

УДК 542.973:546.56'742'185-383+543.442.2

Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Голуб Є.О., викл.; Гурч А.В., студ.;  
Козьма А.А., к.х.н., доц.; Соломон А.М., к.ф.-м.н., с.н.с.; Кузнєцова А.О., асп.

## РЕНТГЕНІВСЬКИЙ ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ СКЛАДНОГО ОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА 50%Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•50%Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

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

На сьогодні одним з ефективних шляхів вирішення важливої проблеми виникнення кліматичної загрози внаслідок глобального потепління є зменшення викиду CO<sub>2</sub> в зонах видобутку природного газу при спалюванні його залишків факельним способом. Тому екологічно чистим та особливо привабливим з економічної точки зору є одержання на основі компонентів природного газу цінних продуктів хімічної промисловості: олефінів, альдегідів, спиртів, карбонових кислот тощо. Такі перетворення ефективно можна здійснювати за допомогою ортофосфатних каталізаторів перехідних d-металів [1-3]. Зазначені сполуки, на відміну від індивідуальних металів платино-родієвої групи або сплавів лантаноїдів, мають значно нижчу економічну вартість. Водночас, каталітична ефективність та селективність фосфатних систем для процесів окиснення н-алканів є високою [2].

До важливих методів фізико-хімічного дослідження ортофосфатних каталітичних систем належить рентгенівський фазовий аналіз (РФА). Він дає змогу встановлювати вплив умов синтезу на фазовий склад, формування структури і фізико-хімічні параметри відповідних каталізаторів [1, 2, 4].

Тому метою даної роботи було дослідження за допомогою рентгенівського фазового аналізу впливу умов синтезу на фазовий склад та формування структури для

вперше синтезованого складного фосфатного каталізатора 50% Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•50% Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

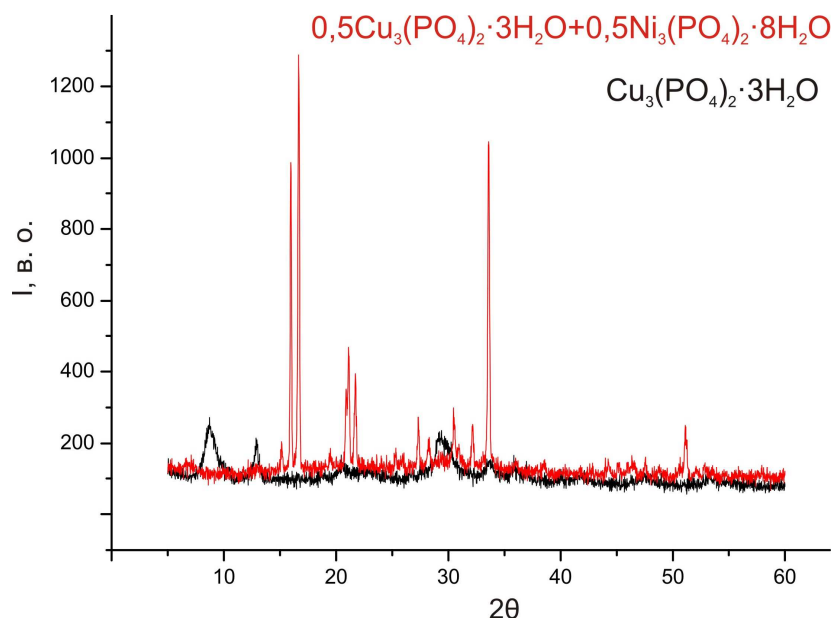
### Методика експерименту

Одержання вихідних ортофосфатів Купруму (II) та Нікелю (II) і складної каталітичної системи на їх основі 50 % Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•50 % Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> здійснювали згідно методик, розроблених на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» [2].

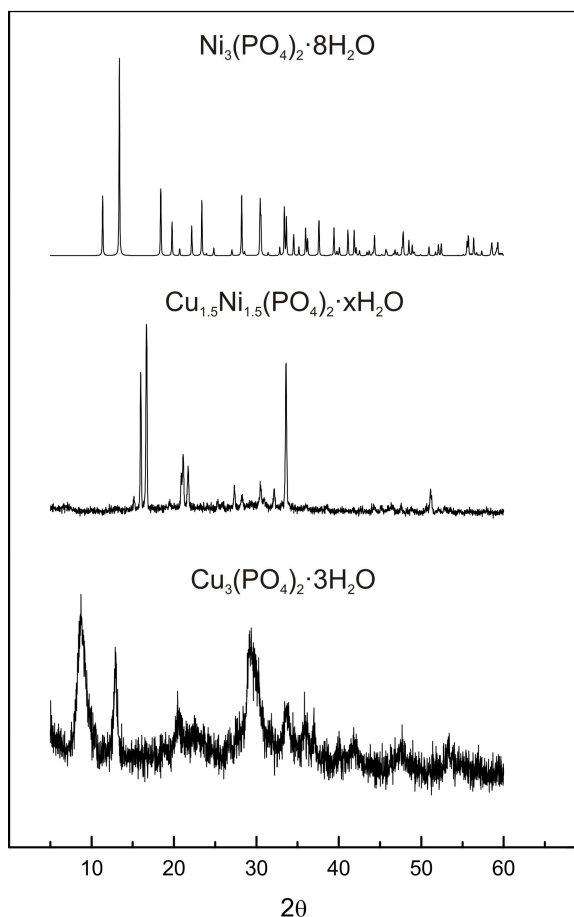
Рентгенівський фазовий аналіз проводили згідно відомих методик [5, 6]. Індексцію експериментальних дифрактограм проводили за допомогою спеціалізованих програм для ПК: POWDERCELL 2.0 [7] та UNITCELL [8].

### Результати та їх обговорення

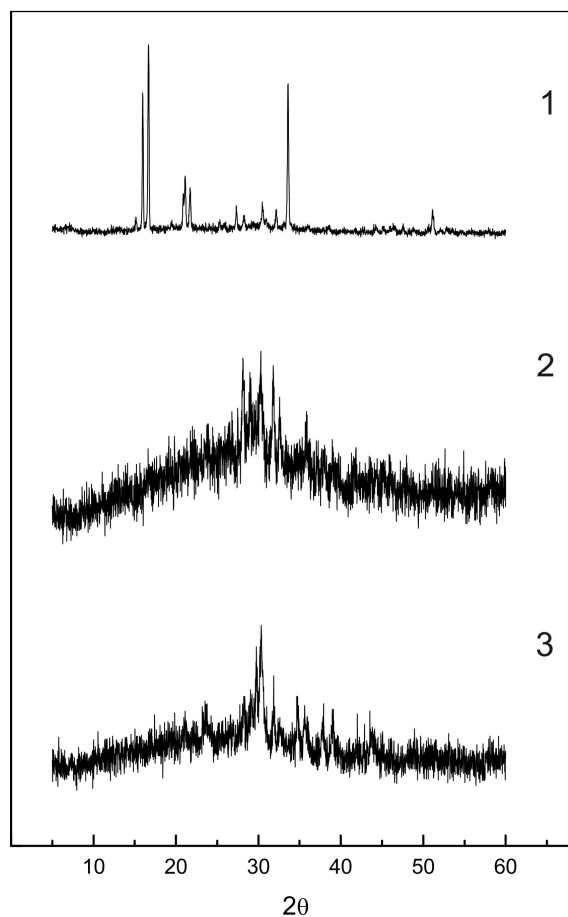
Одержані результати аналізу синтезованих зразків свідчать, що вихідні компоненти каталітичної системи Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> є гідратованими ортофосфатами Купруму (II) та Нікелю (II). За хімічним складом вони відносяться до три-(Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O) та окта-(Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•8H<sub>2</sub>O) гідратів відповідних солей. Зауважимо, що одержання зазначених фосфатів у вигляді відповідно три- та октагідратів внаслідок реалізації обмінних реакцій у водних розчинах підтверджується багатьма експериментальними роботами [9-16].



**Рис. 1.** Експериментальні дифрактограми повітряно-сухих зразків:  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (чорний колір) та  $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (червоний колір).



**Рис. 2.** Дифрактограми повітряно-сухих зразків  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (згідно даних Jin Shouwen *et al.* [13]),  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [дана робота] та проміжної сполуки  $\text{Cu}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [дана робота].



**Рис. 3.** Експериментальні дифрактограми зразка вихідного складу  $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : 1 – повітряно-сухий; 2 – прожарений при  $600^\circ\text{C}$ ; 3 – прожарений при  $700^\circ\text{C}$ .

Натомість, отримання індивідуальних (повністю безводних) середніх солей  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  та  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  потребує або альтернативних методів синтезу без використання водного середовища [3], або досить тривалої високотемпературної термообробки гідратованих сполук [15, 17].

Експериментальні дифрактограми одержаних гідратних ортофосфатів приведені на рис. 1. Вони свідчать, що рентгенограми повітряно-сухих зразків:  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та  $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  дуже відрізняються між собою.

Відсутність характеристичних рефлексів одного з вихідних компонентів ( $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) може свідчити про утворення твердого розчину на основі нікельвмісного компонента або про існування в даній системі нової, раніше невідомої, складної сполуки. Вірогідність формування твердого розчину на основі кристалічної структури нікельфосфатного компонента є малоюмовірною. Зокрема, при співставленні дифрактограм повітряно-сухих зразків обох вихідних індивідуальних ортофосфатів та складної каталітичної системи на їх основі не підтверджується утворення твердого розчину (рис. 2). Практично жоден із характеристичних рефлексів (значної інтенсивності) не спостерігається на повітряно-сухому зразку складного оксидного купрум-нікельфосфатного каталізатора. Тому це дає підстави для припущення, що очевидно повітряно-сухий фосфат каталітичної системи  $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  можна характеризувати як утворену нову фазу. Про кількість молекул кристалізаційної води у одержаній проміжковій фазі наразі можна стверджувати умовно та наближено. Для встановлення більш точного проміжкового складу уперше синтезованого нового повітряно-сухого складного фосфату необхідно провести додаткові дослідження, зокрема, методом дериватографічного аналізу. Тому на даний час доцільно позначати його загальною формулою  $\text{Cu}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Важливі відомості про особливості формування структури синтезованого складного фосфатного каталізатора  $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  можна отримати завдяки відповідній термообробці. Так

прожарювання одержаного повітряно-сухого зразка  $\text{Cu}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в інтервалі температур 120-700°C призводить до відповідних фізико-хімічних перетворень зазначеної складної фосфатної каталітичної системи.

Зокрема, на рис. 3 наведено одержані відповідні дифрактограми вихідного повітряно-сухого каталізатора  $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  та його прожарених зразків при 600°C та 700°C. Експериментальні дані свідчать, що структура сформованого проміжкового повітряно-сухого зразка 1 після термообробки зазнає суттєвих змін. Водночас термічна обробка у вказаному інтервалі температур призводить до поступової часткової або повної дегідратації синтезованої складної купрум-нікельфосфатної каталітичної системи. При досягненні 600°C сухий рентгеноаморфний каталізатор починає кристалізуватися. Це зумовлено поступовою дегідратацією каталізатора при нижчих температурах із втратою значної частини хімічно зв'язаної води та переходом у аморфний стан. Процес формування кристалічної структури дегідратованого складного зразка особливо суттєво інтенсифікується при досягненні 700°C.

Таким чином, прожарювання синтезованої фосфатної фази у вказаному інтервалі температур дає змогу не тільки здійснити її повну дегідратацію, але й, у значній мірі, сприяє поступовій кристалізації зневодненої фази. В свою чергу, це обумовлює формування на поверхні синтезованої складної купрум-нікельфосфатної каталітичної системи  $50\% \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\% \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  кислотних активних центрів відповідної сили. Встановлено також, що за необхідності для одержання повністю дегідратованого та закриталізованого купрум-нікельфосфатного зразка, тривалість прожарювання при кінцевій температурі 700°C потрібно здійснювати більше 1 год.

## Висновки

Отже, за допомогою обмінних реакцій у водному середовищі уперше синтезовано нову складну каталітичну систему з кислотними властивостями поверхні

50%Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•50%Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Встановлено, що повітряно-сухий зразок є гідратованою формою каталізатора вихідного складу 50%Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O•50%Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•8H<sub>2</sub>O.

За результатами рентгенівського фазового аналізу встановлено, що зазначений новий повітряно-сухий складний фосфатний каталізатор являє собою нову, раніше невідому фазу, яку можна виразити загальною формулою Cu<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•xH<sub>2</sub>O. Визначення більш точного проміжкового складу нового синтезованого повітряно-сухого складного фосфату потребує додаткових фізико-хімічних досліджень. Встановлено, що прожарювання синтезованої нової купрум-нікельфосфатної каталітичної системи в інтервалі температур 120-700°C дає змогу не тільки здійснити її повну дегідратацію, але й, сприяє поступовій кристалізації зневодненої фази. Це обумовлює формування на поверхні синтезованої складної купрум-нікельфосфатної каталітичної системи 50%Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•50%Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> кислотних активних центрів відповідної сили.

Синтезований новий каталізатор може бути використаний для дослідження каталітичних процесів перетворення н-алканів в цінні продукти.

### Список використаних джерел

1. Gomonaj V., Toulhoat H. Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Phosphates: Kinetic Description by Bond Strengths and Specific Total Acidities. *ACS Catal.* 2018, 8, 9, 8263–8272. Doi: 10.1021/acscatal.8b02629.
2. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка. Київ, Україна, 1996.
3. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: *Зинатне*, 1987, С. 371.
4. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Кузнецова А.О., Соломон А.М., Гомонай В.І.

Рентгенівський фазовий аналіз складної каталітичної системи типу xFePO<sub>4</sub>•yNi<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2020, 2(44), 89–93. Doi: 10.24144/2414-0260.2020.2.89-93.

- 5 Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги: Навчальний посібник. Ужгород: *ВАТ В-во "Закарпаття"*, 2003. С. 209.
6. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовий аналіз. Москва: *Изд-во МГУ*, 1976. С. 185.
7. Nolze G., Kraus W. POWDERCELL 2.0 for Windows. *Powder Diffr.* 1998, 13(4), 255–259.
8. 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.
9. Масликова М.А., Чемоданов Д.И. О термодинамических характеристиках некоторых фосфатов меди. *Журн. физ. хим.* 1972, 46(7), 1878.
10. Масликова М.А., Чемоданов Д.И. Продукты твердения в системе CuO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O. *Неорг. матер.* 1971, 7(10), 1773–1774.
11. Корф Д.М., Сугакевич И.П. Изучение растворимости в системе CuO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O. *Журн. неорг. хим.* 1962, 7(3), 698–699.
12. Kullyakool S., Danvirutai Ch., Siritwong Kh. Synthesis and Characterization of Cobalt and Nickel Orthophosphate Octahydrates. *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Graduate Research Conference. Khon Kaen University.* 2011, P. 301–306.
13. Shouwen J., Daqi W., Xinjun G., Xianhong W., Jianzhong Zh. Poly[octaquadri-mu-phosphatotrnickel(II)]. *Acta Crystallogr. E.* 2008, 64(1), 259.
14. Сычев М.М., Комлев В.Г. Твердение железоз-, кобальт- и никель-фосфатных цементов. *Неорг. матер.* 1971, 7(9), 1612–1615.
15. Щегров Л.Н., Печковский В.В., Ещенко Л.С. Термическая дегидратация Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•8H<sub>2</sub>O. *Док. Акад. наук СССР.* 1969, 184(2), 391–394.
16. Тюленева Г.Е., Амирова С.А., Печковский В.В. Исследование химических превращений ортофосфатов железа, кобальта и никеля при нагревании. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 1967, 10(8), 898–901.
17. Линдинь Л.Ф., Апинитис С.К., Витиня И.А., Седмалис У.Я. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе CuO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Vēst. ZA LatvPSR. Kimijas Sērija.* 1983, 4, 393–397.

Стаття надійшла до редакції: 05.11.2021 р.

## THE X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF A COMPLEX OXIDE CATALYST OF 50% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ •50% $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Golub N.P., Golub E.O., Hurch A.V., Kozma A.A., Solomon A.M, Kuznietsova A.O.

*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*

Preparation of initial orthophosphates of Copper (II) and Nickel (II) and a complex catalytic system based on them 50 %  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ •50 %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  was carried out according to the methods developed at the Department of Physical and Colloid Chemistry, of Uzhhorod National University. The synthesized system was investigated by X-ray phase analysis. Experimental diffraction patterns show that air-dry samples of the initial components and the intermediate sample of 50% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ •3 $\text{H}_2\text{O}$ •50% $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ •8 $\text{H}_2\text{O}$  are very different from each other. This gives grounds to assume that the air-dry phosphate of the catalytic system 50% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ •3 $\text{H}_2\text{O}$ •50% $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ •8 $\text{H}_2\text{O}$  can be characterized as a new phase. Annealing of the obtained air-dry complex sample in the temperature range 120-700°C leads to the corresponding physicochemical transformations. Experimental data show that the structure of the formed intermediate air-dry sample after heat treatment undergoes significant changes. At the same time, heat treatment leads to gradual partial or complete dehydration of a complex catalytic system. When 600°C is reached, the dry X-ray amorphous catalyst begins to crystallize. This is due to the gradual dehydration of the catalyst at lower temperatures with the loss of much of the chemically bound water and the transition to the amorphous state. The process of forming the crystal structure of the dehydrated complex sample is significantly intensified when reaching 700°C. Thus, the calcination of the synthesized phosphate phase in the specified temperature range allows not only to carry out its complete dehydration, but also, to a large extent, promotes the gradual crystallization of the dehydrated phase. In turn, this causes the formation on the surface of the synthesized complex copper-nickel phosphate catalyst system of 50% $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ •3 $\text{H}_2\text{O}$ •50% $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ •8 $\text{H}_2\text{O}$  acid active centers of appropriate strength. It was also found that if necessary to obtain a fully dehydrated and crystallized copper-nickel-phosphate sample, the duration of calcination at a final temperature of 700°C should be carried out more than 1 hour.

**Keywords:** X-Ray Diffraction (XRD) analysis; catalysts; copper (II) orthophosphate; nickel (II) orthophosphate; catalytic 50 %  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ •50 %  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  system.

### References:

1. Gomonaj V., Toulhoat H. Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Phosphates: Kinetic Description by Bond Strengths and Specific Total Acidities. *ACS Catal.* 2018, 8, 9, 8263–8272. Doi: 10.1021/acscatal.8b02629.
2. Golub N.P. Zakonomirnosti katality`chnogo oky`snennya etanu na ky`slotny`x katalizatorax: *Avtoref. dys. ... kand. xim. nauk: 02.00.04, KNU im. Tarasa Shevchenka. Ky`yiv, Ukrayina, 1996* (in Ukr.).
3. Konstant Z.A., Dindune A.P. Fosfaty dvuhvalentnyh metallov. Riga: *Zinatne*, 1987. S. 371. (in Russ.).
4. Golub N.P., Golub Ye.O., Kozma A.A., Foros N.M., Kish Yu.Yu., Gomonaj V.I. Dyferencijno-termichnyj analiz skladnoyi katality`chnoyi systemy` typu  $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Nauk. visnyk Uzhgorodskogo u-tu. Seriya «Ximiya»*. 2018, 2(40), 57–64 (in Ukr.). Doi: 10.24144/2414-0260.2020.2.89-93.
5. 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.).
6. Kovba L.M., Trunov V.K. Rentgenofazovyy analiz. Moskva: *Izd-vo MGU*, 1976. S. 185 (in Russ.).
7. Nolze G., Kraus W. POWDERCELL 2.0 for Windows. *Powder Diffr.* 1998, 13(4), 255–259.
8. 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.
9. Maslikova M.A., CHemodanov D.I. O termodinamicheskikh harakteristikah nekotoryh fosfatov medi. *Zhurn. fiz. him.* 1972, 46(7), 1878 (in Russ.).

10. Maslikova M.A., Chemodanov D.I. Produkty tverdeniya v sisteme  $\text{CuO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ . *Neorg. mater.* 1971, 7(10), 1773–1774 (in Russ.).
11. Korf D.M., Sugakevich I.P. Izuchenie rastvorimosti v sisteme  $\text{CuO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ . *Zhurn. neorg. him.* 1962, 7(3), 698–699 (in Russ.).
12. Kullyakool S., Danvirutai Ch., Siriwong Kh. Synthesis and Characterization of Cobalt and Nickel Orthophosphate Octahydrates. *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Graduate Research Conference. Khon Kaen University.* 2011, P. 301–306.
13. Shouwen J., Daqi W., Xinjun G., Xianhong W., Jianzhong Zh. Poly[octaaquadi-mu-phosphato-trinickel(II)]. *Acta Crystallogr. E.* 2008, 64(1), 259.
14. Sychev M.M., Komlev V.G. Tverdenie zhelezo-, kopal't- i nikel'-fosfatnyh cementov. *Neorg. mater.* 1971, 7(9), 1612–1615 (in Russ.).
15. 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.).
16. Tyuleneva G.E., Amirova S.A., Pechkovskij V.V. Issledovanie himicheskikh prevrashchenij ortofosfatov zheleza, kopal'ta i nikelya pri nagrevanii. *Izv. vuzov. Himiya i him. tekhnol.* 1967, 10(8), 898–901 (in Russ.).
17. Lindin' L.F., Apinitis S.K., Vitinya I.A., Sedmalis U.YA. Stekloobrazovanie i kristallicheskie fazy v sisteme  $\text{CuO-P}_2\text{O}_5$ . *Vēst. ZA LatvPSR. Kimijas Sērija.* 1983, 4, 393–397 (in Russ.).