

УДК 544.016.2:543.572.3+544.3-971.2'4+542.973:546.723'742'185-383

Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Голуб Є.О., викл.; Козьма А.А., к.х.н., доц.;  
Кузнєцова А.О., інж.; Гомонай В.І., д.х.н., проф.

## ДИФЕРЕНЦІЙНО-ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ СКЛАДНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ ТИПУ $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Кафедра фізичної та колоїдної хімії, хімічний факультет,  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»  
вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000  
e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua

### Вступ

Інтенсивний розвиток різних галузей промисловості на сьогодні потребує широкий спектр різних матеріалів, які б володіли відповідними властивостями. Серед них важливе місце займають і фосфати металів. Здатність змінювати свої фізико-хімічні властивості під впливом різних факторів в процесі синтезу робить їх особливо цікавими для ґрунтового наукового дослідження.

Важливу роль відіграє при цьому комплексне використання сучасних фізико-хімічних методів аналізу, які дозволяють вивчати не тільки склад, але й характер формування структури, відповідні фізико-хімічні параметри в процесі синтезу зразків в залежності від підібраних умов.

Водночас попередніми дослідженнями встановлено, що фосфатні композиції, до складу яких входять d-метали підгрупи Феруму, можуть проявляти ефективні каталітичні властивості у процесах перетворення n-алканів [1,2]. Особливий науковий інтерес викликають фосфатні композиції, які є проміжними за складом відносно вихідних індивідуальних ортофосфатів.

Одним з важливих методів дослідження таких складних каталітичних фосфатних систем є диференційний термічний аналіз (ДТА), що дозволяє виявляти закономірності в їх високотемпературній поведінці [3,4].

Тому метою даної роботи було синтезувати нову складну каталітичну систему типу  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  шляхом модифікації фосфату Феруму (III) іонами  $\text{Ni}^{2+}$

та дослідити вплив умов синтезу на фізико-хімічні властивості одержаних каталізаторів за допомогою диференційного термічного аналізу (ДТА).

### Методика експерименту

Синтез зразків каталітичної системи типу  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  здійснювали за методикою, розробленою на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» [1,2]. З метою дослідження впливу температурного фактору на хід формування структури, особливості фізико-хімічних перетворень, що супроводжували даний процес, та фізико-хімічні параметри одержаних складних ферум-нікольмісних каталізаторів повітряно-сухі зразки піддавали термічній обробці в широкому інтервалі температур (від 25 °C до 900 °C).

Метод диференційного термічного аналізу (ДТА) реалізовували, згідно з рекомендаціями, описаними в [5-7].

Правильність інтерпретації експериментальних даних, одержаних методом ДТА, підтверджували за допомогою рентгенівського фазового аналізу (РФА). Рентгенівські дослідження виконували згідно рекомендацій, наведених у [7-10].

### Результати та їх обговорення

Процеси дегідратації водовмісних вихідних фосфатів Феруму (III)  $\text{FePO}_4$  та Ніколу (II)  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , а також структура їх безводних аналогів найбільш детально вивчалися в роботах [11-14]. При цьому використовувався комбінований підхід із

низки методів фізико-хімічного аналізу: дериватографічного, рентгенографічного, інфрачервоної спектроскопії та висхідної хроматографії. Спираючись на ці результати, можна більш ґрунтовно підійти до опису процесів термічної поведінки серії каталізаторів К-1 – К-7, які реалізуються в синтезованій новій складній каталітичній системі типу  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  [15]. Каталізатор К-1 за вихідним складом найближчий до кристалогідрату ферум (III) ортофосфату ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Це дає змогу очікувати на подібність щодо їх

високотемпературної поведінки. Відзначимо, що при використаному способі синтезу згаданого фосфату утворюється саме дигідрофосфат. Зразок К-1 (вихідного складу 99,5 мас. %  $\text{FePO}_4$  – 0,5 мас. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) на термограмі нагрівання має найскладніший набір ефектів (рис. 1). Перший із них (єдиний ендотермічний) спостерігається при температурі 139°C. Цей ефект відповідає початку дегідратації та руйнуванню структури базового компонента  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Усі наступні ефекти, які спостерігаються на термограмі, відносяться до екзотермічних.

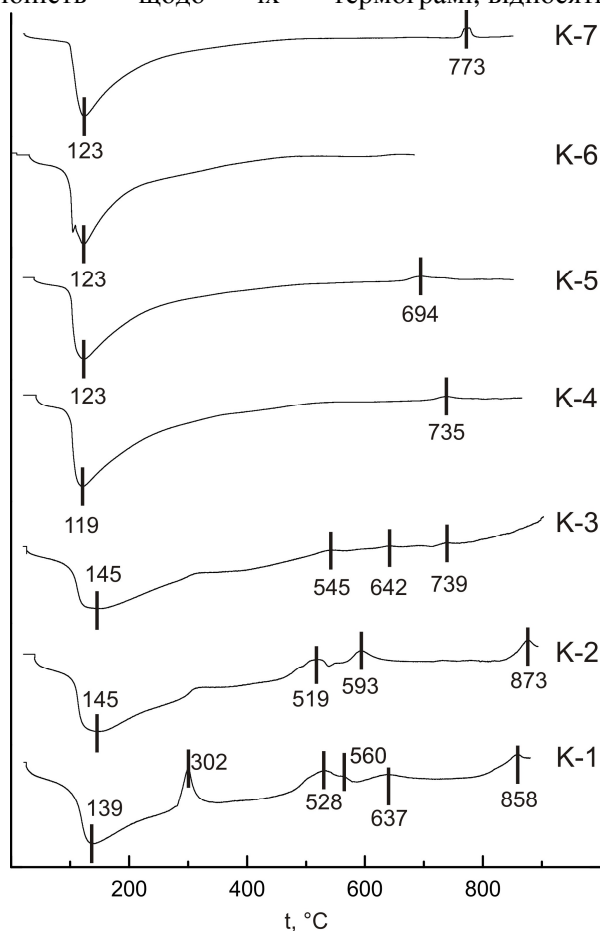


Рис. 1. Термограми ДТА зразків складної каталітичної ферум-ніколфосфатної системи (К-1 – К-7) [15].

При температурі 302°C для даного зразка фіксується найбільш інтенсивний екзоэффект, який відповідає початку кристалізації зневодненої аморфної фази. Результати РФА даного зразка до процесу нагрівання свідчить про аморфність його структури. Наступний спарений екзоэффект при температурах 528 °C і 560°C характеризує часткову трансформацію закристалізованого безводного фосфату

Феруму (III)  $\text{FePO}_4$ , що супроводжується перегрупуванням атомів у кристалічній гратці з переходом із одної модифікації в іншу. Після прожарювання при 600°C на відповідній дифрактограмі К-1 спостерігається вже виникнення деяких зародків кристалізації. Порівнюючи спостережувані рефлекси з даними [16,17], можна прийти до висновку, що в зразку формуються кристаліти двох різновидів

безводного  $\text{FePO}_4$ : синтетичного родолікоїту [16] та орторомбічної модифікації [17]. Очевидно, одна з цих фаз формується при  $302^\circ\text{C}$ , а інша в температурному інтервалі  $528\text{--}560^\circ\text{C}$ . В той же час, екзоэффект при  $637^\circ\text{C}$  можна віднести до процесів перекристалізації, коли зразок повністю втрачає хімічно зв'язану воду та вже за своїм складом близький до повністю дегідратованого ортофосфату  $\text{FePO}_4$  [1]. Останній із екзоэффектів, який спостерігається при  $858^\circ\text{C}$  можна віднести до  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового переходу (тобто високотемпературної трансформації) безводного ферум (III) ортофосфату [13]. Внесок іншого компонента системи – ортофосфату Ніколу (II)  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  повинен бути мінімальним, оскільки його частка в структурі каталізатора К-1 є незначною (0,5 мас. %).

Термограми каталізаторів К-2 (99,0 мас. %  $\text{FePO}_4$  – 1,0 мас. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) і К-3 (75,0 мас. %  $\text{FePO}_4$  – 25,0 мас. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) подібні до зразка К-1. Вони також характеризуються одним чітко вираженим і значний за розміром ендоефектом при температурі  $145^\circ\text{C}$ . При цьому для К-2 теж спостерігається невеликий екзоэффект при  $873^\circ\text{C}$ , якого не фіксували для каталізатора К-3. Також слід зазначити, що при збільшенні частки вмісту іонів Ніколу (II) при переході від зразка К-2 до К-3, площі екзоэффектів суттєво зменшуються. Це свідчить про поступове зменшення впливу ферумвмісних структурних модифікацій на загальну фізико-хімічну характеристику даних каталізаторів.

Наступне зростання вмісту іонів Ніколу  $\text{Ni}^{2+}$  в зразку К-4 (50,0 мас. %  $\text{FePO}_4$  – 50,0 мас. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) призводить до зниження температури ендоефекту до  $119^\circ\text{C}$ . Також спостерігається екзоэффект при  $735^\circ\text{C}$ , який вже є спостерігався і для каталізатора К-3 (рис. 1). Ймовірно, при цій температурі відбувається утворення певної кількості ніколу (II) пірофосфату [11] (такі перетворення спостерігаються після  $400\text{--}420^\circ\text{C}$ ). Додатковим підтвердженням даного припущення слугують дані РФА серії зразків синтезованої каталітичної системи  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , прожарених при температурі  $700^\circ\text{C}$ . На відповідних дифрактограмах (К-6 та К-7) спостерігаються досить чіткі рефлекси, які можна віднести саме до нікол (II) пірофосфату [18].

Термограми каталізаторів К-5 – К-7 (де К-5: 25,0 мас. %  $\text{FePO}_4$  – 75,0 мас. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ; К-6: 1,0 мас. %  $\text{FePO}_4$  – 99,0 мас. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ; К-7: 0,5 мас. %  $\text{FePO}_4$  – 99,5 мас. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) також мають значну подібність. Зокрема, на всіх зазначених зразках (К-5 – К-7) спостерігається єдиний ендоефект при  $123^\circ\text{C}$  та один незначний за площею екзоэффект, який відповідає кристалізації  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [15].

Отже, як і передбачалось, синтезована каталітична система типу  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  володіє власною специфікою формування структури, має свої яскраво виражені особливості, ендо- та екзоэффекти, порівняно з вихідними індивідуальними фосфатами, а також відповідними фізико-хімічними властивостями.

### Висновки:

Таким чином експериментальні дані свідчать, що:

- вперше було синтезовано нову складну каталітичну систему типу  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  шляхом модифікації фосфату Феруму (III) іонами  $\text{Ni}^{2+}$ ;
- за допомогою диференційного термічного аналізу (ДТА) досліджено вплив умов синтезу на хід формування структури, особливості фізико-хімічних перетворень, що супроводжували даний процес, та відповідні фізико-хімічні параметри одержаних ферум-ніколвмісних фосфатних каталізаторів;
- одержані експериментальні дані диференційного термічного аналізу (ДТА) синтезованих складних каталітичних систем повністю узгоджуються з результатами їх рентгенівського фазового аналізу (РФА) та літературними джерелами;
- підтверджено модифікуючий вплив іонів  $\text{Ni}^{2+}$  на структуру та фізико-хімічні властивості фосфату Феруму (III) в процесі синтезу складних каталітичних систем на їх основі.

### Список використаних джерел

1. Секереш К.Ю. Изучение физико-химических свойств и каталитической активности фосфатных катализаторов в реакции окисления метана:

Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КГУ ім. Тараса Шевченка. Київ, 1978.

2. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка. Київ, 1996.

3. Буянов Р.А. Научные основы приготовления и технологии каталиторов. *Катализ и катализаторы*. 1998, 151–152.

4. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Форос Н.М., Кіш Ю.Ю., Гомонай В.І. Диференційно-термічний аналіз складної каталітичної системи типу  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018, 2(40), 57–64.

5. Берг Л.Г. Введение в термографию. Москва: Наука, 1969. С. 395.

6. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова Н.И., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1967. С. 219.

7. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги: Навчальний посібник. Ужгород: ВАТ В-во «Закарпаття», 2003. С. 209.

8. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовий аналіз. Москва: Изд-во МГУ, 1976. С. 185.

9. Nolze G., Kraus W. POWDERCELL 2.0 for Windows. *Powder Diffr.* 1998, 13(4), 255–259.

10. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. UNITCELL: a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement and implementing regression and deletion diagnostics. *J. Appl. Crystallogr.* 1997, 30(1), 84.

11. Щегров Л.Н., Печковский В.В., Ещенко Л.С. Термическая дегидратация  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . *Доклады Академии наук СССР*. 1969, 184(2), 391–394.

12. Быков А.П. Получение ортофосфатов железа (III) в сернокислых и сернокисло-хромовокислых средах: Дис. ... канд. тех. наук: 05.17.01, Рос. хим.-технол. у-тет им. Д.И. Менделеева. Москва, 2003.

13. Haines J., Cambon O., Hull S. A neutron diffraction study of quartz-type  $\text{FePO}_4$ : High-temperature behavior and  $\alpha$ - $\beta$  phase transition. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2003, 218(3), 193–200.

14. Calvo C., Romolo F. Structure of nickel orthophosphate. *Can. J. Chem.* 1975, 53, 1516–1520.

15. Golub N., Kozma A., Golub E., Kuznietsova A., Gomonaj V. The Differential Thermal Analysis of a Series of Intermediate Catalysts in the  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  system. *Materialien der Internationalen Wissenschaftlich-Praktischen Konferenz: «Tendenze attuali della moderna ricerca scientifica»: der Sammlung wissenschaftlicher Arbeiten «ΛΟΓΟΣ»*. Stuttgart, Deutschland: Europäische Wissenschaftsplattform. 2020, P. 136–138. Doi: <https://doi.org/10.36074/05.06.2020.v3.52>.

16. Goiffon A., Dumas J.-C., Philippot E. Phases de type quartz alpha: structure de  $\text{FePO}_4$  et spectrométrie Mössbauer du Fer-57. *Revue de Chimie Minérale*. 1986, (23), 99–110.

17. Delacourt C., Rodríguez-Carvajal J., Schmitt B., Tarascon J.-M., Masquelier C. Crystal chemistry of the olivine-type  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  system ( $0 \leq x \leq 1$ ) between 25 and 370°C. *Solid State Sciences*. 2005, (7), 1506–1516.

18. Masse R., Guitel J.C., Durif A. Structure cristalline d'une nouvelle variante de pyrophosphate de nickel  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . *Mater. Res. Bull.* 1979, 14, 337–341.

Стаття надійшла до редакції: 02.11.2020.

## THE DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF COMPLEX CATALYTIC SYSTEM OF TYPE $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

**Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Kuznietsova A.O., Gomonaj V.I.**

*Department of Physical and Colloidal Chemistry, Faculty of Chemistry, Uzhhorod National University, Pidhirna 46 str., Uzhhorod, 88000, Ukraine  
e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua*

By means of a method of the differential thermal analysis (DTA), the behavior of a series of catalysts to K-1–K-7 which are implemented in the  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  system is investigated temperature. The corresponding series of catalysts to K-1–K-7 was synthesized according to the technique developed at Department of Physical and Colloidal Chemistry of the Uzhhorod National University. Relying on these results us transformations which happen when heating intermediate samples of catalytic  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  system are described. The K-1 catalyst (original composition 99,5 mass %  $\text{FePO}_4$  – 0,5 mass %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) on the structure the next to initial iron (III) orthophosphate crystalline hydrate ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) also has the most difficult enrollment of effects. The first of them and the only endothermic is observed at 139°C. This effect corresponds to the beginning

of loss of crystallizational water and destruction of structure of basic hydrate. All subsequent effects which are observed on the thermogram belong to exothermic. At a temperature 302°C the most intensive is fixed among them which answer the beginnings of crystallization of the dehydrated amorphous phase. Catalysts K-2 (99,0 mass %  $\text{FePO}_4$  – 1,0 mass %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) and K-3 are also characterized by one considerable by the size endoeffect at 145°C. At increase in a share of nickel upon transition from sample K-2 to K-3, the areas exoeffect significantly decrease. It demonstrates about reduction of impact of iron containing structural modifications by the general physical and chemical characteristic of these catalysts. Further increase in nickel in sample K-4 (50,0 mass %  $\text{FePO}_4$  – 50,0 mass %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) lowers temperature uniform to an a little endoeffect to 119°C. Also it is fixed exoeffect at 735°C which is already shown on the catalyst to K-3. Possibly, at this temperature there is a formation of a quantity of nickel (II) pyrophosphate. The thermograms of catalysts K-5–K-7 (where K-5: 25,0 mass %  $\text{FePO}_4$  – 75,0 mass %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ; K-6: 1,0 mass %  $\text{FePO}_4$  – 99,0 mass %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ; K-7: 0,5 mass %  $\text{FePO}_4$  – 99,5 mass %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) have considerable similarity. On all presented samples it is observed one endoeffect at 123°C.

**Keywords:** differential thermal analysis (DTA); catalysts; iron (III) orthophosphate; nickel (II) orthophosphate; catalytic  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  system.

### References

1. Sekeresh K.Yu. Izucheniye fiziko-khimicheskikh svoystv i kataliticheskoy aktivnosti fosfatnykh katalizatorov v reaktsii okisleniya metana: *Avtoref. dis. ... kand. khim. nauk: 02.00.04, KGU im. Tarasa Shevchenko. Kiyev, 1978* (in Russ.).
2. Golub N.P. Zakonomirnosti katalitychnogo oky`snennya etanu na ky`slotny`x katalizatorax: *Avtoref. dys. ... kand. xim. nauk: 02.00.04, KNU im. Tarasa Shevchenka. Ky`yiv, 1996* (in Ukr.).
3. Buyanov R.A. Nauchnyye osnovy prigotovleniya i tekhnologii katalizatorov. *Kataliz i katalizatory. 1998. 151–152.* (in Russ.).
4. Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Foros N.M., Kish Yu.Yu., Gomonay V.I. Differential and thermal analysis of complex catalytic system of type  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2018, 2(40), 57–64 (in Ukr.).
5. Berg L.G. Vvedeniye v termografiyu. Moskva: *Nauka*, 1969. S. 395 (in Russ.).
6. Berg L.G., Burmistrova N.P., Ozerova N.I., Tsurinov G.G. Prakticheskoye rukovodstvo po termografii. Kazan: *Izd-vo Kazanskogo un-ta*, 1967. S. 219 (in Russ.).
7. Barchij I.Ye., Peresh Ye.Yu., Rizak V.M., Xudolij V.O. Geterogenni rivnovagy: Navchalnyj posibnyk. Uzhgorod: *VAT V-vo «Zakarpattya»*, 2003. S. 209 (in Ukr.).
8. Kovba L.M., Trunov V.K. Rentgenofazovyy analiz. Moskva: *Izd-vo MGU*, 1976. S. 185 (in Russ.).
9. Nolze G., Kraus W. POWDERCELL 2.0 for Windows. *Powder Diffr.* 1998, 13(4), 255–259.
10. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. UNITCELL: a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement and implementing regression and deletion diagnostics. *J. Appl. Crystallogr.* 1997, 30(1), 84.
11. Shchegrov L.N., Pechkovskiy V.V., Eshchenko L.S. Termicheskaya degidratatsiya  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . *Doklady Akademii nauk SSSR.* 1969, 184(2), 391–394 (in Russ.).
12. Bykov A.P. Polucheniye ortofosfatov zheleza (III) v sernokislykh i sernokislo-khromovokislykh seredakh: *Dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.01, Ros. khim.-tekh. u-tet im. D.I. Mendeleeva. Moskva, 2003* (in Russ.).
13. Haines J., Cambon O., Hull S. A neutron diffraction study of quartz-type  $\text{FePO}_4$ : High-temperature behavior and  $\alpha$ - $\beta$  phase transition. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2003, 218(3), 193–200.
14. Calvo C., Romolo F. Structure of nickel orthophosphate. *Can. J. Chem.* 1975, 53, 1516–1520.
15. Golub N., Kozma A., Golub E., Kuznietsova A., Gomonaj V. The Differential Thermal Analysis of a Series of Intermediate Catalysts in the  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  system. *Materialien der Internationalen Wissenschaftlich-Praktischen Konferenz: «Tendenze attuali della moderna ricerca scientifica»: der Sammlung wissenschaftlicher Arbeiten «AIOFOS».* Stuttgart, Deutschland: *Europäische Wissenschaftsplattform.* 2020, P. 136–138. Doi: <https://doi.org/10.36074/05.06.2020.v3.52>.
16. Goiffon A., Dumas J.-C., Philippot E. Phases de type quartz alpha: structure de  $\text{FePO}_4$  et spectrométrie Mössbauer du Fer-57. *Revue de Chimie Minérale.* 1986, (23), 99–110.
17. Delacourt C., Rodríguez-Carvajal J., Schmitt B., Tarascon J.-M., Masquelier C. Crystal chemistry of the olivine-type  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  system ( $0 \leq x \leq 1$ ) between 25 and 370°C. *Solid State Sciences.* 2005, (7), 1506–1516.
18. Masse R., Guitel J.C., Durif A. Structure cristalline d'une nouvelle variante de pyrophosphate de nickel  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . *Mater. Res. Bull.* 1979, 14, 337–341.