

УДК 548.736.453.2:546.711:546.62

ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЛЮМОМАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ СОСТАВА $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$ ПРИ НАГРЕВЕ И ОХЛАЖДЕНИИ НА ВОЗДУХЕ© 2010 О.А. Булавченко^{1,2*}, С.В. Цыбуля^{1,2}, П.Г. Цырульников³, Т.Н. Афонасенко³,
С.В. Черепанова^{1,2}, Е.Ю. Герасимов^{1,2}¹Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет, Новосибирск³Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

Статья поступила 28 апреля 2009 г.

Синтезирована однофазная кубическая шпинель состава $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$. Уточнение ее кристаллической структуры показало, что в октаэдрических позициях находятся $0,4Mn^{2+} + 0,6Al$, в тетраэдрических $0,7Mn^{2+} + 0,3Al$. Методом высокотемпературной рентгенографии исследовано поведение $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$ при нагреве и охлаждении на воздухе. В области температур 600—700 °С исходная шпинель расслаивается и образец представляет собой двухфазную систему: кубическую шпинель $Mn_{0,4}Al_{2,4}O_4$ и фазу на основе $\beta-Mn_3O_4$. Выше 900 °С образец вновь превращается в однофазную кубическую шпинель. Показана роль окислительных процессов при распаде $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$, связанных с присоединением кислорода и частичным окислением Mn^{2+} до Mn^{3+} . Предложена схема структурных превращений алюмомарганцевой шпинели при нагреве от комнатной температуры и при охлаждении от 950 °С.

Ключевые слова: высокотемпературная рентгенография, алюмомарганцевые системы, фазовые превращения.

ВВЕДЕНИЕ

Алюмомарганцевые системы являются высокоактивными и термостабильными катализаторами глубокого окисления. Ранее было обнаружено значительное увеличение каталитической активности в реакциях окисления бутана, СО, бензола, кумола при прокаливании системы 6—10 мол. % $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$ при 900—1000 °С [1]. Рост активности в реакциях глубокого окисления связан с появлением наноструктурированной оксидной фазы, которая формируется вследствие химических и фазовых превращений в системе. Активный компонент представляет собой агрегаты кристаллических наночастиц размером около 10 нм, чередующихся с разупорядоченными областями. Структура кристаллических блоков соответствует структуре тетрагональной шпинели $\beta-Mn_3O_4$, но в состав шпинели может входить до 15 ат.% ионов алюминия [2]. Разупорядоченные области характеризуются повышенным содержанием ионов алюминия и относительно меньшим содержанием ионов марганца (в среднем Al 84 и Mn 16 ат.%) [3]. Вместе с тем в работах [3, 4] методом высокотемпературной рентгенографии было установлено, что нагрев катализатора до 970 °С приводит к изменению фазового состава: исчезает тетрагональная шпинель и появляется хорошо окристаллизованная кубическая шпинель состава $\sim Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$. При постепенном охлаждении идет расслоение этой шпинели: до 700 °С сохраняется кубическая шпинель, но последующее уменьшение температуры формирует описанную выше наногетерогенную систему.

* E-mail: isizy@catalysis.ru

Вследствие экспериментальных затруднений, связанных с относительно малым содержанием алюмомарганцевой фазы в образце катализатора (6—10 % $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$), структурный механизм распада высокотемпературной фазы детально не изучался. Поэтому был синтезирован модельный активный компонент — однофазный образец $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$, который затруднительно получить на воздухе. Он образуется при низком парциальном давлении кислорода (условия вакуума до $\sim 10^{-3}$ Торр, либо среда инертного газа) и стабилен при охлаждении в этих условиях, но расслаивается при охлаждении на воздухе. Таким образом, была выявлена роль окислительно-восстановительных процессов, протекающих в системе при нагреве и охлаждении на воздухе, а также роль избытка алюминия в катализаторе при синтезе [5]. Цель настоящей работы — детальное исследование эффекта присоединения и потери кислорода и воздействия этого фактора на фазовые превращения в системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод приготовления. Приготовление образца с соотношением $Mn:Al = 1:1$ осуществляли совместным осаждением гидроксидов марганца и алюминия аммиаком из растворов $Al(NO_3)_3$ и $Mn(NO_3)_2$ при перемешивании со скоростью 550 об/мин до достижения pH 10. Далее проводили старение осадка при 70—80 °С в течение 1 ч. Затем осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до pH 6, сушили при 120 °С. Высушенный осадок растирали в ступке и прокаливали при 300 °С, 4 ч. Затем порошок был прокален на воздухе при 700 °С, 4 ч и затем в аргоне при 1050 °С 4 ч.

Рентгеновская дифракция. Высокотемпературные дифракционные исследования выполняли на дифрактометре D8 (Bruker Германия) с использованием высокотемпературной рентгеновской камеры Anton Paar (Австрия). Дифрактометр оборудован зеркалом Гёбеля (Bruker, Германия), формирующим параллельный рентгеновский пучок. Используемое излучение CuK_α с длиной волны $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

Закаливание образцов выполняли в режиме охлаждения со скоростью 10 град./с. При медленном охлаждении и нагреве скорость изменения температуры была 1 град./с. Параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) рассчитывали по программе ПОЛИКРИСТАЛЛ [6]. Содержание ионов марганца и алюминия в твердом растворе со структурой шпинели определяли по графику зависимости объема элементарной ячейки от соотношения $Mn:Al$, построенному по литературным данным ($\gamma-Al_2O_3$, $\gamma-Mn_3O_4$, Mn_2AlO_4 , $MnAl_2O_4$ [7]) в линейном приближении.

Термогравиметрия. Термогравиметрический анализ проводили на NETZSCH STA 449C (Германия). Исследовали потери веса образца (50 мг) в интервале температур 25—1000 °С (скорость нагрева 5 °С/мин) в атмосфере воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура алюмомарганцевой шпинели. Исходный исследуемый образец является однофазным и представляет кубическую шпинель (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) с ПЭЯ $8,285(1) \text{ \AA}$, который соответствует составу $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$.

В табл. 1 приведены результаты расчетов фактора недостоверности R_I (по интегральным интенсивностям пиков) для моделей кристаллической структуры кубической шпинели с различным распределением катионов марганца и алюминия по октаэдрическим ($16d$) и тетраэдрическим ($8a$) позициям. При расчетах тепловые параметры B_j принимались равными единице, координата кислорода $x = 0,265$. Наилучшее значение R_I -фактора 3,8 % получено для модели, в которой в тетраэдрических позициях находятся $0,7Mn+0,3Al$, в октаэдрических — $0,4Mn+0,6Al$ соответственно. Результаты дальнейшего уточнения этой модели методом наименьших квадратов с использованием интегральных интенсивностей дифракционных пиков приведены в табл. 2. При уточнении координаты кислорода, заселенностей позиций (которые в пределах погрешности остались равными 1) и тепловых параметров R_I -фактор уменьшился до 1,5 %.

Т а б л и ц а 1

Расчет модельной структуры $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$ $Fd\bar{3}m$ с различными параметрами заселенности $8a$ и $16d$ позиций (координата кислорода (0,265, 0,265, 0,265), тепловые параметры всех атомов 1)

Модель	Позиция	Распределение катионов		R_f -фактор, %	Модель	Позиция	Распределение катионов		R_f -фактор, %
		Mn	Al				Mn	Al	
1	$8a$	1	0	11,4	7	$8a$	0,4	0,6	13,8
	$16d$	0,25	0,75			$16d$	0,55	0,45	
2	$8a$	0,9	0,1	7,5	8	$8a$	0,3	0,7	17,3
	$16d$	0,3	0,7			$16d$	0,6	0,4	
3	$8a$	0,8	0,2	4,1	9	$8a$	0,2	0,8	20,5
	$16d$	0,35	0,65			$16d$	0,65	0,35	
4	$8a$	0,7	0,3	3,8	10	$8a$	0,1	0,9	23,7
	$16d$	0,4	0,6			$16d$	0,7	0,3	
5	$8a$	0,6	0,4	6,9	11	$8a$	0	1	27,3
	$16d$	0,45	0,55			$16d$	0,75	0,25	
6	$8a$	0,5	0,5	9,9					
	$16d$	0,5	0,5						

Т а б л и ц а 2

Кристаллическая структура $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$

Позиция	Состав	Координата			Заселенность	Тепловой параметр	R_f -фактор, %
		x	y	z			
$8a$	0,7Mn+0,3Al	0,125	0,125	0,125	1,0(1)	0,2(1)	1,5
$16d$	0,4Mn+0,6Al	0,5	0,5	0,5	1,0(1)	0,5(1)	
$32e$	O	0,263(1)	0,263(1)	0,263(1)	1,0(1)	1,3(1)	

Таким образом, по результатам уточнения кристаллической структуры образца показано, что катионы марганца и алюминия изоморфным образом занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции в структуре шпинели, однако с различным соотношением в каждой из этих позиций.

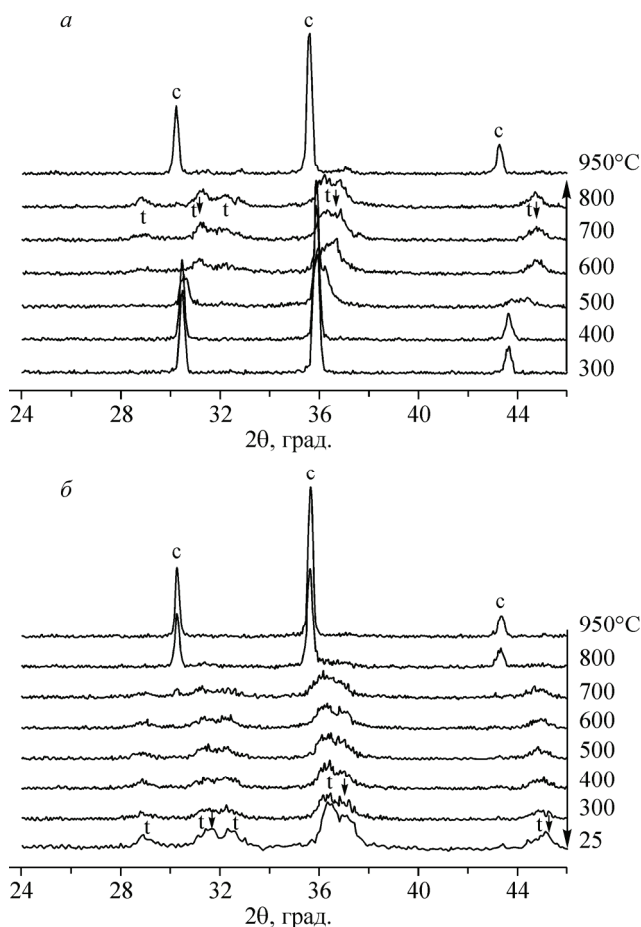
Помимо кристаллической структуры алюмомарганцевой шпинели была рассмотрена ее микроструктура. Анализ уширений дифракционных пиков методом Вильямсона—Холла показал, что величина микроискажений равна 0,0017, средний размер частиц >1500 Å.

Ступенчатый нагрев и охлаждение. В работе [5] было показано, что двойной оксид со структурой шпинели приблизительного состава $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$ формируется при температуре выше 950 °C только в условиях низкого парциального давления кислорода (в вакууме с остаточным давлением около $0,5 \cdot 10^{-3}$ Торр либо в среде инертного газа) и является стабильным при охлаждении. Однако при охлаждении на воздухе происходит его расслоение.

В процессе ступенчатого охлаждения синтезированного нами образца $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$ на воздухе происходят следующие превращения: исходная шпинель при температуре 950 °C сохраняет свою структуру и состав, но уже при 800 °C появляются слабые уширенные рефлексы новой фазы и с уменьшением температуры до 700 °C рефлексы кубической фазы полностью исчезают (рис. 1, б). Исследовали также поведение образца $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$ при его ступенчатом нагреве на воздухе. В процессе нагрева (см. рис. 1, а) исходная шпинель при температуре 600 °C почти полностью исчезает, и на рентгеновской картине появляются широкие пики новой фазы. При дальнейшем увеличении температуры до 950 °C вновь образуется кубическая шпинель.

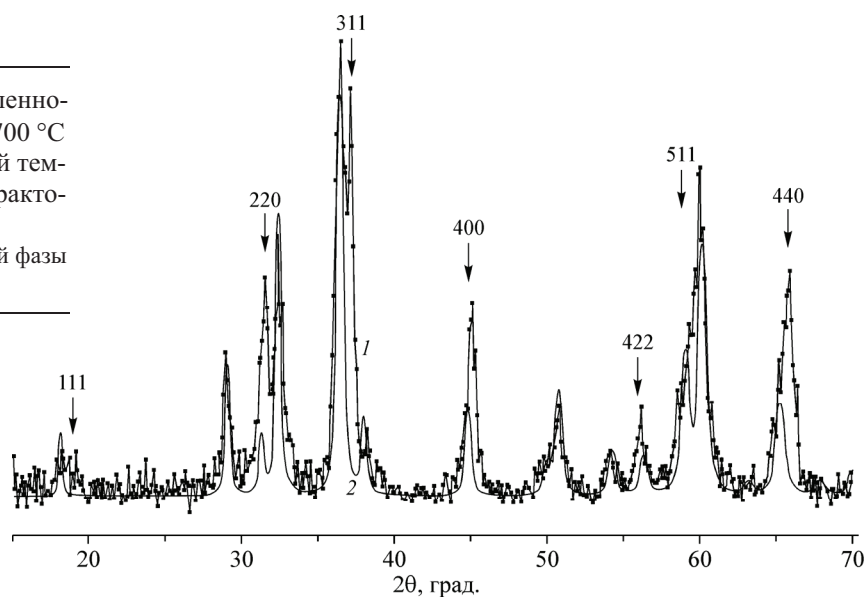
Рис. 1. *In situ* дифрактограммы алюмомарганцевых оксидных катализаторов при ступенчатом нагреве от 300 до 950 °С (а) и при ступенчатом охлаждении от 950 до 25 °С (б).

Символом (с) обозначены рефлексы алюмомарганцевой кубической шпинели $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$, (t) — тетрагональной фазы на основе шпинели β - Mn_3O_4 , стрелками — кубическая фаза



Можно видеть, что в интервале температур 600—700 °С рентгенограммы образцов, полученных путем нагрева и охлаждения, подобны (см. рис. 1). Какому фазовому составу они соответствуют? Ранее [4] при исследовании алюмомарганцевых катализаторов было показано, что кубическая шпинель при медленном охлаждении превращается в области температур 650—700 °С в тетрагональную шпинель на основе β - Mn_3O_4 за счет сегрегации катионов марганца и вытеснения катионов алюминия, причем считалось, что алюминий находится в составе рентгеноаморфной фазы. В нашем же случае на рентгеновских картинах ступенчатого нагрева и охлаждения хорошо видны некоторые особенности рентгенограмм: присутствуют дополнительные пики, которые не принадлежат ни предшествующей кубической шпинели, ни тетрагональной фазе. На рис. 2 приведена экспериментальная дифрактограмма закаленного образца при комнатной температуре после его нагрева до 700 °С и модельная дифрактограмма тетрагональной фазы β - Mn_3O_4 с ПЭЯ $a = b = 5,721$, $c = 9,475$ Å, которые соответствуют содержанию алюминия в этой фазе 5—10 ат.%, средний размер ОКР около 250 Å. Видно, что остаются пики, не принадлежащие тетрагональной фазе,

Рис. 2. Дифрактограмма закаленного образца после нагрева до 700 °С и охлажденного до комнатной температуры (1); модельная дифрактограмма β - Mn_3O_4 (2). Стрелки — рефлексы кубической фазы $Mn_{0,4}Al_{2,4}O_4$



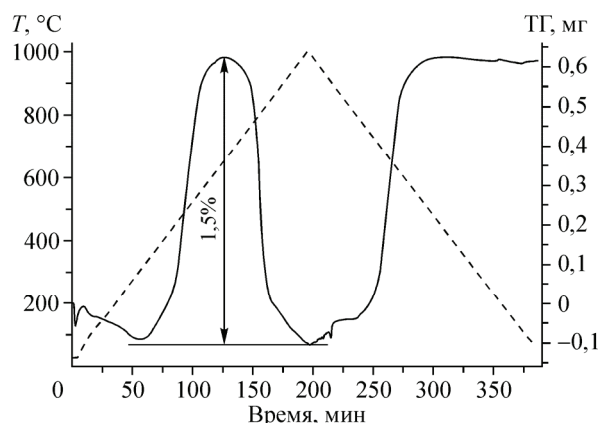


Рис. 3. Кривая термогравиметрии (сплошная линия), изменение температуры от времени (штриховая линия) при нагреве и охлаждении образца на воздухе

графику зависимости параметров решетки MnAl_2O_4 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от количества атомов Al на 4 атома кислорода) параметр решетки $8,040 \text{ \AA}$ соответствует составу $\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_4$.

Поскольку процессы расслоения идут только на воздухе, то, по-видимому, они связаны с присоединением и потерей кислорода. На рис. 3 приведены кривые изменения температуры и изменения веса при нагреве и охлаждении образца на воздухе. Видно, что при нагреве образца от 300 до 650 °C наблюдается увеличение веса (+1,5 %), затем до 1000 °C — потеря (–1,5 %). При охлаждении также образец набирает вес до 500 °C (+1,5 %), далее изменений веса не происходит. Приращение веса свидетельствует о присоединении кислорода, а потеря — о его уходе. Таким образом, сравнивая данные термогравиметрии и высокотемпературной рентгеновской дифракции, можно полагать, что при нагреве от 300 до 650 °C образец присоединяет кислород, а, следовательно, часть Mn^{2+} окисляется до Mn^{3+} . При этом исходная шпинель расслаивается на фазы, обогащенные соответственно, ионами марганца или алюминия. Фаза, обогащенная марганцем, переходит в дисперсную тетрагональную шпинель на основе $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$. При дальнейшем нагреве от 650 до 1000 °C уходит кислород (Mn^{3+} восстанавливается до Mn^{2+}), и образец вновь становится кубической шпинелью. При охлаждении от 1000 °C $\text{Mn}_{1,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_4$ присоединяет кислород, образуются фазы шпинельного типа, обогащенные марганцем или алюминием, которые при дальнейшем охлаждении остаются стабильными.

Вернемся теперь к процессам нагрева и охлаждения. Для того чтобы исключить эффект термического расширения, образцы после нагрева до определенных температур закаливались. На рис. 4 приведен график зависимости приведенного объема от температуры прокаливания. После нагрева (см. рис. 4, а) от комнатной температуры до 800 °C наблюдается уменьшение объема. Этот факт свидетельствует об изменении состава кубической шпинели, т.е. об уменьшении относительного содержания марганца в структуре. Вместе с уменьшением объема появляется тетрагональная фаза типа $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$. При нагреве до температуры 950 °C образец вновь превращается в кубическую шпинель. Значения ПЭЯ и, соответственно, объема ячейки почти полностью возвращаются к исходным (более точная оценка показывает, что параметр a после прокаливания при 950 °C равен $8,307(1) \text{ \AA}$, что соответствует составу $\text{Mn}_{1,6}\text{Al}_{1,4}\text{O}_4$, и, согласно фазовой диаграмме [8], именно раствор такого состава является равновесным при данной температуре).

Представляло интерес проследить также за расслоением алюмомарганцевой шпинели в процессе ее охлаждения. Для этого исходный образец $\text{Mn}_{1,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_4$ предварительно нагревали в вакууме до 950 °C (во избежание частичного расслоения при нагреве на воздухе), затем температуру снижали до определенного значения, и в камеру напускали воздух. При охлаждении до температуры 800 °C наблюдается некоторое увеличение объема кубической фазы (см. рис. 4, б), что соответствует изменению состава до $\text{Mn}_{1,65}\text{Al}_{1,35}\text{O}_4$. При дальнейшем охлаждении образец расслаивается на две фазы, кубическую и тетрагональную шпинели, как и в случае нагрева. Важным отличием процесса расслоения при охлаждении от процесса расслоения при нагреве

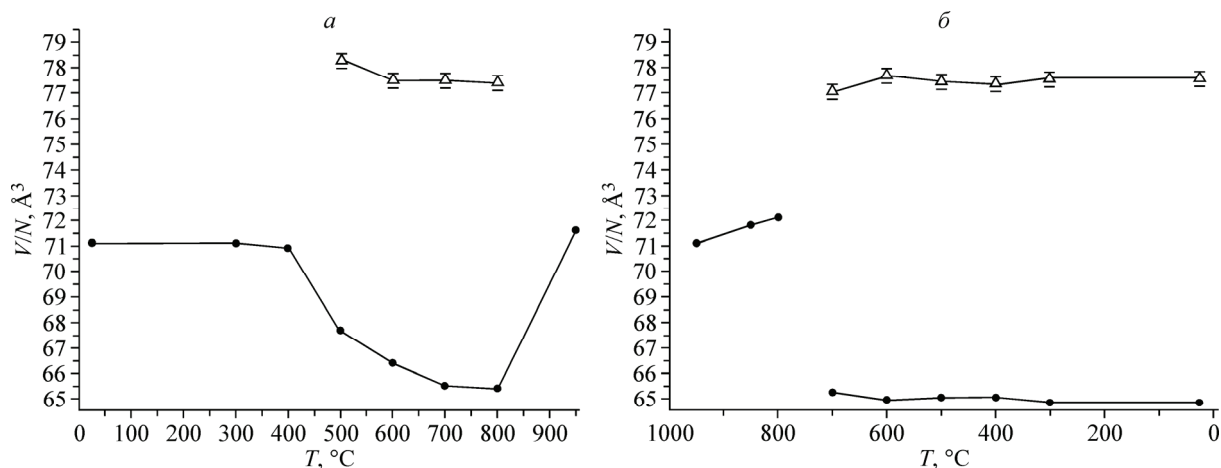


Рис. 4. Зависимость приведенного объема фаз от температуры прокаливания (для закаленных образцов): ступенчатый нагрев (а) и охлаждение (б). Кружок — значение приведенного объема для кубической фазы; треугольник — тетрагональной. Размер символа означает ошибку

является именно увеличение (а не уменьшение) ПЭЯ исходной кубической фазы на начальной стадии распада твердого раствора.

Опираясь на полученные выше данные, можно предложить схему структурных превращений алюмомарганцевой шпинели при нагреве и охлаждении на воздухе (рис. 5). Нагрев образца до 600—700 $^\circ\text{C}$ приводит к весьма значительному уменьшению ПЭЯ кубической фазы, что свидетельствует о выходе из структуры ионов марганца. Таким образом, исходная шпинель превращается в катионодефицитную, обогащенную алюминием кубическую шпинель приблизительного состава $Mn_{0,4}Al_{2,4}O_4$. Одновременно формируется фаза на основе $\beta\text{-Mn}_3O_4$ (значение объема элементарной ячейки этой фазы указывает на то, что в ее состав может входить до 5 ат. % Al). При охлаждении наблюдается иная ситуация, параметр решетки увеличивается. Соответственно, состав кубической фазы изменяется от $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$ до $Mn_{1,65}Al_{1,35}O_4$ (от 950 до 800 $^\circ\text{C}$), т.е. в данном случае ионы алюминия покидают структуру кубической шпинели, и в ней увеличивается относительное содержание ионов марганца. На этой стадии не наблюдается какой-либо кристаллической фазы с повышенным содержанием алюминия, и можно полагать, что алюминий входит в состав рентгеноаморфной фазы (как это ранее было показано для алюмомарганцевых катализаторов [9]). Дальнейший процесс распада приводит к трансформации кубической фазы с повышенным (по сравнению с исходным составом) содержанием марганца в тетрагональную фазу на основе $\beta\text{-Mn}_3O_4$. В свою очередь аморфизованная фаза при температуре 700 $^\circ\text{C}$ кристаллизуется в кубическую шпинель состава $Mn_{0,4}Al_{2,4}O_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уточнение кристаллической структуры алюмомарганцевой шпинели $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$ показало, что катионы алюминия и марганца изоморфно занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции, но с различным соотношением (в октаэдрических позициях находятся $0,4Mn+0,6Al$, в тетраэдрических $0,7Mn+0,3Al$). Методом высо-

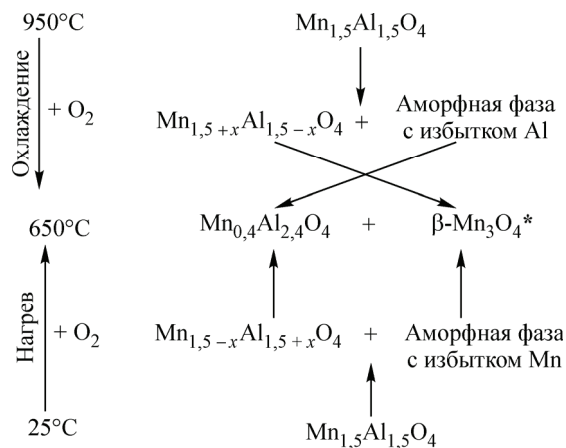


Рис. 5. Схема фазовых превращений в оксидной алюмомарганцевой системе

котемпературной рентгенографии исследовано поведение $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$ при нагреве и охлаждении на воздухе. В обоих случаях происходит расслоение твердого раствора на кубическую шпинель примерного состава $Mn_{0,4}Al_{2,4}O_4$ и фазу на основе β - Mn_3O_4 . Показана роль окислительных процессов при распаде $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$, связанных с присоединением кислорода и частичным окислением Mn^{2+} до Mn^{3+} . Предложена схема структурных превращений алюмомарганцевой шпинели при нагреве от комнатной температуры и при охлаждении от 950 °С.

Работа выполнена при поддержке гранта № 2.1.1/729 программы "Развитие научного потенциала высшей школы" Министерства образования и науки РФ и Междисциплинарного проекта СО РАН и УрО РАН № 36.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цырульников П.Г., Сальников В.А., Дроздов В.А. и др. // Кинетика и катализ. – 1991. – **32**. – С. 439.
2. Tsybulya S.V., Krukova G.N., Vlasov A.A. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. – 1998. – **64**, N 1. – P. 113.
3. Kriger T.A., Tsybulya S.V., Tsyulnikov P.G. // Ibid. – 2002. – **75**. – P. 141.
4. Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Кригер Т.А., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. – 2003. – **44**, № 2. – С. 318.
5. Булавченко О.А., Цыбуля С.В., Черепанова С.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 3. – С. 485.
6. Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П. // Там же. – 1996. – **37**, № 2. – С. 379.
7. Powder Diffraction Files (PDF) № 100425, 130162, 290881, 290880.
8. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. – Екатеринбург: Ин-т металлургии, 2000.
9. Tsyulnikov P.G., Tsybulya S.V., Krukova G.N. et al. // J. Mol. Catal., A: Chem. – 2002. – **179**. – P. 213.