

08

Структурные превращения наносистемы $(1 - x)\text{Fe}_2\text{O}_3 - x\text{RuO}_2$ при различных температурах восстановления

© А.В. Голубьев,¹ К.Н. Нищев,¹ В.И. Беглов,¹ В.М. Кяшкин,¹ И.Г. Бродская,¹ Ю.В. Максимов,²
В.К. Имшенник,² С.В. Новичихин²

¹ Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
430005 Саранск, Россия

² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991 Москва, Россия
e-mail: begvi1@mail.ru

Поступило в Редакцию 9 августа 2018 г.

В окончательной редакции 19 марта 2019 г.

Принято к публикации 13 ноября 2019 г.

Методами конверсионной, абсорбционной мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции изучены фазовый состав и структура оксидных и восстановленных водородом железо-рутениевых систем. В образцах с содержанием металлов (mass.%) 50Fe–50Ru после прокалики на воздухе при 773 и 973 K формируются наносистемы, содержащие две фазы различной степени дисперсности: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с примесью Ru и RuO_2 с примесью Fe соответственно. Изучены структурные превращения наносистемы, прокаленной при 973 K, при различных условиях восстановления. Показано, что формирование наноструктур зависит от начальной и конечной температур восстановления. Присутствие рутения существенно изменяет кинетику восстановления оксидных систем. Показано, что при повышении температуры восстановления наблюдаются перестройки исходных стехиометрических оксидов в промежуточные оксидные структуры переменного состава с различным типом кристаллической решетки. Завершающим этапом восстановления служит образование кластеров металла или твердых растворов интерметаллидов.

Ключевые слова: оксид железа-рутения, восстановленные водородом железо-рутениевые системы, структурные преобразования наносистем, конверсионная (CEMS) и абсорбционная мессбауэровская спектроскопия (MC), рентгеновская дифракция.

DOI: 10.21883/JTF.2020.05.49188.310-18

Введение

Восстановление оксидной системы представляет собой сложный процесс, зависящий, в частности, от температурного режима обработки, размеров исходных частиц, взаимной диффузии компонентов системы и т.д. Процесс восстановления может приводить, с одной стороны, к неоднородности распределения элементов внутри восстановленных частиц, а с другой — к образованию кристаллитов различных размеров.

При исследовании структуры и состава фаз методами рентгеновской дифракции (РД) невозможно разделить вклады в уширение дифракционных линий, обусловленные размерами кристаллитов и их химической неоднородностью. В отличие от РД мессбауэровская абсорбционная и эмиссионная (CEMS) спектроскопия (MC) позволяет получать информацию как об электронной, магнитной и кристаллической структуре объема кластера, так и о состоянии его поверхности.

Распространенным способом получения металлических катализаторов является восстановление оксидов водородом [1]. От выбора оптимальных условий процесса восстановления в значительной степени зависят его стабильность и активность. В большинстве случаев синтезированные оксидные соединения представляют собой

многокомпонентные и многофазные системы. Каждый оксид имеет различную скорость и температуру начала восстановления и различную растворимость в системе металл–оксид. Каталитические свойства металлических систем во многом определяются кристаллической структурой и характером распределения составляющих элементов. Поэтому для получения катализатора с высокой каталитической активностью необходимо знать влияние температурного режима восстановления на процесс формирования его структуры.

В литературе широко представлены исследования железосодержащих биметаллических систем, применяемых в качестве катализаторов синтеза аммиака [2,3]. Высокую активность в синтезе аммиака проявляют железо-рутениевые системы [4]. Структурные аспекты формирования оксидных структур [5], а также степени восстановления и элементного состава поверхности восстановленных Fe–Ru-систем изучены в [6,7]. Однако влияние температурного режима восстановления на процесс формирования сложных металл-оксидных структур рассмотрено недостаточно.

В равновесном состоянии взаимная растворимость железа и рутения высока и они могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов с ОЦК и ГПУ решетками [8]. При восстановлении оксидной Fe–Ru-системы

это существенно усложняет получение активного металлического катализатора с оптимальной структурой. Эффективным методом исследования структуры и фазового состава каталитически активных систем является МС, позволяющая получать информацию о фазовом составе и структурных особенностях кристаллической решетки [9–11].

В настоящей работе методами абсорбционной и конверсионной МС, РД исследовано влияние режимов термической обработки на воздухе оксидных Fe–Ru-соединений на их фазовый состав и структуру. Изучено влияние температурного режима восстановления бинарных оксидов на структуру железо-рутениевых металлических катализаторов синтеза аммиака.

Методика эксперимента

Исходные оксиды получали смешиванием водных растворов RuOHC_{13} и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ определенной массовой концентрации с последующим осаждением раствором NH_3 при pH 8–8.5. Полученный осадок гидрооксидов просушивали и прокаливали на воздухе при различных температурах. Восстановление оксидов проводили в атмосфере водорода по методике [6] при различных температурах с последующей пассивацией.

Абсорбционные и CEMS мессбауэровские спектры получали при 293 и 80 К на установке электродинамического типа [12], работающей в режиме с постоянным ускорением. В качестве источника использовали ^{57}Co в матрице хрома. Электроны внутренней конверсии регистрировали с помощью пропорционального счетчика со смесью 95% He + 5% CO_2 . Изомерные сдвиги отсчитывали от центра спектра сверхтонкой структуры (СТС) $\alpha\text{-Fe}$. Параметры получали обработкой спектров стандартными программами МНК.

Съемки рентгенограмм проводились на дифрактометре Empyrean (PANalytical) в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении с регистрацией дифракционной картины двухкоординатным детектором Pixcel 3D в режиме сканирующего линейного детектора. Оптическая схема включала в себя щели Соллера и программируемую щель расходимости. При обработке рентгенограмм использовалась программа Highscore Plus, сопряженная с базой данных PDF-2 Международного центра дифракционных данных (ICDD). Ошибка в определении параметров постоянной решетки и области когерентного рассеяния (ОКР) не превышала 0.00005 и 0.5 nm соответственно.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены абсорбционные мессбауэровские спектры образцов оксидной системы $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{RuO}_2$. Режимы термической обработки системы, температуры измерения и параметры спектров приведены в табл. 1, в которой для сравнения указаны параметры крупнокристаллического гематита

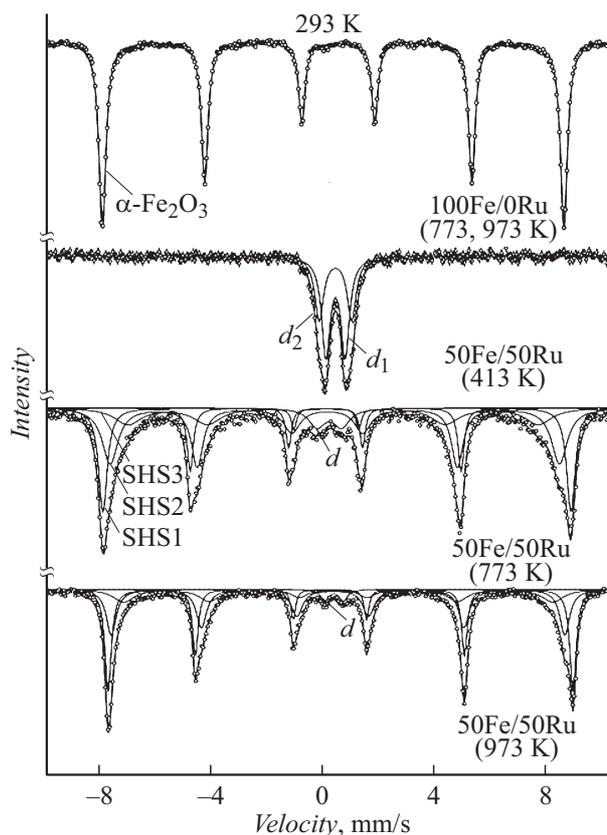


Рис. 1. Мессбауэровские спектры при $T = 293$ К оксидов Fe/Ru

($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Рентгенограммы исследуемых образцов показаны на рис. 2. Для сравнения там же приведены дифракционные линии RuO_2 (рутила) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из базы данных PDF-2.

Данные по образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из гидроокиси [13] показывают, что уже после прокалки при $T = 623$ К синтезированный оксид имеет спектр, типичный для гематита. Совершенство кристаллической решетки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ характеризует низкотемпературный фазовый переход Морина [14], связанный с переориентацией спина. Внутреннее магнитное поле на ядре ^{57}Fe (H_{in}) определяется в основном ближним порядком, а на переход Морина влияет дальний порядок и он носит более кооперативный характер. Гематиты, полученные после прокалки модификаций гидроокисей железа, имеют различные значения температур Морина (T_M), что обусловлено не только размерами частиц, но и степенью совершенства их кристаллических структур [15]. Температура Морина 261 К, характерная для крупнокристаллического бездефектного гематита, при термическом превращении гидроокисей в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не изменяется после прокалки при $T = 1173$ К [16].

Мессбауэровские спектры образца 100Fe/0Ru, прокаленного на воздухе при 773 и 973 К, аналогичны друг другу и представляют собой 6 линий магнитной сверхтонкой структуры (СТС) с параметрами, характер-

Таблица 1. Параметры абсорбционных мессбауэровских спектров при $T = 293$ и 80 К оксидных образцов $100\text{Fe}/0\text{Ru}$ и $50\text{Fe}/50\text{Ru}$, прокаленных на воздухе при различных температурах

Образец и формы Fe	T, К	Магнитная СТС				„Парамагнитный“ дублет				A, (± 0.02)
		δ , m/s (± 0.02)	Δ , mm/a (± 0.02)	H_{in} , T (± 0.02)	Γ , mm/s (± 0.02)	δ , m/s (± 0.02)	Δ , mm/a (± 0.02)	H_{in} , T (± 0.02)	Γ , mm/s (± 0.02)	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	293	0.38	0.18	51.9	0.35	—	—	—	—	1.00
	80	0.47	-0.42	54.3	0.39	—	—	—	—	1.00
100Fe/0Ru (773)* 1 СТС	293	0.38	0.18	51.5	0.30	—	—	—	—	1.00
	80	0.47	-0.27	53.6	0.46	—	—	—	—	1.00
100Fe/0Ru (973)* 1 СТС	293	0.38	0.18	51.8	0.29	—	—	—	—	1.00
	80	0.47	-0.37	53.9	0.36	—	—	—	—	1.00
50Fe/50Ru (413)* 2 дублета	293	—	—	—	—	0.33	0.71	—	0.37	0.59
		—	—	—	—	0.33	1.19	—	0.39	0.41
		—	—	—	—	0.45	0.72	—	0.37	0.50
50Fe/50Ru (773)* 3СТС+ 1 дублет	293	0.39	-0.40	51.9	0.36	—	—	—	—	0.38
		0.38	-0.27	49.8	0.68	—	—	—	—	0.37
		0.33	-0.25	45.5	1.14	—	—	—	—	0.19
50Fe/50Ru (973)* 3СТС+ 1 дублет	80	—	—	—	—	0.31	0.88	—	0.70	0.06
		0.48	-0.40	54.1	0.26	—	—	—	—	0.36
		0.48	-0.40	52.9	0.38	—	—	—	—	0.33
		0.48	-0.35	50.6	0.81	—	—	—	—	0.26
50Fe/50Ru (973)* 3СТС+ 1 дублет	293	—	—	—	—	0.43	0.87	—	0.68	0.05
		0.37	-0.38	51.8	0.28	—	—	—	—	0.48
		0.38	-0.17	50.4	0.44	—	—	—	—	0.33
		0.39	-0.19	47.5	0.90	—	—	—	—	0.16
	80	—	—	—	—	0.33	0.67	—	0.34	0.03
		0.49	-0.43	54.2	0.24	—	—	—	—	0.38
		0.48	-0.42	53.5	0.32	—	—	—	—	0.38
80	0.51	-0.40	51.3	0.63	—	—	—	—	0.21	
	—	—	—	—	0.37	0.77	—	0.62	0.03	

Примечание. * в скобках 1-го столбца указана температура прокалки в градусах Кельвина, δ — изомерный сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$, Δ — квадрупольное расщепление или квадрупольный сдвиг, H_{in} — внутреннее магнитное поле на ядре ^{57}Fe , Γ — ширина линии, A — относительное содержание формы железа.

ными для ромбоэдрической решетки α -оксида железа со структурой корунда. Абсолютные значения и знак квадрупольного сдвига (Δ) изменяются в этих спектрах с 0.18 mm/s при температуре измерения 293 К на -0.27 и -0.37 mm/s при $T = 80$ К соответственно. Это типично для перехода Морина в гематите. Все же меньшие значения H_{in} и Δ при 80 К по сравнению с типичными параметрами крупнокристаллического $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ свидетельствуют о дефектности структуры и(или) уменьшении средних размеров кристаллитов гематита до $d \sim 59$ nm [11].

По данным РД (рентгенограммы 1, 2) при температурах прокалки 773 и 973 К формируется $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с параметрами ромбоэдрических ячеек $a = 0.50333$, 0.50340 nm, $c = 1.37451$, 1.37670 nm. При этом увеличение температуры прокалки приводит к

уменьшению ширины дифракционных линий. Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) в кристаллитах гематита возрастает с 51 до 58 nm.

Мессбауэровские спектры образца $50\text{Fe}/50\text{Ru}$, прокаленного на воздухе при 413 , 293 и 80 К, представляют собой ассиметричные дублеты. Ассиметрия интенсивностей линий характеризуется некоторым набором „парамагнитных“ дублетов. Отсутствие зеемановской СТС в мессбауэровских спектрах может свидетельствовать либо об отсутствии магнитного упорядочения в веществе, либо о наличии явления суперпарамагнетизма, связанного с тепловыми флуктуациями магнитных моментов малых частиц магнитоупорядоченного вещества. Параметры составляющих спектр дублетов при температурах измерения для данного образца идентичны и характерны для мелкодисперсных кластеров гидроксида

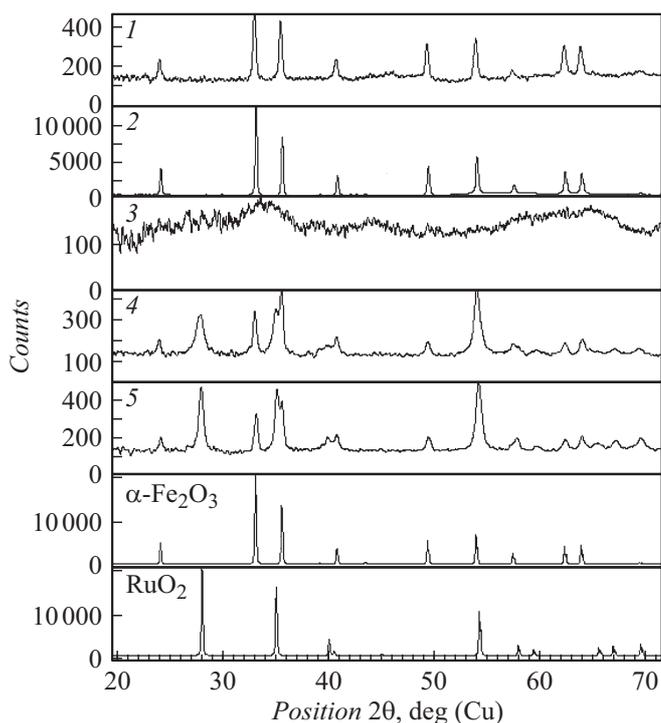


Рис. 2. Рентгенограммы оксидов Fe/Ru.

(оксида) с максимальным размером кристаллитов 5 nm, которые проявляют суперпарамагнитные свойства даже при температуре жидкого азота [17,18]. Различие в изомерном сдвиге (δ) при 293 и 80 K обусловлено температурным сдвигом [19]. Следует отметить, что заметного взаимодействия $\text{Fe}^{3+}-\text{Ru}^{3+}$ на стадии исходного продукта не отмечено, и сказать определенно, входят ли рутений в структуру окисной фазы, затруднительно. Анализ параметров спектра показывает, что температура прокаливания 413 K не приводит к кристаллизации железо-рутениеевой системы. По данным РД (рентгенограмма 3), образец находится в ультрамелкодисперсном состоянии. Как следует из рентгенограммы, проковка при 413 K не приводит к существенному увеличению ОКР. Сравнение интенсивностей и положений размытых дифракционных линий с эталонными указывает, что кристаллическая структура полученной системы отличается от равновесной. Из рентгенограммы следует, что средние размеры ОКР не превышают 4 nm („рентгеноаморфное“ состояние).

Мессбауэровские спектры образца 50Fe/50Ru, прокаленного на воздухе при 773 K, качественно отличаются от описанных выше. В них, наряду с линиями СТС магнитоупорядоченного оксида, присутствует слабоинтенсивный дублет. Полученные параметры дублета характерны для структуры RuO_2 допированного ионами железа [5]. Относительная доля ионов железа, находящихся в парамагнитном состоянии, от общего количества ионов в образце составляет 6%. В спектрах при 293 и 80 K можно выделить три СТС с

уменьшающимися H_{in} . Из табл. 1 следует, что параметры выделенных СТС отличаются от аналогичных параметров крупнокристаллического гематита. Так, величина и знак Δ при температуре измерения 293 K характерны для кристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ниже перехода Морина (антиферромагнитное состояние). При переходе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из ферримагнитного в антиферромагнитное состояние происходит скачкообразное увеличение H_{in} на 0.8 T [20], чего в нашем случае не наблюдается. Аномально большие ширины крайних линий СТС-2 и СТС-3 в спектре указывают на образование твердого раствора с неоднородным распределением ионов примеси. Совокупность полученных параметров подтверждает вхождение ионов Ru^{3+} в структуру корунда и образование твердого раствора $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ различной степени дисперсности. Таким образом, отчетливо проявляется взаимодействие оксидов железа и рутения. В данном образце формируется двухфазная система дисперсных неоднородных твердых растворов: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, допированный Ru, и RuO_2 , допированный Fe. По данным РД отжиг при 773 K смеси окислов железа и рутения приводит к формированию ромбоэдрической ($a = 0.5025$ nm, $c = 1.3739$ nm) и тетрагональной ($a = 0.4510$ nm, $c = 0.3086$ nm) фаз (рентгенограмма 4). Средние размеры ОКР корундовой структуры составляют 43 nm и структуры рутила — 22 nm.

Для образца 50Fe/50Ru, прокаленного на воздухе при 973 K, качественно наблюдается та же картина. В этом случае относительная доля ионов железа, находящихся в парамагнитном состоянии, от общего количества в образце составляет 3%. Значения параметров спектров образцов, прокаленных при 773 и 973 K, близки за исключением больших значений H_{in} для СТС-2, СТС-3 и более узких линий. Следовательно, как и в предыдущем случае, в данном образце происходит образование твердых растворов $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ и $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$, однако более однородных по составу. Этот результат аналогичен влиянию высокотемпературного отжига, при котором примеси более равномерно и упорядоченно распределяются по объему образца. На рентгенограмме данного образца присутствуют дифракционные линии ромбоэдрической ($a = 0.5031$ nm, $c = 1.3726$ nm) и тетрагональной ($a = 0.4502$ nm, $c = 0.3090$ nm) фаз (рентгенограмма 5). Средние размеры ОКР корундовой структуры составляют 40 nm, структуры рутила — 27 nm.

На рис. 3 представлены мессбауэровские спектры восстановленных при различных температурах оксидных железо-рутениеевых наносистем, прокаленных при 973 K. Параметры спектров приведены в табл. 2. Для сравнения там же приведены параметры мессбауэровских спектров стехиометрического магнетита (Fe_3O_4). На рис. 4 показаны рентгенограммы восстановленных образцов, а также эталонных $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3O_4 и Ru из картотеки PDF-2.

Кинетика восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до $\alpha\text{-Fe}$ водородом зависит от скорости изменения и значения температуры, скорости потока газа, размеров кристаллитов, при-

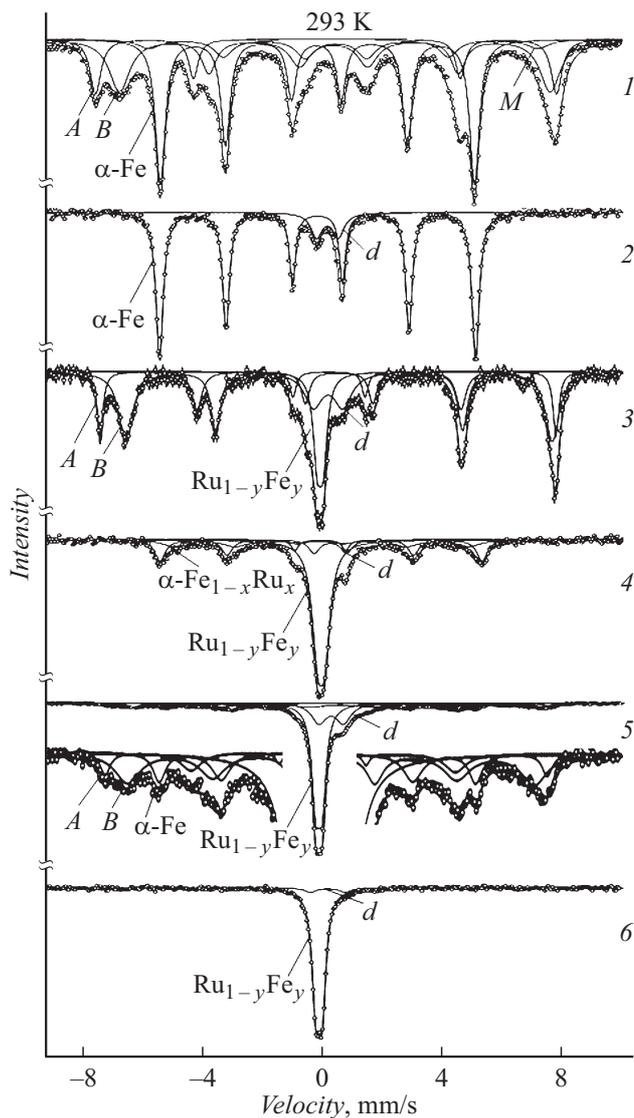


Рис. 3. Мессбауэровские спектры при $T = 293$ К восстановленных Fe/Ru-образцов.

роды носителя, а также содержания примесей [21]. В литературе присутствуют две точки зрения на механизм восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до $\alpha\text{-Fe}$ [22,23]. Согласно одной из них, единственным интермедиатом в реакции восстановления является магнетит, согласно другим работам, промежуточными соединениями являются Fe_3O_4 и FeO (вюстит). Следует отметить, что для нестехиометрического $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ отношение интенсивностей линий B- и A-подрешеток ($S = B/A$) в мессбауэровском спектре зависит от параметра нестехиометрии δ [24,25] ($S = 2$ для стехиометрического Fe_3O_4). В процессе восстановления гематита появляется „сверхвосстановленный“ нестехиометрический магнетит с избытком Fe^{2+} , для которого $S > 2$ [26]. Нестехиометрия магнетита со стороны $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к $S < 2$ [26].

В результате восстановления оксидного образца, не содержащего рутений ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), как вид, так и па-

раметры спектра существенно изменяются (спектр 1, табл. 2). Исходная фаза гематита полностью исчезает — процесс восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ завершен. В процессе дальнейшего восстановления из структуры Fe_3O_4 вначале удаляются большинство октаэдрических катионов Fe^{3+} и соответствующих анионов [27], что приводит к $S < 2$. Мессбауэровский спектр образца состоит из линий СТС от ионов железа, расположенных в тетраэдрической (A) и октаэдрической (B) подрешетках магнетита, магнитной составляющей M и металлического железа ($\alpha\text{-Fe}$). Структура магнетита является дефектной, о чем свидетельствуют полученные параметры, отличающиеся от параметров стехиометрического Fe_3O_4 . Параметры магнитной составляющей M, значение $S = 1.81$ для магнетита в образце указывают на вторую стадию процесса восстановления: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}$. По данным РД набор дифракционных линий (рентгенограмма 1) в данном образце соответствует смеси фаз Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}$ со средними размерами ОКР соответственно 48 и 24 нм. Меньшее значение постоянной решетки Fe_3O_4 $a = 0.8373$ нм (для стехиометрического магнетита $a = 0.8396$ нм) указывает на дефектность структуры и связано с вакансиями как в катионной, так и анионной подрешетках [28]. Полученный в результате измерений параметр ячейки $a = 0.2867$ нм для $\alpha\text{-Fe}$ совпадает с данными картотеки PDF-2.

Таким образом, согласно результатам МС и РД, образец содержит дефектный магнетит и металлическое железо. При этом образование вюstitа не замечено. Действительно, по диаграмме состояния железо-кислород для температур ниже 845 К в равновесном состоянии система состоит из $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ [8]. Данного температурного режима не достаточно для полного восстановления исходного образца в металлическое железо.

В отличие от предыдущего режима восстановления более высокие начальная и конечная температуры способствуют полному восстановлению оксида железа до металлического состояния (спектр 2). Дублет d в центре спектра соответствует мелкодисперсному состоянию оксидов железа, образующемуся в результате пассивации, поскольку, как следует из [29], после восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ чистым водородом при 673 К остается только фаза металлического железа. Рентгенограмма 2 содержит рефлексы, принадлежащие только $\alpha\text{-Fe}$ с параметром ячейки $a = 0.2866$ нм и средним размером ОКР 33 нм. Отсутствие рефлексов от оксидной фазы указывает на ее рентгеноаморфное состояние. Таким образом, повышение начальной и конечной температур восстановления гематита приводит к полному восстановлению и росту размеров кристаллитов металлического железа.

Ниже представлены результаты исследования структурных превращений при восстановлении оксидных наносистем 50Fe/50Ru. Вид спектра 3 при одном и том же температурном режиме восстановления существенно отличается от спектра 1. Наряду с линиями СТС от ионов железа, расположенных в A и B позициях

Таблица 2. Параметры SEMS и абсорбционных мессбауэровских спектров при $T = 293$ и 80 К, восстановленных водородом оксидных образцов $100\text{Fe}/0\text{Ru}$ и $50\text{Fe}/50\text{Ru}$

Образец	T , К	Форма Fe		Магнитная СТС				Парамагнитный дублет			A (± 0.02)	
				δ , (± 0.02) mm/s	Δ , (± 0.02) mm/s	H_{in} , (± 0.02) Т	Γ , (± 0.02) mm/s	δ , (± 0.02) mm/s	Δ , (± 0.02) mm/s	Γ , (± 0.02) mm/s		
Fe_3O_4	293	(магнитная)	A	0.28	0.25	49.0	0.25	—	—	—	1.00	
			B	0.67	0.36	46.0	0.36					
$100\text{Fe}/0\text{Ru}$ (293-533)*	293	Fe_3O_4 (магнитная)	A	0.30	0.44	48.5	0.44	—	—	—	0.51	
			B	0.58	0.83	45.3	0.83	—	—	—		
		Оксид Fe (магнитная)	M	0.74	0.90	40.9	0.90	—	—	—	0.06	
		α -Fe (магнитная)		-0.01	-0.03	33.0	0.39	—	—	—	0.43	
$100\text{Fe}/0\text{Ru}$ (648-798)*	293	α -Fe (магнитная)		0.00	0.00	32.8	0.29	—	—	—	0.94	
		Оксид Fe (суперпарамагнитная)		—	—	—	—	0.32	0.77	0.43	0.06	
$50\text{Fe}/50\text{Ru}$ (293-533)*	293	Fe_3O_4 (магнитная)	A	0.28	0.25	48.9	0.25	—	—	—	0.68	
			B	0.65	0.58	45.7	0.58	—	—	—		
		Оксид Fe (парамагнитная)		—	—	—	—	0.26	1.02	0.75	0.15	
			$\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ (парамагнитная)		—	—	—	—	-0.01	0.21	0.32	0.17
	80	Fe_3O_4 (магнитная)			0.41	0.00	50.2	0.48	—	—	—	0.81
		Оксид Fe (магнитная)			0.79	-0.01	48.4	0.96	—	—	—	
$\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ (парамагнитная)			—	—	—	—	0.09	—	0.57	0.17		
		Оксид Fe (суперпарамагнитная)		—	—	—	—	0.47	1.09	0.23	0.02	
$50\text{Fe}/50\text{Ru}$ (458-673)*	293	α -Fe (магнитная)		0.00	-0.03	32.9	0.41	—	—	—	0.23	
		α - $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ (магнитная)		0.01	-0.03	30.2	0.91	—	—	—	0.20	
		$\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ (парамагнитная)		—	—	—	—	-0.02	0.23	0.44	0.51	
		Оксид Fe (суперпарамагнитная)		—	—	—	—	0.32	1.06	0.43	0.06	
	293, SEMS	α -Fe (магнитная)		0.00	-0.03	32.9	0.33	—	—	—	0.16	
	α - $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ (магнитная)		0.04	0.13	30.3	1.52	—	—	—	0.36		
	$\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ (парамагнитная)		—	—	—	—	-0.06	0.20	0.36	0.33		
	Оксид Fe (суперпарамагнитная)		—	—	—	—	0.39	0.82	0.58	0.15		
$50\text{Fe}/50\text{Ru}$ (543-673)*	293	Fe_3O_4 (магнитная)	A	0.32	0.55	46.6	0.55	—	—	—	0.33	
			B	0.69	1.80	42.3	1.80	—	—	—		
		Оксид Fe (парамагнитная)			—	—	—	—	0.37	0.85	0.58	0.17
		α - $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ (магнитная)			0.05	-0.05	32.9	0.33	—	—	—	0.04
		$\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ (парамагнитная)			—	—	—	—	-0.05	0.22	0.33	0.46
$50\text{Fe}/50\text{Ru}$ (293-873)*	293	$\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ (парамагнитная)		—	—	—	—	-0.05	0.22	0.30	0.94	
		Оксид Fe (суперпарамагнитная)		—	—	—	—	0.26	1.21	0.43	0.06	
	293, SEMS	$\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ (парамагнитная)		—	—	—	—	-0.05	0.21	0.26	0.92	
		Оксид Fe (суперпарамагнитная)		—	—	—	—	0.39	1.00	0.40	0.08	

Примечание. * в скобках 1-го столбца указан диапазон температур восстановления в градусах Кельвина, δ — изомерный сдвиг относительно α -Fe, Δ — квадрупольное расщепление или квадрупольный сдвиг, H_{in} — внутреннее магнитное поле на ядре ^{57}Fe , Γ — ширина линии, A — относительное содержание формы железа.

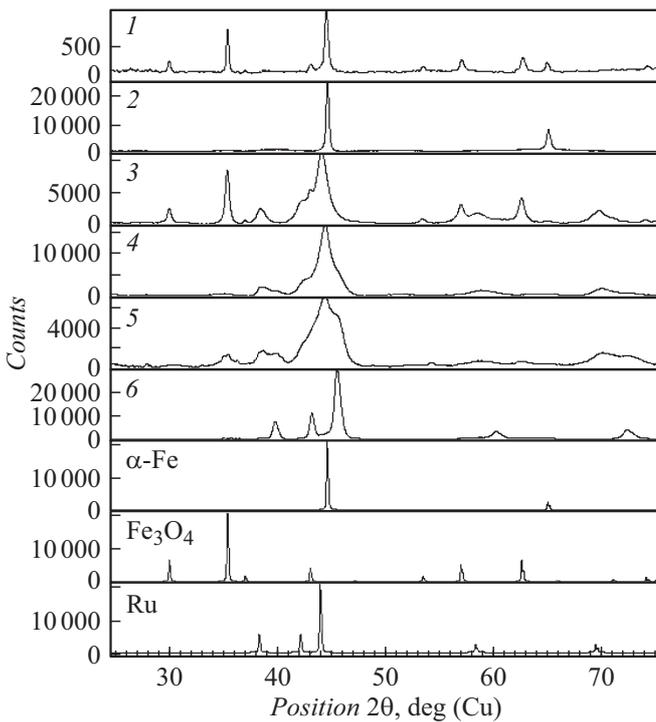


Рис. 4. Рентгенограммы восстановленных Fe/Ru-образцов.

решетки обращенной шпинели дефектного магнетита ($S = 2.63$), в спектре присутствуют линии слабо разрешенного дублета ($\Delta \approx 0.22 \text{ mm/s}$) от металлического железо-рутениевого раствора ($\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$) [30], дублета d от промежуточных железосодержащих оксидных фаз, возникающих при восстановлении и оксидных наночастиц, полученных на поверхности в результате пассивации. При понижении температуры образца до 80 K для фазы дефектного магнетита наблюдался структурный переход, типичный для Fe_3O_4 [31,32]. По данным РД (рентгенограмма 3) в образце присутствуют гексагональный твердый раствор $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ с параметрами решетки $a = 0.26961 \text{ nm}$, $c = 0.42748 \text{ nm}$ и Fe_3O_4 с $a = 0.83977 \text{ nm}$. Размеры ОКР соответственно 15 и 19 nm. Определенный из рентгенографических измерений объем ячейки фазы $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ больше объема ячейки фазы состава $\text{Ru}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, но меньше объема ячейки чистого рутения из картотеки PDF-2. Использование, наряду с рентгенографическими данными, результатов МС, позволяет определить химический состав этой фазы: $\text{Ru}_{0.76}\text{Fe}_{0.24}$.

Повышение начальной и конечной температуры обработки в водороде двухфазной оксидной железо-рутениевой системы (спектр 4) приводит к полному восстановлению фаз до металлического состояния. Спектр данного образца содержит суперпозицию магнитных составляющих с параметрами, характерными для металлического железа в ОЦК решетке, парамагнитный слабо разрешенный дублет от гексагонального раствора $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ и дублет от пассивированного окисного

состояния железа d . Анализ ширины и формы линий магнитной составляющей показал, что ее можно описать набором СТС с уменьшающимися значениями внутренних магнитных полей на ядре ^{57}Fe . К уменьшению величины H_{in} может привести легирование рутением металлического $\alpha\text{-Fe}$. Полученные значения H_{in} , аномально большое значение Γ (табл. 2) свидетельствуют об образовании непрерывного ряда твердых растворов $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$, где $x = 0\text{--}0.05$. СЕМС-спектр данного образца аналогичен абсорбционному (рис. 5, спектр 1). Однако относительное содержание железа, входящее в составляющие структурные соединения, иное (табл. 2). Увеличение в два раза относительного содержания оксидной d фазы в СЕМС-спектре подтверждает пассивационный характер образования наноксида с размерами кристаллитов, не превышающих 5 nm. В данном образце набор дифракционных линий (рентгенограмма 4) соответствует смеси фаз с ОЦК и ГПУ решетками. Объем ячейки ОЦК решетки больше объема ячейки $\alpha\text{-Fe}$, но меньше объема ячейки фазы состава $\alpha\text{-Fe}_{9.45}\text{Ru}_{0.55}$ из картотеки PDF-2. Сравнение полученного значения постоянной решетки $a = 0.28773 \text{ nm}$ с данными работы [33] позволило определить химический состав — $\alpha\text{-Fe}_{0.96}\text{Ru}_{0.04}$. Из мессбауэровских и рентгеновских данных формулу полученного химического состава гексагонального раствора для образца 4 можно записать $\text{Ru}_{0.52}\text{Fe}_{0.48}$.

Как следует из мессбауэровского спектра, повышение начальной температуры восстановления до 543 K приводит к изменению фазового состава системы (спектр 5). Наряду с металлическим $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ раствором и оксидной составляющей d , в центре спектра появилась магнитная „мешкообразная“ область резо-

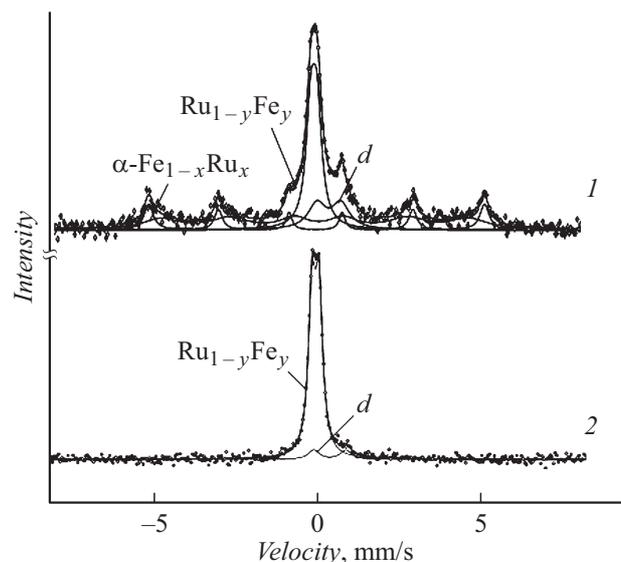


Рис. 5. Конверсионные мессбауэровские спектры при $T = 293 \text{ K}$ восстановленных Fe/Ru-образцов: 1 — 50Fe/50Ru, диапазон температур восстановления 458–673 K; 2 — 50Fe/50Ru, диапазон температур восстановления 293–873 K.

нансного поглощения. Регистрация спектра с набором до $7 \cdot 10^6$ импульсов/канал позволило определить фазовый состав „мешкообразной“ области резонансного поглощения. При данном режиме восстановления магнитная составляющая состоит из нестехиометрического магнетита и α -Fe. Оксидная составляющая d аналогична таковой образца 3. По данным РД (рентгенограмма 5) в образце наблюдается смесь фаз: шпинели с $a = 0.84301$ nm, ГПУ $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ с $a = 0.26312$ nm, $c = 0.42626$ nm и ОЦК α -Fe с $a = 0.28631$ nm решетками. Увеличение параметра ячейки дефектной шпинели с большим числом вакансий в A и B подрешетках, вероятно, связано с вхождением рутения в ее решетку [28]. Использование данных РД и результатов МС позволяет определить химический состав гексагонального раствора, как $\text{Ru}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}$.

Повышение жесткости восстановления оксидов приводит к полному восстановлению системы до металлического состояния (спектр 6). Впервые из двухфазной оксидной системы с разными типами кристаллических решеток формируется единственная структура твердого раствора $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$. SEMS-спектр данного образца аналогичен абсорбционному (рис. 5, спектр 2). Что касается составляющей d , то увеличение ее относительного содержания в SEMS-спектре (табл. 2) свидетельствует о пассивационном характере образования нанooksида. По данным РД (рентгенограмма 6) в образце наблюдается одна фаза ГПУ $\text{Ru}_{1-y}\text{Fe}_y$ с $a = 0.26086$ nm, $c = 0.41796$ nm и средним размером ОКР 11 nm. Расчетный состав — $\text{Ru}_{0.36}\text{Fe}_{0.64}$. Отсутствие рефлексов от оксидной фазы подтверждает ее рентгеноаморфное состояние.

Заключение

Из сравнительного анализа железосодержащих структурных фаз в абсорбционных и SEMS-спектрах, данных РД следует, что процесс структурообразования при восстановлении носит сложный характер. Процесс восстановления допированных оксидных структур не проходит поэтапно и изолировано. Повышая жесткость восстановления, изменяя диапазон температур, можно варьировать как фазовый, так и химический состав структурных соединений, наблюдать последовательно все этапы перестройки исходных оксидов: от образования шпинели и сплава к двухфазной системе металлического железа и сплава железо-рутений и к однофазной композиции сплава.

Благодарности

Авторы благодарны Г.И. Килейникову за проведение мессбауэровских экспериментов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Товбин М.В., Забуга В.Я., Яцимирский В.К. Каталитические свойства сплавов в реакции синтеза аммиака. Киев, 1973. 193 с.
- [2] Розовский А.Я., Стыценко В.Д., Третьяков В.Ф. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 18. Вып. 5. С. 1211.
- [3] Миначев Х.М., Антошин Г.В., Шпиро Е.С. Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. М.: Наука, 1981. 217 с.
- [4] Nielsen A. // Catal. Rev. 1981. Vol. 23. N 1–2. P. 17.
- [5] Килейников Г.И., Максимов Ю.В., Дудолов В.В., Суздаев И.П., Бродская И.Г., Дмитренко Л.М. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. Вып. 4. С. 927–932.
- [6] Чудинов М.Г., Алексеев А.М., Дмитренко Л.М., Перов В.М., Назарова И.Г. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. Вып. 4. С. 909–913.
- [7] Кузнецов Б.Н., Перов В.М., Алексеев А.М., Якерсон В.И. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. Вып. 5. С. 764–768.
- [8] Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2 / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 542 с.
- [9] Шибанова М.Д., Каденац В.М., Максимов Ю.В., Голубьев А.В., Матвеев А.И., Суздаев И.П. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. Вып. 1. С. 200.
- [10] Шибанова М.Д., Голубьев А.В., Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. Вып. 1. С. 124–128.
- [11] Ниццев К.Н., Голубьев М.А., Максимов Ю.В., Беглов В.И., Кяшкин В.М., Панов А.А. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 5. С. 66–70. [Nishchev K.N., Golub'ev M.A., Beglov V.I., Kyashkin V.M., Panov A.A., Maksimov Y.V. // Tech. Phys. 2015. Vol. 60. N 5. P. 695–699.]
- [12] Голубьев А.В., Еркин В.М., Килейников Г.И., Червенков В.Д. // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48. № 6. С. 39.
- [13] Povitskii V.A., Makarjv E.F., Murashko N.V., Salugin A.N. // Phys. Stat. Solid. A. 1976. Vol. 33. P. 783–787.
- [14] Galperin F.M., Salugin A.N., Saigin A.A., Elistratov N.V. // Phys. Stat. Solid. A. 1974. Vol. 22. P. 7–8.
- [15] Власов А.Я., Руносцев М.Н. // Изв. вузов. 1972. № 8. С. 151.
- [16] Салугин А.Н. Кандидатская диссертация. ИХФ АН СССР. 1978.
- [17] Nakamura T., Shinjo T., Endoh Y., Yamamoto Y., Shinga M., Nakamura Y. // Phys. Lett. 1964. Vol. 12. N 2. P. 178.
- [18] Белозерский Г.Н., Павлохин Ю.Т. Физические методы исследования твердого тела. Вып. 1. Свердловск: Изд-во Урал. политех. ин-та, 1975. С. 52–57.
- [19] Иркаев С.М., Кузьмин Р.Н., Опаленко А.А. Ядерный гамма-резонанс. Изд-во Московского ун-та, 1970.
- [20] Van der Woude F. // Phys. Stat. Solid. 1966. Vol. 17. P. 417.
- [21] Чернавский П.А., Панкина Г.В., Завалишин И.Н., Лушин В.В. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. Вып. 1. С. 126–128.
- [22] Basinska A., Jozwiak W.K., Goralski J., Domka F. Intern. Congr. On Catalysis. 2000. Granada.
- [23] Mingting Xu, Jglesia E. // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. P. 961.
- [24] Романов В.П., Чечерский В.Д. // ФТТ. 1970. Вып. 12. С. 1853.
- [25] Evans B.J., Hafner S.S. // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 40. P. 1411.

- [26] *Colombo U., Gazzarrini F., Lanzavecchia G.* // Mater. Sci. Eng. 1967. Vol. 2. P. 125.
- [27] *Daniels J.M., Rosencwaig A.* // J. Phys. Chem. Solid. 1969. Vol. 30. P. 1561.
- [28] *Шашкин Д.П., Ширяев П.А., Чичагов А.В., Морозова О.С., Крылов О.В.* // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. Вып. 4. С. 923–929.
- [29] *Юзвяк В.К., Маниечки Т.П., Басинска А., Горальски Я., Федоров Р.* // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. Вып. 6. С. 930–941.
- [30] *Rush J.D., Johnson C.E., Thomas M.F.* // J. Phys. F: Metal Phys. 1976. Vol. 6. N 10. P. 2017–2021.
- [31] *Verwey E.J.W., Haayman P.W.* // Physica. 1941. Vol. 8. P. 979.
- [32] *Verwey E.J.W., Haayman P.W., Romeijn F.C.* // J. Chem. Phys. 1947. Vol. 15. P. 181.
- [33] *Zwell L., Spreich G.R., Leslie W.C.* // Metallurgical Transactions. 1973. Vol. 4. N 8. P. 1990.