

УДК 542.973:546.723'742'185-383+543.442.2

Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Голуб Є.О., викл.; Козьма А.А., к.х.н., доц.;  
Кузнєцова А.О., інж.; Соломон А.М., к.ф.-м.н., с.н.с.; Гомонай В.І., д.х.н., проф.

## РЕНТГЕНІВСЬКИЙ ФАЗОВИЙ 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

Ортофосфати d-металів підгрупи Феруму, володіючи унікальними і цінними властивостями, мають широке практичне використання в різних галузях промисловості та народного господарства. Тому, безумовно, вони належать до важливих і перспективних матеріалів. Одним з важливих напрямків сучасного каталізу є можливість їх ефективного застосування і в якості каталізаторів для різних хімічних процесів. Володіючи відповідними фізико-хімічними та каталітичними властивостями, вони можуть сприяти процесам парціального окиснення вуглеводнів [1,2]. Особливу практичну цінність можуть становити фосфатні композиції, які утворюються в широких концентраційних інтервалах відповідних зразків [3]. Каталітичні властивості таких систем, завдяки різному співвідношенню між вихідними компонентами та специфічним структурним особливостям, можуть суттєво відрізнятися, порівняно з іншими каталізаторами.

Важливим методом дослідження таких складних каталітичних систем є рентгенівський фазовий аналіз (РФА), що дозволяє виявляти вплив різних способів термічної обробки на фазовий склад та фізико-хімічні властивості синтезованих зразків [1,2].

Тому метою даної роботи було, використовуючи метод РФА, вперше дослідити фазовий склад кількох експериментальних серій нових синтезованих каталізаторів, що реалізуються у складній системі  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

### Методика експерименту

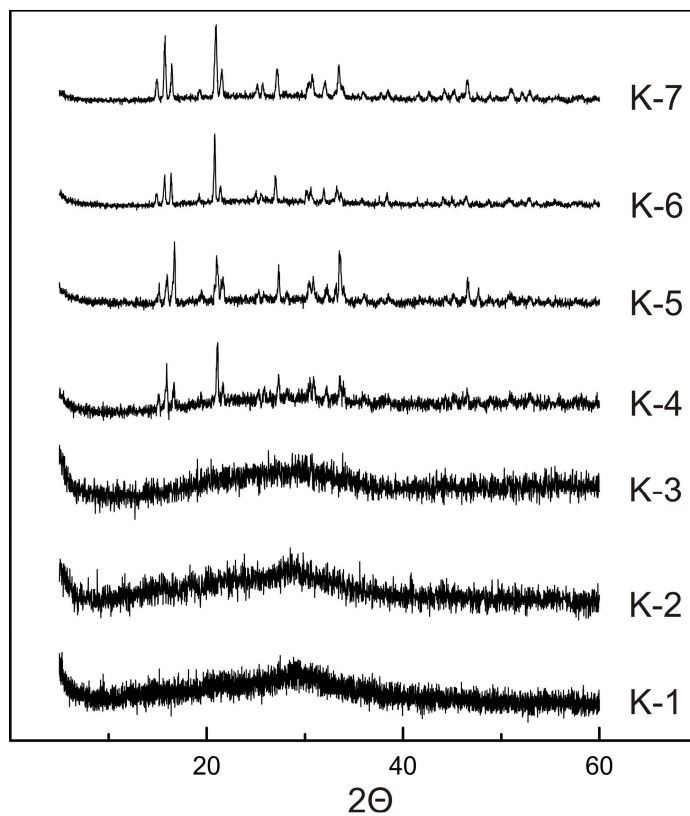
Синтез зразків складної каталітичної системи  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  здійснювали за методикою, розробленою на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» [1,2]. Загалом було одержано 21 зразок – три серії семи вихідних складів. Кожна дослідна серія відрізнялася способом термічної обробки.

Метод РФА реалізували, згідно з рекомендаціями, описаними в [4-7]. Індексцію експериментальних дифрактограм проводили за допомогою програм для ПК: POWDERCELL 2.0 [6] та UNITCELL [7].

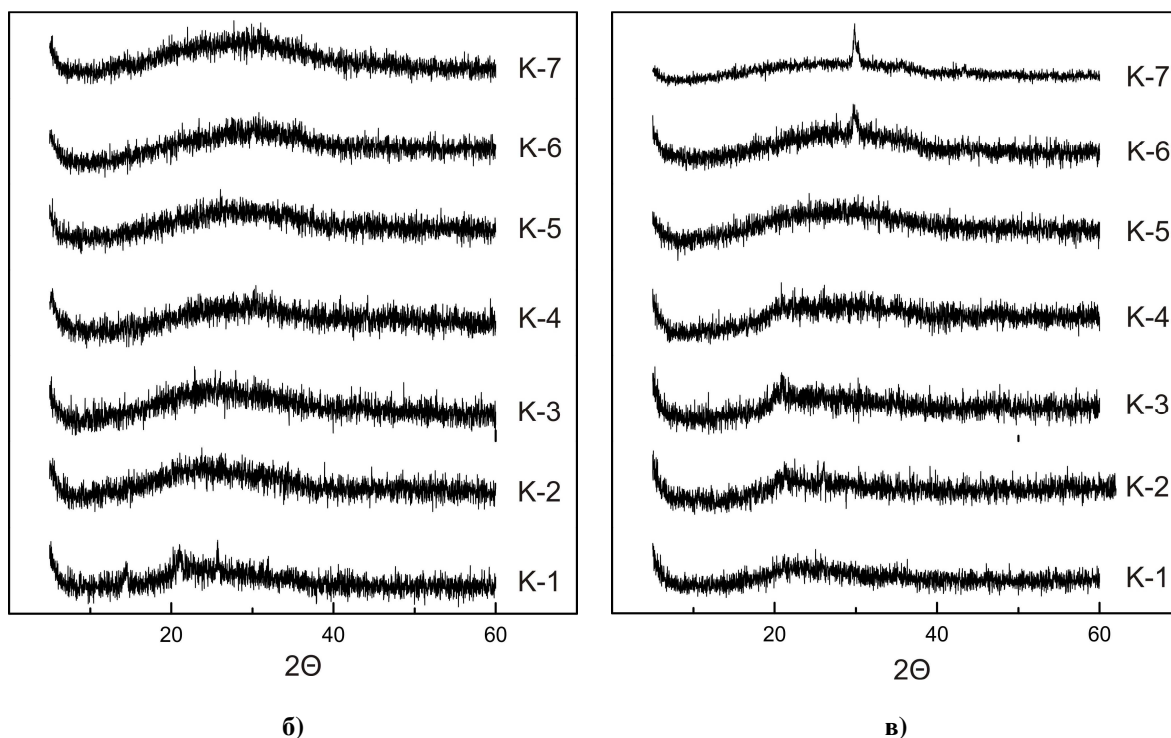
### Результати та їх обговорення

Експериментальні дифрактограми, одержані внаслідок рентгенівських досліджень трьох серій каталітичних зразків системи  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , представлені на рис. 1 (а-в).

Каталізатори К-1 – К-3 (де К-1 відповідає вихідному складу 99,5 мас. %  $\text{FePO}_4$  – 0,5 мас. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ; К-2: 99,0 мас. %  $\text{FePO}_4$  – 1,0 мас. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  та К-3: 75,0 мас. %  $\text{FePO}_4$  – 25,0 мас. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) характеризуються відсутністю рефлексів, які могли б відповідати вихідному гідрату  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  або його безводному аналогу [8-12]. Навіть незважаючи на те, що саме до складу зазначених зразків входить максимальна кількість вихідного ферум (III) ортофосфату.



a)



б)

в)

**Рис. 1.** Дифрактограми зразків складної каталітичної ферум-нікельфосфатної системи (К-1 – К-7) різної термічної обробки: а) повітряно-суха серія; б) прожарених при 600°C; в) прожарених при 700°C.

Водночас, слід зазначити, що важливою особливістю повітряно-сухої серії синтезованих складних каталітичних систем К-1 – К-3 є наявність аморфного стану, що підтверджують експериментальні дані, наведені на рис. 1 (а).

Дифрактограми чотирьох наступних каталізаторів К-4 – К-7 (де К-4 відповідає вихідному складу 50,0 мас. %  $\text{FePO}_4$  – 50,0 мас. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ; 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. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) мають значну схожість. Аналіз експериментальних даних свідчить, що частину спостережуваних рефлексів можна віднести до індивідуального октагідрату нікель (II) ортофосфату [13]. Водночас, рентгенофазовий аналіз не дозволяє виявити у цих зразках ферумвмісних компонентів, які, як відзначалося вище, знаходяться в некристалічному стані.

Цікаво зауважити також, що практично всі одержані каталізатори, після прожарювання при  $600^\circ\text{C}$ , стають рентгеноаморфними (рис. 1(б)). Єдиний виняток становить зразок К-1, для якого спостерігаються деякі зародкові стадії кристалізації. Однак, неможливо однозначно ідентифікувати їх та віднести до єдиної фази. Одержаний результат очевидно обумовлений руйнуванням структури кристалогідратних комплексів, які, спостерігаються в одержаній повітряно-сухий каталітичній серії зразків. Як наслідок, зневоднені складні каталітичні системи типу  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  в процесі термічної обробки переходять у аморфний стан, не супроводжуючись подальшою кристалізацією дегідратованих складних ферум-нікельвмісуючих фосфатів. Аналіз утворених нечітких рефлексів та порівняння їх з даними [9,10], дає змогу припустити, що очевидно в синтезованому зразку К-1 формуються кристаліти двох різновидів безводного  $\text{FePO}_4$ : синтетичного родолікоїту [9] та орторомбічної модифікації [10]. Ймовірно, одна із зазначених фаз формується при  $302^\circ\text{C}$ , а інша - в температурному інтервалі  $528\text{--}560^\circ\text{C}$  [3].

Подальше прожарювання досліджуваної серії складних ферум-нікельвмісуючих фосфатних каталітичних систем до  $700^\circ\text{C}$  призвело до деяких змін в

структурі фосфатних зразків (рис. 1 (в)). Так, складні системи К-6 і К-7 набули ознак часткової кристалізації. Рефлекс максимальної інтенсивності при  $2\theta \sim 30^\circ$  можна віднести до нікель (II) пірофосфату [14], який утворюється з дегідратованого  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [15]. У той же час, каталізатори К-4 і К-5 залишаються рентгеноаморфними. Ймовірно, збільшення вмісту ферум (III) ортофосфату сповільнює процес формування кристалітів складу  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Водночас зразки К-2 і К-3 вже мають достатньо виражені ознаки часткової кристалізації фосфатної структури. Очевидно, умови синтезу та відповідний вміст ферум-нікельвмісуючої фосфатної каталітичної системи сприяє початку формування структури безводного  $\text{FePO}_4$ . Хоча для каталізатора К-1, який характеризується найбільшим вмістом ферум (III) ортофосфату (99,5 мас.%) серед досліджених зразків синтезованої каталітичної системи типу  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , явних ознак початку кристалізації не спостерігається.

Отже, як і прогнозувалось, використання рентгенівського фазового аналізу (РФА) для дослідження синтезованої складної каталітичної систем типу  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , дало змогу виявити ряд важливих особливостей щодо формування структури та фазового складу зразків внаслідок впливу різних способів термічної обробки. Тому слід очікувати, що це обумовить і відповідний вплив на інші фізико-хімічні та каталітичні властивості синтезованих фосфатів [1,2].

### Список використаних джерел

1. Секереш К.Ю. Изучение физико-химических свойств и каталитической активности фосфатных катализаторов в реакции окисления метана: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04, КГУ им. Тараса Шевченко. Киев, 1978.
2. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04, КНУ им. Тараса Шевченка. Київ, 1996.
3. 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>.*

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

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

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

7. 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.

8. 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.

9. 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. *Sol. State Sci.* 2005, 7, 1506–1516.

10. 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.

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

13. Jin Shouwen, Wang Daqi, Gao Xinjun, Wen Xianhong, Zhou Jianzhong. Poly[octaquadimphosphato-trinickel(II)]. *Acta Crystallogr. E*, 2008, 64(1), m259–m259.

14. 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.

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

Стаття надійшла до редакції: 02.11.2020.

## THE X-RAY DIFFRACTION 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., Solomon A.M., 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*

In this work, using the XRD analysis, the phase composition of several experimental series of synthesized catalysts implemented in the complex  $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  system was first investigated. Catalysts K-1 – K-3 (where K-1 corresponded to a starting composition of 99,5 wt. %  $\text{FePO}_4$  – 0,5 wt. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ; K-2: 99,0 wt. %  $\text{FePO}_4$  – 1,0 wt. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  and K-3: 75,0 wt. %  $\text{FePO}_4$  – 25,0 wt. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) are characterized by absence of reflexes which could correspond to initial hydrate  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  or its anhydrous analogue. Despite the fact that it is the composition of these samples that includes the maximum amount of the starting iron (III) orthophosphate. All air-dry catalysts were amorphous. Diffractograms of the four following catalysts K-4 – K-7 (where K-4 corresponds to a starting composition of 50,0 wt. %  $\text{FePO}_4$  – 50,0 wt. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ; K-5: 25,0 wt. %  $\text{FePO}_4$  – 75,0 wt. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ; K-6: 1,0 wt. %  $\text{FePO}_4$  – 99,0 wt. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ; K-7: 0,5 wt. %  $\text{FePO}_4$  – 99,5 wt. %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ) have significant similarities. Some of the observed reflexes can be attributed to the individual octahydrate of nickel (II) orthophosphate. Almost all the catalysts obtained, after frying under 600°C, become X-ray amorphous. The only exception is the sample K-1, for which some initial crystallization steps are observed. However, it is impossible to uniquely identify them and attribute them to a single phase. The frying of the test catalyst series at 700°C temperature results in certain

changes. Thus, samples of K-6 and K-7 acquired signs of partial crystallization. The maximum intensity reflex at  $2\Theta \sim 30^\circ$  can be attributed to nickel (II) pyrophosphate, which is formed from dehydrated  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . At the same time, the catalysts K-4 and K-5 remained X-ray amorphous. Probably, the increase in the content of iron (II) orthophosphate slows down the process of forming crystals of the composition  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Samples of K-2 and K-3 already show signs of partial crystallization. Obviously, the structure of anhydrous  $\text{FePO}_4$  begins to form. Although for the catalyst K-1, which has the largest amount of iron (III) orthophosphate, there are no obvious signs of the beginning of crystallization.

**Keywords:** X-Ray Diffraction (XRD) analysis; 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. 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 «ΑΙΟΓΟΣ». Stuttgart, Deutschland: Europäische Wissenschaftsplattform. 2020, P. 136–138. Doi: <https://doi.org/10.36074/05.06.2020.v3.52>.*
4. 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.).
5. Kovba L.M., Trunov V.K. Rentgenofazovyy analiz. Moskva: *Izd-vo MGU, 1976. S. 185* (in Russ.).
6. Nolze G., Kraus W. POWDERCELL 2.0 for Windows. *Powder Diffr.* 1998, 13(4), 255–259.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
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. Calvo C., Romolo F. Structure of nickel orthophosphate. *Can. J. Chem.* 1975, 53, 1516–1520.
13. Jin Shouwen, Wang Daqi, Gao Xinjun, Wen Xianhong, Zhou Jianzhong. Poly[octaaquadi-mu-phosphato-trinickel(II)]. *Acta Crystallogr. E.* 2008, 64(1), m259–m259.
14. 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.
15. Bykov A.P. Polucheniye ortofosfatov zheleza (III) v sernokislykh i sernokislo-khromovokislykh seredakh: *Dis. ... kand. tekh. nauk: 05.17.01, Ros. khim.-tekh. u-tet im. D.I. Mendeleeva. Moskva, 2003* (in Russ.).