

УДК 544.478.023.57:544.77.023.522:544.774.3

РАЗВИТИЕ МЕТОДИК МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

© 2021 г. Ю. В. Ларичев^{a, b, *}

^aФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^bФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: ylarichev@gmail.com

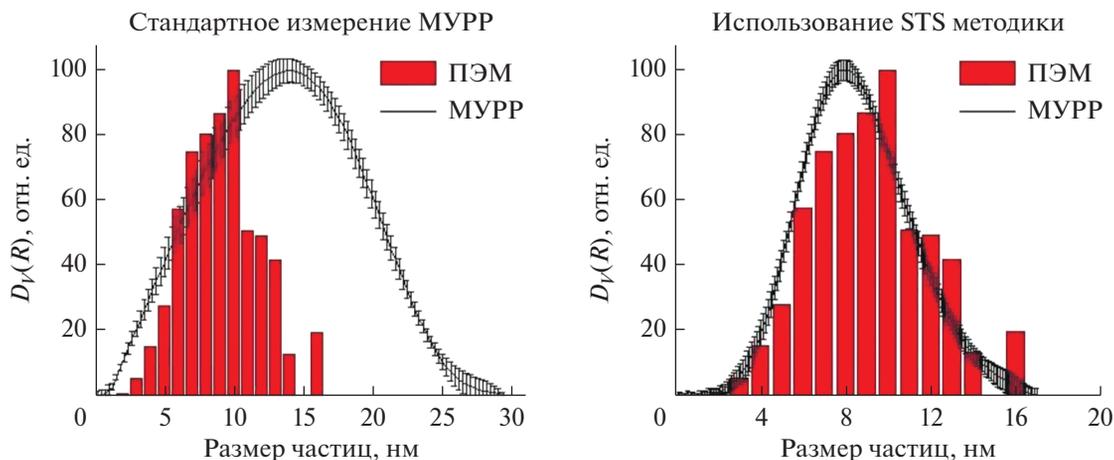
Поступила в редакцию 21.06.2021 г.

После доработки 14.07.2021 г.

Принята к публикации 19.07.2021 г.

Предложена методика, позволяющая использовать метод малоуглового рентгеновского рассеяния для прецизионного анализа размеров наночастиц в нанесенных катализаторах и нанокompозитах. Методика предусматривает проведение процесса селективного растворения носителя или матрицы и получение коллоидного раствора, содержащего искомые наночастицы активного компонента. В этом случае отсутствует эффект сильного малоуглового рассеяния от пор и частиц носителя/матрицы, который препятствует получению корректных данных о дисперсности активного компонента при измерениях, проводимых стандартным образом. Эффективность предлагаемой методики проверена на ряде предварительно изученных методами ПЭМ и РФА образцов. Показано хорошее соответствие между распределениями частиц по размерам в исходных катализаторах и в приготовленных из них металлсодержащих золях.

Графический реферат



Ключевые слова: малоугловое рентгеновское рассеяние, нанесенные металлические катализаторы, нанокompозиты, селективное растворение, золи

DOI: 10.31857/S0453881121060101

ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов анализа для определения размеров частиц в нанесенных катализаторах и

нанокompозитах является актуальной задачей, поскольку многие свойства создаваемых материалов определяются дисперсностью активного компонента [1–5]. В настоящее время в большинстве работ для определения размеров частиц используются методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской ди-

Сокращения и обозначения: ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние; ОКР – область когерентного рассеяния.

фракции (РФА). Тем не менее, для диапазона размеров частиц от 1 до 150 нм метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) имеет ряд преимуществ, таких как интегральный характер получаемой информации, возможность получения распределений частиц в широком масштабе размеров и индифферентность к агрегатному состоянию образцов. Метод одинаково пригоден для жидких, твердых, кристаллических или аморфных наноматериалов. Это может быть важным для анализа трансформаций размеров частиц на всех стадиях приготовления образцов. Тем не менее существуют определенные ограничения, препятствующие более широкому применению метода МУРР для анализа твердых дисперсных систем. Основное препятствие появляется вследствие того, что малоугловое рассеяние наблюдается от любых наноразмерных объектов/пор, различающихся по электронной плотности, и поэтому встает задача выделения слабого сигнала малоуглового рассеяния, относящегося к частицам нанесенного металла, на фоне гораздо более интенсивного малоуглового рассеяния, относящегося к частицам носителя и/или его порам. Очевидный способ вычитания из данных МУРР для нанесенного катализатора данных МУРР для исходного носителя ведет к значительным расхождениям с результатами других методов [6, 7]. Более подробно эта проблема была рассмотрена в работах [6–8], там же предложено и ее частичное решение [6, 7], заключающееся в подборе специальных жидкостей-контрастеров, пропитка которыми приводит к существенному или полному уменьшению паразитного рассеяния от частиц носителя или любой другой фазы в композиционных материалах. Остаточный сигнал малоуглового рассеяния при этом относится к искомым нанесенным частицам в силу их большей плотности. В работах [9–14] была показана эффективность предложенной методики контрастирования на ряде различных нанесенных катализаторов и нанокompозитов. Однако этот подход хорошо работает только для систем, содержащих носители или матрицы с относительно низкой плотностью (углеродные материалы, кремнеземы, полимеры и др.), не превышающей 2.5 г/см^3 . Для систем, имеющих в своем составе более тяжелые матрицы, например, оксиды алюминия, подобное маскирование становится уже неэффективным, поскольку существующие жидкости, пригодные на роль таких контрастеров по плотности (например, CH_2I_2 или CHBr_3), имеют слишком высокий коэффициент поглощения рентгеновского излучения, что делает методику контрастирования крайне неэффективной применительно к этим объектам. Поэтому использование метода МУРР для селективного определения размеров нанесенных частиц металлов на но-

сителях с высокой плотностью ($>3.0 \text{ г/см}^3$) остается проблематичным на текущий момент.

Тем не менее существует возможность обойти возникающую проблему с контрастом косвенным путем. Если тяжелый носитель сложно контрастировать рентгенопрозрачной жидкостью, то его можно селективно разрушить путем растворения, например, в кислотах. Таким образом, вместо твердой пористой гетерогенной полифазной системы получается коллоидный раствор, содержащий только искомые наночастицы активного компонента. При этом наблюдаемый сигнал малоуглового рассеяния от такого коллоида будет относиться исключительно к искомым металлическим частицам при полном отсутствии паразитного рассеяния от пор и частиц носителя/матрицы в силу их разрушения. Разумеется, этот подход не всегда реализуем, поскольку в ряде случаев будет невозможно селективно растворить пористый носитель и при этом не разрушить нанесенные частицы металла. Однако для некоторых частных, но при этом важных случаев данный подход вполне применим. Например, частицы благородных металлов, нанесенные на оксиды алюминия – это широкий круг катализаторов, используемых для большого числа промышленных процессов [15–18]. Более того, подход, предусматривающий селективное растворение носителя (STS – solid to sol), уже был недавно нами успешно реализован для метода динамического светорассеяния и показал хорошие результаты для ряда нанесенных катализаторов [19, 20]. Поэтому целью настоящей работы является дальнейшее развитие методики STS применительно к методу МУРР для анализа нанесенных катализаторов и нанокompозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Для проверки предлагаемого подхода были использованы различные нанесенные металлические катализаторы и образец рисовой шелухи, являющейся по сути природным нанокompозитом.

Рисовая шелуха. В настоящей работе изучена шелуха риса, выращенного в Краснодарском крае РФ, которая предварительно была измельчена до размера частиц $<0.25 \text{ мкм}$. Этот природный нанокompозит содержит 19–25% лигнина, 34–42% целлюлозы и 17–22% гемицеллюлозы. Остаток (15–20%) приходится на неорганический компонент, который на 90–96% состоит из кремнезема. Более подробное описание свойств рисовой шелухи приведено в работах [10, 21].

Pt/ γ - Al_2O_3 . Образец приготовлен пропиткой по влагоемкости носителя γ - Al_2O_3 с удельной поверхностью $S_{\text{ВЕТ}} = 198 \text{ м}^2/\text{г}$ водным раствором нитрата платины, стабилизированным тетраме-

тиламмонием до pH 7.0 с последующей сушкой и прокалкой образца в воздушной атмосфере в течение 2 ч при $T = 600^\circ\text{C}$. Содержание платины в образце составило 2.0 вес. %.

Au/ γ -Al₂O₃. Образец получен методом осаждения–нанесения (deposition precipitation) [22]. На носитель γ -Al₂O₃ ($S_{\text{ВЕТ}} = 215 \text{ м}^2/\text{г}$) были адсорбированы комплексы Au(III) из смеси $\text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NaOH}$ при pH 7.0. После сушки образец прокаливали на воздухе в течение 4 ч при $T = 400^\circ\text{C}$. Содержание золота в образце было 1.4 вес. %.

Ag/ γ -Al₂O₃. Образец приготовлен пропиткой по влагоемкости носителя γ -Al₂O₃ с удельной поверхностью $S_{\text{ВЕТ}} = 220 \text{ м}^2/\text{г}$ раствором нитрата серебра в ацетонитриле с последующей сушкой на воздухе при $T = 150^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. После этого образец был восстановлен спиртовым раствором NaNH_4 . Содержание серебра в образце составило 4.0 вес. %.

Процедура селективного растворения носителя или матрицы (STS)

Для каждого образца способ селективного растворения подбирали индивидуально. Рисовую шелуху растворяли в растворе азотной кислоты с добавлением пероксида водорода. К 20 мл азотной кислоты (68%) мелкими порциями при энергичном перемешивании и небольшом нагревании добавляли 1.0 г рисовой шелухи в виде тонкозернистого порошка. В процессе перемешивания наблюдалось выделение бурого газа (оксиды азота). После прекращения выделения оксидов азота полученную систему доводили до кипения, остужали и затем к ней по каплям добавляли 5 мл 30% раствора H_2O_2 и снова доводили до кипения. Далее приготовленный раствор желтого цвета медленно остывал до комнатной температуры.

В типовом эксперименте по растворению нанесенных катализаторов использовалось растворение навески 0.5 г катализатора в 5.0 мл 50% водного раствора фосфорной или серной кислоты. Полученная смесь нагревалась до полного визуального растворения образца. После чего полученный раствор охлаждался, заливался в капилляр и исследовался методом МУРР.

Методы исследования

Электронная микроскопия. Снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали на приборе JEM-2010 (JEOL, Япония) с максимальным разрешением по решетке 0.14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Для расчета распределения частиц по размерам для каждого образца измеряли линейный размер не менее 300 частиц. Для корректного сравнения численных распределений по данным ПЭМ ($D_N(R)$) с объем-

ными распределениями по данным МУРР ($D_V(R)$), численные распределения умножали на R^3 , где R – это вектор размеров частиц. При этом предполагали, что при усредненном форм-факторе численное распределение частиц по размерам (ПЭМ) связано с объемным распределением (МУРР) следующим образом: $D_V(R) \approx D_N(R) \times R^3$.

Рентгеновская дифрактометрия. Дифракционные измерения проводили на дифрактометре ARLX'TRA (“Thermo Fisher Scientific”, США) с использованием CuK_α -излучения (длина волны – 1.5418 Å). Измерения выполняли в интервале углов 2θ от 10° до 90° с шагом 0.05° . Время накопления в точке – 5 с. Величины ОКР (область когерентного рассеяния) для нанесенных металлов определяли с помощью формулы Шеррера.

Малоугловое рентгеновское рассеяние. Измерения осуществляли с применением малоуглового дифрактометра S3 MICRO (HECUS), (CuK_α -излучение, 50 В) с точечной коллимацией пучка. Волновой вектор q (определяемый как $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, где 2θ – угол рассеяния, а $\lambda = 1.541 \text{ Å}$ – длина волны излучения) измеряли в диапазоне $0.01 < q < 0.6 \text{ Å}^{-1}$. Все съемки проводили в кварцевых капиллярах диаметром 1.5 мм. Данные обрабатывали с помощью пакета программ ATSAS [23]. Во всех случаях для получения распределений частиц по размерам использовали сферический форм-фактор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве первоначального примера для тестирования методики селективного растворения матрицы была использована рисовая шелуха. Этот материал представляет собой наноразмерные аморфные частицы кремнезема в матрице, состоящей из лигнина и целлюлозы, и является интересным прекурсором для получения различных функциональных материалов [21, 24, 25]. Ранее рисовая шелуха уже была нами изучена с помощью метода МУРР, поскольку плотность ее органической матрицы невысока и подходит для эффективного использования методики контрастирования [10]. Показано, что частицы кремнезема в рисовой шелухе обладают широким распределением частиц по размерам с максимумом около 4 нм. Представляет интерес проверка возможности селективного растворения лигнина и целлюлозы для получения кремнеземного золя с наноразмерными частицами из этого материала. После полного растворения навески рисовой шелухи в среде азотной кислоты и перекиси водорода при нагреве был приготовлен раствор, который далее исследовали методом МУРР. В окислительной среде при нагреве целлюлоза и лигнин разрушаются, и в растворе остаются только дисперсные частицы кремнезема. Количество реагентов

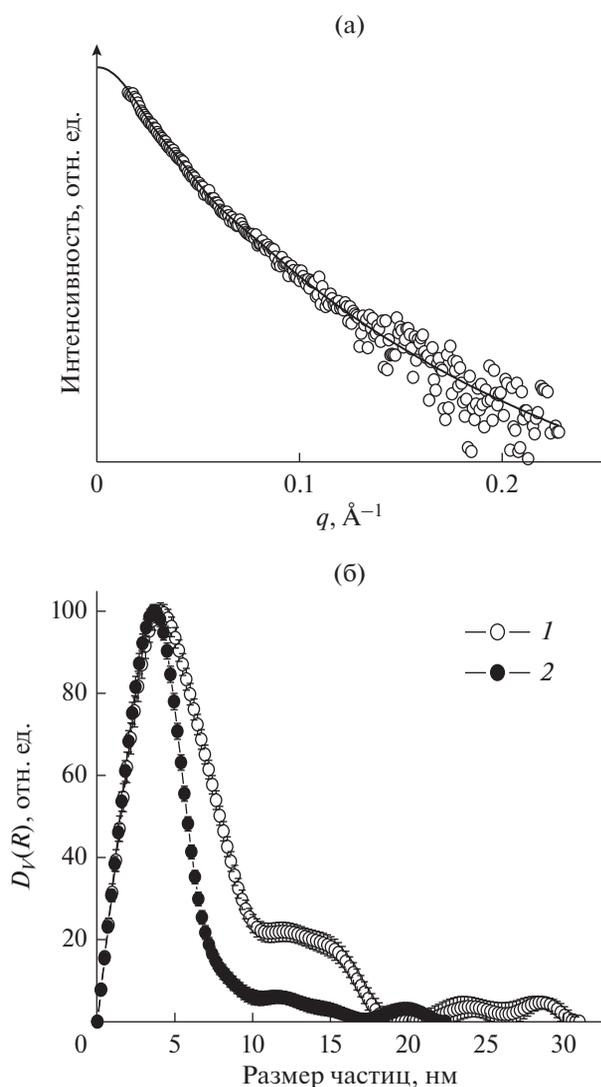


Рис. 1. а – Кривая МУРР для кремнеземсодержащего золя, приготовленного путем растворения рисовой шелухи; б – объемные распределения частиц по размерам для кремнеземсодержащего золя из рисовой шелухи (1) и кремнеземных частиц в исходной рисовой шелухе, полученных с помощью методики контрастирования по данным нашей предыдущей работы [10] (2).

при этом подобрано с тем расчетом, чтобы на выходе был золь с содержанием частиц кремнезема ~ 1 мас. %. Это было сделано исключительно для удобства анализа золя методом МУРР, хотя таким способом возможно создание и гораздо более концентрированных кремнеземных золь.

На рис. 1 приведена кривая МУРР для приготовленного кремнеземсодержащего золя из рисовой шелухи и рассчитанное из нее объемное распределение частиц по размерам, которое было сопоставлено с данными МУРР, полученными нами ранее при использовании методики контрастирования для исходной рисовой шелухи [10].

Наблюдается хорошее согласие данных по фракции мелких частиц кремнезема с размерами 4–5 нм как для исходной рисовой шелухи, так и для приготовленного из нее кремнеземсодержащего золя. Тем не менее, применение достаточно агрессивных реагентов и длительный нагрев приводят к существенной¹ агрегации частиц кремнезема в золе. Вероятно, подбор более мягких условий растворения органической матрицы рисовой шелухи позволит уменьшить наблюдаемое явление агрегации частиц кремнезема. Также процесс агрегации частиц кремнезема может быть обусловлен и непосредственным старением свежеприготовленного золя, поскольку в настоящей работе анализ кремнеземсодержащего золя методом МУРР был проведен через 3 дня после его приготовления. Кроме того, нельзя исключать влияние неоднородности распределения частиц кремнезема по размерам в рисовой шелухе, что тоже влияет на расхождение данных. С учетом вышеупомянутых факторов можно заключить, что предложенная методика весьма перспективна для анализа сложных нанокмозитов методом МУРР. Более того, сам по себе процесс растворения рисовой шелухи с получением кремнеземсодержащего золя может представлять и практический интерес, поскольку рисовая шелуха – это крупнотоннажный сельскохозяйственный отход, который в любом случае необходимо утилизировать. Традиционный способ ее утилизации подразумевает сжигание с использованием дополнительного топлива и дальнейшее выщелачивание зольного остатка с получением раствора силиката натрия, из которого затем производят дисперсный кремнезем [26, 27]. В нашем же случае конечным продуктом переработки является уже готовый коллоидный раствор, содержащий высокодисперсные частицы кремнезема, которые сразу могут применяться для создания различных функциональных материалов [28–32].

Далее был изучен образец $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На рис. 2 приведены данные ПЭМ и РФА. Из распределения частиц по размерам видно, что размеры частиц платины находятся в диапазоне от 2 до 15 нм. Величина области когерентного рассеяния (ОКР) для частиц Pt составляет 9.3 нм. После этого образец $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследовали методом МУРР с помощью методики контрастирования [6, 7] для получения сравнительных результатов. Образец и носитель были пропитаны тяжелой жидкостью с малым коэффициентом поглощения рентгеновского излучения (перфтордекалин). На рис. 3 приведена разностная кривая МУРР между $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после контрастирования, а также рассчитанное

¹ При пересчете объемных распределений частиц по размерам в численные наблюдаемое отличие для крупных частиц станет пренебрежимо малым, поскольку при таком пересчете кардинально вырастает вклад от мелких частиц.

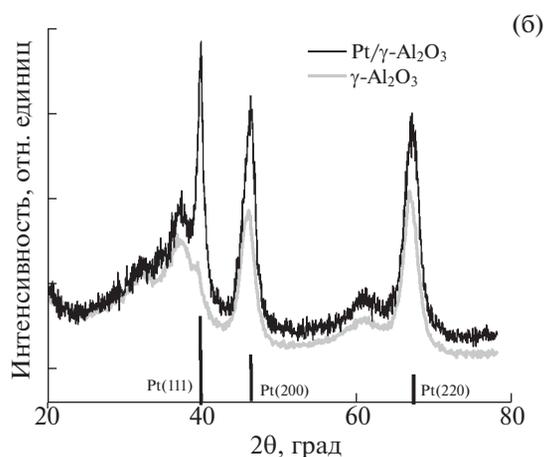
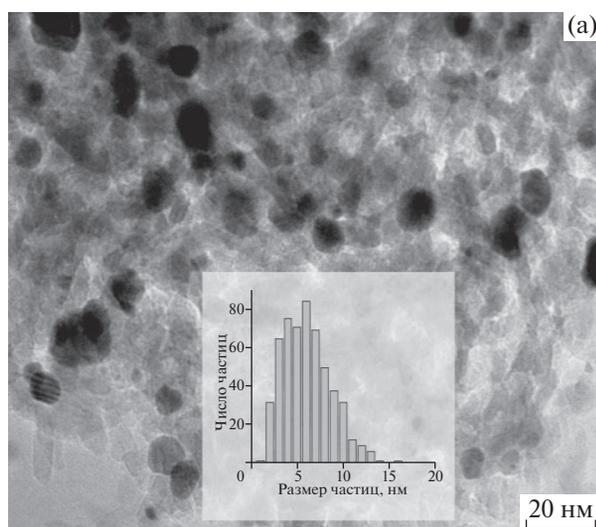


Рис. 2. а – Данные ПЭМ и рассчитанное численное распределение частиц Pt по размерам для образца Pt/γ-Al₂O₃; б – дифрактограммы для Pt/γ-Al₂O₃ и γ-Al₂O₃. Положения основных рефлексов для металлической Pt (JCPDS 04-0802) показаны штрих-диаграммой.

из нее распределение частиц по размерам. Для корректного сравнения результатов ПЭМ и МУРР численное распределение ПЭМ было пересчитано в объемное и сопоставлено с объемным распределением по данным МУРР. Видно, что полученные распределения значительно отличаются друг от друга, и можно говорить только о совпадении средних размеров частиц по порядку величины. Указанные значения отличаются друг от друга примерно в 2 раза, и в лучшем случае это может быть пригодно только для грубых оценок размеров частиц. Но для прецизионных измерений размеров частиц полученный результат явно не годится. По всей вероятности, в процессе приготовления катализатора и его прокалывания пористая структура носителя претерпевает определенные изменения, которые не получается ни-

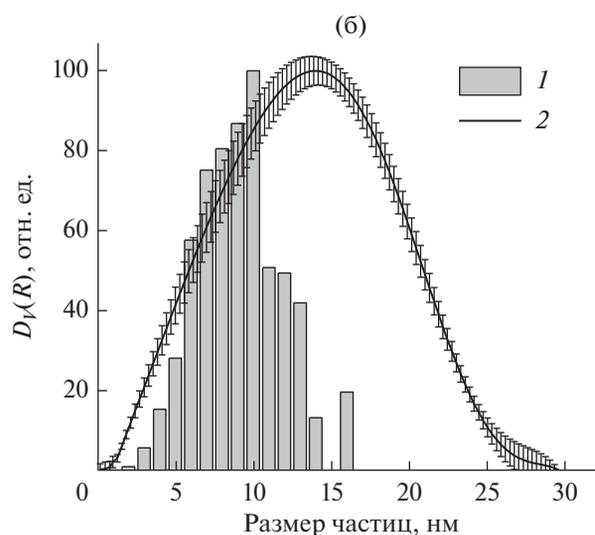
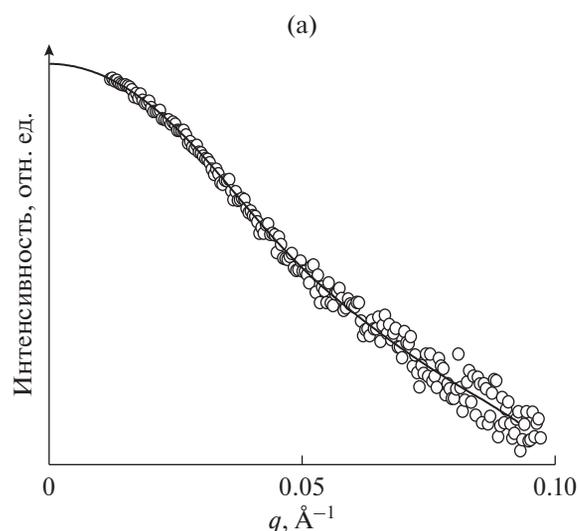


Рис. 3. а – Данные МУРР для образца Pt/γ-Al₂O₃ после использования методики контрастирования; б – сравнение распределений частиц по размерам, полученных по данным ПЭМ (1) и МУРР (2). Распределение, полученное по данным ПЭМ, пересчитано из численного в объемное.

велировать вследствие недостаточного уровня контраста. Плотности контрастера (1.92 г/см³) явно недостаточно для эффективного маскирования рассеяния от оксида алюминия (3.2–3.5 г/см³). Более тяжелые жидкости на практике не пригодны из-за очень высокого поглощения рентгеновского излучения. Поэтому была проведена процедура селективного растворения носителя в образце Pt/γ-Al₂O₃ с образованием коллоидного раствора, содержащего исходные частицы платины. Затем этот раствор исследовали методом МУРР, причем время после приготовления раствора и до начала его анализа не превышало 15 мин во избежание возможного процесса агрегации наночастиц платины. На рис. 4 приведены результаты экспериментов. Видно, что в рассматриваемом случае

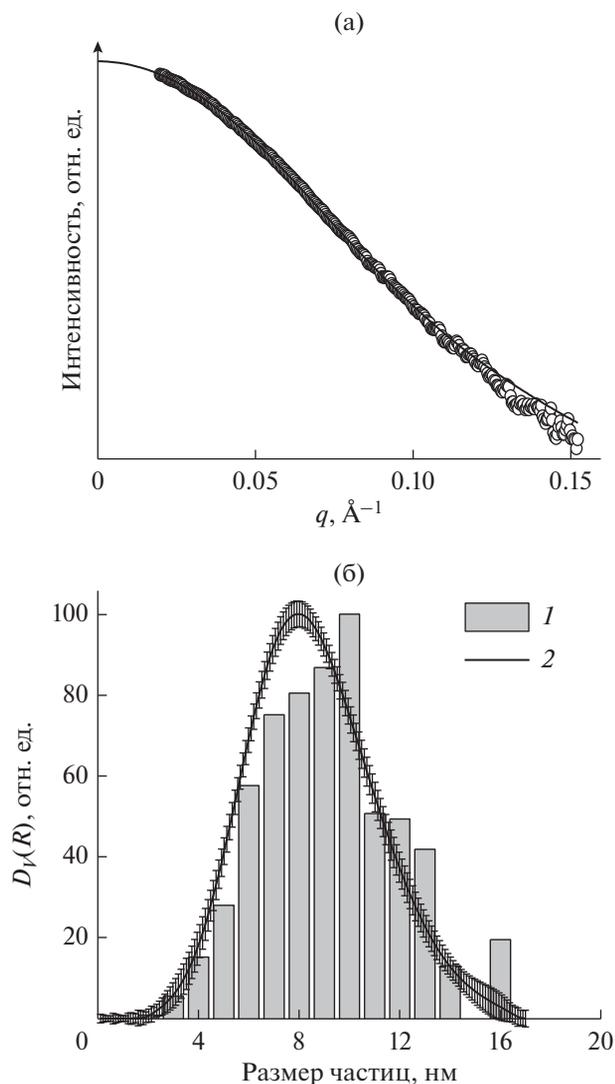


Рис. 4. а – Данные МУРР для Pt-содержащего золя, полученные после селективного растворения носителя в образце Pt/ γ -Al₂O₃; б – сравнение распределений частиц по размерам для исходного образца Pt/ γ -Al₂O₃ по данным ПЭМ (1) и для Pt-содержащего золя по данным МУРР (2). Распределение, полученное по данным ПЭМ, пересчитано из численного в объемное.

распределения частиц по размерам, полученные методами ПЭМ и МУРР, очень хорошо совпадают друг с другом. Это подтверждает возможность селективного растворения носителя и анализа металлических наночастиц, оставшихся в образовавшемся растворе в неизменном состоянии. Также следует отметить, что в образце практически все частицы Pt имеют размеры менее 18 нм. Этот вывод следует из того факта, что данные метода МУРР получены от макроскопического количества образца. Сделать такое же заключение, основываясь только на данных ПЭМ, нельзя в силу локальности этого метода. Всегда существует вероятность неравномерного распределения частиц нанесенного металла по гранулам носителя

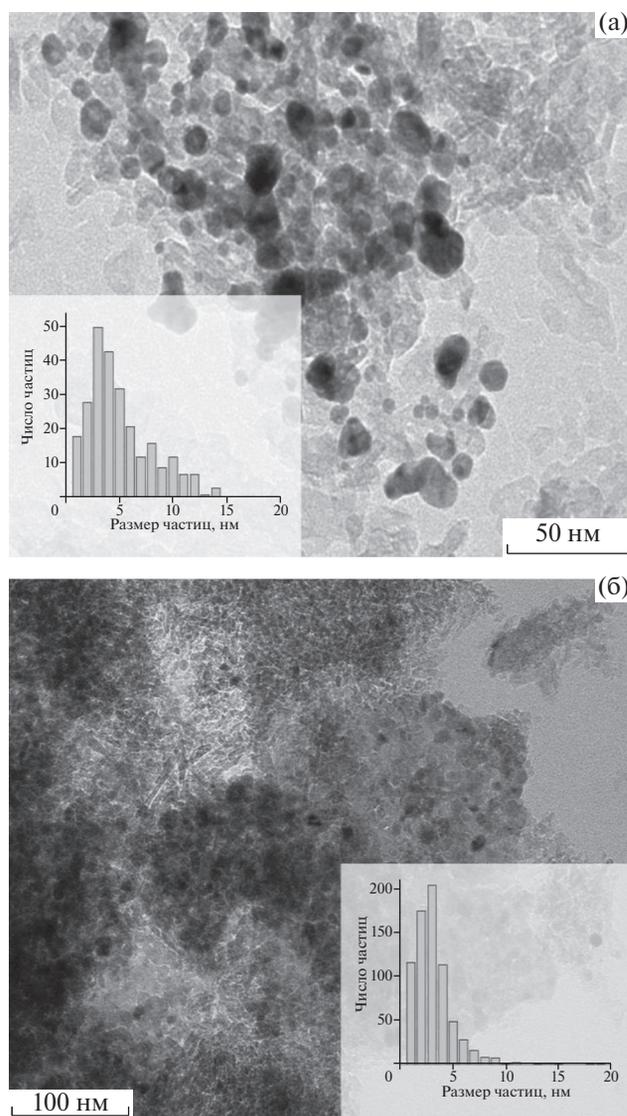


Рис. 5. Данные ПЭМ и рассчитанные из них численные распределения частиц по размерам для образцов Au/ γ -Al₂O₃ (а) и Ag/ γ -Al₂O₃ (б).

и отсутствие их в локальной зоне анализа микроскопа. Особенно это актуально для частиц, относящихся к “хвостам” распределений, низкая статистическая значимость которых препятствует их надежной идентификации. Этот факт не стоит недооценивать, поскольку существенное количество нанесенного металла по массе может быть локализовано в относительно небольшом количестве крупных частиц, что в свою очередь в некоторых случаях дает более простое объяснение различий в каталитической активности разных образцов.

Аналогичным образом были исследованы образцы Au/ γ -Al₂O₃ и Ag/ γ -Al₂O₃. На рис. 5 приведены типичные данные ПЭМ для этих образцов с рассчитанными численными распределениями

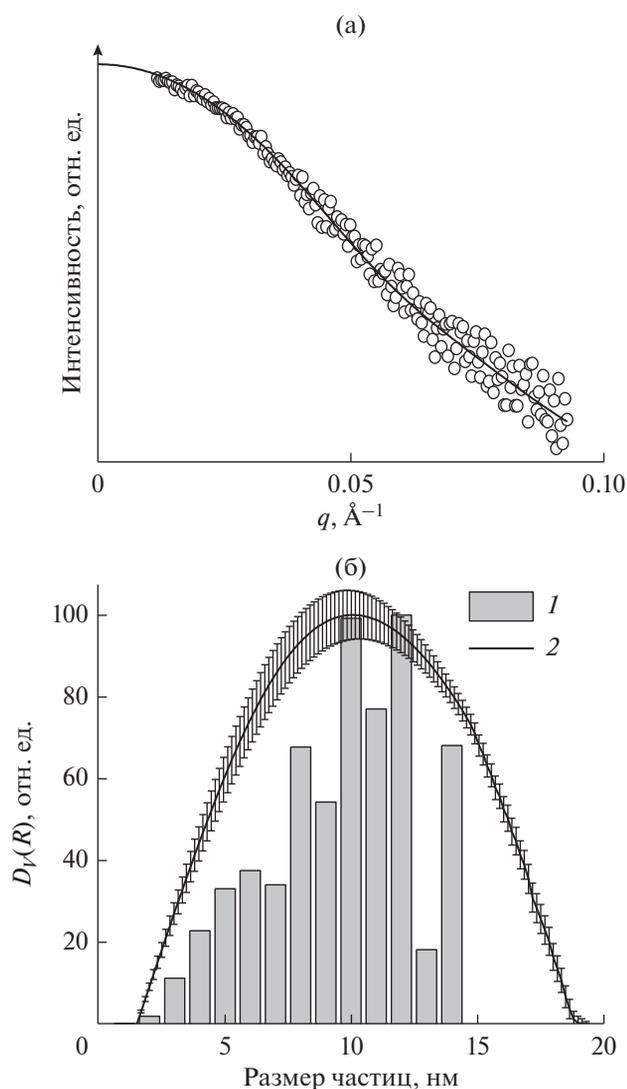


Рис. 6. а – Данные МУРР для Au-содержащего золя, полученные после селективного растворения носителя в образце Au/ γ -Al₂O₃; б – сравнение распределений частиц по размерам для исходного образца Au/ γ -Al₂O₃ по данным ПЭМ (1) и для Au-содержащего золя по данным МУРР (2). Распределение, полученное по данным ПЭМ, пересчитано из численного в объемное.

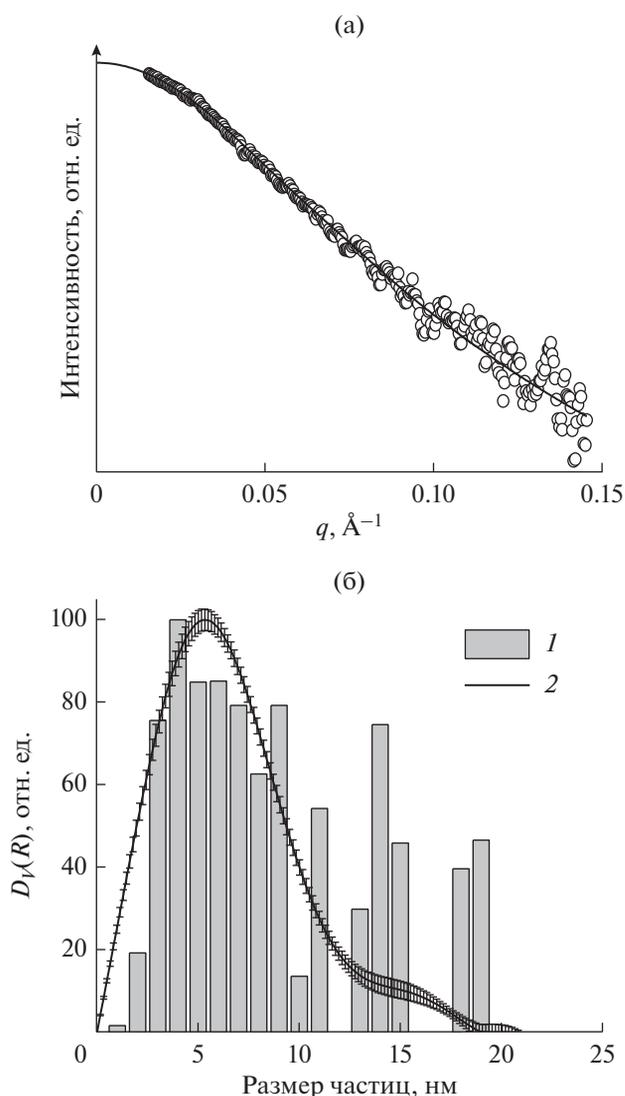


Рис. 7. а – Данные МУРР для Ag-содержащего золя, полученные после селективного растворения носителя в образце Ag/ γ -Al₂O₃; б – сравнение распределений частиц по размерам для исходного образца Ag/ γ -Al₂O₃ по данным ПЭМ (1) и для Ag-содержащего золя по данным МУРР (2). Распределение, полученное по данным ПЭМ, пересчитано из численного в объемное.

частиц по размерам. Согласно результатам РФА величины ОКР для частиц нанесенного золота и серебра в катализаторах составили 6.9 и 7.2 нм соответственно. После селективного растворения носителя в Au/ γ -Al₂O₃ и Ag/ γ -Al₂O₃ полученные металлсодержащие золи изучены методом МУРР. Временной интервал после получения золя и до начала его анализа также не превышал 15 мин для минимизации эффекта возможной агрегации частиц в растворе. Интересно отметить, что приготовленные таким образом коллоидные растворы после растворения золотого и серебряного катализаторов имеют красный и желтый цвет соответственно, что дополнительно подтверждает нали-

чие в них наноразмерных частиц этих металлов [33]. На рис. 6 приведены результаты МУРР для Au-содержащего золя и объемное распределение частиц золота по размерам. Также для сравнения показано пересчитанное по объему распределение ПЭМ для корректного сравнения с данными МУРР. Видно, что найденные распределения в целом хорошо совпадают друг с другом, но распределение ПЭМ выглядит менее гладким смысл понятен, но может удасться подобрать другое слово? (вместо менее гладким можно написать более зашумленным). Вероятно, в этом случае относительно небольшое количество измеренных частиц не позволяет получить объемное распределе-

ние более высокого качества. На рис. 7 представлены данные МУРР для Ag-содержащего золя, образовавшегося при растворении Ag/ γ -Al₂O₃. При сравнении распределений ПЭМ и МУРР отмечается хорошее согласие для основной фракции мелких частиц (2–10 нм). По результатам обоих методов наблюдается незначительное количество более крупных частиц с размерами до 20 нм. Несмотря на большее число измеренных методом ПЭМ частиц Ag/ γ -Al₂O₃, этого все равно, вероятно, недостаточно, поскольку распределение частиц по размерам более широкое, и при его пересчете в объемное распределение наблюдаются выбросы в области крупных частиц, обусловленные неполной статистикой по этой фракции. Тем не менее, в целом соответствие между полученными данными МУРР и ПЭМ очень хорошее.

Таким образом, показано, что методика селективного растворения носителя/матрицы (STS) с получением золя, содержащего искомые частицы, весьма перспективна для изучения нанесенных катализаторов и функциональных наноматериалов с помощью метода МУРР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика STS для определения размеров частиц металла в нанесенных катализаторах и нанокompозитах с помощью метода МУРР. Селективное растворение носителя или матрицы в исследуемых образцах позволяет получить соответствующий золь с искомыми частицами и при этом избежать сильного паразитного рассеяния от пор и частиц носителя или матрицы, которое существенно затрудняет анализ и интерпретацию данных МУРР при стандартных измерениях. Для ряда нанесенных катализаторов проведено сравнение данных и показано хорошее соответствие между данными ПЭМ и РФА для исходных катализаторов с одной стороны и данными МУРР для приготовленных металлосодержащих золь из этих катализаторов с другой. На примере рисовой шелухи – природного нанокompозита – продемонстрирован новый способ получения кремнеземных золь и сопоставлены распределения частиц по размерам в исходном образце и в образовавшемся золе. Предлагаемая методика существенно расширяет возможности анализа нанесенных катализаторов и нанокompозитов методом МУРР. Основными ограничениями предлагаемой методики являются осуществимость селективного растворения носителя или матрицы и эффекты агрегации частиц в растворах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность А.В. Ищенко, Д.А. Зюзину, А.Л. Нуждину и Л.А. Ковтуновой за по-

мощь в проведении исследований, и ЦКП “ВТАН” НГУ за предоставление измерительного оборудования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390053-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beerthuis R., Willem de Rijk J., Deeley J.M.S., Sunley G.J., de Jong K.P., de Jongh P.E.* // *J. Catal.* 2020. V. 388. P. 30.
2. *Haruta M.* // *Catal. Today* 1997. V. 36. P. 153.
3. *Hughes R.* *Deactivation of Catalyst.* New York: Academic Press, 1984.
4. *Bergeret G., Gallezot P.* *Handbook of Heterogeneous Catalysis.* Wiley-VCH, 2008.
5. *Liu J.-X., Wang P., Xu W., Hensen E.J.M.* // *Engineering.* 2017. V. 3. P. 467.
6. *Larichev Yu.V., Tuzikov F.V.* // *J. Appl. Cryst.* 2013. V. 46. P. 752.
7. *Ларичев Ю.В., Тузииков Ф.В.* // *Кинетика и катализ.* 2013. Т. 54. № 5. С. 669.
8. *Gommes C.J., Asset T., Drnec J.* // *J. Appl. Cryst.* 2019. V. 52. P. 507.
9. *Salnikova K.E., Matveeva V.G., Larichev Yu.V., Bykov A.V., Demidenko G.N., Shkileva I.P., Sulman M.G.* // *Catal. Today.* 2019. V. 329. P. 142.
10. *Larichev Yu.V., Yeletsy P.M., Yakovlev V.A.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 2015. V. 87. P. 58.
11. *Larichev Yu.V.* // *J. Phys.: Conf. Series.* 2017. V. 848. 012025.
12. *Chernonosova V.S., Kyon R.I., Stepanova A.O., Larichev Yu.V., Karpenko A.A., Chelobanov B.P., Kiseleva E.V., Laktionov P.P.* // *Polymers Adv. Technol.* 2017. V. 28. P. 819.
13. *Taratayko A., Larichev Yu., Zaikovskii V., Mikheeva N., Mamontov G.* // *Catal. Today.* 2021. V. 375. P. 576.
14. *Salnikova K.E., Larichev Yu.V., Sulman E.M., Bykov A.V., Sidorov A.I., Demidenko G.N., Sulman M.G., Bronstein L.M., Matveeva V.G.* // *ChemPlusChem.* 2020. V. 85. P. 1697.
15. *Anderson J.R.* *Structure of Metallic Catalysts.* London: Academic Press, 1975.
16. *Trueba M., Trasatti S.P.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 2005(17). P. 3393.
17. *Pakharukova V.P., Pakharukov I.Yu., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N.* // *Appl. Catal. A: General.* 2014. V. 486. P. 12.
18. *Busca G.* // *Catal. Today.* 2014. V. 226. P. 2.
19. *Larichev Yu.V.* // *Chem. Papers.* 2021. V. 75. P. 2059.
20. *Ларичев Ю.В.* // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 4. С. 483.

21. *Yeletsky P.M., Yakovlev V.A., Mel'gunov M.S., Parmon V.N.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009. V. 121. P. 34.
22. *Tsubota S., Haruta M., Kobayashi T., Ueda A., Nakahara Y.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991. V. 63. P. 695.
23. *Konarev P.V., Petoukhov M.V., Volkov V.V., Svergun D.I.* // *J. Appl. Cryst.* 2006. V. 39. P. 277.
24. *Yakovlev V.A., Yeletsky P.M., Lebedev M.Yu., Ermakov D.Yu., Parmon V.N.* // *Chem. Eng. J.* 2007. V. 134. P. 246.
25. *Lebedeva M.V., Yeletsky P.M., Ayupov A.B., Kuznetsov A.N., Yakovlev V.A., Parmon V.N.* // *Mater. Renew. Sustain. Energy.* 2015. V. 4. 20.
<https://doi.org/10.1007/s40243-015-0061-x>
26. *Shen Y.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 80. P. 453.
27. *Adam F., Appaturi J.N., Iqbal A.* // *Catal. Today.* 2012. V. 190. P. 2.
28. *Kaya G.G., Devenci H.* // *J. Indust. Eng. Chem.* 2020. V. 89. P. 13.
29. *Farhadian N., Liu S., Asadi A., Shahlaei M., Moradi S.* // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 321. 114896.
30. *Ying Y.P., Kamarudin S.K., Masdar M.S.* // *Int. J. Hydr. Energy* 2018. V. 43. P. 16068.
31. *Mahani A.A., Motahari S., Mohebbi A.* // *Mar. Pollut. Bull.* 2018. V. 129. P. 438.
32. *Rahman I.A., Padavettan V.* // *J. Nanomater.* 2012. V. 2012. 132424.
33. *Malkar V.V., Mukherjee T., Kapoor S.* // *J. Nanostruct. Chem.* 2015. V. 5. P. 1.

Development of Small-Angle X-Ray Scattering Methods for Analysis of Supported Catalysts and Nanocomposites

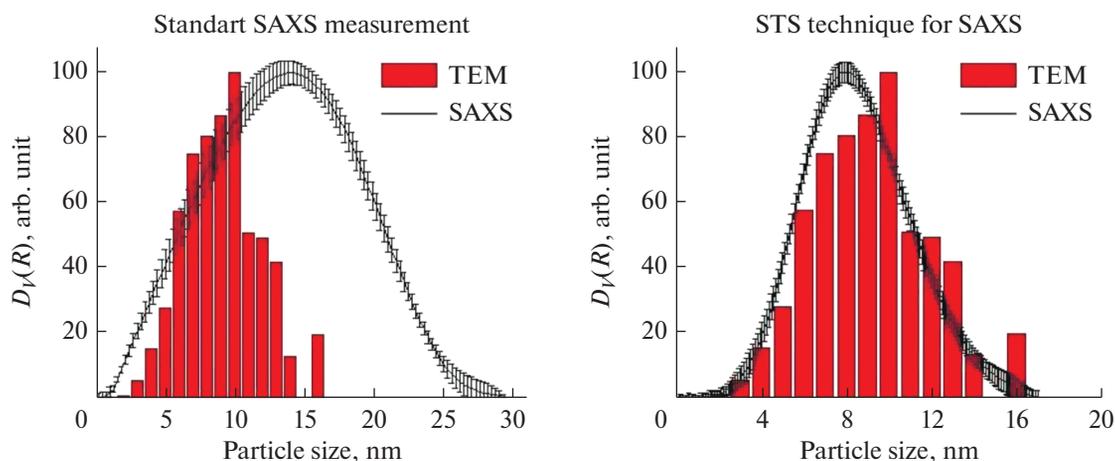
Yu. V. Larichev^{1, 2, *}

¹*Boriskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Pr. Akademika Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Pirogov Street, 1, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: ylarichev@gmail.com

Method of selective dissolution of support or matrix (STS) for studying supported metal catalysts and nanocomposites by small angle X-ray scattering has been proposed. Due to this technique strong parasitic scattering from the porous structure support/matrix or their particles disappears. Efficiency of the STS technique was demonstrated on the different samples. The data from transmission electron microscopy of initial supported catalysts and small angle X-ray scattering of sols made from them were found to be in good agreement. The main limitations of such a technique are possibility of selective dissolution of different phases in complex materials and possible particle aggregation process in the prepared sols.



Keywords: SAXS, supported metal catalysts, nanocomposites, selective dissolution, sols