

УДК 548.736.453.2:546.711:546.62

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И РАССЛОЕНИЯ  
АЛЮМОМАНГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ  $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$** © 2009 **О.А. Булавченко<sup>1,2\*</sup>, С.В. Цыбуля<sup>1,2</sup>, С.В. Черепанова<sup>1,2</sup>, Т.Н. Афонсенко<sup>3</sup>,  
П.Г. Цырульников<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет<sup>3</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

Статья поступила 16 июля 2008 г.

Исследовано поведение алюмоманганцевой оксидной системы с содержанием  $Mn:Al = 1:1$  при нагреве на воздухе и в вакууме. Исходные образцы представляют собой смесь оксидов  $\beta-Mn_3O_4$ ,  $\alpha-Mn_2O_3$  и  $\gamma-Al_2O_3$ . При нагреве до  $950\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе происходит частичное окисление до  $\alpha-Mn_2O_3$ , образование фазы корунда  $\alpha-Al_2O_3$  и смешанной алюмоманганцевой кубической шпинели, близкой по составу к  $Mn_2AlO_4$ . В вакууме при температуре  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  из исходной композиции с соотношением  $Mn:Al = 1:1$  формируется алюмоманганцевая шпинель состава  $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$ , которая при медленном охлаждении в вакууме сохраняет свою кубическую структуру. При охлаждении на воздухе этого твердого раствора наблюдается его расслоение и образование нанокристаллической фазы  $Mn_{2,8}Al_{0,2}O_4$  со структурой тетрагональной шпинели типа  $\beta-Mn_3O_4$ .

**Ключевые слова:** высокотемпературная рентгенография, алюмоманганцевые системы, фазовые превращения.

**ВВЕДЕНИЕ**

Алюмоманганцевые системы представляют интерес как катализаторы глубокого окисления, исследованию каталитических свойств которых посвящен ряд публикаций [1–4]. Авторы [3] обнаружили значительное увеличение каталитической активности в системе  $MnO_2/\gamma-Al_2O_3$  (8–10 %  $MnO_2$ ) после ее прокаливании при  $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Этот эффект получил название "эффект термоактивации". Рост активности в реакциях глубокого окисления обусловлен появлением смешанной оксидной алюмоманганцевой фазы, формирующейся в результате ряда химических и фазовых превращений в системе. Активный компонент катализатора при комнатной температуре имеет дефектную структуру, близкую к структуре тетрагональной шпинели  $\beta-Mn_3O_4$ , но содержит в своем составе до 15 ат. % алюминия. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) этой фазы составляют 6–10 нм. Одновременно с образованием фазы шпинельного типа, т.е. уже при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , в системе появляется  $\alpha-Al_2O_3$ , хотя при прокаливании метастабильных фаз оксида алюминия образование этой стабильной модификации происходит при температурах выше  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ .

В работах [5, 6] детально изучена природа нанокристаллического состояния, формирующегося в алюмоманганцевой оксидной системе в условиях избытка алюминия. Показано, что равновесный при температуре синтеза  $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  твердый раствор состава  $\sim Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$  со структурой кубической шпинели распадается при охлаждении с формированием наногетеро-

\* E-mail: isizy@catalysis.ru

генного состояния за счет кластерирования катионов  $Mn^{3+}$  и вытеснения ионов алюминия в межкристаллические прослойки. При многократном нагреве и охлаждении системы обратимыми являются как фазовый переход тетрагональная—кубическая шпинель, так и наноструктурное устройство образца, наблюдаемое при комнатной температуре. Обратимость этих процессов требует использования для структурных исследований метода высокотемпературной рентгенографии.

Структурный механизм распада высокотемпературной фазы не исследовался детально вследствие экспериментальных затруднений, связанных с относительно малым содержанием алюмомарганцевой фазы в образце катализатора (8—10 %  $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$ ). Остается невыясненной также роль восстановительно-окислительных процессов, возможно, протекающих в системе при нагреве и охлаждении на воздухе, а также роль избытка алюминия в катализаторе. Поэтому представляет интерес поведение однофазных твердых растворов  $Mn_{2-x}Al_{1+x}O_4$  ( $x \sim 0,5$ ) без влияния носителя. Целью настоящей работы было исследование фазовых превращений алюмомарганцевой шпинели  $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$  при нагреве и охлаждении на воздухе и в вакууме.

### 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 проводилось старение осадка при 70—80 °С в течение 1 ч. Затем осадок отфильтровывали, промывали водой до pH 6, сушили при 120 °С. Высушенный осадок растирали в ступке и прокаливали при 300 °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 Гебеля (Bruker, Германия), формирующим параллельный рентгеновский пучок. Длина волны  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

Исследование в вакууме проводили при остаточном давлении  $5 \cdot 10^{-6}$  бар.

Закаливание образцов выполняли в режиме охлаждения со скоростью 10 град./с. При медленном охлаждении скорость уменьшения температуры была 1 град./с.

Параметры ячейки рассчитывали по программе ПОЛИКРИСТАЛЛ [ 7 ]. Для оценки ОКР использовали формулу Шеррера. Инструментальное уширение учитывали методом аппроксимации в приближении гауссовой функции. 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 ( $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Mn_3O_4$ ,  $Mn_2AlO_4$ ,  $MnAl_2O_4$  [ 8 ]) в линейном приближении.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Структура исходного образца.** Рентгенограмма исходного образца при комнатной температуре приведена на рис. 1, а. Дифракционная картина соответствует смеси оксидов: тетрагональная шпинель на основе  $\beta-Mn_3O_4$ ,  $\alpha-Mn_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ . Тетрагональная шпинель имела состав  $Mn_{2,9}Al_{0,1}O_4$ .

**Поведение образца при нагреве на воздухе.** После нагрева на воздухе до 950 °С на дифракционной картине отсутствуют пики тетрагональной фазы, но наблюдаются, наряду с  $\alpha-Al_2O_3$  и  $\alpha-Mn_2O_3$ , пики кубической шпинели (см. рис. 1, б). Параметр решетки кубической шпинели равен  $8,370(3) \text{ \AA}$  и соответствует составу  $Mn_2AlO_4$ . Для того чтобы исключить влияние температурного расширения, параметр решетки определяли после закаливания образца.

Таким образом, в условиях прокаливания на воздухе смеси оксидов с общим соотношением  $Mn:Al = 1:1$  не удалось получить однофазный образец, хотя согласно фазовой диаграмме [ 9 ] при 950 °С равновесной фазой является шпинель примерного состава  $Mn_{1,6}Al_{1,4}O_4$ . В нашем случае сформировалась кубическая фаза шпинельного типа, близкая по составу к  $Mn_2AlO_4$ ,

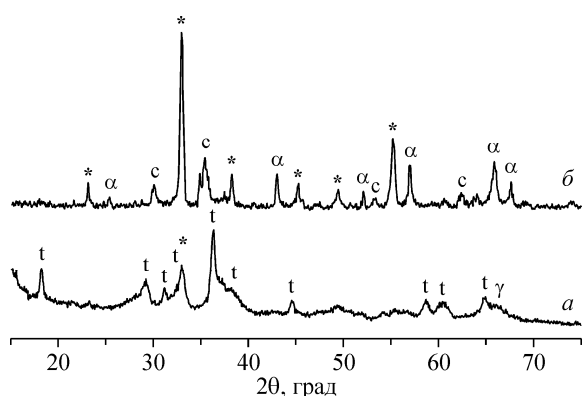


Рис. 1. Дифрактограммы: *a* — исходного образца, *б* — после нагрева на воздухе до 950 °С. Символом \* обозначены рефлексы фазы  $\alpha$ - $Mn_2O_3$ ,  $\alpha$  — корунда, *c* — алюмомарганцевой кубической шпинели, *t* — тетрагональной шпинели

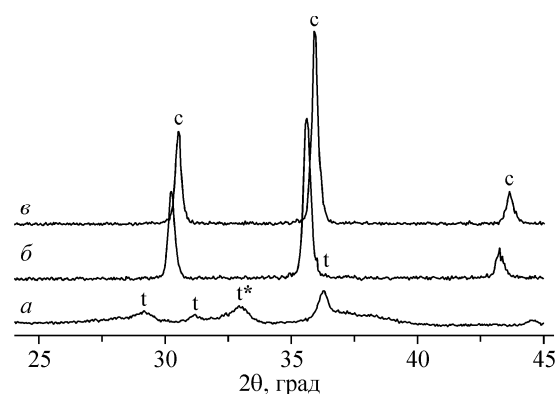


Рис. 2. Дифрактограммы: *a* — исходного образца, *б* — при  $T = 1200$  °С в вакууме, *в* — после медленного охлаждения в вакууме. Символом \* обозначены рефлексы фазы  $\alpha$ - $Mn_2O_3$ , *c* — алюмомарганцевой кубической шпинели, *t* — тетрагональной шпинели

в образце осталось значительное количество не вошедшей во взаимодействие фазы  $Mn_2O_3$ , появилась также фаза  $\alpha$ - $Al_2O_3$ . Образование инертной фазы  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и окисление на воздухе части  $\beta$ - $Mn_3O_4$  до  $Mn_2O_3$ , очевидно, являются основными причинами того, что не удалось получить однофазную шпинель.

**Поведение образца при нагреве в вакууме.** Во избежание окисления  $Mn_3O_4$  до  $Mn_2O_3$ , необходимо было удалить из камеры атмосферный кислород, для этого были проведены температурные эксперименты в вакууме.

Дифракционная картина образца, нагретого в вакууме до 1200 °С, приведена на рис. 2, *б*, она соответствует структуре кубической шпинели. Из эксперимента видно, что при нагреве в вакууме происходит взаимодействие исходных фаз и формирование рентгенографически однофазного образца со структурой кубической шпинели. Параметр ячейки шпинели ( $a = 8,292(1)$  Å) соответствует составу  $Mn_{1,53}Al_{1,47}O_4$ , что с учетом ошибки определения состава близко к исходному соотношению  $Mn:Al = 1:1$ .

Стоит отметить, что при этой температуре в алюмомарганцевой системе не наблюдали рефлексов корунда, хотя в отдельном эксперименте с однофазным образцом  $\gamma$ - $Al_2O_3$  идет его превращение в  $\alpha$ - $Al_2O_3$ .

Даже при медленном охлаждении в условиях вакуума не происходит никаких изменений в фазовом составе образца, структура и состав кубической шпинели сохраняются (см. рис. 2, *б*, *в*). Этот важный факт свидетельствует о стабильности данного твердого раствора при низком содержании кислорода в атмосфере.

**Превращения алюмомарганцевой шпинели при нагреве на воздухе.** Синтезированный нами в условиях вакуума образец шпинели  $Mn_{1,53}Al_{1,47}O_4$  был использован для дальнейшего исследования его поведения при нагреве и охлаждении на воздухе. Образец нагревали до 950 °С со скоростью 10 град./с, а затем медленно поэтапно охлаждали до комнатной температуры (рис. 3). Из рисунка видно, что при 950 °С дифракционная картина практически полностью соответствует дифракционной картине кубической шпинели, т.е. при нагреве на воздухе не происходит образования дополнительных фаз и разложения твердого раствора, наблюдается незначительное сужение дифракционных пиков.

Последовательность фазовых превращений, происходящих в системе при охлаждении образца, приведена на рис. 3. Существует интервал температуры, в котором наблюдаются две фазы. Из рис. 3 видно, что при температуре 700 °С появляются пики, принадлежащие фазе тетрагональной шпинели. При понижении температуры до 600 °С рефлексы кубической шпинели полностью исчезают, и остается нанокристаллическая тетрагональная фаза.

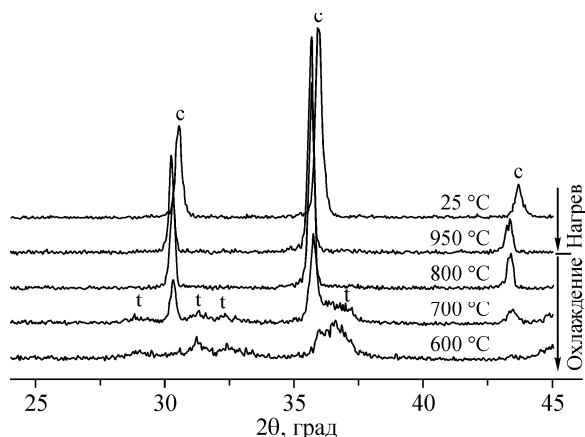


Рис. 3. Последовательность фазовых превращений при нагреве и охлаждении алюмомарганцевой кубической шпинели на воздухе; с — алюмомарганцевая кубическая шпинель, t — тетрагональная шпинель

В таблице приведены параметры ячейки и состав фаз в процессе охлаждения при различных температурах. Из этих данных видно, что при охлаждении наблюдается постепенное увеличение параметра решетки кубической шпинели, что соответствует уменьшению количества алюминия в шпинели при охлаждении. В момент перехода в тетрагональную шпинель объем элементарной ячейки и, следовательно,

содержание Al в ней по сравнению с предшествующей кубической шпинелью меняются скачкообразно. Переход в тетрагональную фазу сопровождается значительным уширением дифракционных пиков, т.е. уменьшением эффективных размеров областей когерентного рассеяния. Изменение химического состава твердого раствора, обнаруживаемое по изменению объема элементарной ячейки, при одновременном резком уменьшении эффективных размеров ОКР свидетельствует о распаде высокотемпературного твердого раствора. Однако при расслоении твердого раствора не происходит образование фазы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или других фаз, помимо тетрагональной шпинели на основе  $\beta$ -Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, т.е. алюминий находится в составе рентгеноаморфной фазы.

Превращения в системе являются обратимыми, при температуре 600 °C шпинель переходит в тетрагональную фазу, а при повторном нагреве до 950 °C система возвращается в кубическую шпинель примерного состава Mn<sub>1,5</sub>Al<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>.

Таким образом, показано, что поведение, состав и структура полученной однофазной шпинели аналогичны алюмомарганцевой активной фазе в катализаторе. Вместе с тем в катализаторе такая шпинель образуется при прокаливании на воздухе при 950 °C, нам же пришлось прокаливать в условиях вакуума при 1200 °C. Это, очевидно, связано с избытком алюминия в катализаторе, в котором хотя и образуется корунд, но алюминия достаточно и для образования равновесной при температуре синтеза алюмомарганцевой фазы со структурой кубической шпинели.

Кубические шпинели переменного состава Mn<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub>, при x, близком к 1,5, образовавшиеся при высокой температуре, при медленном охлаждении на воздухе расслаиваются и переходят в тетрагональную фазу с существенно меньшим содержанием алюминия: x~0,2. В то же время в вакууме этот процесс не происходит. Это означает, что окислительные процессы, по-видимому, имеющие место при охлаждении образца на воздухе, играют важную роль. Это можно понять, если рассмотреть изменение соотношения двух- и трехвалентных катионов Mn, исходя из химического состава образцов и условия электронейтральности. Высокотемператур-

Параметры ячейки, ОКР, состав шпинели при различных температурах при нагреве и охлаждении алюмомарганцевой шпинели

Условия, T заделки, °C	Параметр ячейки, Å	V/N, Å <sup>3</sup>	Состав шпинели	ОКР, Å
Вакуум, 1200	8,292(1)	71,28	Кубическая Mn <sub>1,53</sub> Al <sub>1,47</sub> O <sub>4</sub>	530
Воздух, 950	8,292(1)	71,27	Кубическая Mn <sub>1,53</sub> Al <sub>1,47</sub> O <sub>4</sub>	700
Воздух, 800	8,300(1)	71,47	Кубическая Mn <sub>1,58</sub> Al <sub>1,42</sub> O <sub>4</sub>	750
Воздух, 700	8,318(2)	71,94	Кубическая Mn <sub>1,7</sub> Al <sub>1,3</sub> O <sub>4</sub>	700
Воздух, 600	a = b = 5,704(3) c = 9,48(2)	77,11	Тетрагональная Mn <sub>2,73</sub> Al <sub>0,27</sub> O <sub>4</sub>	200
	a = b = 5,711(3) c = 9,48(2)	77,30	Тетрагональная Mn <sub>2,77</sub> Al <sub>0,23</sub> O <sub>4</sub>	150

ная шпинель имеет состав, близкий к  $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$  ( $Mn^{2+}:Mn^{3+} = 2:1$ ), а при охлаждении она переходит в тетрагональную фазу примерного состава  $Mn_{2,8}Al_{0,2}O_4$  ( $Mn^{2+}:Mn^{3+} = 1:1,8$ ). При этом процессе часть ионов  $Mn^{2+}$  окисляется кислородом воздуха до  $Mn^{3+}$ , а большая часть ионов  $Al^{3+}$  выходит из структуры.

Можно полагать, что, как и в случае алюмомарганцевых катализаторов (систем с избытком Al), расслоение твердого раствора идет за счет кластерирования катионов  $Mn^{3+}$  в нанобъемах и вытеснения Al в периферийные области с аморфизованной структурой, согласно полученным ранее данным электронной микроскопии [ 6 ], такие же явления наблюдались другими авторами [ 10, 11 ] в твердых растворах на основе структуры перовскита.

#### ВЫВОДЫ

Найдены условия синтеза алюмомарганцевой фазы со структурой кубической шпинели состава  $Mn_{1,53}Al_{1,47}O_4$ . Рентгенографически однофазный образец этого состава образуется в условиях вакуума, так как на воздухе происходит окисление  $Mn^{2+}$  до  $Mn^{3+}$ . Показана роль окислительных процессов при расслоении твердого раствора. При медленном охлаждении в вакууме сохраняется кубическая структура и состав образца. При охлаждении на воздухе твердый раствор распадается с образованием нанокристаллической фазы со структурой тетрагональной шпинели.

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. Кикнадзе Л.П., Черенков Г.В. Гетерогенные каталитические процессы. – Л.: ЛГУ, 1979.
2. Baltanas M.A., Stilles A.B., Katzer J.R. // Appl. Catal. – 1986. – **20**, N 15. – P. 34.
3. Цырульников П.Г., Сальников В.А., Дроздов В.А. и др. // Кинетика и катализ. – 1991. – **32**. – С. 439.
4. Tsyurulnikov P.G., Kovalenko O.N., Gogin L.L. et al. // Appl. Catal. A: Gen. – 1998. – **167**. – P. 31.
5. Kriger T.A., Tsybulya S.V., Tsyurulnikov P.G. // React. Kinet. Catal. Lett. – 2002. – **75**. – P. 141.
6. Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Кригер Т.А., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. – 2003. – **44**, № 2. – С. 318.
7. Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 2. – С. 379.
8. Powder Diffraction Files (PDF) № 100425, 130162, 290881, 290880.
9. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. – Екатеринбург: Институт металлургии, 2000.
10. Pissas M., Kallias G., Hofmann M., Tobbens D.M. // Phys. Rev. B. – 2002. – **65**, N 6. – 064413.
11. Chen C.H., Cheong S.-W., Hwang H.Y. // J. Appl. Phys. – 1997. – **81**, N 8. – P. 4326.