Kolomiichuk, E.A.Paukshtis, E.B.Burgina, V.V.Zyryanov, N.F.Uvarov, S.Neophytides, E.Kemnitz. *Catal. Today*, **93**, 45 (2004)
95. P.Afanasiev, A.Thiollier, M.Bressey, J.L.Dubois. *Top. Catal.*, **8**, 147 (1999)
96. S.T.Buljan, H.A.McKinstry, V.S.Stubican. *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 351 (1976)
97. N.T.McDevitt, D.L.Baun. *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 622 (1964)
98. В.Б.Глушкова. *Полиморфизм в окисных системах La_2O_3 – ZrO_2 и La_2O_3 – HfO_2 . Редкоземельные металлы, сплавы и соединения*. Наука, Москва, 1973
99. Y.Murase, E.Kato, H.Matsumoto. *J. Chem. Jpn.*, 2329 (1972)
100. В.Н.Стрекаловский, Ю.Н.Полежаев, С.Ф.Пальгуйев. *Оксиды с примесной разупорядоченностью. Состав, структура, фазовые превращения*. Наука, Москва, 1987
101. Э.М.Мороз. В кн. *II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь – Россия – Украина» (Тезисы докладов)*. Киев, 2010. С. 245
102. N.Igawa, I.Yoshinobu, I.-W.Chen. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1169 (2001)
103. Б.Я.Суهارевский, Б.Г.Алапин, А.М.Гавриш. *Докл. АН СССР*, **156**, 677 (1964)
104. J.-D.Lin, J.-G.Duh. *J. Mat. Sci.*, **32**, 5779 (1964)
105. Р.Колонг. *Нестехиометрия*. Мир, Москва, 1974
106. В.П.Горелов, С.В.Пальгуйев. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **13**, 181 (1977)
107. С.К.Филатов, В.А.Франк-Каменецкий. *Кристаллография*, **14**, 505 (1969)
108. P.Fornasiero, R.Di Monte, G.R.Rao, J.Kaspar, S.Meriani, A.Trovarelli, M.Graziani. *J. Catal.*, **151**, 168 (1995)
109. N.N.Bulgakov, V.A.Sadykov, V.V.Lunin, E.Kemnitz. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **76**, 103, (2002)
110. Г.Р.Космамбетова, П.Е.Стрижак, Э.М.Мороз, Т.Е.Константинова, А.В.Гуральский, В.П.Колько, В.И.Гриценко, И.А.Даниленко, О.А.Горбань. *Теорет. эксперим. химия*, **43**, 96 (2007)
111. П.Е.Стрижак, А.И.Трипольский, Т.Н.Гурник, Ф.В.Тузигов, Э.М.Мороз, Т.Е.Константинова, Н.А.Тузикова, В.П.Колько (Пахарукова), И.А.Даниленко, О.А.Горбань. *Теорет. эксперим. химия*, **44**, 138 (2008)
112. V.P.Pakharukova, E.M.Moroz, V.V.Kriventsov, D.A.Zyuzin, G.R.Kosmambetova, P.E.Strizhak. *Appl. Catal. A*, **365**, 159 (2009)
113. P.Fornasiero, G.Balducci, R.Di Monte, J.Kaspar, V.Sergo, G.Gubitosa, A.Ferrero, M.Graziani. *J. Catal.*, **164**, 173 (1996)
114. Г.Р.Космамбетова, В.И.Гриценко, П.Е.Стрижак, А.М.Кордубан. *Теорет. эксперим. химия*, **42**, 119 (2006)
115. A.Trovarelli. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **38**, 439 (1996)
116. G.Colón, F.Valdivieso, M.Pijolat, R.T.Baker, J.J.Calvino, S.Bernal. *Catal. Today*, **50**, 271 (1999)
117. В.П.Колько (Пахарукова), Д.А.Зюзин, В.А.Садыков, В.В.Кривенцов, Э.М.Мороз. *Физика и химия стекла*, **33**, 470 (2007)
118. V.P.Kolko (Pakharukova), V.V.Kriventsov, D.I.Kochubey, D.A.Zyuzin, E.M.Moroz, V.A.Sadykov, G.R.Kosmambetova, P.Y.Strizhak. *Nuclear Instr. Methods Phys. Res. A*, **575**, 91 (2007)
119. Пат. 3300697 США (1967)
120. D.A.Zyuzin, E.M.Moroz, T.G.Kuznetsova, V.A.Sadykov, V.P.Doronin. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **81**, 137 (2004)
121. G.M.Muha, P.A.Vaughan. *J. Chem. Phys.*, **33**, 194 (1960)
122. Г.Б.Сергеев. *Нанохимия*. Изд-во МГУ, Москва, 2007
123. B.Skärman, D.Grandjean, R.E.Benfield, A.Hinz, A.Andersson, L.R.Wallenberg. *J. Catal.*, **211**, 119 (2002)
124. А.И.Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Физматлит, Москва, 2009

X-RAY DIFFRACTION STRUCTURE DIAGNOSTICS OF NANOMATERIALS

E.M.Moroz

*G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
5, Prosp. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–8056*

Data on the development and use of the X-ray radial electron density distribution method based on the integral analysis of X-ray diffraction for the study of nanomaterials, in particular, oxide supports for catalysts, are presented. The method provides information on the interatomic distances in the structure and coordination numbers and permits one to detect and estimate the size of nanostructures (phases) of about < 3 nm, which cannot be detected by usual powder X-ray diffraction analysis. This method is sensitive to changes in the local structure in the area of 1–3 unit cells, therefore, it is successfully used to identify various defects in nanoobjects of any composition.

Bibliography — 124 references.

Received 1st June 2010