

УДК 548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО NiO–SiO₂ КАТАЛИЗАТОРА РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМНЫХ ПАР

© 2024 г. М. Д. Михненко^{a, b, *}, С. В. Черепанова^a, А. Н. Шмаков^{a, c}, М. В. Алексеева^a,
Р. Г. Кукушкин^a, В. А. Яковлев^a, В. П. Пахарукова^{a, b}, О. А. Булавченко^{a, b}

^aФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова” СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский Национальный Исследовательский Государственный Университет, Новосибирск, 630090 Россия

^cЦКП “СКИФ”, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Кольцово, 630559 Россия

*e-mail: m.mikhnenko@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.12.2023 г.

После доработки 18.02.2024 г.

Принята к публикации 18.02.2024 г.

В настоящей работе были исследованы NiO и NiO–SiO₂ методами рентгеновской дифракции и радиального распределения атомных пар. Методом рентгенофазового анализа было определено, что размеры частиц NiO имеют область когерентного рассеяния более 100 нм, в то время как у образца NiO–SiO₂ размеры частиц около 2–3 нм. Однако полнопрофильное моделирование методом Ритвельда не позволило описать эффекты, наблюдаемые при дифракции: асимметрию пиков, появление дополнительного “плеча” пика 111 в области малых углов, поэтому для анализа структуры применяли метод радиального распределения атомных пар. В ходе моделирования экспериментальной кривой радиального распределения атомных пар использовали 3 различных модели: чистый NiO, смесь NiO и Ni₂SiO₄, а также модифицированная модель NiO с встраиванием Si в кристаллическую решетку. Последняя модель была создана на основе предположения о встраивании кремния в структуру NiO, о чем могут говорить данные рентгеновской дифракции. По результатам моделирования кривой радиального распределения атомных пар именно последняя модель дает наилучшее описание наблюдаемых эффектов: существенно увеличенный параметр элементарной ячейки, в сравнении с образцом без добавления SiO₂, а также уменьшенные расстояния катион–кислород в структуре, в то время как расстояния между катионами увеличены.

Ключевые слова: структура, дефекты, метод радиального распределения атомных пар, дифракция, оксид никеля, синхротронное излучение, моделирование.

DOI: 10.31857/S1028096024060039, **EDN:** DVWGZA

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в научном сообществе растет интерес к катализаторам на основе никеля. Это связано с широкой доступностью никеля в земной коре, высокой активностью в реакциях переноса водорода и низкой стоимостью. Кроме того, катализаторы на основе никеля интенсивно используют в промышленных процессах, таких как нефтепереработка, паровая конверсия, тонкий органический синтез и т.д. [1–6]. В частности, их активно исследуют для применения в переработке различных видов органического сырья: различных видов биотоплива [7, 8], растительных масел

[9–11], липидов микроводорослей, а также многочисленных модельных органических соединений [12–15].

Никельсодержащие катализаторы условно можно разделить на несколько типов: нанесенные катализаторы; смешанные оксиды, например, перовскиты [16], алюминаты [17], оксиды со структурой на основе структуры флюорита [18]; катализаторы с высоким содержанием Ni [4, 8, 15, 19, 20]. Последние системы активно изучают, чтобы применять для гидрооблагораживания биотоплива [7, 8, 15, 20] и разложения метана [19]. Для получения высокого содержания никеля необходимо

использовать определенные подходы к синтезу. В работе [19] приготовили никелевые катализаторы с высокой загрузкой гетерофазным золь–гель методом, для стабилизации активного компонента применяли текстурные промоторы (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 и ZrO_2). Наиболее дисперсные частицы никеля достигаются при добавлении 10 мас. % SiO_2 . Такие катализаторы NiO-SiO_2 показали свои преимущества по сравнению с нанесенными катализаторами на Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ в реакции гидродеоксигенации гваякола [8, 20]. Высокопроцентный катализатор NiO-SiO_2 характеризуется высокой удельной поверхностью и малыми размерами частиц, в то же время его дифракционная картина отличается от рентгенограммы от оксида никеля [8, 20]. Оценка размера наночастиц NiO на основе уравнения Шеррера показала значение 2–3 нм [20]. Следует подчеркнуть, что наблюдаемые дифракционные особенности не объяснимы только “размерным” эффектом и, по-видимому, связаны с присутствием модифицирующей добавки SiO_2 . Поэтому в случае высокодисперсного катализатора NiO-SiO_2 применение традиционных методов рентгеновской дифракции, основанных на анализе положения и интенсивности пиков, неприменимо. Необходимо использовать специальные подходы, направленные на анализ аморфных и нанокристаллических материалов, такие как рентгенографический метод анализа функции распределения атомных пар (PDF – pair distribution function) [21]. Поэтому целью настоящей работы является определение структурных особенностей катализаторов NiO-SiO_2 методами рентгеновской дифракции и методом анализа распределения атомных пар. Определение структуры NiO-SiO_2 позволит уточнить механизм модификации оксида никеля кремнием и стабилизации малых размеров частиц.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Подготовка образца

Твердый основной гидрат карбоната никеля (II) был смешан с необходимым количеством водного раствора аммиака (25% NH_3) и дистиллированной воды. Затем к раствору добавляли этилсиликат (с содержанием SiO_2 32 мас. %). Полученную суспензию сушили на воздухе в течение 12 ч при 115°C, а затем прокаливали при 400°C в течение 4 ч. Для получения образца без добавления SiO_2 карбонат никеля разлагался сразу при 400°C. Полученные образцы далее имеют обозначения NiO-SiO_2 и NiO соответственно.

Рентгенофазовый анализ

Данные порошковой дифракции получены на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия)

с использованием дублетного медного излучения $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ без использования монохроматора ($\lambda_1 = 1.54056$, $\lambda_2 = 1.54439$ Å). Дифрактометр оснащен линейным детектором LynxEye 1D (Bruker, Germany). Съемка проведена в диапазоне углов 2θ от 15° до 78° с шагом 0.05° и временем накопления в одной точке равным 3 с. Уточнение параметров решетки и средних размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) выполняли методом Ритвельда с использованием программы TOPAS [22]. Инструментальное уширение описывали с использованием стандарта кремния (NIST SRM 640c). Средние размеры ОКР были оценены по значению усредненной по объему высоты столбца, рассчитанной по интегральной ширине (volume averaged column height calculated from the integral breadth, LVol-IB). *R*-фактор расходимости модели с экспериментальными данными рассчитывали после вычитания фона (R'_{wp} в программе TOPAS).

БЭТ

Измерение удельной площади поверхности образцов проводили на приборе Quadrasorb evo (Quantachrome Instruments, США) при температуре жидкого азота (77 К). Дегазация образца проведена при комнатной температуре, после этого образец нагревали до 300°C со скоростью 100°C/ч, выдерживали в течение 16 ч, затем нагревали до 350°C и выдерживали еще 3 ч, после чего охлаждали, и к образцу напускали азот. Непосредственно расчет площади поверхности производили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с использованием полученных изотерм адсорбции азота.

Получение функции радиального распределения атомных пар

Связь между функцией распределения атомных пар $G(r)$ и когерентным рассеянием рентгеновских лучей определена через Фурье-преобразование:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q i(Q) \sin(Qr) dQ,$$

где: $Q = (4\pi \sin\theta)/\lambda$ – модуль волнового вектора, λ – длина волны излучения, $i(Q)$ – интерференционная часть интенсивности рассеяния.

Съемку кривой рассеяния рентгеновских лучей проводили в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ, ИЯФ СО РАН, Новосибирск) на станции “Жесткая рентгенокопия” канала ВЭПП-4 [23]. Измерения проведены при длине волны

$\lambda = 0.17918 \text{ \AA}$ в геометрии на просвет. Для расчета функции $G(r)$ использован программный пакет PDFgetX2 [24], а моделирование полученных кривых $G(r)$ проводили в программе PDFgui [25]. В ходе расчета модельных кривых $G(r)$ также учитывали осцилляции, полученные от волн “обрыва”, которые связаны с ограниченностью дифракционных данных [26, 27]. Программа позволяет проводить уточнение ряда структурных параметров модели путем минимизации разницы между экспериментальной и модельной кривыми $G(r)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифракционные картины от образцов NiO и NiO–SiO₂. В обоих случаях наблюдаются пики, расположенные при $2\theta = 37^\circ$, 43° , 62° и 75° , соответствующие рефлексам 111, 200, 220 и 311 фазы NiO (запись в базе PDF [28] номер 47-1049). Дифракционные максимумы на рентгенограмме образца NiO–SiO₂ существенно уширены, по сравнению с NiO, а также наблюдается смещение рефлексов в область малых углов. Так, например, положение максимума рефлекса 111 смещено с 37.16° до 36.75° по 2θ , что свидетельствует об увеличении параметров элементарной ячейки. Определенный для NiO–SiO₂ параметр элементарной ячейки составил $4.228(3) \text{ \AA}$, что существенно больше, чем значение параметра немодифицированного оксида NiO, полученного при той же температуре синтеза, $a = 4.185(3) \text{ \AA}$ и литературных данных для NiO $a = 4.179 \text{ \AA}$. Кроме этого, при введении кремния наблюдается уменьшение средних размеров ОКР от 13.5 до 2.5 нм. Если же рассчитать ожидаемые величины удельной поверхности для этих образцов по формуле для сферических частиц $S_{\text{уд}} = 6/\rho d$, где d – наблюдаемые размеры ОКР частиц, приняв $\rho = 6.7 \text{ г/см}^3$, то получим значения 66 и $358 \text{ м}^2/\text{г}$ для NiO и NiO–SiO₂ соответственно. Это коррелирует с ростом удельной площади поверхности от 96 до $320 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1) при добавлении кремния, измеренной методом БЭТ. Наблюдаемые расхождения могут быть связаны с эффектом формы либо с отличием плотности от известной из литературы, поскольку оксид кремния имеет другую плотность.

Таблица 1. Характеризация образцов методами рентгенофазового анализа и БЭТ, R'_{wp} – фактор расходимости данных, A_s – удельная площадь поверхности

Образец	Параметр решетки, \AA	Средний размер ОКР, нм	R'_{wp} , %	A_s , $\text{м}^2/\text{г}$
NiO	4.185(3)	13.5	17	96
NiO–SiO ₂	4.228(3)	2.5	35	320

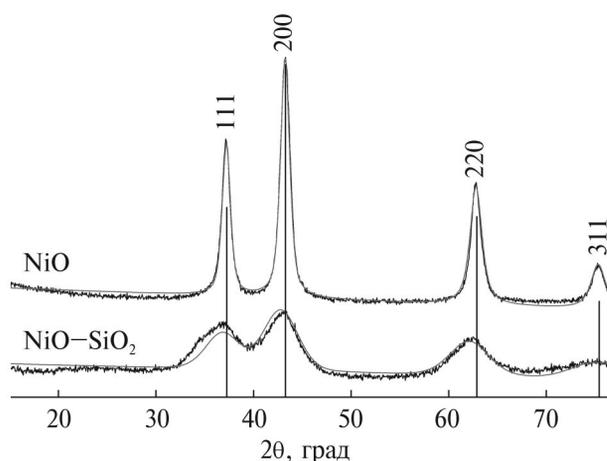


Рис. 1. Дифракционные картины от образцов NiO и NiO–SiO₂ (черным цветом), полученные на лабораторном дифрактометре, а также рассчитанные методом Ритвельда (серым цветом). Указаны индексы Миллера рефлексов и штрих-диаграмма для структуры NiO (PDF# 49-1105).

На рис. 1 приведены рассчитанные методом Ритвельда рентгенограммы для структуры NiO. Видно, что для оксида никеля наблюдается достаточно хорошее соответствие между экспериментом и моделью ($R'_{\text{wp}} = 17\%$). Однако для NiO–SiO₂ модель структуры NiO не описывает дифракционную картину удовлетворительно ($R'_{\text{wp}} = 35\%$). Наблюдаются несоответствия в положениях максимумов рефлексов 111 и 220, их асимметрия, присутствует дополнительное “плечо” пика 111 в области ближних углов ($2\theta = 34.8^\circ$, рис. 1).

Функция распределения атомных пар была рассчитана из кривых, представленных на рис. 2. Нижняя кривая представляет собой зависимость, полученную от пустого капилляра, использованного для съемки, а верхняя – от образца. В ходе обработки данных в программе PDFgetX2 нижнюю кривую вычитали из верхней, чтобы устранить влияние капилляра на полученные данные рассеяния от образца (в результате получена разностная кривая).

На рис. 3 приведена функция распределения атомных пар $G(r)$ для образца NiO–SiO₂. Видно, что

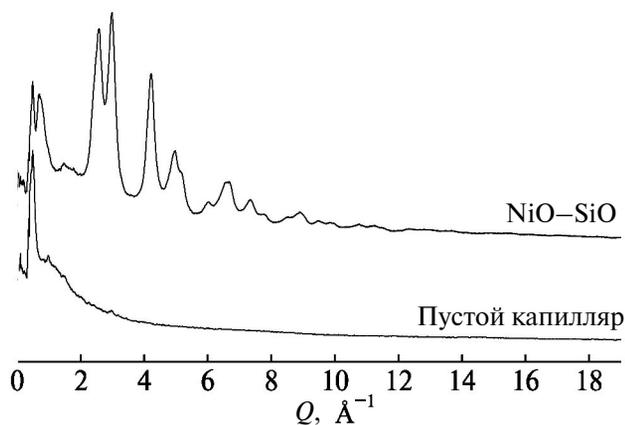


Рис. 2. Экспериментальные данные рассеяния синхротронного излучения: от капилляра без образца (снизу) и с образцом (сверху).

для расстояний более 10 Å интенсивность координационных пиков падает. Это обусловлено закономерным понижением эффективных координационных чисел из-за очень маленького размера частиц. Расстояние, на котором исчезают координационные пики, фактически отображает размер частиц. При уточнении экспериментальной кривой $G(r)$ в рамках идеальной структуры NiO (модель I, табл. 2) с размерами частиц 23 Å, удается получить аналогичное “затухание” координационных пиков в дальней области (10–20 Å). Таким образом, уточненный при моделировании кривой $G(r)$ размер частиц хорошо коррелирует с размерами ОКР, определенными из анализа дифракционных данных, полученных на лабораторном приборе, методом Ритвельда (2.5 нм, табл. 1, 2). Однако, для функции $G(r)$ в ближней области (1–10 Å) наблюдаются расхождения: координационный пик на 2.05 Å, соответствующий рас-

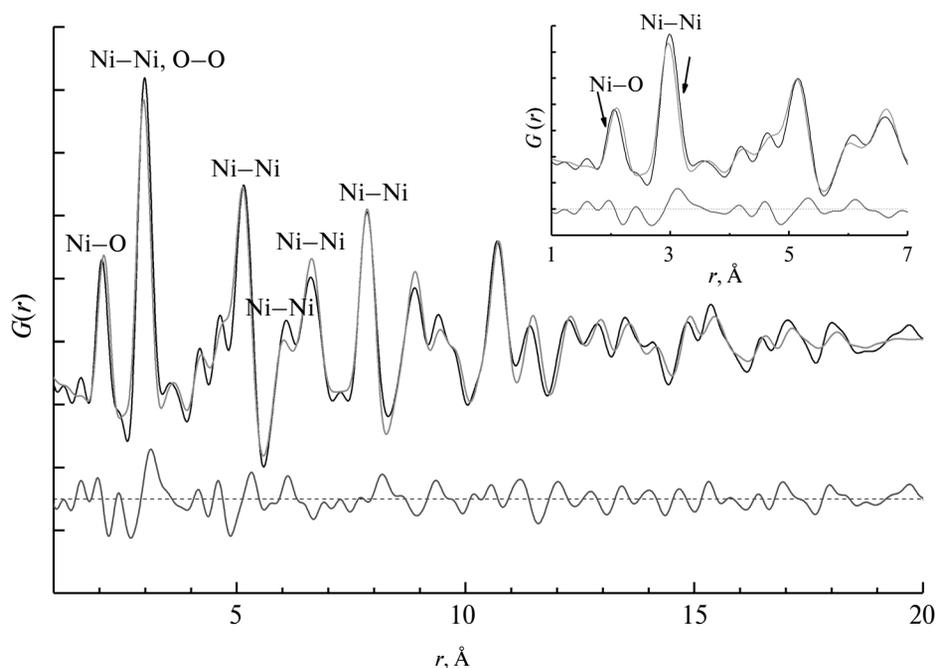


Рис. 3. Экспериментальная (черным цветом) и расчетная (серым цветом) функции $G(r)$ для структуры NiO. Снизу – разностная кривая. На вставке изображен увеличенный фрагмент кривой $G(r)$ от 1 до 7 Å, стрелками указаны несоответствия положений пиков.

Таблица 2. Основные параметры моделей, использованных при анализе функции $G(r)$

Модель	Фаза	Параметр решетки, Å	Средний размер частиц, Å	R, %
I	NiO	4.221	23	22
II	78% NiO	4.226	23	19
	22% Ni ₂ SiO ₄	8.087	16	
III	(Ni,Si)O	4.220	23	18

стоянию Ni–O, смещен относительно модельной кривой на 0.05 Å в область меньших расстояний, а пик на 2.99 Å, соответствующий расстоянию Ni–Ni, наоборот, смещен в область больших расстояний на 0.03 Å. Также наблюдаются несоответствия интенсивностей и положений координационных максимумов функции $G(r)$ в области 6–7 Å. На разностной кривой эти несоответствия проявляются в виде пика при 3.13 Å. Это указывает на наличие дополнительных координационных пиков. Проведенный анализ возможных смешанных соединений никеля и кремния показал, что близкие по значению межатомные расстояния характерны для структуры шпинели Ni_2SiO_4 (запись в базе ICSD [29] номер 40992). В данной структуре есть межатомные расстояния $r = 2.06$ Å (Ni–O), 1.66 Å (Si–O) и 3.34 Å (Ni–Si). По этой причине далее рассматривали модель II, представляющую собой двухфазную систему и содержащую NiO и смешанный оксид со структурой шпинели Ni_2SiO_4 .

Так как основные несоответствия наблюдаются на коротких расстояниях, то для корректного анализа ближней структуры далее проводили моделирование функции $G(r)$ в диапазоне расстояний от 1 до 10 Å. Стоит также обратить внимание на координационный пик при 1.6 Å (рис. 3). В силу появления волн “обрыва”, а также других ошибок расчета, на экспериментальной кривой $G(r)$ из-за неизбежного ограничения пределов интегрирования при расчете, анализ слабых пиков в области сверхмалых расстояний (до 2 Å) затруднен. Невозможно достоверно сказать, соответствует ли данный максимум межатомным расстояниям в кристалле или же он является артефактом. Поэтому координационный пик при 1.6 Å на экспериментальной кривой не рассматривали при моделировании и последующем анализе.

Таблица 3. Структурные параметры моделей

Модель; состав; пространственная группа	Тип атома	Координата атома			Заселенность позиции
		X/a	Y/b	Z/c	
I, II; NiO; $Fm-3m$	Ni	0.0	0.0	0.0	1.0
	O	0.5	0.5	0.5	1.0
II; Ni_2SiO_4 ; $Fd-3m$	Ni	0.5	0.5	0.5	1.0
	Si	0.125	0.125	0.125	1.0
	O	0.2439	0.2439	0.2439	1.0
III; (Ni,Si)O; $Fm-3m$	Ni	0.0	0.0	0.0	1.0
	Si	0.25	0.25	0.25	0.10
	O	0.5	0.5	0.5	1.0

На рис. 4 представлено сравнение модели II с экспериментом. Видно, что смесь фаз лучше описывает экспериментальную кривую. Добавление шпинели приводит к лучшему описанию координационных максимумов при 2.98 и 5.15 Å за счет вклада в них расстояний Si–Si (2.98 Å) Si–O (5.48 Å). В то же время описание координационных пиков, соответствующих расстояниям 2.05, 6.08 и 6.62 Å, данной моделью меняется несущественно. Тем не менее, происходит уменьшение значения R -фактора от 22 до 19%.

Следующим шагом в моделировании стало создание модели III, со встраиванием тетраэдров SiO_4 в структуру NiO (рис. 5, табл. 2). Кристаллическая структура NiO описывается структурным типом NaCl (пространственная группа $Fm-3m$). Атомы кислорода образуют кубическую плотнейшую упаковку, атомы Ni занимают все октаэдрические пустоты, а тетраэдрические пустоты

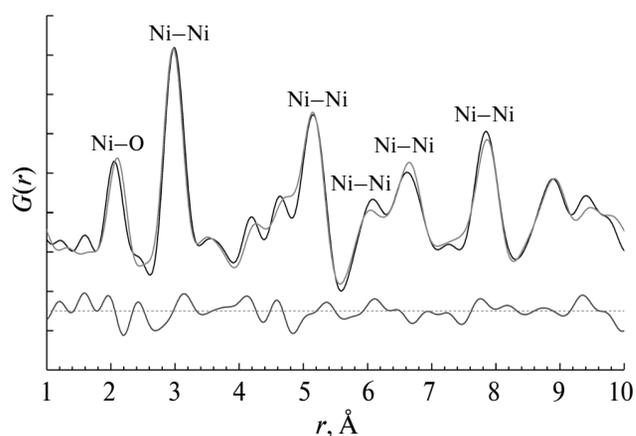


Рис. 4. Экспериментальная (черным цветом) и расчетная (серым цветом) функции $G(r)$ для модели II, представляющая собой смесь NiO и Ni_2SiO_4 . Снизу – разностная кривая.

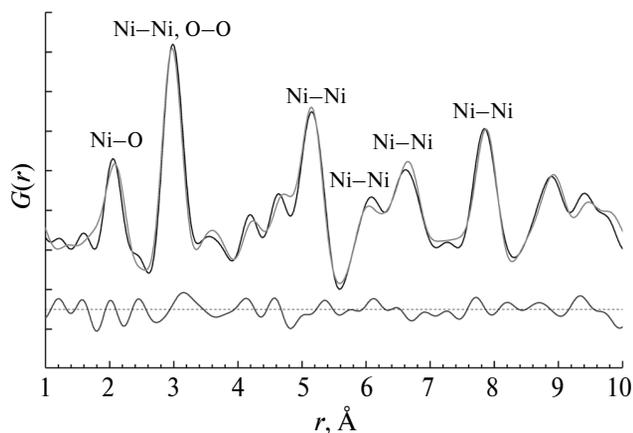


Рис. 5. Экспериментальная (черным цветом) и расчетная (серым цветом) функции $G(r)$ для модели III со встраиванием Si в тетраэдрические позиции структуры NiO в рамках пространственной группы $Fm-3m$. Снизу – разностная кривая.

являются свободными. Для создания модели III использовали следующий подход: в структуру NiO в тетраэдрические позиции добавляли кремний с заселенностью позиций равной 0.01, после чего происходило уточнение заселенности катионов. По итогам уточнения параметры заселенности кремния и никеля были равны 0.1 и 1, соответственно (табл. 3, модель III). Можно заметить, что на модельной кривой пик на 2.08 Å, соответствующий расстоянию Ni–O, асимметричный и имеет “плечо” в области меньших расстояний, что соответствует расстоянию Si–O в тетраэдре при 1.83 Å. Расхождения в интенсивностях пиков на 2.05, 6.08, 6.62 и 7.85 Å становятся меньше, чем при использовании моделей I и II. Значение R для модели III уменьшается до 18%.

Таким образом, добавление SiO_2 при синтезе приводит к уменьшению размера частиц от 14 до 2–3 нм, и, как следствие, увеличению удельной поверхности от 96 до 320 $\text{м}^2/\text{г}$ (табл. 1). Анализ рентгеновской дифракции и функции $G(r)$ показали, что образец NiO– SiO_2 представляет собой дефектный высокодисперсный NiO с размерами кристаллитов ~2.5 нм. Однако моделирование идеальной структурой NiO не позволяет описать экспериментальные данные с достаточной степенью достоверности. Наблюдаются асимметрия пиков на рентгенограмме, появление “плеча” у рефлекса 111 (рис. 1) и несоответствия на кривой $G(r)$ в области координационных пиков Ni–O и Ni–Ni (рис. 3). Кривые $G(r)$, рассчитанные для моделей, содержащих кремний в тетраэдрическом кислородном окружении (NiO + Ni_2SiO_4 – модель II и (Ni,Si)O – модель III), лучше описывают

экспериментальную кривую $G(r)$. Это проявляется как в уменьшении численного показателя R от 22 до 18%, так и в лучшем соответствии в положении координационных пиков. Таким образом, показано, что при гетерофазном золь-гель синтезе происходит встраивание атомов кремния в структуру NiO. По-видимому, в том числе за счет внедрения атомов кремния в оксид никеля происходит стабилизация высокодисперсного состояния катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было проведено исследование NiO с добавлением SiO_2 методом рентгеновской дифракции, а также рентгенографическим методом анализа функции распределения атомных пар. Показано, что образец представляет собой высокодисперсные частицы оксида никеля с размерами частиц 2–3 нм. Дифракционная картина NiO– SiO_2 содержит такие особенности, как асимметрия рефлексов и дополнительное рассеяние в области пика 111, и не может быть описана идеальной структурой NiO (пространственная группа $Fm-3m$), что свидетельствует о дефектности частиц оксида никеля. Поэтому было проведено моделирование локальной структуры методом распределения атомных пар, где рассматривали три модели: NiO, смесь фаз NiO и Ni_2SiO_4 , NiO с добавлением Si в межузельные позиции. Наилучшее соответствие между экспериментальной и расчетной функциями наблюдали при использовании моделей, содержащих катионы кремния в тетраэдрических позициях, что однозначно указывает на внедрение кремния в структуру оксида.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (Проект FWUR-2024-0032). Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

В работе использовано оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН.

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meloni E., Martino M., Palma V. // Catalysts. 2020. № 10. Iss. 3. P. 352.
2. <https://www.doi.org/10.3390/catal10030352>

3. *Pastor-Pérez L., Saché E.L., Jones C., Gu S., Arellano-García H., Reina T.R.* // *Catalysis Today*. 2018. V. 317. P. 108.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.035>
4. *Елецкий П.М., Мироненко О.О., Соснин Г.А. и др.* // *Катализ в промышленности*. 2016. № 16. С. 42.
<https://www.doi.org/10.18412/1816-0387-2016-4-42-50>
5. *Alekseeva M.V., Rekhina M.A., Lebedev M.Y., Zavarukhin S.G., Kaichev V.V., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A.* // *Chem. Select*. 2018. № 18. V. 3. Iss. 18. P. 5153.
<https://www.doi.org/10.1002/slct.201800639>
6. *Prikhod'ko S.A., Popov A.G., Adonin N.Y.* // *Molecular Catalysis*. 2018. V. 461. P. 19.
<https://www.doi.org/10.1016/j.mcat.2018.09.022>
7. *Philippov A.A., Chibiryaev A.M., Martyanov O.N.* // *Catalysis Today*. 2020. V. 355. P. 35.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.033>
8. *Yin W., Venderbosch R.H., He S., Bykova M.V., Khromova S.A., Yakovlev V.A., Heeres H.J.* // *Biomass Conversion Biorefinery*. 2017. V. 7. P. 361.
<https://www.doi.org/10.1007/s13399-017-0267-5>
9. *Bykova M.V., Ermakov D.Y., Kaichev V.V., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Lebedev M.Yu., Yakovlev V.A.* // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2012. V. 113–114. P. 296.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.051>
10. *Chen N., Gong S., Qian E.W.* // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2015. V. 174–175. P. 253.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.011>
11. *Zhang H., Lin H., Zheng Y.* // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 160–161. P. 415.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.043>
12. *Nepomnyashchiy A.A., Buluchevskiy E.A., Lavrenov A.V., Yurpalov V.L., Gulyaeva T.I., Leont'eva N.N., Talzi V.P.* // *Rus. J. Appl. Chem*. 2017. V. 90. P. 1944.
<https://www.doi.org/10.1134/S1070427217120084>
13. *Santillan-Jimenez E., Morgan T., Loe R., Crocker M.* // *Catalysis Today*. 2015. V. 258. P. 284.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.004>
14. *Jin W., Pastor-Pérez L., Shen D. et al.* // *Chem. Cat. Chem*. 2019. V. 11. № 3. P. 924.
<https://www.doi.org/10.1002/cctc.201801722>
15. *Кукушкин П.Г., Елецкий П.М., Булавченко О.А., Сараев А.А., Яковлев В.А.* // *Катализ в промышленности*. 2019. № 1. С. 40.
<https://www.doi.org/10.18412/1816-0387-2019-1-40-49>
16. *Smirnov A.A., Shilov I.N., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Yakovlev V.A.* // *Chem. Select*. 2019. V. 4. № 24. P. 7317.
<https://www.doi.org/10.1002/slct.201901087>
17. *Thalinger R., Gocyla M., Heggen M., Dunin-Borkowski R., Grünbacher M., Stöger-Pollach M., Schmidmair D., Klötzer B., Penner S.* // *J. Catalysis*. 2016. V. 337. P. 26.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.01.020>
18. *Aghayan M., Potemkin D.I., Rubio-Marcos F., Uskov S.I., Snytnikov P.V., Hussainova I.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. № 50. P. 43553.
<https://www.doi.org/10.1021/acsami.7b08129>
19. *Pakharukova V.P., Potemkin D.I., Stonkus O.A., Kharchenko N.A., Saraev A.A., Gorlova A.M.* // *J. Phys. Chem. C*. 2021. V. 125. № 37. P. 20538.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05529>
20. *Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Kuvshinov G.G., Plyasova L.M.* // *J. Catalysis*. 1999. V. 187. № 1. P. 77.
<https://www.doi.org/10.1006/jcat.1999.2562>
21. *Bykova M.V., Bulavchenko O.A., Ermakov D.Y., Lebedev M.Yu., Yakovlev V.A., Parmon V.N.* // *Catalysis Industry*. 2011. V. 3. P. 15.
<https://www.doi.org/10.1134/S2070050411010028>
22. *Takeshi E., Billinge S.J.L.* // *Pergamon Mater. Series*. 2012. V. 16. P. 55.
<https://www.doi.org/10.1016/B978-0-08-097133-9.00003-4>
23. TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data // *User's Manual*. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
24. *Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V. et al.* // *Phys. Procedia*. 2016. V. 84. P. 19.
<https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>
25. *Qiu X., Thompson J.W., Billinge S.J.L.* // *J. Appl. Cryst.* 2004. V. 37. № 4. P. 678.
<https://www.doi.org/10.1107/S0021889804011744>
26. *Farrow C.L., Juhas P., Liu J.W., Bryndin D., Božin E.S., Bloch J., Proffen Th., Billinge S.J.L.* // *J. Phys.: Cond. Matter*. 2007. V. 19. № 33. P. 335219.
<https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/19/33/335219>
27. *Pakharukova V.P., Moroz É.M., Zyuzin D.A.* // *J. Struct. Chem*. 2010. V. 51. P. 274.
<https://www.doi.org/10.1007/s10947-010-0042-y>
28. *Moroz E.M.* // *Rus. Chem. Rev*. 2011. V. 80. P. 293.
<https://www.doi.org/10.1070/RC2011v080n04ABEH004163>
29. *Gates-Rector S., Blanton T.* // *Powder Diffr.* 2019. V. 34. Iss. 4. P. 352.
<https://www.doi.org/10.1017/S0885715619000812>
30. *Zagorac D., Müller H., Ruehl S., Zagorac J., Rehme S.* // *J. Appl. Cryst.* 2019. V. 52. P. 918.
<https://www.doi.org/10.1107/S160057671900997X>

Structural Features Investigation of a Highly Dispersed NiO–SiO₂ Catalyst by X-ray Analysis of the Atomic Pair Distribution Function

M. D. Mikhnenko^{1,2,*}, S. V. Cherepanova¹, A. N. Shmakov^{1,3}, M. V. Alekseeva¹,
R. G. Kukushkin¹, V. A. Yakovlev¹, V. P. Pakharukova^{1,2}, O. A. Bulavchenko^{1,2}

¹FRC Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

²Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia

³SKIF, Boreskov Institute of Catalysis, Kol'tsovo, 630559 Russia

*e-mail: m.mikhnenko@catalysis.ru

In the present work NiO and NiO–SiO₂ were investigated by X-ray diffraction and radial atomic pair distribution methods. By X-ray diffraction method, it was determined that the NiO particle sizes have coherent scattering region of more than 100 nm, while the NiO–SiO₂ sample has a particle size of about 2–3 nm. At the same time, full-profile Rietveld simulation does not describe the effects observed on diffraction: the asymmetry of peaks, the appearance of an additional shoulder of peak 111 in the area of small angles, so the radial atomic pair distribution method was used to analyze the structure. During the simulation of the experimental atomic pair distribution curve, 3 different models were used: pure NiO, a mixture of NiO and Ni₂SiO₄, and a modified NiO model with Si embedded in the lattice. The latter model was created based on the assumption of silicon incorporation into the NiO structure, which can be evidenced by X-ray diffraction data. According to the results of radial atomic pair distribution modeling it is the latter model that gives the best description of the observed effects: significantly increased unit cell parameter, compared to the sample without SiO₂ addition, as well as decreased metal cation–oxygen distances in the structure, while cation–cation distances are increased.

Keywords: structure, defects, radial atomic pair distribution method, diffraction, nickel oxide, synchrotron radiation, modeling.