

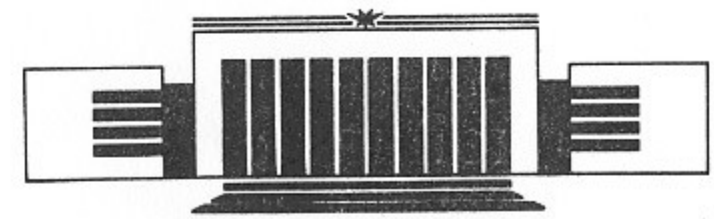


ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
им. Г.И. Будкера СО РАН

А.В. Бессергенов, Б.П. Толочко, Н.З. Ляхов,
В.В. Болдырев, С.Н. Никитенко

ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ
ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА
МОЛИБДАТА НИКЕЛЯ

ИЯФ 94-95



НОВОСИБИРСК

Поведение никеля в процессе твердофазного синтеза молибдата никеля.

А.В.Бессергенов, Б.П.Толочко, Н.З.Ляхов, В.В.Болдырев
ИХТТuМС СО РАН, Новосибирск
С.Н.Никитенко
Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Аннотация.

В работе были исследованы структурные превращения, происходящие в системе NiO/MoO₃ в процессе твердофазного синтеза молибдата никеля режиме *in situ* с использованием диффрактометрии синхротронного излучения, методики двухлучевого аномального рассеяния и флуоресцентной EXAFS- спектроскопии.

Проведен качественный фазовый анализ системы в процессе твердофазного взаимодействия, получена зависимость содержания оксидов никеля и молибдена в системе от времени. Обнаружена зависимость кристаллографического положения никеля в элементарной ячейке образующейся новой фазы от температуры.

Введение.

Молибдаты никеля, кобальта и других переходных металлов представляют большой практический интерес для создания катализаторов.

Современные представления о протекании твердофазного синтеза молибдатов переходных металлов складывались под влиянием работ, обзор коорых сделан в [1-3].

Основные выводы этих работ - в начальный момент реакции на границе раздела NiO/MoO₃ происходит образование слоя реакционного продукта, после чего реакция идет за счет диффузии катионов Ni в MoO₃ и Mo в NiO через этот слой. Утверждалось, что скорость диффузии Mo⁶⁺ через слой продукта много больше чем скорость диффузии Ni²⁺, поэтому считалось, что молибдена оределяет механизм реакции.[2,3]

Кроме работ по исследованию твердофазного синтеза молибдата никеля был исследован фазовый состав системы NiO/MoO₃ [4,6]. В этих работах было показано, что образующийся молибдат никеля имеет две структурных модификации: низкотемпературную -

α -NiMoO₄, и высокотемпературную - β -NiMoO₄. Низкотемпературная модификация α -NiMoO₄ имеет структуру в которой атомы Ni и Mo имеют октаэдрическое ближайшее окружение, причем ближайшее окружение Mo сильно искажено [7].

Высокотемпературная модификация β -NiMoO₄ имеет структуру в которой атомы Ni имеют октаэдрическое ближайшее окружение, а атомы молибдена тетраэдрическое [4,8]. Высокотемпературная фаза β -NiMoO₄ изоструктурна молибдату марганца - α -MnMoO₄ [4,8]. Эта фаза образуется из α -NiMoO₄ при нагреве до температуры 620° С [4] и переходит обратно в α -NiMoO₄ при охлаждении до 50° С [4]. В работах [4,5] показано, что в высокотемпературной модификации молибдата никеля может "растворяться" 30-40 % никеля сверх стехиометрического количества, причем сверхстехиометрический никель стабилизирует кристаллическую решетку β -NiMoO₄ делая ее устойчивой при комнатных температурах. Нагревание твердого раствора свыше 900° С приводит к его разрушению [5]. В работе [6] показано влияние напряжений на температуру фазового перехода α -NiMoO₄ в β -NiMoO₄. Появление напряжений уменьшает температуру этого фазового перехода. Также в [6] показано, что отжиг при различных температурах β -NiMoO₄ влияет на температуру обратного перехода.

Располагая более современными экспериментальными методами с использованием синхротронного излучения (СИ) нами предпринята попытка выяснения поведения никеля в процессе реакции. Высокая интенсивность пучка СИ позволяет регистрировать рентгенограммы за очень короткий про-

межуток времени, поэтому у нас была возможность наблюдать за структурными изменениями в образце в процессе реакции. Использование эффекта аномального рассеяния [9] позволило избирательно наблюдать за поведением никеля во время его диффузии в кристаллической решетке исследуемого вещества, а методом EXAFS - спектроскопии была получена информация о локальном окружении никеля в процессе реакции.

Экспериментальная часть.

В качестве исходного образца для синтеза молибдата никеля, были взяты смеси: $x \cdot \text{NiO} + a \cdot \text{MoO}_3$ (где $x=0.05, 0.1, 0.2$) и $\text{NiO} + x \cdot \alpha\text{-MoO}_3$ ($x=1, 0.8, 0.6, 0.4$) Перед исследованием проводилась гомогенизация смеси в АГО-2 в течение 15-30 сек [10].

Образец помещали в высокотемпературную камеру, установленную на экспериментальной станции синхротронного излучения "Дифракционное кино" [9]. Рентгенограммы от образца регистрировались "in situ" в процессе нагрева на воздухе.

При нагреве смеси обнаружено сильное изменение рентгенограмм, свидетельствующее об изменении фазового состава при температуре 625° С. (рис. 1) (При нагреве одного MoO₃ таких изменений не наблюдалось). При этом наблюдается резкое уменьшение интенсивностей рефлексов от NiO (рис. 2). Из этого можно предположить, что именно диффузия никеля в оксид молибдена вызывает образование новой фазы.

Для получения кинетических данных была измерена зависимость интенсивности рефлекса (200) оксида никеля от времени. На этой зависимости (рис. 2) наблюдаются два участка с различными наклонами:

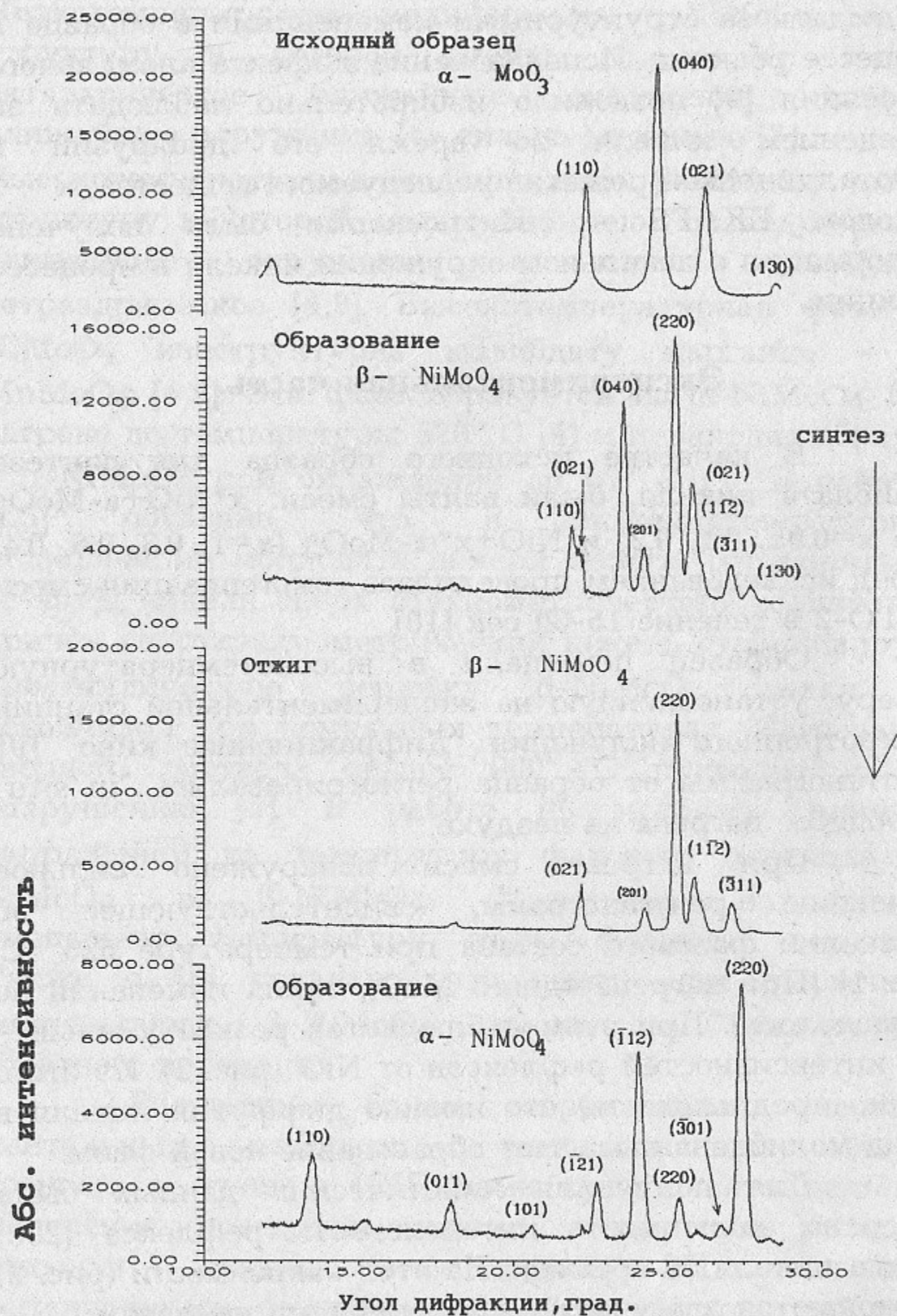
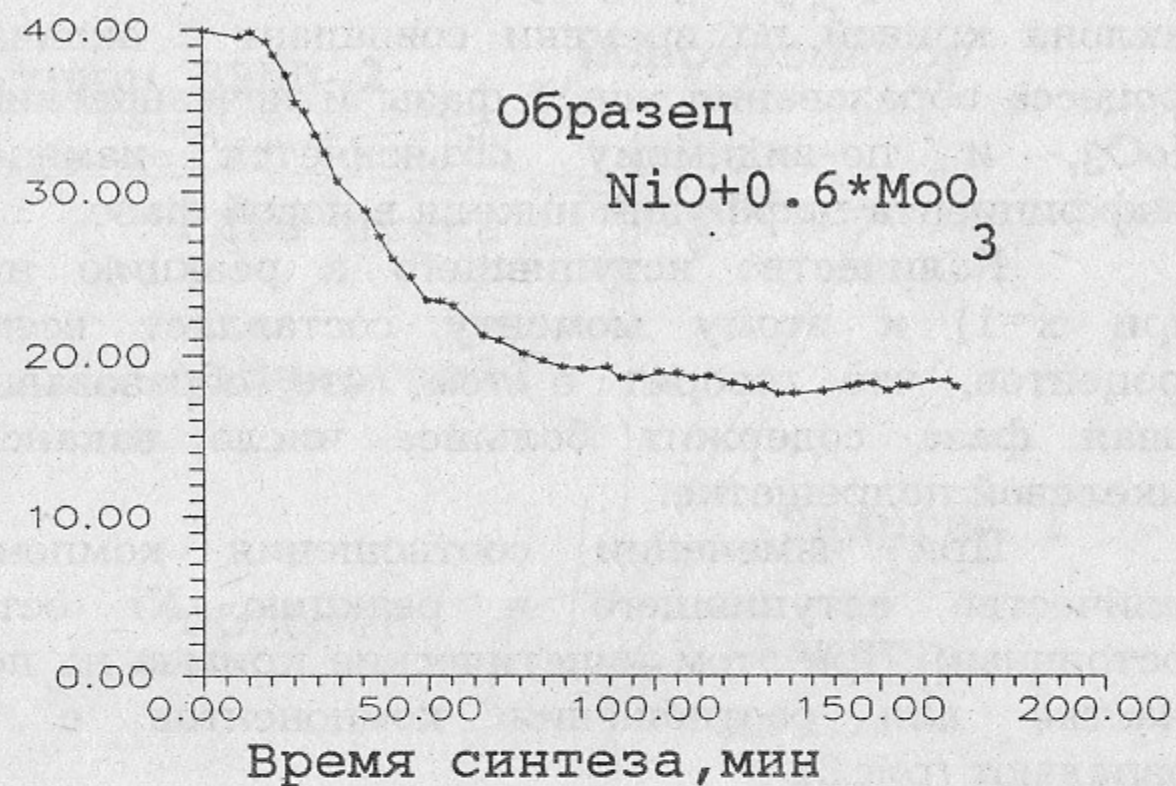


Рис.1. Изменения фазового состава во время синтеза молибдата никеля.

Абс. интенсивность



Абс. интенсивность

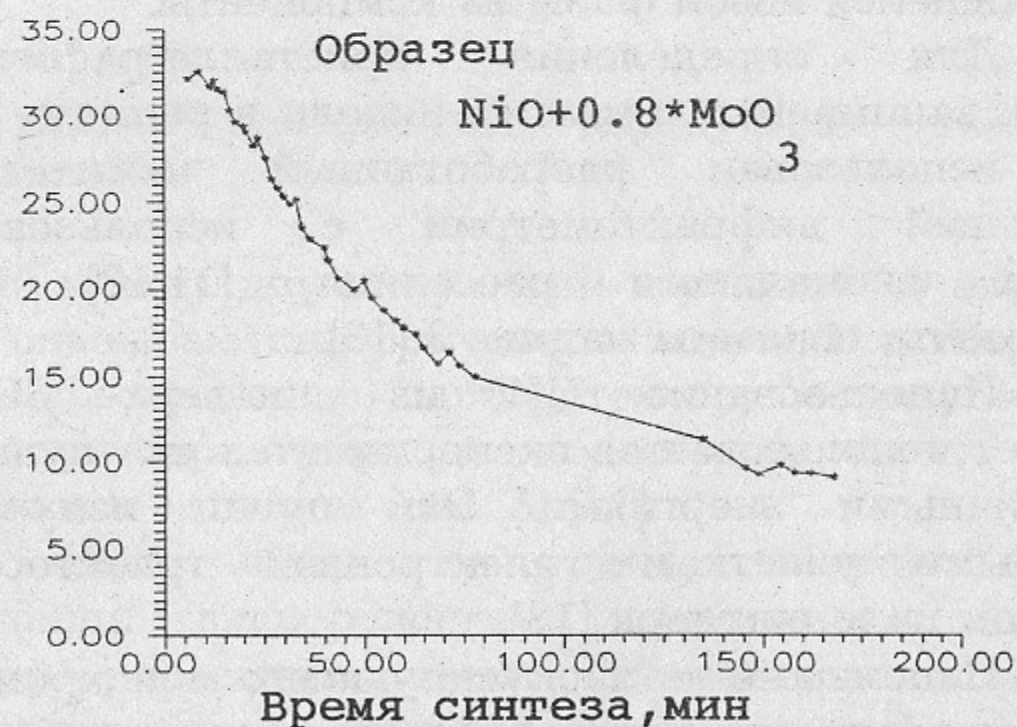


Рис.2. Изменение интенсивности рефлекса (200) оксида никеля во время отжига для образцов с различным содержанием оксида никеля.

один - быстрый, второй - медленный. Первый участок соответствует по времени образованию новой фазы и высокой скорости диффузии никеля. Изменение наклона кривой по времени совпадает с окончанием процесса образования новой фазы и исчезновением α - MoO_3 , и по-видимому объясняется изменением коэффициента диффузии никеля в новой фазе.

Количество вступившего в реакцию никеля (при $x=1$) к этому моменту составляет всего 20 процентов, что говорит о том, что образовавшаяся новая фаза содержит большое число вакансий в никелевой подрешетке.

При изменении соотношения компонентов количество вступившего в реакцию Ni остается постоянным. При этом кинетические кривые на первом участке для соотношения компонентов с $x > 0.2$ совпадают (рис.2).

Обнаружено, что нагрев образца в процессе отжига выше температуры 720°C приводит к распаду образовавшейся новой фазы на компоненты.

Для определения кристаллографических позиций, занимаемых атомами никеля в решетке новой фазы использован разработанный нами метод двухлучевой дифрактометрии с использованием эффекта аномального рассеяния. [11,12] Схема эксперимента показана на рис. 3 [13].

Использование СИ из вигглера ВЭПП-3 позволяет использовать в экспериментах два пучка СИ с различными энергиями. Эти пучки излучаются различными участками электронной траектории в магнитном поле вигглера [13].

Использование фокусирующего монохроматора позволяет разделить пучки в пространстве и работать с каждым пучком отдельно от другого. Так как разность



Рис.3. Схема эксперимента двухлучевого аномального рассеяния.

энергий между двумя пучками невелика (18 эв), то оба пучка оказываются сфокусированными. В эксперименте использовался только один детектор, поэтому во время экспонирования образца одним пучком, другой закрывался затвором (рис. 3) [13].

Как видно из рис.4, вблизи К-краев поглощения дисперсионные поправки к атомному фактору рассеяния имеют резонансные изменения: реальная поправка уменьшается при приближении к К-краю, а мнимая резко возрастает при энергиях излучения больших энергии поглощения. Таким обра-

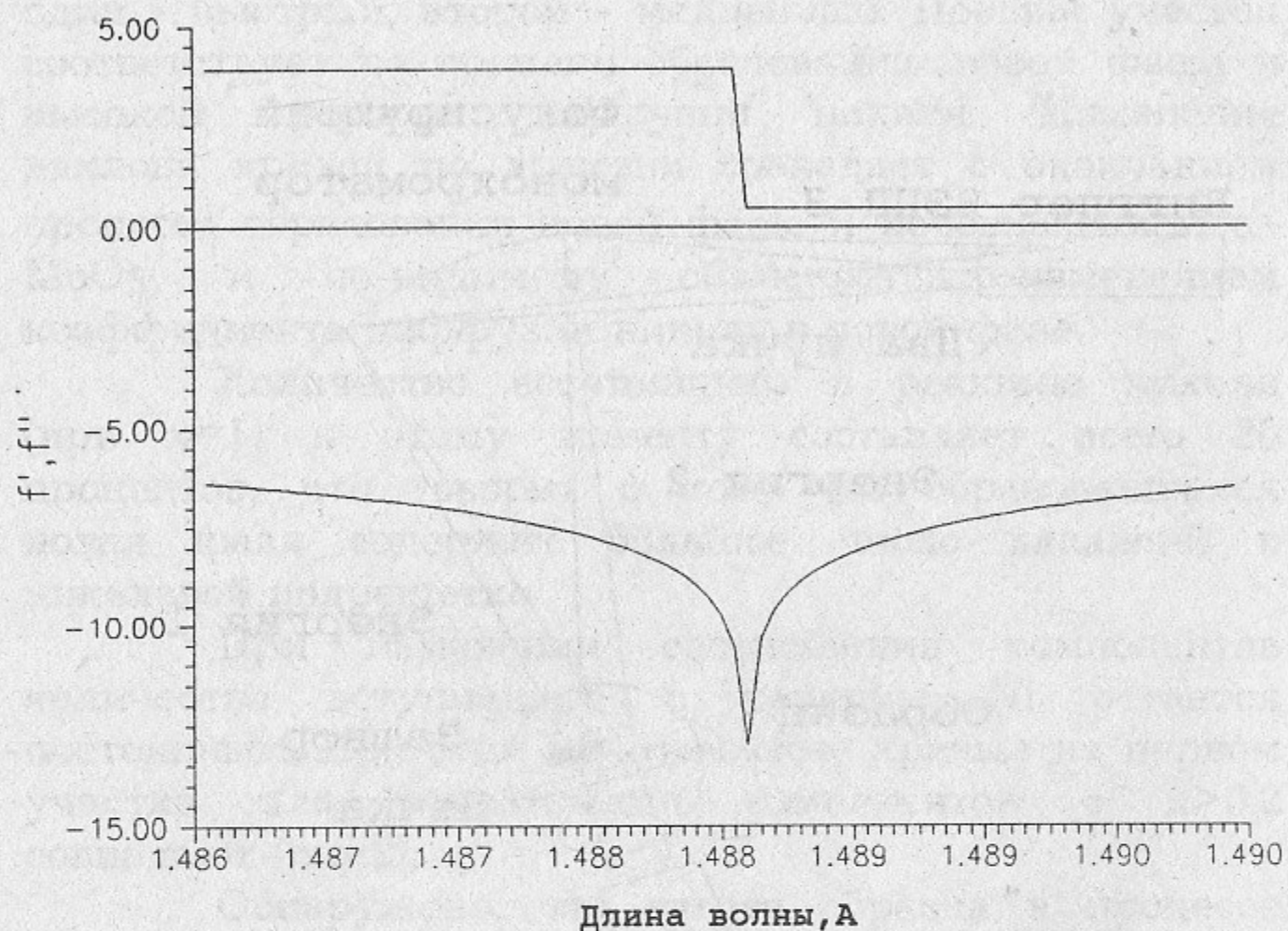


Рис.4. Изменение дисперсионных поправок к атомному фактору рассеяния никеля вблизи К-края поглощения.

зом интенсивность рефлексов от фазы содержащей никель будет изменяться при изменении длины волны излучения вблизи К-края поглощения никеля. Величина этого изменения зависит от близости к К-краю поглощения, от содержания никеля в данной фазе, от результата интерференции волн, отраженных от никелевой и других подрешеток. Значит, изменения интенсивностей содержат в себе информацию о распределении атомов никеля в элементарной ячейке данной фазы.

Проявление аномального эффекта на рефлексах β -NiMoO₄ говорит о том, что никель упорядоченно встраивается в узлы решетки новой фа-

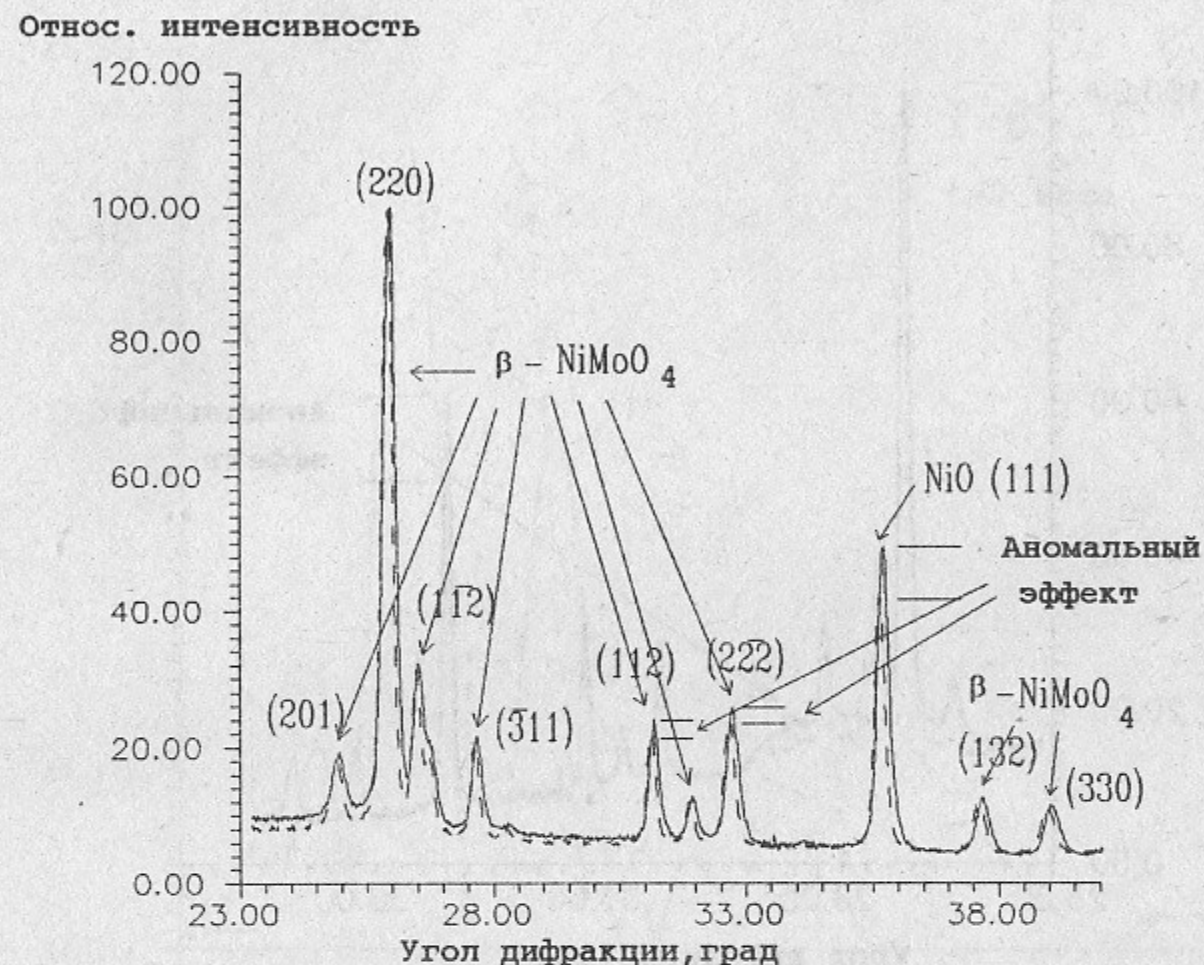


Рис.5. Рентгенограммы, снятые при помощи метода двухлучевого аномального рассеяния вблизи К-края поглощения никеля, температура 650 С. Сплошная линия $E=8.30$ кэВ, штриховая линия $E=8.32$ кэВ. Обе кривые нормированы на максимум.

зы (рис. 5,6).

Данные модельного расчета рентгенограммы β -NiMoO₄, изоструктурной α -MnMoO₄, [8] сравнивались с экспериментально полученными рентгенограммами (рис 5,6, табл. 1).

При температуре отжига 650° С для всех экспериментально наблюдаемых рефлексов было получено хорошее совпадение с теоретическим расче-

ОТНОСИТ. ИНТЕНСИВНОСТЬ

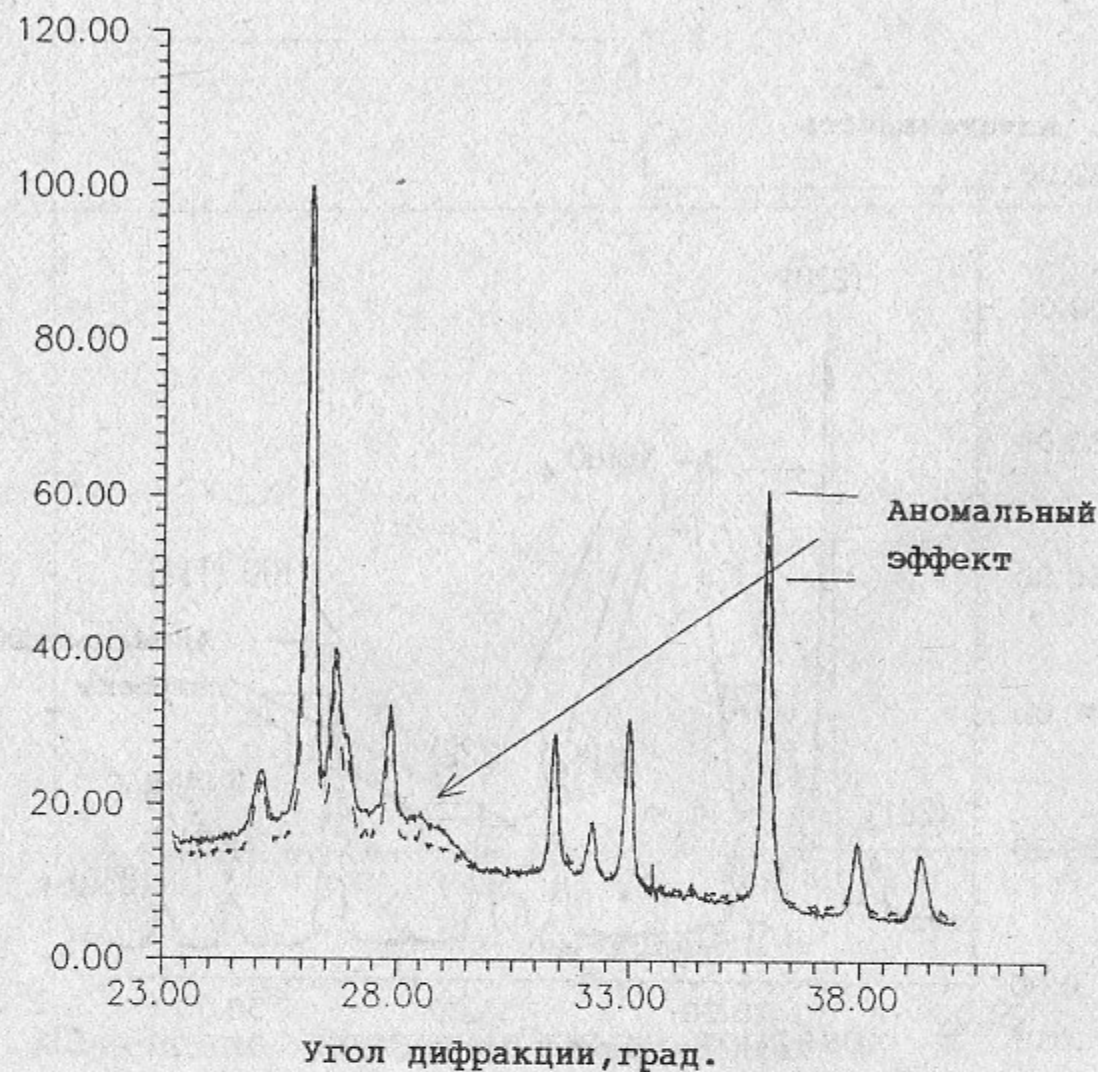


Рис.6. Рентгенограммы снятые при помощи метода двухлучевого аномального рассеяния вблизи К-края поглощения никеля, температура 690 С. Сплошная линия $E=8.30$ кэВ, штриховая линия $E=8.32$ кэВ. Обе кривые нормированы на максимум.

том (рис 5, табл. 1), это говорит о том, что никель занимает в этой структуре такие же позиции, что и Мп в структуре α - $MnMoO_4$. Обнаружена высокая чувствительность диффузного рассеяния к изменению энергии излучения вблизи К-края поглощения никеля.

Диффузное рассеяние уменьшается при приближении к К-краю поглощения. Такое поведение диффузного рассеяния говорит о том, что часть атомов

Амплитуда
фурье преобразования

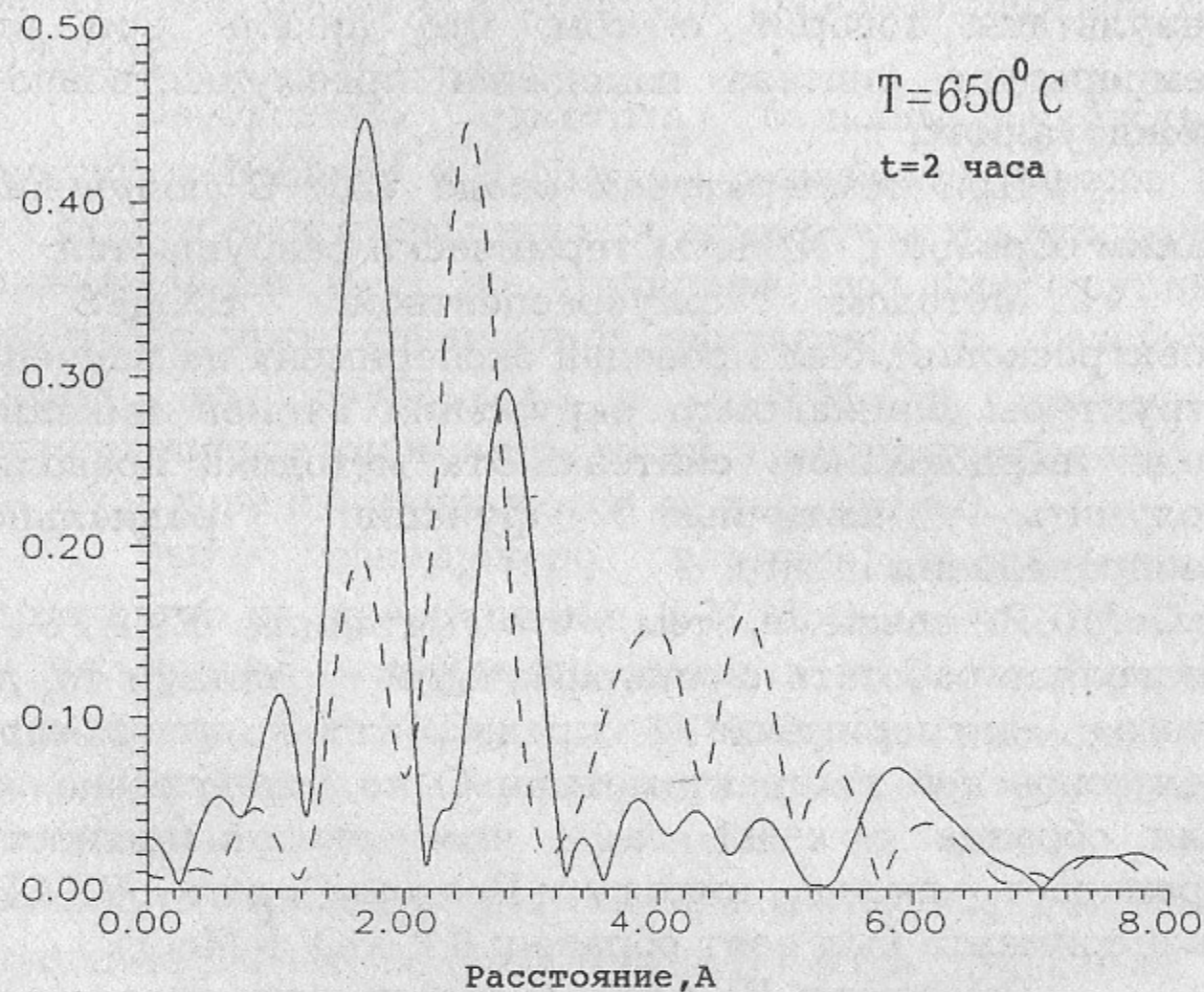


Рис.7. Функция радиального распределения атомов вокруг атома никеля для образца $0.1 \cdot NiO + MoO_3$ (0.1:1), полученная методом флуоресцентной EXAFS-спектроскопии (пунктиром показана ФРР для NiO). (Расстояние по оси X приведено без учета фазовой поправки.)

никеля находится в междоузлиях в неупорядоченном состоянии.

При температуре отжига 690° С аномальные эффекты на рефлексах β - $NiMoO_4$ сильно ослабевают при том же изменении интенсивности рефлекса (111) оксида никеля. С другой стороны диффузное рассеяние существенно возрастает (рис. 6) при этом зависимость

интенсивности диффузного рассеяния от длины волны излучения вблизи К-края также возрастает. Эти результаты говорят о том, что никель при этой температуре синтеза находится преимущественно в междоузлиях.

При температурах около 720°C полученный таким образом $\beta\text{-NiMoO}_4$ термически разрушается.

Методом флуоресцентной EXAFS - спектроскопии, был проведен эксперимент по изучению структуры ближайшего окружения атомов никеля в ходе твердофазного синтеза. Эта методика позволяет получить частичные функции радиального распределения *in situ*.

В связи с тем, что методика EXAFS не позволяет работать с многофазными образцами то, для этого эксперимента предварительно, методом рентгеновской дифрактометрии было установлено, что для образца с $x=0.1$ за 2 часа отжига полностью пропадает оксид никеля. Поэтому для EXAFS-эксперимента был взят образец: $0.1\text{NiO} + \text{MoO}_3$.

Результат EXAFS-эксперимента представлен на рис. 7. Это функция радиального распределения окружения атомов никеля. Отчетливо видно две координационных сферы. Первая - отвечает расстоянию никель - кислород равному 2.08 \AA , это типичное октаэдрическое расстояние, вторая соответствует расстоянию 3.10 \AA , такого типа расстояния могут быть между атомами никеля в соседних октаэдрах соединенных ребрами. Полученный результат говорит об октаэдрическом окружении никеля при образовании $\beta\text{-NiMoO}_4$.

При охлаждении образца после синтеза при различных температурах ($650^{\circ}\text{C} - 750^{\circ}\text{C}$) до комнатной температуры обнаружено, что при температуре 70°C

спонтанно, за несколько секунд образуется $\alpha\text{-NiMoO}_4$ (рис. 1). Описанный в литературе фазовый переход из $\beta\text{-NiMoO}_4$ в $\alpha\text{-NiMoO}_4$ [4].

Необходимо отметить большое сходство структур $\alpha\text{-NiMoO}_4$ и $\beta\text{-NiMoO}_4$ молибдата никеля. В этих структурах атомы никеля, молибдена и кислорода занимают одни и те же групповые позиции (группы симметрий этих соединений одинаковы) и фазовый переход из $\beta\text{-NiMoO}_4$ в $\alpha\text{-NiMoO}_4$ проходит перемещением атомов в пределах элементарной ячейки (при этом конечно изменяются ее параметры).

Было обнаружено влияние термических напряжений на превращение $\beta\text{-NiMoO}_4$ в $\alpha\text{-NiMoO}_4$: при медленном охлаждении смеси в муфельной печи превращения $\beta\text{-NiMoO}_4$ в $\alpha\text{-NiMoO}_4$ не происходит. Если прогретый в муфельной печи и медленно охлажденный образец растереть в ступке, то происходит переход из $\beta\text{-NiMoO}_4$ в $\alpha\text{-NiMoO}_4$. Быстрое охлаждение $\beta\text{-NiMoO}_4$ (закалывание) всегда приводило к его превращению в $\alpha\text{-NiMoO}_4$.

Обсуждение результатов.

Наиболее интересным фактом, обнаруженном в этой работе, является то, что при температуре 625°C с самого начала происходит образование новой фазы $\beta\text{-NiMoO}_4$, а не $\alpha\text{-NiMoO}_4$, как считалось раньше [2,3], характеризующейся удивительно большим числом вакансий в никелевой ($\sim 80\%$) и вероятно кислородной подрешетках (Количество вакансий было оценено из изменения интенсивности рефлекса (200) оксида никеля). Эта стадия реакции характеризуется высокой скоростью расходования оксида никеля и к ее концу

полностью пропадает оксид молибдена.

Дальнейшее взаимодействие проходит посредством растворения оставшегося оксида никеля в фазе β -NiMoO₄. На этой стадии взаимодействия скорость расходования оксида никеля существенно уменьшается (рис. 2). Резкое уменьшение потока Ni из NiO при полном расходовании фазы MoO₃ можно объяснить изменением коэффициента диффузии никеля в новой фазе. Это, вероятно, связано с тем, что атомы никеля, находящиеся на диффузионном фронте занимают в решетке β -NiMoO₄ преимущественно октаэдрические позиции. В дальнейшем когда октаэдрические позиции в основном заняты, никель начинает встраиваться в тетраэдрические позиции, что и приводит к уменьшению коэффициента диффузии. Кроме того, исчезновение фазы MoO₃ свидетельствует о том, что диффузионный фронт никеля достиг границы частиц MoO₃. Это, естественно, означает уменьшение градиента концентраций и приводит к уменьшению потока Ni в β -NiMoO₄.

Распределение атомов никеля в элементарной ячейке новой фазы изменяется с температурой: при температурах меньших 650° С атомы никеля находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода, в позициях которые занимают атомы Mn в структуре α -MnMoO₄ [8]. При увеличении температуры до 690° С - 700° С атомы никеля встраиваются в междоузлия. Вероятно, поэтому при высоких (>750 С) температурах β -NiMoO₄ не образуется.

При охлаждении β -NiMoO₄ до температуры 70° С происходит фазовый переход в α -NiMoO₄.

Благодарности.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант номер 93-03-4235) и International Science Foundation (грант номер RCX000).

Список литературы.

- 1) Schwab G.M., Kohler-Rau M., Ehreustorfer S.,
Reaktionvermogen Dofierter Oungausckeue
Verbondungen. Reactivity of Solids, Proceed. Fourth
International symposium on the Rectivity of Solids.
Amsterdam, 1960 / Ed. by J. H. Boer.- Elsevier Sci. Publ.:
Amsterdam.- 1961.- p. 393.
- 2) Ткаченко Е.В., Жуковский В.М. // ЖПХ.-1973.-56.-N
10.-с. 2129-2134.
- 3) Жуковский В.М., Петров А.Н. // там же.- с. 2159-2162.
- 4) Плясова Л.М., Иванченко И.Ю., Андрушкевич М.М. и
др. // Кинетика и катализ.-1973.-14.-N 4.- с. 1010-1014.
- 5) Di Renzo F., Mazzocchia C., Thomas G., Vernay A.M. //
Reactivity of Solids.-1988.-N 6.-p. 145-155.
- 6) Di Renzo F., Mazzocchia C. // Thermochim Acta.-1985.-
85.-p. 139-142.
- 7) Smith G., Ibers J.A. // Acta Cryst.-1965.-19.-p. 269-275.
- 8) Abrahams S.C., Reddy J.M. // The Journal of Chemical
Physics.- 1965.-43.-N 7.-p. 2533-2534.
- 9) Болдырев В.В., Ляхов Н.З., Толочко Б.П. и др.
Дифрактометрия с использованием синхротронного
излучения / Г.Н. Кулипанов. - Новосибирск: Наука,
Сиб. отд-ние, 1989.-144 с.
- 10) Болдырев В.В. Аппаратура и методы активации
неорганических материалов/ Новосибирск: Наука, Сиб.
отд-ние, 1991.-123 с.
- 11) Boldyrev V.V., Tolochko B.P., Bessergenev A.V.,
Maksimovsky E.A. Studeing of sintesis of NiMoO₄ "in
situ" using the anomalous scattering effect // Abstract.-
EPDIC-3 Book of abstracts: Vienna.-1993.- p. 53.
- 12) Bessergenev A.V., Tolochko B.P., Sheromov. M.A.
Simultaneously two energy powder diffraction method

using the effect of anomalous scattering // Abstract.-
EPDIC-3 Book of abstracts: Vienna.-1993.- p. 214.

13) Bessergenev A.V., Tolochko B.P., Sheromov M.A.,
Mezenchev N.A. Simultaneously two energy powder
diffraction method // NIM (in publication).

*А.В. Бессергеев, Б.П. Толочко, Н.З. Лятов
В.В. Болдырев, С.Н. Никитенко*

**Поведение никеля
в процессе твердофазного синтеза молибдата никеля**

Ответственный за выпуск С.Г. Попов
Работа поступила 2 декабря 1994 г.

Сдано в набор 5 декабря 1994 г.

Подписано в печать 5 января 1995 г.

Формат бумаги 60×90 1/16 Объем 1.4 печ.л., 1.1 уч.-изд.л.

Тираж 200 экз. Бесплатно. Заказ № 95

Обработано на IBM PC и отпечатано на
ротапринте ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН,
Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева, 11.