

УДК 543.427:543.422.8:539.261:544.47

СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА МОДЕЛЬНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПО ДАННЫМ МЕТОДА XAFS

© 2013 г. В. В. Кривенцов¹, Е. П. Якимчук¹, Б. Н. Новгородов¹, Д. И. Кочубей¹,
И. Л. Симакова¹, Д. А. Зюзин¹, Д. Г. Аксенов¹, А. В. Чистяков², А. С. Федотов²,
К. В. Голубев², В. Ю. Мурзин², М. В. Цодиков²

E-mail: riven@mail.ru

С целью изучения природы активности и генезиса наноструктурированных мембранно-каталитических систем Pd–Mn были получены модельные низкопроцентные металлооксидные палладиевые катализаторы (из ацетатных комплексов Pd и Mn). Методами EXAFS и XANES выполнено комплексное исследование полученных модельных соединений-предшественников, особенностей металлических компонентов в гелях и оксидах, генезиса активного компонента, локальной структуры, зарядового состояния. Рассмотрены возможные варианты структурных моделей стабилизации металлов на оксидном носителе.

DOI: 10.7868/S036767651309024X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое число работ посвящено разработке направленного формирования гетерометаллических оксидов, обладающих высокой организацией структуры и пористости. Одним из перспективных подходов к формированию сложных наноструктурированных металлооксидных катализаторов являются алкоксо-методы [1–3]. В ряде работ представлены результаты, демонстрирующие чувствительность этого метода к химии предшественников, в качестве которых используют алкоксиды совместно с другими металлокомплексными со-реагентами: так называемыми, темплатами, позволяющими осуществить направленное формирование структурно организованных оксидных соединений [4, 5]. В [6, 7] показана перспективность использование этого подхода с целью модификации внутренней поверхности пористых мембранных носителей высокодисперсными металлсодержащими каталитически активными покрытиями. В [8, 9] были получены мембранно-каталитические системы на основе алкоксида титана и оригинальных гетерометаллических хелатных и ацетатных комплексов металлов VI–VIII групп, которые из коллоидных стабилизированных растворов наносили на внутреннюю поверхность микроканалов керами-

ческих мембран, изготовленных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. Применение подобных систем эффективно во многих промышленно-важных процессах. Так, например, Pd–Mn-мембранные наноструктурированные каталитические системы проявляют высокую активность в реакциях углекислотного реформинга метана в синтез-газ и конверсии продуктов переработки биомассы. Было установлено, что системы, приготовленные из бинарных комплексов, имеют активность существенно выше, чем аддитивная активность систем синтезированных из отдельных мооядерных комплексов.

С целью изучения природы активности и генезиса наноструктурированных мембранно-каталитических Pd–Mn-систем были получены модельные низкопроцентные металлооксидные катализаторы на основе ацетатных комплексов Pd и Mn, ранее разработанных и структурно охарактеризованных в [10]. Методами EXAFS и XANES выполнено комплексное исследование полученных модельных соединений-предшественников, особенностей металлических компонентов в гелях и оксидах, генезиса активного компонента, локальной структуры, зарядового состояния.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза модельных оксидных систем PdMn/TiO₂ использовали бутилат титана и оригинальные гетерометаллические ацетатные комплексы: PdMn(OAc)₄ · H₂O, с мостиковыми ацетатными группами, являющиеся координационными соединениями Pd(2+) с ионами Mn(2+).

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск.

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва.

Ацетатные комплексы, взятые в количестве, необходимом для получения Pd–Mn/TiO₂ оксидных систем, содержащих 2% Pd и 1% Mn, растворяли в метиловом спирте при $T = 25^\circ\text{C}$ и добавляли при перемешивании в токе Ar к раствору бутилата титана в толуоле. Для формирования оксида Pd/TiO₂ использовали ацетатный комплекс палладия Pd₃(OAc)₆ · CH₂Cl₂, который растворяли в абсолютном бензоле при комнатной температуре. Далее раствор, содержащий Pd в количестве, необходимом для получения оксидной системы 2% Pd/TiO₂, соединяли с раствором *n*-бутилата титана в токе Ar и перемешивали на магнитной мешалке ($T = 25^\circ\text{C}$, 30 мин). Затем к золям, содержащим предшественники сложных металлооксидов, прикапывали стехиометрическое количество воды и спиртоводного раствора H₂O/C₂H₅OH = 1. После перемешивания растворители отгоняли в вакууме (10 мм рт. ст.). Свежевыделенные гели сушили и прокаливали ($T = 100^\circ\text{C}$, 5 ч). Оксиды получали прокалкой гелей в токе Ar ($T = 500^\circ\text{C}$, 6 ч).

Для рентгенофазового анализа образцов (РФА) использовали дифрактометр Philips с графитовым монохроматизатором, используя излучение CuK_α. Дополнительно для всех исследуемых образцов был проведен элементный анализ. Согласно данным элементного анализа, практически все органические остатки удаляются в процессе прокалки; исследуемые образцы № 1 – PdMn/TiO₂ (гель), № 2 – PdMn/TiO₂ (оксид) содержат ~2 мас. % Pd и ~1 мас. % Mn.

Спектры EXAFS и XANES (Pd-K, Mn-K) исследованных образцов снимались на EXAFS-спектрометре Сибирского центра СТИ (Новосибирск). Шаг при измерении EXAFS- и XANES-спектров составлял 1.5 и 0.3 эВ соответственно. Для регистрации рентгеновского излучения использовались ионизационные камеры и флуоресцентный детектор. Выделение осциллирующей части $\chi(k)$ проводилось по стандартной методике [11, 12]. Для получения функции радиального распределения атомов (PPA) использовался модуль фурье-преобразования $k^3\chi(k)$ в интервале волновых чисел 3.0–12.5 Å⁻¹. Извлечение структурной информации, т.е. определение расстояний, координационных чисел и факторов Дебая проводилось путем моделирования спектров (процедура подгонки) с помощью программ VIPER [12] и EXCURV92 [13] после предварительной фурье-фильтрации с привлечением литературных рентгеноструктурных данных для реперных массивных соединений при фиксированных значениях факторов Дебая ($2\sigma^2 = 0.009\text{--}0.011 \text{ Å}^2$).

Предварительный анализ распределения частиц по размеру был выполнен методом электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2010. В результате исследования модельных палладий-марганцевых катализаторов, предше-

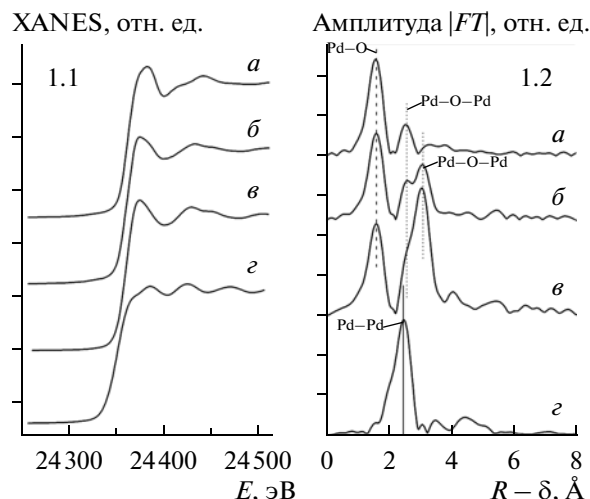


Рис. 1. Спектры (1.1) XANES (Pd-K) и кривые (1.2) PPA (функции радиального распределения атомов) локального окружения Pd для исследованных образцов: *a* – № 1 – PdMn/TiO₂ (гель); *б* – № 2 – PdMn/TiO₂ (оксид), $T = 500^\circ\text{C}$; *в* – PdO репер; *г* – Pd⁰ – фольга.

ственников мембранно-каталитических систем методом ПЭМ показано, что усредненный размер наночастиц активного компонента примерно одинаков и составляет ~1.5–2.5 нм.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры XANES (Pd-K) и кривые PPA (функции радиального распределения атомов локального окружения Pd) для исследованных образцов № 1 – PdMn/TiO₂ (гель), № 2 – PdMn/TiO₂ (оксид) и реперных соединений палладия представлены на рис. 1.1–2(*a–г*). Спектры XANES (Mn-K) и кривые PPA (функции радиального распределения атомов локального окружения Mn) для исследованных образцов № 1 – PdMn/TiO₂ (гель), № 2 – PdMn/TiO₂ (оксид) и реперных соединений марганца представлены на рис. 2.1–2(*a–ж*). Структурные данные (полученные из спектров EXAFS) для локального окружения палладия (R – расстояния, Å; N – координационные числа) для исследованных образцов № 1, № 2 и реперных соединений представлены в таблице.

Следует отметить, что применение рентгенофазового анализа (РФА) к исследованию данной системы осложняется тем, что образцы гелей являются полностью рентгеноаморфными, тогда как в случае оксидов практически отсутствует вклад значимых дифракционных пиков от содержащих Pd и Mn фаз активного компонента в общую дифрактограмму на фоне высокоинтенсивных пиков носителя. На основании анализа рентгеновских дифракционных данных можно утверждать только, что носитель – оксид титана – кристаллизуется в

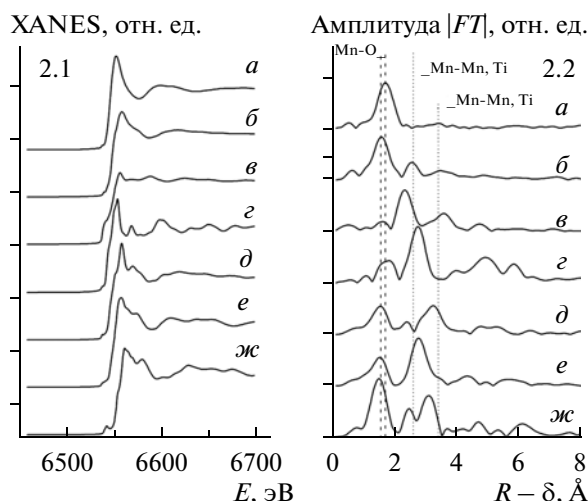


Рис. 2. Спектры (2.1) XANES (Mn-K) и кривые (2.2) РРА (функции радиального распределения атомов) локального окружения Mn для исследованных образцов: *a* – № 1 – PdMn/TiO₂ (гель); *б* – № 2 – PdMn/TiO₂ (оксид), $T = 500^\circ\text{C}$; *в* – Mn⁰ – репер; *г* – MnO – репер; *д* – Mn₃O₄ – репер; *е* – Mn₂O₃ – репер; *жс* – MnO₂ – репер.

структуре анатаза. Анализ данных XANES (Pd-K) для исследованных образцов № 1, № 2 и реперных соединений палладия (рис. 1.1) позволяет заключить, что образцы № 1 и № 2 содержат только оксидные соединения Pd(2+). Вклад металлического Pd⁰ в спектрах XANES для образцов № 1 и № 2 не обнаружен (в пределах погрешности метода 5–10%). Для образца № 2 установлено, что палладий присутствует преимущественно в виде оксида – PdO. Действительно XANES-спектр образца № 2 однотипен с таковым реперного PdO. При детальном сравнении спектров XANES (Pd-K-край) для образцов № 1 и № 2 (рис. 1.1*a, б*) выявлены только весьма незначительные отличия в форме и особенностях спектров, положение края остается неизменным. Можно предполагать, наличие вклада как от остатков (фрагментов) комплексов Pd–Mn, так и наночастиц PdO.

Анализ EXAFS-данных – кривых РРА (функций радиального распределения атомов локального окружения Pd) и результатов подгонки (таб-

лица) для исследованных образцов (рис. 1.2*a–г*) в сравнении с рентгеновскими дифракционными литературными данными для массивных соединений [14, 15] позволяет утверждать следующее:

На кривых РРА для двух исследованных образцов № 1, № 2 и реперного PdO (рис. 2*a–в*), в области расстояний до 4.0 Å, присутствует несколько значимых пиков. Первый высокоамплитудный пик, (в области около ~1–2 Å) был отнесен к расстояниям Pd–O, последующие – к дальним расстояниям Pd–Pd в оксидных соединениях. Образцы № 1 и № 2 содержат только оксидные соединения Pd (2+). Присутствие металлического Pd⁰ на кривых РРА для образцов № 1 и № 2 не обнаружено (в пределах погрешности метода 5–10%), поскольку отсутствует высокоинтенсивный пик $R_{\text{Pd-Pd}} = \sim 2.73\text{--}2.78$ Å, характерный для металла (рис. 1.2*г*). Для данной системы окончательное формирование ближайшего кислородного окружения Pd (анионной подрешетки) происходит уже на стадии геля (небольшое повышение к.ч. до 4.1 и некоторое укорочение расстояния Pd–O (1.98 Å) в сравнении с реперным оксидом (~2.01 Å) можно объяснить более симметричным кислородным окружением и/либо некоторым вкладом от кислородного октаэдра переходного соединения, полученного при распаде исходного Pd–Mn-комплекса). Далее на стадии получения оксида (прокалка $T = 500^\circ\text{C}$) не происходит значительных изменений в пределах точности метода, полученный набор $R_{\text{Pd-O}} = \sim 2.00$ Å, $N = \sim 3.8$ близок к таковому для реперного PdO.

Формирование катионной подрешетки относительно Pd начинается на стадии образования геля, так полученный набор для первого расстояния $R_{\text{Pd-Pd}} = \sim 2.99$ Å, $N = \sim 2.0$, однозначно свидетельствует об образовании фазы зарождения оксида палладия. Однако следует отметить, что второе расстояние Pd–Pd (~3.50–3.55 Å) имеет при предварительной подгонке низкое к.ч. (~1.0) и несколько отличается от расстояния (~3.43 Å) для PdO.

Далее на стадии получения оксида (при прокалке $T = 500^\circ\text{C}$) происходит окончательное формирование катионной подрешетки относительно Pd. Полученные значения $R_{\text{Pd-Pd}} = \sim 3.03$ Å и $R_{\text{Pd-Pd}} = \sim 3.45$ Å достаточно близки к значениям

Данные EXAFS локального окружения палладия для исследованных образцов (R – расстояния, Å; N – координационные числа)

№ образца	№ 1 – Pd–Mn/TiO ₂ (гель)		№ 2 – Pd–Mn/TiO ₂ (оксид)		PdO репер		PdO [14]		Pd ⁰ [15]	
	R , Å	N	R , Å	N	R , Å	N	R , Å	N	R , Å	N
Pd–O	1.98	4.1	2.00	3.8	2.01	4.0	2.01–2.02	4	–	–
Pd–Pd	2.99	2.0	3.03	2.5	3.02	4.1	3.01–3.03	4	2.74–2.78	12
Pd–Pd	3.50–3.55	~1.0	3.45	3.4	3.43	8.0	3.41–3.44	8	–	–

для реперного оксида палладия (3.02 Å и 3.043 Å), но соответствующие коорд. числа $N \sim 2.5$ и $N \sim 3.4$ имеют более низкие значения в сравнении с таковыми для репера (4 и 8 соответственно).

Основываясь на полученных структурных данных, можно предположить, что происходит образование высокодисперсной нанопазы PdO, стабилизированной на оксидном носителе TiO₂. Следует отметить, что возможные искажения локальной структуры (в сравнении с реперным PdO) для данных наночастиц, по-видимому связаны как с размерными эффектами, так и с влиянием ионов второго металла — Mn.

Анализ данных XANES (Mn-K) для исследованных образцов и реперных соединений марганца (рис. 2.1а–ж) позволяет сделать следующие выводы.

Образцы № 1 и № 2 содержат только оксидные соединения Mn. Вклад металлического Mn⁰ в спектрах XANES для образцов № 1 и № 2 не обнаружен. На основании сравнения и детального анализа положения края, формы и особенностей спектров образца № 1 и реперных соединений можно предполагать, что на стадии образования геля (образец № 1) марганец присутствует преимущественно в виде оксидных соединений Mn(2+), тогда как в образце № 2 наиболее значительный вклад (не менее 70–80%) вносят соединения Mn(3+). Также возможно, что часть марганца присутствует в виде соединений Mn(4+), и только весьма незначительная часть — в виде соединений Mn(2+): не более 10%.

Анализ EXAFS-данных (кривых PPA-функций радиального распределения атомов локального окружения марганца) для исследованных образцов и реперов (рис. 2.2а–ж) в сравнении с рентгеновскими дифракционными (XRD) литературными данными для массивных соединений и предварительных результатов подгонки (fitting) позволяет сделать следующие выводы.

Образцы № 1 и № 2 содержат только оксидные соединения марганца. Вклад металлического Mn⁰ для образцов № 1 и № 2 не обнаружен. Первый высокоамплитудный пик, присутствующий на кривых PPA для образцов № 1, № 2 в области около 1–2 Å, был отнесен к расстояниям Mn–O. Следует отметить, что, положение данного пика при переходе от геля к оксиду изменяется (расстояние Mn–O значительно укорачивается, тогда как амплитуда пика несколько понижается). Следующие два низкоинтенсивных пика присутствующие на кривой PPA для образца № 2 (в области около 2–3 Å и 3–4 Å), были отнесены к расстояниям Mn–Mn (Mn, Ti) в оксидных соединениях. Для образца № 1 (гель) данные пики практически не выражены (не наблюдаются): так, первый пик (в области около 2–3 Å) вовсе отсутствует, тогда

как второй пик (в области около 3–4 Å) имеет очень низкую амплитуду.

Следует отметить, что наблюдается значительное совпадение положений и величин амплитуд пиков Mn–O на кривых PPA (рис. 2.2) для образца № 2 и реперов Mn₂O₃ и Mn₃O₄.

С другой стороны, для более дальних пиков, соответствующих расстояниям Mn–Mn на кривых PPA (рис. 2.2) для образца № 2 и реперов, подобная тенденция не установлена (и положения пиков и амплитуды не совпадают с таковыми для реперов). Полученный при предварительной подгонке набор расстояний и координационных чисел для образца № 1 (гель): $R_{\text{Mn-O}} = \sim 2.11$ Å, $N = \sim 4.9$, тогда как для образца № 2 (оксид) возможен набор: $R_{\text{Mn-O}} = \sim 2.03$ Å, $N = \sim 4.5$; $R_{\text{Mn-Mn (Mn, Ti)}} = \sim 2.96$ –3.02 Å, $N = \sim 2$; $R_{\text{Mn-Mn (Mn, Ti)}} = \sim 3.7$ –3.8 Å, $N = \sim 1$.

Из анализа литературных дифракционных данных для оксидных массивных соединений марганца [16–21] следует, что, при изменении степени окисления от Mn(2+) к Mn(4+) среднее расстояние Mn–O может меняться от 2.2 Å до 1.9 Å. Достаточно хорошо изучена структура смешанных массивных соединений Mn–Ti–O [22–24]. Так, например, среднее значение расстояния Mn–O составляет 2.1 Å для соединения Mn₂TiO₄. И хотя для структур некоторых массивных оксидных соединений марганца характерны близкие значения расстояний Mn–Mn (~3 Å и 3.6–3.9 Å) к полученным при подгонке для образца № 2, все-таки наибольшее соответствие полученный набор расстояний имеет со структурой TiO₂ — анатаза [25] ($R_{\text{Ti-O}} = \sim 1.94$ –1.98 Å, $N = 6$; $R_{\text{Ti-Ti}} = \sim 3.0$ –3.04 Å, $N = 4$; $R_{\text{Ti-Ti}} = \sim 3.74$ –3.78 Å, $N = 4$).

Следует отметить, что ранее нами было показано, что для систем Pd–Co [26, 27], (полученных по схожим методикам синтеза), характерно образование смешанных оксидных соединений сложного состава. В данном случае также вполне обоснованно можно предполагать образование сложной нанопазы взаимодействия MnO_x–TiO₂. Принимая во внимание все вышесказанное, можно предположить, что при переходе от геля к оксиду при прокатке $T = 500^\circ\text{C}$ меняется степень окисления значительной части ионов марганца. Вероятно, что для геля № 1 наибольший вклад вносят оксидные соединения Mn(2+) с симметричным ближайшим кислородным окружением (скорее всего искаженный октаэдр). Однако практическое отсутствие значимых дальних пиков Mn–Mn на кривой PPA свидетельствует о сильной разупорядоченности в системе, и сделать однозначный вывод о сформированной структуре геля (со стороны марганца) на настоящий момент затруднительно.

Для оксида № 2 наибольший вклад (~70–80%) вносят оксидные соединения Mn(3+) с симметричным ближайшим кислородным окружением

(скорее всего, искаженный октаэдр). Возможен также некоторый вклад от оксидных соединений $Mn(4+)$ и незначительный — от $Mn(2+)$. Можно предполагать наличие искаженных (дефектных) поверхностных наночастиц — MnO_x . Однако, по всей видимости, большая часть ионов марганца внедряется в приповерхностную структуру анатаза, при этом, возможно, происходит стабилизация изолированных локализованных по дефектам ионов и образование сложной наночастицы взаимодействия MnO_x-TiO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами EXAFS и XANES выполнено комплексное исследование особенностей состояния и генезиса активного компонента модельных низкопроцентных металлооксидных катализаторов как перспективных предшественников мембранных каталитических систем, приготовленных из ацетатных комплексов Pd и Mn. Найдено, что формирование катионной подрешетки начинается на стадии геля через образование фазы зарождения оксида палладия. В исследованных катализаторах Pd находится в окисленном состоянии, преимущественно в виде дефектной наночастицы PdO, стабилизированной на оксидном носителе TiO_2 . Установлено наличие дефектных поверхностных наночастиц — MnO_x . Найдено, что часть ионов марганца внедряется в приповерхностную структуру анатаза, при этом происходит стабилизация изолированных, локализованных по дефектам ионов и образование сложной наночастицы взаимодействия MnO_x-TiO_2 . Показано, что искажения локальной структуры для палладиевых наночастиц обусловлены как размерными эффектами, так и стабилизирующим влиянием ионов второго металла.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Исследования проводились в рамках проектов Президиума РАН (программа 24), Минобрнауки РФ №14.518.11.7022, РФФИ (120301154, 120390840-мол_рф_нр, 120301039, 120390850-мол_рф_нр, 100301005).

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abe Y., Gunji T., Kimata Y. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 121. P. 21.
2. Turova N.Y., Turevskaya E.P., Yanovskaya M.I. et al. The Chemistry of Metal Alkoxides. Kluwer: Acad. Publ. 2001. 384 c.
3. Tanaka K., Murakami Y., Imai T. et al. // Chem. Lett. Chem. Soc. Jap. 2001. P. 1280.
4. Ellert O.G., Petrunenko I.A., Tsodikov M.V. et al. // Sol-Gel Sci. Technol. 1997. V. 8. P. 213.
5. Teleshev A.T., Vasilyeva L.N., Nifantiev E.E. et al. // Rus. Chem. Bull. 2003. V. 52(9). C. 2083.
6. Tsodikov M.V., Teplyakov V.V., Magsumov M.I. et al. // Kin. and Catal. 2006. V. 47(1). P. 25.
7. Teplyakov V.V., Pisarev G.I., Magsumov M.I. et al. // Catal. Today. 2006. V. 118. P. 7.
8. Vladimir Teplyakov, Mark Tsodikov, Ilya Moiseev et al. // Proc. Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries PERMEA. 2–6 September 2007. Siofok, Hungary, 2007. P. 39.
9. Loktev A.C., Parkhomenko K.V., Dedov A.G. et al. // Chimicheskaya Tehnologiya (Chemical Technology). 2008. V. 5. C. 208.
10. Nefedov S.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. // Inorg. Chem. Commun. 2006. V. 5. C. 208; Козицына Н.Ю., Неведов С.Е., Черкашина Н.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. Т. 9. С. 2149.
11. Кочубей Д.И. EXAFS-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: Наука, 1992. 146 с.
12. Klementiev K.V. // Code VIPER for Windows, free-ware; Klementiev K.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 209.
13. Binsted N., Campbell J.V., Gurman S.J. et al. EXCURV92 program code, SERC Daresbury Laboratory, UK. 1991.
14. ICSD Collection Code 24692, 26598 — тетрагональный PdO.
15. ICSD Collection Code 64915, 64916, 64918 — Pd^0 .
16. ICSD Collection Code 42774, 42743 — Mn^0 .
17. ICSD Collection Code 28898, 29327 — MnO .
18. ICSD Collection Code 30005 — Mn_3O_4 .
19. ICSD Collection Code 24342, 33647 — Mn_2O_3 .
20. ICSD Collection Code 16956 — Mn_5O_8 .
21. ICSD Collection Code 76430, 20227 — MnO_2 .
22. ICSD Collection Code 22313, 28371 — Mn_2TiO_4 .
23. ICSD Collection Code 22383, 28325 — $MnTi_2O_4$.
24. ICSD Collection Code 44407, 60006 — $MnTiO_3$.
25. ICSD Collection Code 9852, 9853 — TiO_2 (анатаз).
26. Kriventsov V.V., Novgorodov B.N., Kochubey D.I. et al. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. 2007. V. 575. P. 180.
27. Kriventsov V.V., Novgorodov B.N., Yakimchuk E.P. et al. // J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2010. V. 4(4). P. 636.