

Обнаружение водород-медной кластеризации в соединении типа $Zn_{1-x}Cu_xO$ методами нейтронного рассеяния

© В.А. Трунов, А.Е. Соколов, В.Т. Лебедев, О.П. Смирнов, А.И. Курбаков,
J. Van den Heuvel*, E. Batyrev*, Т.М. Юрьева**, Л.М. Плясова**, G. Török***

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

* Университет Амстердама,

Амстердам, Нидерланды

** Институт катализа Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия

*** Институт физики и оптики твердого тела,

Будапешт, Венгрия

E-mail: bolan@pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 4 июля 2005 г.

В окончательной редакции 18 октября 2005 г.)

Атомная и кластерная структура обработанного водородом Cu/ZnO (главного компонента катализаторов синтеза метанола) изучалась с помощью брэгговской порошковой и малоугловой нейтронной дифракции. Изотопное замещение Cu и H было использовано для получения достоверных результатов, указывающих на кластеризацию Cu и H . Эти включения на границах частиц ZnO имеют сложную структуру: в центре медного кластера, окруженного адсорбированной водородной оболочкой, находится водородное ядро. Можно предположить, что такое устройство кластера явно оказывает сильное влияние на каталитическую активность этих соединений.

Работа поддержана Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek в рамках гранта NWO N 047.015.004.

PACS: 61.12.Ex, 61.66.Fn

1. Введение

Метанол является сырьевой основой при производстве многих органических соединений, таких как формальдегид, метилметакрилат, диметилкрилат и других, имеющих по масштабам последующего использования промышленное значение. Эффективность и стоимость этих материалов в значительной степени зависят от эффективности и стоимости производства самого метанола. Поэтому понимание всех составляющих технологического процесса производства метанола, их оптимизация имеют важное значение.

Одной из значимых составляющих технологического процесса производства является использование различных катализаторов, от эффективности которых зависит во многом и конкурентоспособность производства метанола и вторичных органических соединений. Медь-цикновые и медь-цинк-алюминиевые оксиды после специальной термогазовой обработки, селективные и активные в процессах при низких давлениях, часто используются для создания эффективных катализаторов. Методам и технологиям посвящены многочисленные публикации, но тем не менее имеется много дискуссионных вопросов о природе каталитической активности этих соединений [1–4].

Принципиально важно понимание следствий термообработки катализатора в атмосфере водорода, приводящей к существенному повышению каталитической эффективности соединения типа $Zn_{1-x}Cu_xO$. Электрон-

ная микроскопия [5] и рентгеновская дифракция [6] указывали на появление кластеров металлической меди, при этом вопрос о наличии водорода, его состоянии и локализации оставался открытым. Открытым оставался и вопрос о природе дефектов (размером порядка 50–150 Å) в объеме катализатора, между которыми и поверхностью кристаллических зерен (на ней появлялись медные кластеры) происходил обмен атомами меди в процессе различных термообработок.

При этом необходимо отметить, что существует критическая температура, отжиг выше которой прекращает обмен атомами меди [6], т.е. происходят необратимые изменения в дефектах (по-видимому, в их структуре и составе).

Эта проблема стимулировала проведение нейтронных исследований с использованием малоуглового рассеяния и брэгговской дифракции нейтронов. Для идентификации меди и водорода в объеме подготовленных образцов планировалось использовать изотопное контрастирование по меди (^{63}Cu и ^{65}Cu) и водороду (H и D), поскольку нейтронное рассеяние чрезвычайно чувствительно к изотопному составу по этим элементам.

При планировании экспериментов предполагалось использовать брэгговскую дифракцию нейтронов (оценка качества матрицы и локализации различных компонентов в ней) и малоугловую дифракцию нейтронов для определения наноскопической (надатомной) структуры катализатора с условным составом $Cu_{0.08}Zn_{0.92}O[H(D)]$.

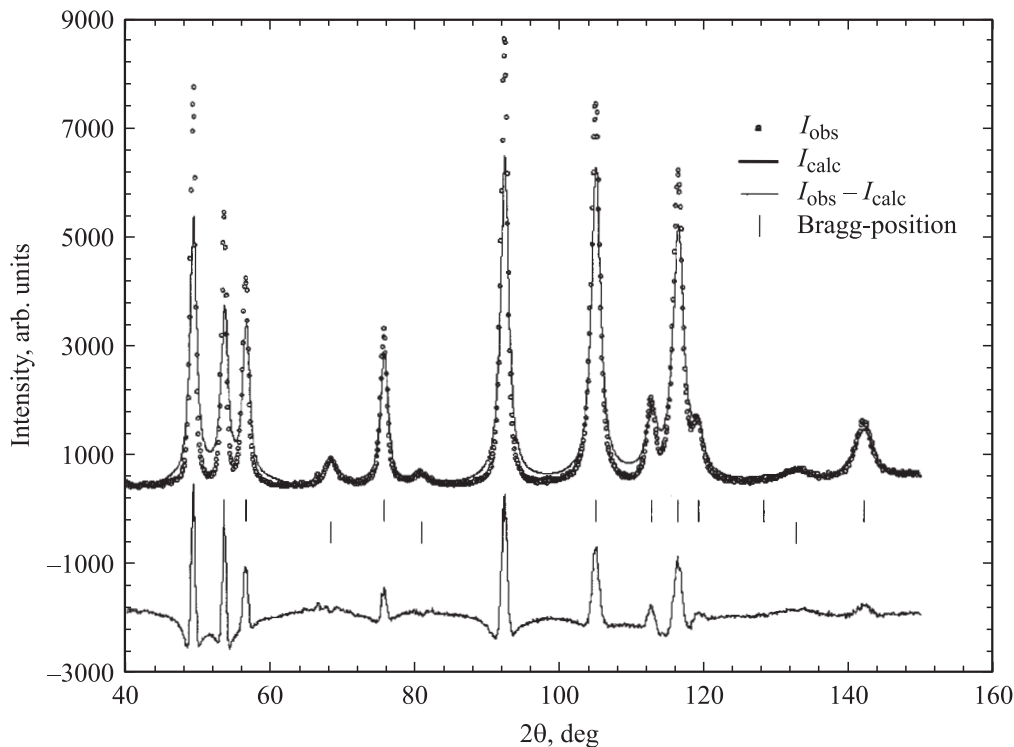


Рис. 1. Результаты измерений и профильного анализа образца D.

В экспериментах использовались следующие установки: российско-французский 70-детекторный порошковый дифрактометр ($\Delta d/d_{hkl} \approx 0.2\%$) (ЛЛБ, Сакле, Франция) [7], 48-детекторный порошковый дифрактометр ($\Delta d/d_{hkl} \approx 1\%$) (ПИЯФ, Гатчина) [8], дифрактометры малоуглового рассеяния „Мембрана-2“ (ПИЯФ, Гатчина) [9] и „Yellow Submarine“ (ИФТТ, Будапешт, Венгрия) [10].

2. Образцы

Было изготовлено несколько серий образцов.

Для предварительных экспериментов были изготовлены образцы состава $Cu_{0.08}Zn_{0.92}O$, отожженные в атмосфере H_2 и D_2 в течение 2 h при температуре $220^\circ C$, обозначаемые соответственно как образец H и образец D.

В дальнейшем исходя из результатов предварительных экспериментов были подготовлены две серии образцов с использованием изотопов ^{65}Cu , ^{63}Cu , H и D, т.е. образцы со следующими составами: $^{65}Cu_{0.08}Zn_{0.92}O(H)$ (образец 1), $^{63}Cu_{0.08}Zn_{0.92}O(H)$ (образец 2), $^{65}Cu_{0.08}Zn_{0.92}O(D)$ (образец 3), $^{63}Cu_{0.08}Zn_{0.92}O(D)$ (образец 4).

Мы использовали следующие обозначения для синтезированных образцов: H65 для образца 1, H63 для образца 2, D65 для образца 3 и D63 для образца 4. Все образцы готовились по одной технологии, и на каждой из серий были проведены одни и те же эксперименты по рассеянию.

Необходимо отметить, что результаты нейтронных экспериментов практически совпали в пределах точности эксперимента. Это указывает на воспроизводимость технологии приготовления образцов и отсутствие методических эффектов в полученных результатах, что освобождает от необходимости изложения результатов отдельно для каждой серии. В настоящей работе представлены результаты, полученные на образцах второй серии.

3. Результаты предварительных экспериментов

3.1. Брэгговская дифракция. Порошковая дифракция на образцах D и H производилась на дифрактометре G4.2 (длина волны нейтронов $\lambda = 0.234$ nm) при комнатной температуре. Результаты дифракционного эксперимента и профильного анализа данных [11], проведенного с помощью программы FullProf [12], представлены на рис. 1 для образца D. В профильной обработке использовался псевдофойггиан (в версии Томсона–Кокса–Гастингса). Для образца H дифракционный спектр не приводится, поскольку он отличается существенно более слабыми пиками, которые мы приписываем меди [13]. Риски соответствуют рассчитанным положениям брэгговских рефлексов от двух фаз — верхние от сильно искаженной структуры ZnO (гексагональная сингония, группа $P63mc$), нижние — от медных кластеров (кубическая сингония, группа $Fm-3m$). Возможные отражения

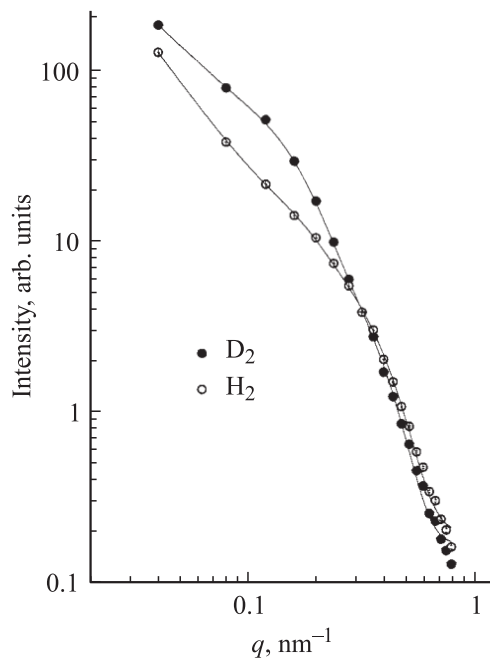


Рис. 2. Малоугловое рассеяние на образцах D и H (толщина слоя 5 mm). Показана аппроксимация функцией Гинье.

от CuO (моноклинная сингония) и Cu₂O (орторомбическая) на спектре не видны. Также делалась попытка найти следы CuH_y, но это не привело к улучшению качества профильного анализа.

Ширины брэгговских рефлексов от образцов D и H значительно превышают ширину рефлексов от чистого „немодифицированного“ ZnO. Сильная дефектность структуры Cu_xZn_{1-x}O омечалась и в других исследованиях, например в [6]. В действительности большие ширины рефлексов в дифракционном спектре, по-видимому, связаны с наличием дефектов в объеме матрицы [5], в первую очередь, и кластеров меди на поверхности кристаллитов, во вторую. Вопрос о реальном частичном замещении Cu → Zn остается открытым даже при использовании ⁶⁵Cu (малая концентрация меди и плохие профильные характеристики спектра). Все отмеченное и результаты электронной микроскопии по наблюдению структурных дефектов позволяют считать приведенные выше химические формулы для состава образцов в значительной мере условными, и их с большой степенью приближения можно отнести к твердофазным дисперсиям, а не растворам.

На вопрос о возможной локализации H(D) в каких-либо структурных позициях матрицы ZnO, скорее всего, следует дать отрицательный ответ. Все попытки ввести водород в структуру приводили к значительному ухудшению качества подгонки профиля.

Ослабление рефлексов от медной фазы для образца H может указывать на значительную локализацию атомов водорода вблизи медных кластеров, диффузное рассеяние от которого в значительной степени экранирует брэгговское рассеяние от них. Это является одним из

основных аргументов в пользу проведения экспериментов на образцах, приготовленных с использованием изотопов ⁶⁵Cu, ⁶³Cu и D.

3.2. Исследование малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) на образцах с H → D-изотопным замещением. Образцы H и D изучались на дифрактометре „Мембрана-2“ (длина волны нейтронов $\lambda = 0.3$ nm) при комнатной температуре. Для того чтобы оценить эффекты многократного рассеяния, исследования были проведены на образцах разной толщины (1.5 и 5 mm). Пропускание для толщины 1.5 mm $T_{1H} = 0.91$, $T_{1D} = 0.86$, для толщины 5 mm $T_{2H} = 0.72$, $T_{2D} = 0.77$. Массы образцов были почти идентичны: $M_{1H} = 0.352$ g, $M_{1D} = 0.364$ g при толщине слоя 1.5 mm и $M_{2H} \approx M_{2D} = 1.7$ g при толщине 5 mm.

Данные малоуглового рассеяния, приведенные на рис. 2 для толщины 5 mm, указывают на то, что оба образца (протонированный и дейтерированный) являются хорошими рассеивателями, обеспечивающими измерения с достаточно высокой точностью ~ 0.1 – 1% в области переданных импульсов $q = 0.03$ – 0.8 nm⁻¹.

Интенсивность рассеяния $I(q)$ является типичной для полидисперсных систем, описываемой с хорошей точностью суммой функций рассеяния Гинье [14]

$$I(q) = \sum I_{0i} \exp[-q^2 R_{Gi}^2/3] + B. \quad (1)$$

Здесь $i = 1, 2, 3$ — рассеивающие компоненты полидисперсной системы, R_{Gi} — радиусы гирации, I_{0i} — парциальные интенсивности в пределе малых q для i -й группы рассеивающих частиц. Константа B описывает вклад некогерентного рассеяния и объектов с размером $R \leq 1$ nm.

Кривые рассеяния, представленные на рис. 2, соответствуют полидисперсной среде, содержащей три группы частиц с размерами $R \leq 2$ nm, $R \sim 2$ – 100 nm и $R \sim 100$ – 200 nm [15].

В таблице приведены результаты обработки кривых, представленных на рис. 2. Из таблицы видно, что частицы с характеристическим размером $R_{G2} \sim 13$ nm

Параметры функции рассеяния (1)

Параметр	$d = 1.5$ mm		$d = 5$ mm	
	H	D	H	D
I_1 , arb.units	125.1 ± 3.1	136.8 ± 19.8	197.5 ± 4.9	254.8 ± 34.6
R_{G1} , nm	37.3 ± 3.1	44.4 ± 3.8	37.5 ± 0.9	45.1 ± 3.4
I_2 , arb.units	16.1 ± 1.3	45.5 ± 1.9	24.9 ± 2.0	93.3 ± 2.7
R_{G2} , nm	13.0 ± 0.7	13.4 ± 0.4	13.1 ± 0.7	13.2 ± 0.3
I_3 , arb.units	6.04 ± 0.47	7.78 ± 0.78	11.78 ± 0.87	12.81 ± 1.17
R_{G3} , nm	5.5 ± 0.2	6.2 ± 0.2	5.8 ± 0.1	6.2 ± 0.2
B , arb.units	0.13 ± 0.02	0.10 ± 0.01	0.20 ± 0.03	0.17 ± 0.02

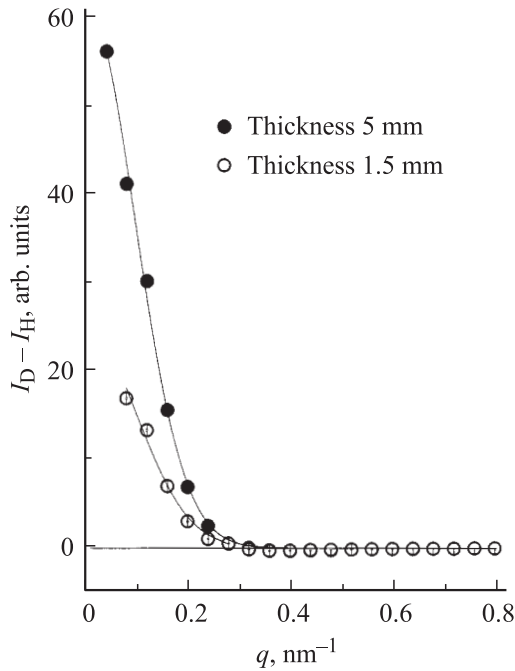


Рис. 3. Разности интенсивностей рассеяния на образцах D и H с толщинами слоев 1.5 и 5 nm. Показана аппроксимация функцией Гинье.

обеспечивают значительный изотопический контраст, а для двух остальных он существенно меньше. Отсюда следует, что разностную интенсивность можно с хорошим приближением описывать одномодовой функцией Гинье

$$I_D - I_H = \Delta I_{DH} = \Delta I_0 \exp[-q^2 R_G^2 / 3], \quad (2)$$

где $R_{G(H,D)} = 12.4 \text{ nm}$ — радиус гираций (одинаковый для обеих толщин образцов).

В приближении рассеивающей сферы можно получить величину радиуса сферы из соотношения $R_r \sim R_G \sqrt{(5/3)} \sim 16 \text{ nm}$. Это сравнимо с величиной, полученной при исследованиях с помощью туннельной электронной микроскопии [5].

Справедливость одномодового приближения Гинье для описания ΔI_{DH} демонстрируют результаты, представленные на рис. 3.

Таким образом, результаты предварительных экспериментов позволили сделать несколько важных для постановки последующих экспериментов выводов.

1) Дифракционные брэгговские эксперименты подтвердили наличие включений металлической меди в образцах, обработанных в атмосфере водорода.

2) Дифракционные брэгговские эксперименты, по видимому, указывают на локализацию водорода вблизи медных включений, детали которой было бы желателено установить.

3) Малоугловые эксперименты показали высокую чувствительность к изотопному замещению и возможность определения наноскопических параметров катализатора.

Все это указывало на необходимость проведения более полного эксперимента на образцах, изготовленных на основе четырех изотопов (в скобках приведены когерентные длины рассеяния соответствующих ядер): ^{63}Cu ($b_{\text{coh}} = 0.643 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$), ^{65}Cu ($b_{\text{coh}} = 1.061 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$), H ($b_{\text{coh}} = -0.374 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$), D ($b_{\text{coh}} = 0.6674 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$).

4. Эксперименты с образцами H65, H63, D65 и D63

Эксперименты по брэгговской дифракции с образцом D65, проведенные на 48-детекторном дифрактометре [7], подтвердили наличие кластеров меди [13]. Другой структурной аттестации не проводилось.

Прежде чем перейти к изложению результатов экспериментов с дважды изотопозамещенными образцами, полезно представить формулы, с помощью которых извлекались параметры дисперсной наноструктуры катализатора.

В предварительных экспериментах было показано, что разностные интенсивности упрощают задачу и могут рассматриваться одномодовые дисперсные системы. Разности интенсивностей рассеяния будут определяться разностью парциальных сечений рассеяния нейтронов. В этом случае, например, выражение для разности интенсивностей рассеяния от H65 и H63 может быть записано как

$$\Delta I_{H65,63} = I_{H65} - I_{H63} \sim \Delta \sigma_{H65,63}, \quad (3)$$

где $\Delta \sigma_{H65,63}$ — разность парциальных сечений рассеяния нейтронов для образцов H65 и H63. Подобно выражению (3) могут быть записаны выражения для любой разности интенсивностей рассеяния перечисленных выше образцов

$$\Delta I_{D65,63} = I_{D65} - I_{D63} \sim \Delta \sigma_{D65,63}, \quad (4)$$

$$\Delta I_{65DH} = I_{D65} - I_{H65} \sim \Delta \sigma_{65DH}, \quad (5)$$

$$\Delta I_{63DH} = I_{D63} - I_{H63} \sim \Delta \sigma_{63DH}. \quad (6)$$

В дальнейшем изложении для анализа экспериментальных данных использованы парциальные сечения.

Разности парциальных сечений могут быть записаны следующим образом:

$$\Delta \sigma_{65DH} = N_{\text{Cl}}(b_D - b_H)Y(q) \times [2b_{\text{Cu65ef}}X(q) + (b_D + b_H)Y(q)], \quad (7a)$$

$$\Delta \sigma_{D65,63} = N_{\text{Cl}}(b_{\text{Cu65}} - b_{\text{Cu63}})X(q) \times [(b_{\text{Cu65ef}} + b_{\text{Cu63ef}})X(q) + (2b_D Y(q))], \quad (7b)$$

где эффективная длина рассеяния меди $b_{\text{Cu65(63)ef}} = b_{\text{Cu65(63)}} - b_{\text{ZnO}}(V_{\text{Cu}}/V_{\text{ZnO}})$, где V_{Cu} и V_{ZnO} — объемы, приходящиеся на один атом Cu и одну молекулу ZnO, $b_{\text{Cu65ef}} = 0.49 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $b_{\text{Cu63ef}} = 0.07 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$,

N_{Cl} — число кластеров меди,

$$X(q) = N_{\text{Cu}} F_{\text{Cu}}(q), \quad Y(q) = N_{\text{H(D)}} F_{\text{H(D)}}(q). \quad (7c)$$

В (7c) N_{Cu} и $N_{\text{H(D)}}$ — число атомов меди и водорода (дейтерия) в соответствующих кластерах, F_{Cu} и $F_{\text{H(D)}}$ — формфакторы кластеров меди и водорода (дейтерия).

Из формул (7a) и (7b) может быть получено выражение

$$\begin{aligned} \varepsilon(\Delta\sigma_{65\text{DN}}/\Delta\sigma_{\text{D}65,63}) &= \chi(q) \\ &= \xi(q)[1 + \mu\xi(q)]/[1 + \delta\xi(q)], \end{aligned} \quad (8)$$

где $\varepsilon = 0.23$, $\mu = 0.3$, $\delta = 2.39$, $\xi(q) = Y(q)/X(q)$.

Выражения (7a), (7b), (5) и (4) качественно различаются: (7a) и (5) в большей степени характеризуют распределение водорода, а (7b) и (4) — распределение меди.

Данные для разности парциальных сечений, полученные из анализа разностных интенсивностей, приведены на рис. 4 и 5.

Проведя Фурье-преобразование данных, представленных на этих рисунках, в приближении сферически-симметричных частиц, рассеивающих независимо, мы вычислили корреляционные функции, характеризующие радиальные распределения меди и водорода в кластерах,

$$\begin{aligned} \gamma(R) &= (1/2\pi^2) \int [b^{-2}(d\sigma/d\Omega)] [\sin qR/(qR)] q^2 dq \\ &= \langle C(R)C(0) \rangle - \langle C(0) \rangle^2, \end{aligned} \quad (9)$$

где $C(R)$ — концентрация атомов меди или водорода в зависимости от радиуса R ; b — когерентная длина рассеяния соответствующего изотопа.

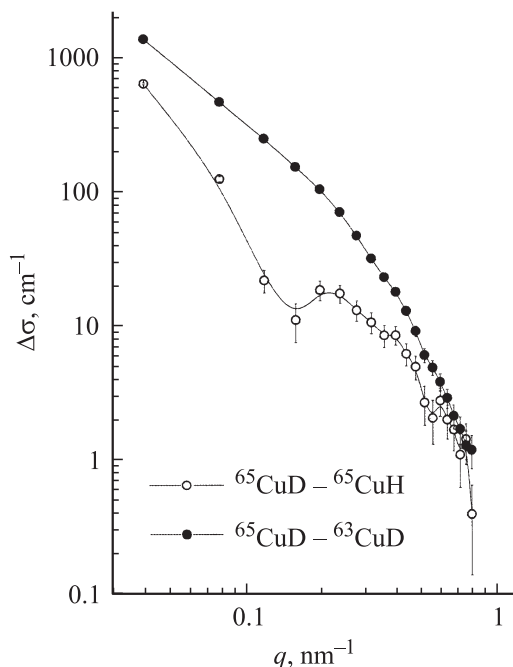


Рис. 4. Разности сечений, вычисленные по экспериментальным интенсивностям рассеяния, измеренным на дифрактометре „Мембрана-2“.

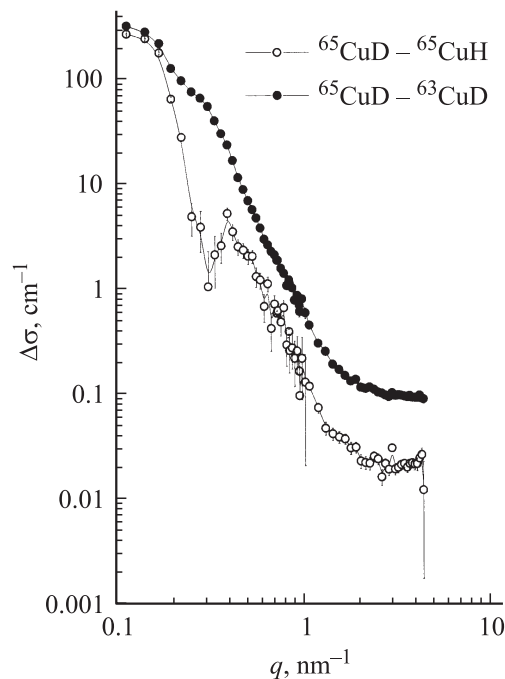


Рис. 5. Разности сечений, вычисленные по экспериментальным интенсивностям рассеяния, измеренным на дифрактометре „Yellow submarine“.

При расчетах был использован пакет программ „ATSAS“ [16], разработанный в ИК РАН и основанный на методе регуляризации.

5. Результаты и обсуждение

Результаты корреляционных функций приведены на рис. 6, a, b.

Приведенные на рис. 6 результаты выявляют сдвиг распределения для водорода в область малых R . Это может указывать на наличие двух типов водорода: водорода, локализованного на дефекте в объеме ZnO-матрицы (малый радиус, может занимать только часть объемного дефекта), и водорода, адсорбированного на его поверхности вблизи медного кластера. Эти два связанных дефекта могут образовать электрохимическую пару и обеспечивать обмен Cu–H, эффективное направление которого зависит от состава и температуры газовой среды, в которую помещен катализатор. Именно такая пара осуществляет разложение молекулярного водорода на атомарный, участвующий в реакции синтеза метанола. По-видимому, в стационарных условиях существует равновесная концентрация H^+ между поверхностным и объемным дефектами. Модель такого связанного дефекта приведена на рис. 7.

Интересен вопрос о химическом составе объемного дефекта. В качестве гипотетического может быть предложен химический состав соединения, заключенного в объемном дефекте, типа $\text{Cu}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{H}_y(\text{OH})_2\text{CO}_3$, напоминающий химический состав малахита. Именно чистый

малахит при нормальном давлении на воздухе имеет температуру разложения ~ 500 К. Частичное замещение цинком может повысить температуру разложения.

Также можно предположить, что рассеяние нейтронов от водорода, локализованного вблизи кластера меди и на

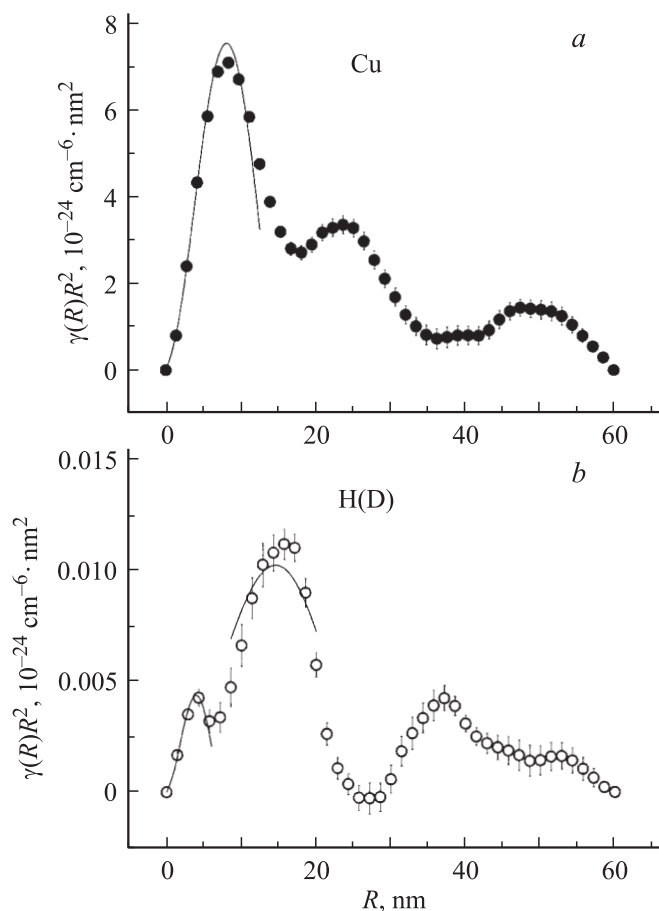


Рис. 6. Парциальные корреляционные функции для меди (a) и водорода (дейтерия) (b). Линии — подгонка моделью сферы.

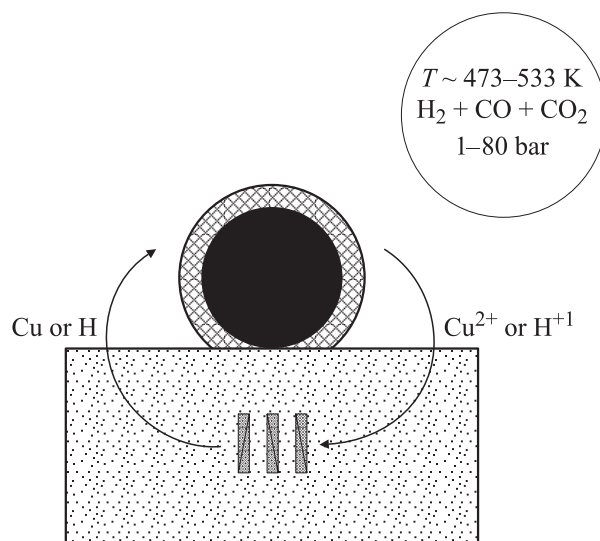


Рис. 7. Модель дефектной пары кластер меди–объемный дефект.

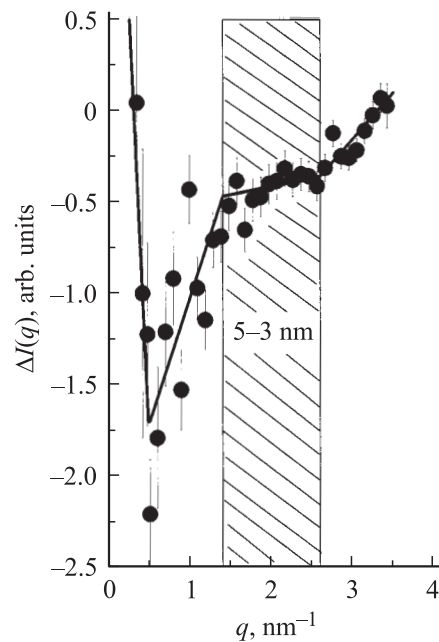


Рис. 8. Разности интенсивности рассеяния при температуре 100 К и комнатной температуре. Малые q характеризуют рассеяние от водорода, локализованного вблизи кластеров меди, большие q (заштрихованная область) — рассеяние от водорода на объемных дефектах.

объемном дефекте, будет иметь разные температурные зависимости. В первую очередь это может быть обусловлено ограниченностью объема водорода, находящегося на дефекте ZnO-матрицы. Предварительные эксперименты на МУРН-дифрактометре „Yellow Submarine“ были проведены на образце $\text{ZnO}_{1-x}\text{Cu}_x$, существенная разница в рассеянии от водородной подсистемы обнаружена при понижении температуры. Результаты, приведенные на рис. 8 для различных величин переданного импульса, показывают, что температурные зависимости для малых q (область рассеяния от водорода, локализованного вблизи кластеров меди) и больших q (рассеяние от водорода на объемных дефектах) существенно различаются.

Полученные результаты указывают на необходимость проведения экспериментов вплоть до температуры ~ 2 К.

Список литературы

- [1] J.E. Bailie, C.H. Roches, G.J. Millar. *Catalys. Lett.* **31**, 333 (1995).
- [2] J. Nakamura, I. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai, T. Watanabe, M. Saito, T. Fujitani. *Catalys. Lett.* **31**, 325 (1995).
- [3] N.M. Vijtanan, W.P.A. Jansen, R.G. van Welzeniset, H.H. Brongersma, D.S. Brands, E.K. Poels, A. Bliet. *J. Phys. Chem. B* **103**, 6025 (1999).
- [4] C. Kiener, M. Kurtz, H. Wilmer, C. Hofman, H.-W. Schmidt, J.-D. Grundwaldt, M. Muhler, F. Schuth. *J. Catalys.* **216**, 110 (2003).

- [5] T.M. Yurieva, L.M. Plyasova, V.I. Zaikovskii, T.P. Minyukova, A. Blik, J. van den Heuvel, L.P. Davydova, I.Yu. Molina, M.P. Demeshkina, A.A. Khassin, E. Batyrev. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 4522 (2004).
- [6] L.M. Plyasova, T.M. Yurieva, T.A. Kriger, O.V. Makarova, V.I. Zaikovskii, L.P. Solovieva, A.N. Shmakov. *Kinetics and Catalysis* **36**, 464 (1995).
- [7] A.I. Kurbakov, V.A. Trounov, T.K. Baranova, A.P. Bulkin, R.P. Dmitriev, Ya.A. Kasman, J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel. *Mater. Sci. Forum* **321–324**, 308 (2000).
- [8] И.В. Голосовский, В.П. Харченков, А.П. Булкин, Я.А. Касман, В.И. Петрова, В.П. Плахтий, В.А. Приемышев, В.А. Трунов, Э.И. Федорова, В.А. Тюкавин. Препринт ЛИЯФ № 1374. Гатчина (1988). 27 с.
- [9] M.M. Agamalyan, G.M. Drabkin, D.I. Svergun, L.A. Feigin. *PNPI Preprint N 1599*. Gatchina (1990). 35 p.
- [10] Neutron scattering facilities at Budapest modernized reactor / Eds L. Fragnod, L. Rosta, Gy. Török. *Central Res. Inst. for Physics of Hungarian Academy of Sci., Budapest* (1991). P. 26.
- [11] H.M. Rietveld. *Acta Cryst.* **22**, 151 (1967).
- [12] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [13] V. Trunov, A. Sokolov, V. Lebedev, O. Smirnov, A. Kurbakov, J. Van den Huevel, E. Batyrev, T. Yurieva, L. Plyasova, Gy. Torok. *PNPI Preprint N 2587*. Gatchina (2004). 20 p.
- [14] A. Guinier, G. Fournet. *Small-angle scattering of X-raus*. John Wiley & Sons Inc.–Chapman & Hall Ltd, N. Y.–London (1955). 290 p.
- [15] R. Montarnal. *Diffusion in catalysts with bi-dispersed structure*. In: *Porous structure of catalysts and transfer processes in heterogeneous catalysis*. Nauka, Novosibirsk (1970). P. 105.
- [16] D.I. Svergun. *J. Appl. Cryst.* **25**, 495 (1992).