

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова
Х И М И Ч Е С К И Й Ф А К У Л Ь Т Е Т

Кафедра физической химии

П.А. Чернавский, Г.В. Панкина, В.В. Лунин

Методические разработки к практическим работам по спецкурсу
”Методы магнитометрии в гетерогенном катализе”

Москва – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Основные понятия физики магнетизма	3
Техника эксперимента.....	4
Некоторые методические указания.....	5
Измерение основных магнитных величин	5
Исследование хемосорбции магнитометрическим методом.....	7
Магнитные методы <i>in situ</i> для исследования катализаторов синтеза Фишера-Тропша.....	8
Железосодержащие катализаторы.....	8
Кинетика карбидирования железонанесенных катализаторов синтеза Фишера-Тропша.....	11
Кобальтсодержащие катализаторы.....	12
Окисление наночастиц кобальта.....	15
Определение размеров частиц металлического кобальта.....	16
Особенности магнитных методов <i>in situ</i>	18
Рекомендуемая литература.....	19

Введение

Металлнанесенные катализаторы на основе металлов подгруппы железа широко используются в промышленном катализе, в частности, в синтезе Фишера-Тропша. Интерес к ним обусловлен задачами повышения активности и селективности катализаторов в ключевых процессах гидрирования СО. Металлы в высокодисперсном состоянии легко взаимодействуют с реакционной средой, что позволяет говорить о широком спектре топохимических процессов, протекающих в металлнанесенных катализаторах. В частности, это окисление металлов следовыми количествами кислорода, карбидирование, восстановление и т. д. Очевидно, что при разработке эффективных каталитических процессов необходимо иметь по возможности исчерпывающую информацию о топохимических реакциях, сопровождающих каталитический процесс и ведущих к изменению как активности, так и селективности процесса.

Современные методы исследования топохимических процессов в системах, содержащих наночастицы, не всегда позволяют получить достаточно надежные данные о кинетике и механизме этих процессов. Применение магнитных методов весьма эффективно для решения многих проблем, связанных с металл-нанесенными катализаторами на основе металлов ферромагнетиков VIII подгруппы (Fe, Co, Ni) [1]. В настоящем пособии рассматривается нерезонансный метод исследования магнитных свойств.

Отдельную задачу представляет собой определение дисперсности или размера частиц рассматриваемых металлов в катализаторах на их основе. Электронная просвечивающая микроскопия высокого разрешения (ПЭМ), которая, в принципе, позволяет непосредственно измерять размеры частиц, а также получать распределение частиц по размерам, не всегда применима к рассматриваемым объектам и дает удовлетворительные результаты только в случае таких носителей, как углеродные материалы или силикагель. Методы определения размеров частиц нанесенных металлов, основанные на рассеянии рентгеновского излучения, также не всегда позволяют решить задачу о распределении частиц металла по размерам, особенно в тех случаях, когда искомое распределение не одномодальное. Методы магнитометрии, включающие в себя температурно-программируемое восстановление (ТПВ) *in situ*, температурно-программируемое окисление (ТПО) *in situ*, температурно-программируемая реакция (ТПР) *in situ* и термомагнитный анализ (ТМК) позволяют решать многие поставленные задачи.

Основные понятия физики магнетизма

Намагниченность — \mathbf{J} - векторная физическая величина, характеризующая магнитное состояние макроскопического физического тела. Определяется как магнитный момент единицы объема вещества:

$$\mathbf{J} = \text{магнитный момент (M)} / \text{объем(V)}$$

Размерность намагниченности: А/м (в системе СИ) или етп (электромагнитные единицы в системе СГС или эрг/Гс/см³). Намагниченность – величина, непосредственно измеряемая в магнитометре.

Магнитная восприимчивость - χ - определяется отношением намагниченности единицы объема вещества (\mathbf{J}) к напряженности намагничивающего магнитного поля (\mathbf{H}). По своему смыслу восприимчивость является величиной безразмерной:

$$\chi = \mathbf{J} / \mathbf{H}$$

Намагниченность насыщения — \mathbf{J}_s – намагниченность магнитного материала в поле магнитного насыщения; фундаментальная характеристика магнитного материала, является параметром, зависящим от состава и распределения ионов в кристаллической решетке магнетика.

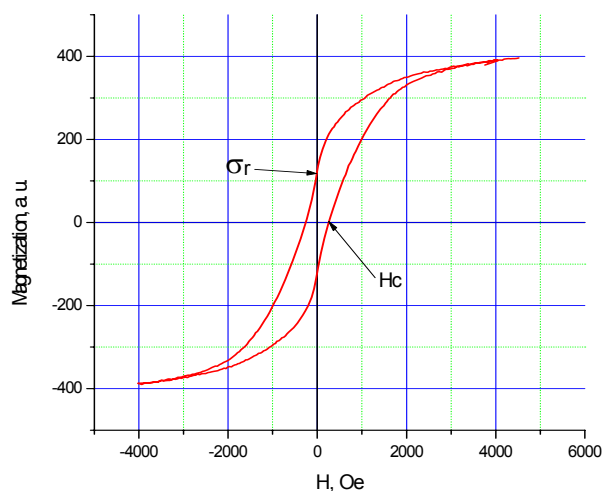


Рис. 1. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля (петля гистерезиса).

Остаточная намагниченность - σ_r - намагниченность, которую имеет ферромагнитный материал при напряжённости внешнего магнитного поля, равной нулю.

Коэрцитивная сила- H_c - это значение напряжённости магнитного поля, необходимое для полного размагничивания ферро- или ферритмагнитного вещества.

Магнитная анизотропия — зависимость магнитных свойств ферромагнетика от направления намагниченности по отношению к структурным осям образующего его кристалла.

Техника эксперимента

Существует несколько способов измерения намагниченности. Классические методы основаны на измерении силы, действующей на образец в неоднородном поле. Это метод Гуи и метод Фарадея. Однако более подходящим методом в случае исследований магнитных свойств в условиях *in situ* является вибрационный магнетометр Фонера.

В основе метода лежит эффект Фарадея суть которого состоит в возникновении потенциала в неподвижно закрепленных катушках при появлении переменного магнитного поля вблизи катушек. Переменное магнитное поле создается колеблющимся образцом, содержащим ферромагнетик. Величина потенциала пропорциональна магнитному моменту образца. Метод вибрационного магнетометра [2,3] наилучшим образом подходит для исследования катализаторов, содержащих металлы-ферромагнетики (Fe, Co, Ni) в условиях *in situ*. На рис.1 приведена принципиальная схема установки [2].

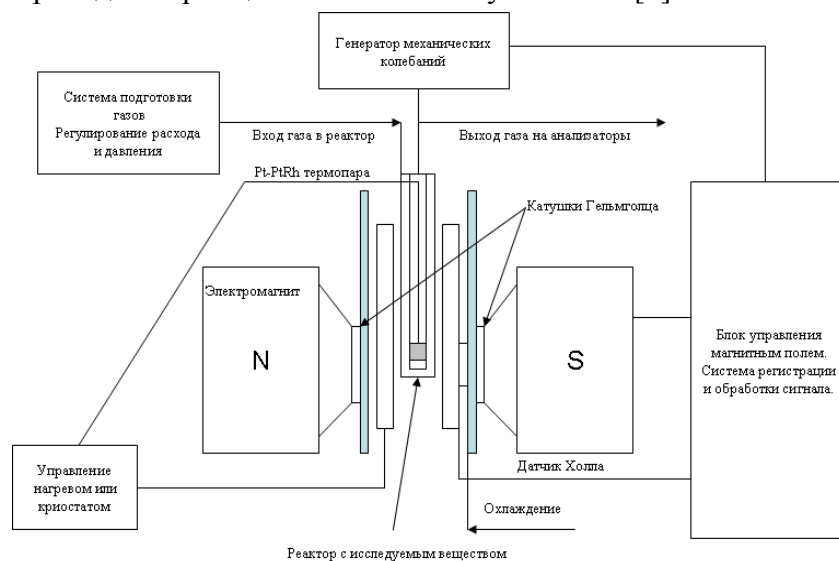


Рис. 2. Принципиальная схема вибрационного магнетометра.

Исследуемый образец катализатора массой от 1 до 50 мг неподвижно закрепляется между двумя газопроницаемыми мембранами из пористого термостойкого материала в кварцевом проточном микрореакторе, являющимся одновременно измерительной ячейкой вибрационного магнитометра. Такая конструкция магнитометра позволяет регистрировать любые топохимические процессы, сопровождающиеся изменением намагниченности исследуемого вещества.

Метод позволяет исследовать топохимические превращения ферромагнитных компонентов (Fe, Co, Ni) катализатора, как в изотермическом, так и в программируемом температурном режиме в контролируемой газовой среде в диапазоне температур от комнатной до 1000 К. Уникальная особенность этого метода состоит в том, что химическую реакцию можно остановить в любой момент времени путем замены реакционной среды на инертный газ и произвести измерение магнитных свойств. В свою очередь из магнитных свойств могут быть получены сведения о количестве металлической фазы, а в ряде случаев, о размере частиц металла и распределении частиц по размерам, что открывает возможности для исследования топохимических реакций, протекающих и в процессе приготовления катализаторов, и непосредственно в каталитической реакции *in situ*. Далее будут продемонстрированы возможности магнитного метода.

Некоторые методические указания

После установки образца в магнитометр следует при помощи микровинта выставить образец по высоте для получения максимального сигнала. Для этого образец должен находиться посередине между измерительными катушками Гельмгольца (рис. 2). Процедуру проводят в поле 3 кЭ.

Перед каждым экспериментом необходимо произвести калибровку прибора. Для этой цели в магнитометр помещают стандартный препарат металлического кобальта массой 1 мг и измеряют намагниченность в поле 3 кЭ. Намагниченность исследуемого образца находят по формуле:

$$J \text{ (emu)} = J_{\text{экс}} * 161 / J_{\text{ст}},$$

где $J_{\text{экс}}$ – экспериментально наблюдаемая намагниченность, $J_{\text{ст}}$ – намагниченность стандарта, 161 [emu/g] – удельная намагниченность Co (см. Табл.1). Если требуется найти удельную намагниченность, то $J \text{ [emu]}$ следует разделить на массу образца.

Измерение основных магнитных величин

Измерение намагниченности насыщения исследуемого образца необходимо для определения концентрации ферромагнетика в образце. С этой целью строят зависимость намагниченности от обратного поля ($1/H$) и находят значение намагниченности при бесконечном поле в точке пересечения прямой $J - 1/H$ с осью ординат. Сравнение экспериментально найденной величиной намагниченности с известной величиной намагниченности чистого компонента дает количество присутствующего ферромагнетика. В Таблице 1 приведены термомагнитные постоянные основных ферро- и ферримагнетиков.

Таблица 1

Вещество	Формула	$J(T=298K)$ emu/g	T Кюри $^{\circ}C$
Железо	Fe	218	770
Кобальт	Co	161	1115
Никель	Ni	58	353
Магнетит	Fe_3O_4	90	570
Цементит	Fe_3C	147	210
χ -карбид железа	Fe_5C_2	142	250
ε -Карбид железа	Fe_2C	160	380

Для определения количества ферромагнитного компонента в исследуемом образце достаточно измеренное значение намагниченности (в emu) поделить на приведённую в Таблице 1 величину намагниченности при $T=298K$.

Измерение петли гистерезиса (рис.1) необходимо для получения основных параметров магнетика: намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы. Для этого на источнике питания магнита задают максимальное напряжение (или ток в зависимости от типа используемого магнита) и далее записывают показания измерителя магнитной индукции и значение намагниченности (этот процесс может быть автоматизирован при наличии соответствующего цифрового выхода у источника питания и измерителя индукции). После установления постоянного значения намагниченности уменьшают напряжение на источнике питания магнита и проводят измерение следующей точки петли. Процедуру повторяют вплоть до достижения нулевого значения поля, после чего переключают полярность магнита и продолжают измерения до достижения максимального значения отрицательного поля. Затем снова уменьшают поле и таким образом замыкают петлю.

Определение температуры Кюри (терромагнитный анализ) необходимо для определения фазового состава образца, особенно в тех случаях, когда ферромагнетик находится в виде наночастиц. В этих случаях рентгенофазовый анализ не всегда позволяет определить фазовый состав из-за значительного уширения рефлексов на дифрактограммах. В этих случаях исследуемый образец нагревают в токе инертного газа до температуры, при которой намагниченность падает до нуля. Зависимость намагниченности от температуры называют терромагнитной кривой (ТМК). Точка пересечения касательной к точке перегиба ТМК с осью абсцисс дает температуру Кюри. Вообще говоря, терромагнитная кривая может содержать не один перегиб и в этом случае можно утверждать, что образец содержит не одну магнитную фазу. При подобных измерениях следует иметь в виду, что в образце при нагревании в инертном газе не должно происходить фазовых переходов или других превращений приводящих к изменению химической природы исследуемого образца. Если ТМК полученные при нагревании и охлаждении не совпадают, то это свидетельствует о изменениях произошедших в магнетике в процессе нагрева и может служить важным отправным пунктом для специального исследования. Отдельно стоит вопрос о зависимости температуры Кюри от размера частиц магнетика. Вопрос этот до настоящего времени остается открытым, однако, из многочисленных опытных данных следует, что зависимость такая имеет место хотя и весьма незначительная, по крайней мере, для целей определения фазы магнетика в катализаторах.

Определение размера частиц магнитной фазы является важной составляющей метода магнитометрии для характеристики катализатора. Строго говоря, определить размер частиц магнитным методом возможно только в случае суперпарамагнитного состояния магнетика, т. е. когда отсутствует коэрцитивная сила и остаточная намагниченность. В этом случае можно использовать уравнение Ланжевена:

$$I = N\bar{\mu}_0 \left(\coth \frac{\bar{\mu}_0 \vec{H}}{kT} - \frac{kT}{\bar{\mu}_0 \vec{H}} \right) = N\bar{\mu}_0 \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) = N\bar{\mu}_0 \cdot L(\alpha)$$

При этом используют приближения слабого и сильного поля (разложение \coth в ряд), что дает:

$$d_{LF}^3 = \frac{18k}{\pi I_s} (\sigma/\sigma_s)/(H/T_m)$$

в приближении слабого поля и

$$d_{HF}^3 = \frac{6k}{\pi I_s} [1 - (\sigma/\sigma_s)]^{-1}/(H/T_m)$$

в приближении сильного поля. Где d – диаметр частицы, I_s – удельная намагниченность при температуре T_m , σ – намагниченность в поле H , σ_s – намагниченность насыщения, k – константа Больцмана ($k=1,38 \cdot 10^{-16}$, I_s (Таблица 1) и σ в единицах етс, H в эрстедах). Для определения d измеряют намагниченность при нескольких значениях поля, соответственно при максимально возможных полях и в поля вблизи нуля, затем берут средние значения и находят d .

В случае присутствия в исследуемой системе помимо суперпарамагнитных частиц еще и однодоменных, но не суперпарамагнитных возможно вычисление параметров логнормального распределения частиц по размерам, однако только для одноосного ферромагнетика, каковым является кобальт. Вычисления корректны только при выполнении условия однодоменности частиц кобальта. Для Co граница однодоменности лежит вблизи 20 нм. При выполнении этого условия можно воспользоваться следующим алгоритмом:

$$\gamma_2 = 1 - \int_{V(T_2)}^{V_{20}} F(V; \mu, \sigma) dV / \int_0^{V_{20}} F(V; \mu, \sigma) dV$$

$$\gamma_1 = 1 - \int_{V(T_1)}^{V_{20}} F(V; \mu, \sigma) dV / \int_0^{V_{20}} F(V; \mu, \sigma) dV$$

$$F(V; \mu, \sigma) = \frac{1}{V\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln V - \mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

$$\bar{V} = \exp(\mu + \sigma^2 / 2), \quad \overline{(V - \bar{V})^2} = \exp(2\mu + 2\sigma^2) - \exp(2\mu + \sigma^2),$$

где $\gamma_i = 2\sigma_r/\sigma_s$. Величину γ_i определяют для двух значений температуры, обычно при комнатной и 100°C. Сопоставление с данными просвечивающей электронной микроскопии дает вполне удовлетворительные результаты, а с учетом того факта, что микроскопия дает средние линейные размеры, а магнитометрия средние объёмные, то совпадение хорошее.

Исследование хемосорбции магнитометрическим методом

Если в наночастицах магнетика отношение количества поверхностных атомов к общему количеству атомов в частице достаточно велико то магнитные свойства могут существенно зависеть от природы хемосорбированных на поверхности частицы веществ. Это обусловлено тем, что d-орбитали поверхностных атомов связываются хемосорбированными молекулами и исключаются тем самым из обменного магнитного взаимодействия. Так при адсорбции водорода на частицах Ni размером около 6 нм наблюдается резкое падение намагниченности, а при последующей десорбции водорода в токе аргона происходит рост намагниченности.

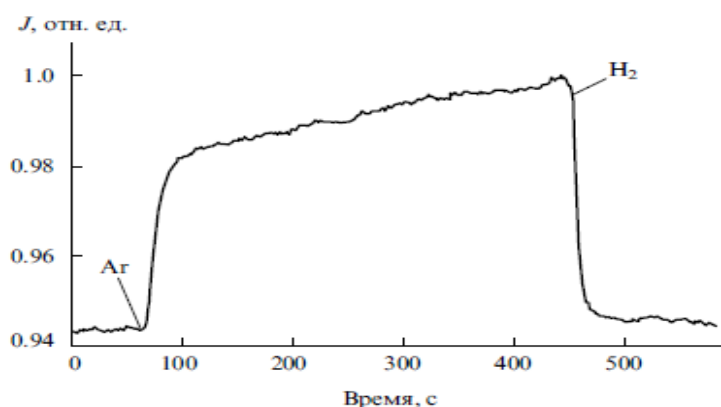


Рис. 3. Изменение намагниченности при адсорбции и десорбции H₂ на катализаторе Ni/Cr₂O₃ при 400 К.

На рис. 3 приведена зависимость намагниченности от времени при десорбции и адсорбции H₂ на Ni/Cr₂O₃ при 400 К. По существу, такая зависимость позволяет исследовать кинетику адсорбции и десорбции H₂.

Магнитные методы *in situ* для исследования катализаторов синтеза Фишера-Тропша.

Магнитные методы *in situ* дают следующие характеристики о катализаторах СФТ. Во-первых, степень восстановления, когда измерение концентрации металла производится в любой момент времени. Во-вторых, магнитный метод дает информацию об окислении частиц металла. Кроме того, в ряде случаев можно вычислить кинетические параметры процессов восстановления в газе-восстановителе и синтез-газе.

В противоположность традиционному методу ТПВ, который проводится в среде разбавленного в аргоне 5%Н₂, магнитные измерения можно проводить в чистом водороде. Это приводит к более надежным данным о степени восстановления Me. Показано [3], что проведение ТПВ в смеси Ar +5%Н₂ приводит к меньшим степеням восстановления кобальта, чем в чистом водороде. Магнитный метод позволяет увидеть Т начала появления металла, что очень существенно для описания и предсказания каталитических свойств катализаторов СФТ.

Железосодержащие катализаторы

В процессе ТПВ в случае нанесенных оксидов железа при последовательном восстановлении всей цепочки оксидов железа $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ наблюдается изменение намагниченности [3].

На рис. 4 приведена зависимость намагниченности от температуры, полученная в процессе программированного нагрева (ТПВ) катализатора Fe_2O_3/SiO_2 (12 масс.% Fe на силикагеле КСК-2) в токе водорода. Температуры T_1 , T_2 , T_3 , соответствующие точкам А, В, С на рис. 4, зависят от скорости нагрева. Пунктиром обозначены ТМК, полученные в процессе охлаждения образца от заданной температуры до комнатной. На оси абсцисс указана температура Кюри железа (1043°K).

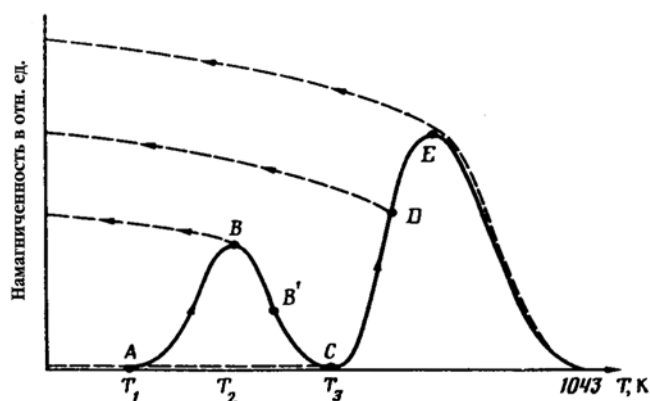


Рис.4. Зависимость намагниченности от температуры в процессе ТПВ катализатора Fe_2O_3/SiO_2 (12 масс.% Fe) в токе водорода.

Сочетание метода ТПВ с непрерывным измерением намагниченности существенно облегчает задачу соотнесения пиков на ТПВ спектре. Первый пик на спектре ТПВ отвечает переходу Fe_2O_3 в Fe_3O_4 , что сопровождается ростом намагниченности, поскольку магнетит (Fe_3O_4) является ферримагнетиком. Затем наблюдается падение намагниченности при образовании вюстита (FeO) и минимум намагниченности при $T=540^{\circ}C$. Последующий рост намагниченности отражает процесс образования металлического железа. Методика эксперимента [2] такова, что позволяет в любой момент остановить программируемый нагрев и либо резко охладить образец (ТМК), либо продолжить эксперимент в изотермическом режиме. Так, образец катализатора, охлажденный по достижении температуры T_2 , вне зависимости от скорости нагрева, представляет собой Fe_3O_4/SiO_2 с температурой Кюри магнетита, равной $572^{\circ}C$. Закаливание образца по достижении температуры T_3 показало, что система не обладает намагниченностью и представляет фазу вюстита FeO , являющая-

ся антиферромагнетиком. При нагревании образца выше температуры T_3 рост намагниченности обусловлен появлением в системе α -Fe, что подтверждено на рентгеновских дифрактограммах охлажденных образцов. Методика позволяет определять концентрации магнитных фаз в любой точке термомагнитной кривой.

Влияние промоторов на примере системы Pt/Fe/SiO₂ на спектры ТПВ представлено на рис. 5. ТПВ спектр отражает эффект спилловера водорода с Pt на носитель и оксид железа, благодаря которому наблюдается существенное понижение температуры начала восстановления. Следует отметить, что степень восстановления Fe в присутствии Pt существенно выше, чем в катализаторе Fe₂O₃/SiO₂, восстановленном в тех же условиях. в присутствии Pt. Магнитные измерения (по величине коэрцитивной силы) и рентгенометрическое измерение размера частиц Fe показало, что для катализатора Pt/Fe₂O₃/SiO₂ средний размер частиц Fe составляет ~ 20 нм, а в катализаторе Fe/SiO₂ - 15 нм.

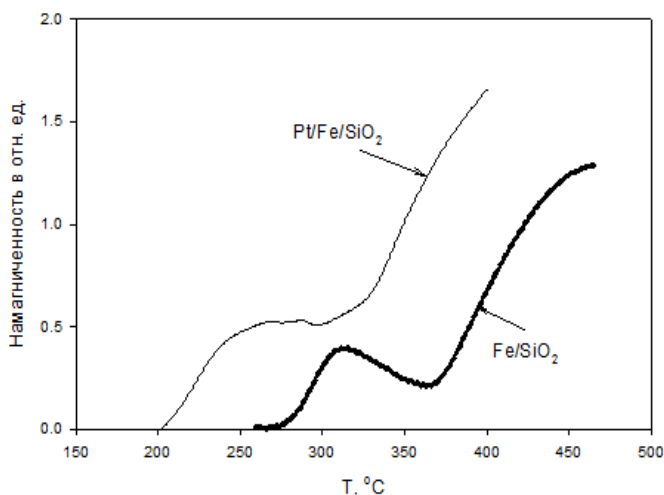


Рис. 5. ТПВ спектр системы Pt/Fe/SiO₂

На рис. 6 показано влияние добавок меди на спектр ТПВ на примере Fe/SiO₂. В присутствие меди наблюдается дополнительный пик при 220°C, по всей вероятности, отвечающий восстановлению CuO, а также уменьшение температуры (на 100°C) начала восстановления гематита. Максимальная скорость роста намагниченности, обусловленная образованием магнетита, по температуре совпадает с максимумом скорости поглощения водорода, отвечающей процессу Fe₂O₃ → Fe₃O₄.

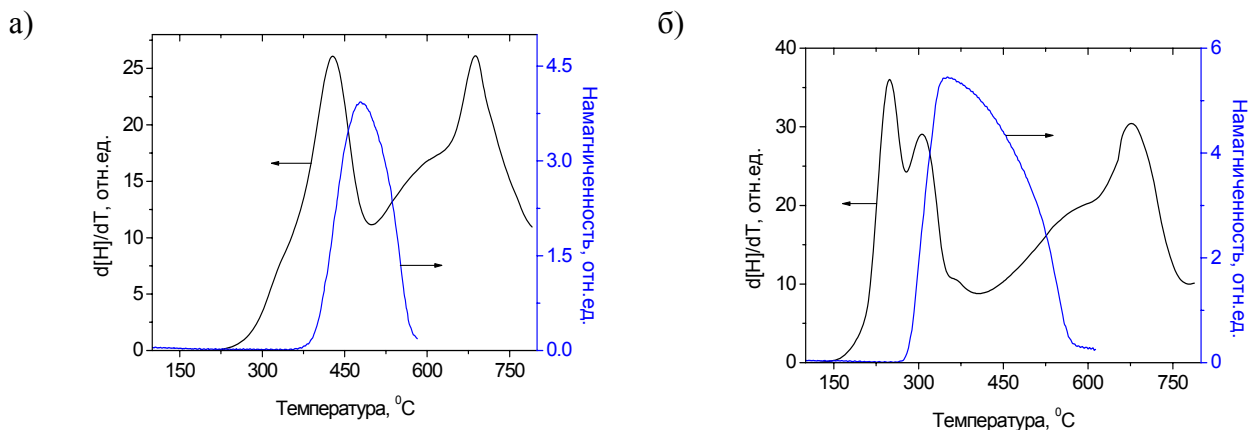


Рис. 6. Спектры ТПВ в токе 5%H₂/Ar (а – Fe/SiO₂, б – FeCu/SiO₂).

Сложнее картина восстановления оксидов железа, нанесенных на оксид алюминия (γ -Al₂O₃). Это обусловлено эффектом сильного оксид-оксидного взаимодействия в этой системе [3], сопровождающегося образованием многочисленных алюминатов железа с пе-

ременной стехиометрией. Однако, многие алюминаты железа обладают намагниченностью и могут быть идентифицированы по температурам Кюри.

Исследование процессов восстановления нанесенных оксидов в изотермических условиях позволяет получить кинетические параметры восстановления отдельных стадий процесса. При использовании традиционных методов исследования кинетики восстановления таких, как гравиметрия или анализ состава отходящих газов, практически невозможно выделить отдельные стадии процесса.

На рис. 7 (а,б,в) приведены зависимости степени превращения от приведенного времени для процессов восстановления $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 - \text{FeO}/\text{SiO}_2$ и $\text{FeO}/\text{SiO}_2 - \text{Fe}/\text{SiO}_2$, соответственно. Промежуточные продукты восстановления ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, FeO/SiO_2) получали в режиме ТПВ, прерывая процесс восстановления по достижении системой определенного значения намагниченности путем замены потока водорода на инертный газ и перехода в изотермический режим нагрева. Варьируя скорость нагрева в режиме ТПВ можно изменять температуру образования соответствующего промежуточного соединения.

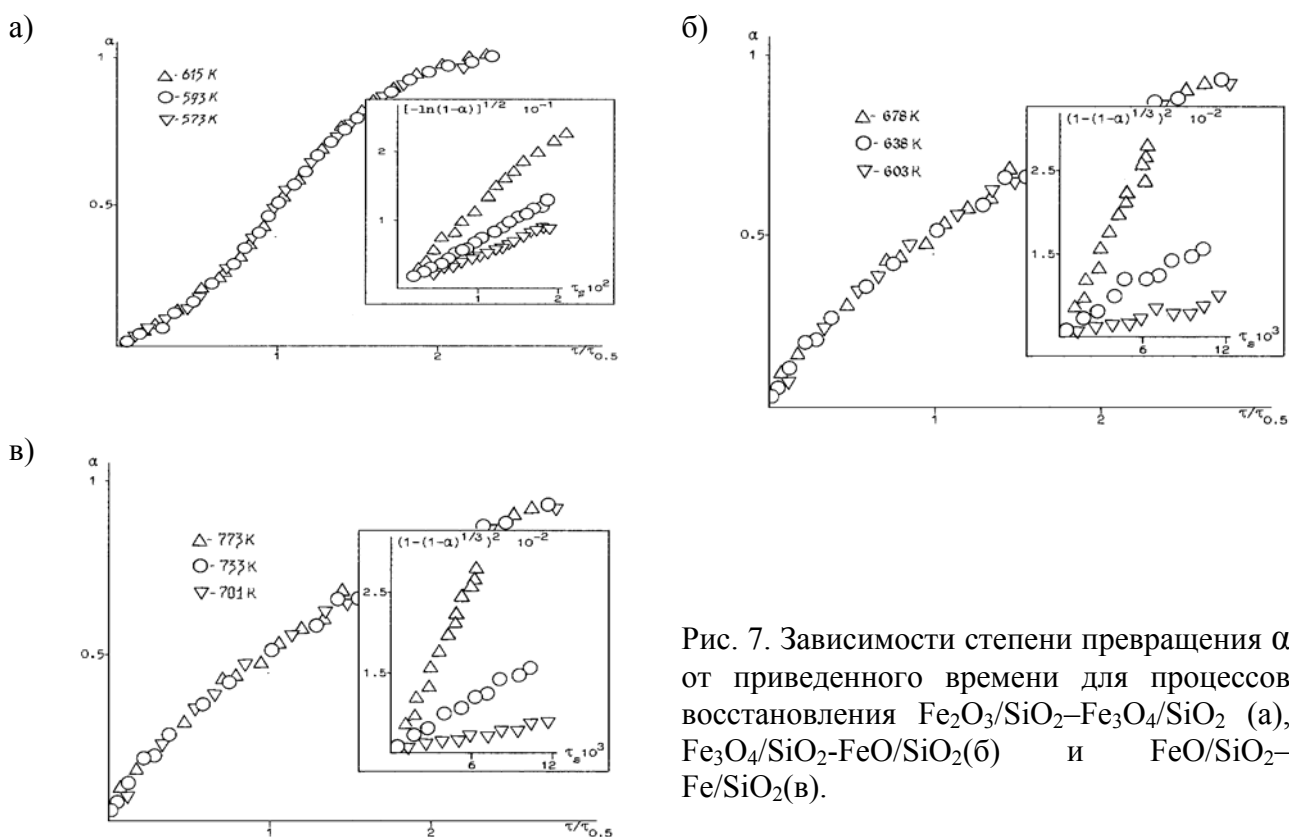


Рис. 7. Зависимости степени превращения α от приведенного времени для процессов восстановления $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (а), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 - \text{FeO}/\text{SiO}_2$ (б) и $\text{FeO}/\text{SiO}_2 - \text{Fe}/\text{SiO}_2$ (в).

Изотермическое восстановление исходного рентгеноаморфного катализатора до $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (рис. 7а) показало, что в диапазоне температур от 573 до 615 К зависимость степени превращения от времени имеет сигмоидный характер и описывается уравнением Аврами - Ерофеева:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = kt \quad (1)$$

Кинетика изотермического восстановления $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ до FeO/SiO_2 и $\text{FeO}/\text{SiO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Fe}/\text{SiO}_2$, полученная аналогичным образом, характеризуется максимальной начальной скоростью (рис. 7б,в). На основании данных по изотермическому восстановлению можно показать, что эти процессы хорошо описывается моделью сжимающейся сферы с диффузией (уравнение Яндера):

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt \quad (2)$$

Аналогично протекают процессы восстановления в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Для всех исследуемых систем можно оценить кажущиеся энергии активации процессов восстановления нанесенных оксидов железа.

По мере роста концентрации Fe наблюдается закономерный рост E^* для процесса ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$) и, напротив, уменьшение E^* для процесса $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}$. Для достаточно крупных частиц гематита E^* процесса $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ мало зависит от природы носителя. С другой стороны, уменьшение размера частиц гематита ведет к заметному уменьшению E^* процесса $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ и росту E^* процесса $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}$.

Кинетика карбидирования железонанесенных катализаторов в синтезе Фишера-Тропша.

Известно [4], что на поверхности $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образуются три разновидности активного углерода. В течение первых 10 сек реакции возникают очень активные частицы CH_x . Менее активные CH_y , образуются вслед за CH_x и при замене среды на инертный газ переходят в поверхностный карбид. Малоактивные частицы, концентрация которых растет весьма медленно, оказывают меньшее влияние на скорость реакции. Помимо этого, в ходе реакции на поверхности катализатора откладывается инертный графитоподобный углерод, способствующий падению активности катализатора. Уникальность железа, высоко активного в синтезе Фишера-Тропша и вместе с тем легко образующего карбиды металла, вносит немало затруднений в выяснение механизма синтеза Фишера-Тропша.

Практически все трудности в установлении механизма гидрирования CO обусловлены незнанием того, что в действительности происходит с CO во время и сразу после его адсорбции, какие частицы образуются с участием углерода, как связывается при этом кислород и как на это влияет железо. Найдено, что 85% CO адсорбируется в условиях синтеза диссоциативно, а еще 15% - ассоциативно, при этом атом C связан с двумя атомами Fe. После адсорбции реагентов начинают протекать два неизвестным образом связанных между собой процесса - взаимодействие углерода с железом (карбидирование) и с водородом (синтез Фишера-Тропша). Если о составе образующихся карбидов известно достаточно, то кинетика карбидирования практически не исследована.

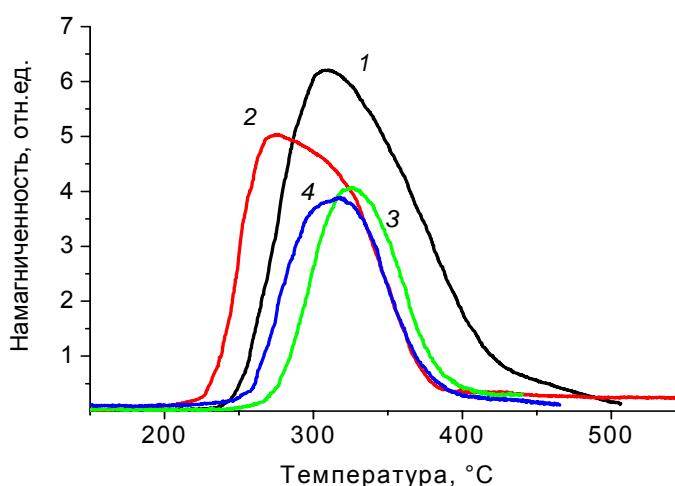


Рис. 8. Температурная зависимость намагниченности образца в процессе температурно-программируемого карбидирования в токе монооксида углерода (1 – Fe/SiO_2 , 2 – FeCu/SiO_2 , 3 – FeK/SiO_2 , 4 – $\text{FeCuK}/\text{SiO}_2$).

На рис. 8 приведена кинетика образования карбидов железа в процессе активации катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ монооксидом углерода и влиянию на этот процесс промоторов меди и

калия. Если добавка меди ускоряет процесс карбидирования, то калия, наоборот, несколько тормозит. Одновременное присутствие обеих добавок не влияет на процесс восстановления $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

На рис. 9 приведены зависимости «степень превращения – время» для процесса образования карбида в реакции магнетита с CO/H_2 . По мере превращения магнетита в карбид намагниченность падает до нуля, поскольку температура Кюри карбида Хэгга $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ составляет приблизительно 250 ± 5 °С [25].

При охлаждении исследуемого образца в токе газа восстановителя наблюдается рост намагниченности. Полученная зависимость намагниченности от температуры представляет собой термомагнитную кривую, являющуюся характеристикой магнитной фазы. Найденная из термомагнитной кривой температура Кюри в точности соответствует температуре Кюри карбиду Хэгга. Отсутствие перегибов на термомагнитной кривой свидетельствует о том, что катализатор не содержит фазы $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ имеющей температуру Кюри 207 °С.

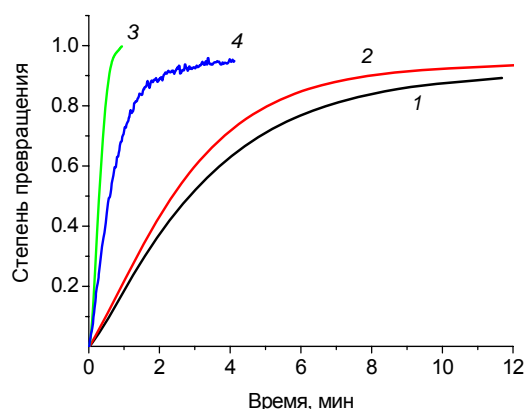


Рис. 9. Временные зависимости конверсии для реакции карбидирования Fe_3O_4 до $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ в потоке CO/H_2 при температуре 390°С (1 – Fe/SiO_2 , 2 – FeCu/SiO_2 , 3 – FeK/SiO_2 , 4 – $\text{FeCuK}/\text{SiO}_2$).

Последние эксперименты по изучению кинетики карбидирования железонанесенных катализаторов монооксидом углерода и синтез-газом позволили вычислить кинетические параметры и состав карбидов. Установлено, что как в CO , так и в CO/H_2 присутствие меди приводит к уменьшению температуры начала восстановления гематита до магнетита и образования карбида Хэгга. Калий понижает скорость образования магнетита, но ускоряет образование карбида железа. Скорость образования карбида при восстановлении магнетита для катализаторов почти на два порядка меньше, чем в реакции восстановления гематита до магнетита как в CO , так и в CO/H_2 .

Кобальтсодержащие катализаторы

Кобальтовые катализаторы благодаря высокой стабильности, более высокой степени превращения и высоким выходам углеводородов наиболее оптимальны для синтеза углеводородов с большой длиной цепи в СФТ. Только металлический Co , нанесенный на носители Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , C и др. обладает ферромагнитными свойствами, поэтому интерпретация данных в этом случае проще, нежели для железных катализаторов. Как Co_3O_4 , так и CoO антиферромагнитны при низких температурах. При комнатной температуре и более высоких температурах как Co_3O_4 , так и CoO ведут себя как парамагнетики. Это приводит к очень малой намагниченности окисленного кобальтового катализатора в магнитном поле. Вклад оксидов кобальта в общую намагниченность ниже 5%, поэтому магнитный метод для кобальт-содержащих катализаторов очень чувствителен по отношению к металлическому Co . Кроме того, температура Кюри Co достаточно высока (≈ 1400 К). Измерение намагниченности катализатора проводят в процессе предварительной обработ-

ки и каталитической реакции. При приготовлении Co-нанесенных катализаторов возможно образование, по крайней мере, трех оксидов, а именно Co_2O_3 , Co_3O_4 и CoO . Известно, что CoO при высоких температурах взаимодействует с такими оксидами, как Al_2O_3 и SiO_2 , с образованием CoAl_2O_4 и Co_2SiO_4 [5]. Для этих реакций, протекающих в смесях оксидов при температурах выше 1200 К, достаточно хорошо исследован механизм. Так, в реакции образования CoAl_2O_4 доминирующим механизмом служит противодиффузия ионов Co^{2+} и Al^{3+} , в то время как для реакции образования Co_2SiO_4 предполагается противодиффузия ионов Co^{2+} и дырок через слой продукта и одновременный перенос O_2 через газовую фазу. Для исследования процессов, протекающих при восстановлении системы $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ использовали силикагели марки КСК-3. На рис. 10 приведена зависимость скорости изменения намагниченности dJ/dT от температуры в процессе ТПВ для катализаторов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, приготовленных на силикагелях с различной пористостью.

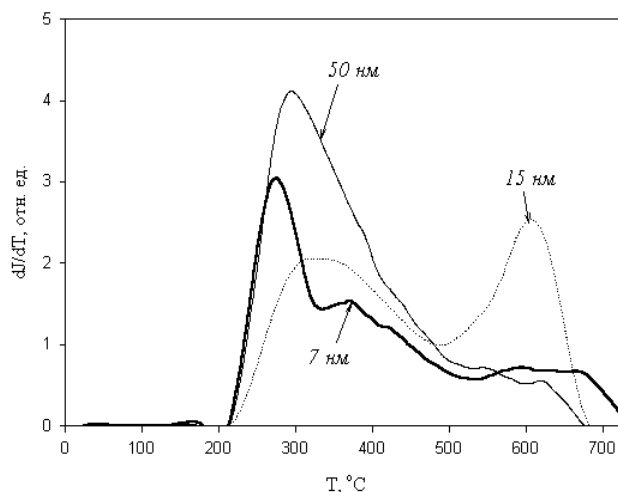


Рис. 10. Зависимость скорости изменения намагниченности dJ/dT от температуры в процессе ТПВ для катализаторов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, приготовленных на силикагелях с различной пористостью (SiO_2 , $S=450-600 \text{ м}^2/\text{г}$, $d=5,6-8 \text{ нм}$), (КСК-2, макропористый $S=350 \text{ м}^2/\text{г}$, $d=15 \text{ нм}$) и (С-80, крупнопористый $S=80 \text{ м}^2/\text{г}$, $d=50 \text{ нм}$).

На всех приведенных ТПВ спектрах скорость изменения намагниченности dJ/dT приблизительно совпадает со скоростью поглощения водорода. Часть ТПВ спектра в диапазоне температур от 250 до 750 °С отражает процесс восстановления CoO до Co . Немонотонность скорости восстановления является следствием влияния пористой структуры на процесс восстановления. Процесс восстановления CoO до Co можно разделить приблизительно на три температурных интервала: от 200 до 350 °С, от 350 до 500 °С и от 500 до 750 °С. При этом каждому из этих температурных интервалов соответствует пик на зависимости dJ/dT от температуры.

Первому температурному интервалу соответствует процесс восстановления наиболее крупных частиц, расположенных в устьях пор и на внешней поверхности гранул силикагеля. С уменьшением размера пор носителя уменьшается также и суммарная степень восстановления кобальта. Последнее обстоятельство вызвано процессом капсулирования частиц CoO в узких порах силикагеля. Кроме того в узких порах уже в процессе импрегнирования носителя может происходить ионный обмен протонов поверхностных силанольных групп на ионы Co^{2+} , поскольку рН может возрастать от величины, отвечающей нулевому заряду для поверхности SiO_2 ($\text{pH}=2$), до $\text{pH}=4,4-4,7$ по мере заполнения пор [6]. Ионный обмен на стадии импрегнирования при последующем кальцинировании ведет к образованию силикатов. Поэтому уменьшение степени восстановления с увеличением удельной поверхности носителя (уменьшением среднего размера пор) вызвано наряду с капсулированием также образованием поверхностного силиката кобальта.

На рис. 11 и 12 приведены зависимости намагниченности от T для $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере водорода, соответственно. Очевидно, что T появления мет. Co в

Co/Al₂O₃ катализаторе зависит от T кальцинирования. Что касается Co/SiO₂ катализаторов, то восстановление Co протекает легче, если катализатор кальцинирован при умеренных T (от 673 K до 423 K [7]). Эти эффекты объяснены различием взаимодействия между Co и носителем в случае катализаторов Co/Al₂O₃ и Co/SiO₂. Промотирование благородными металлами (Pt, Ru, Re) также может значительно изменить процесс восстановления Co. На рис. 12 показано, что Co в Co(0.1масс.%) Pt /Al₂O₃ восстанавливается уже при 463-473 K, то время как в отсутствии платины кобальт появляется при T выше 563 K.

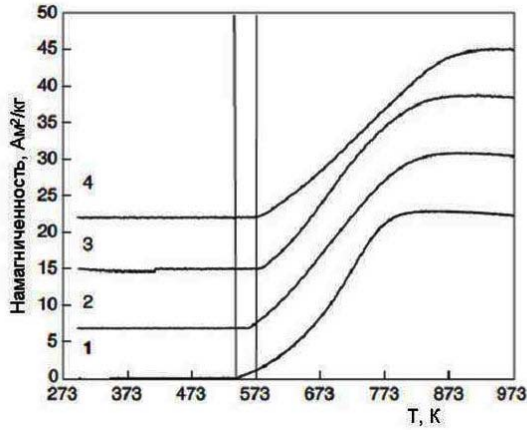


Рис. 11. Зависимости намагниченности от T для Co/Al₂O₃, полученные в чистом водороде после прокалывания при различных температурах (1 – 473 K, 2 – 643, 3- 673, 4-773 K).

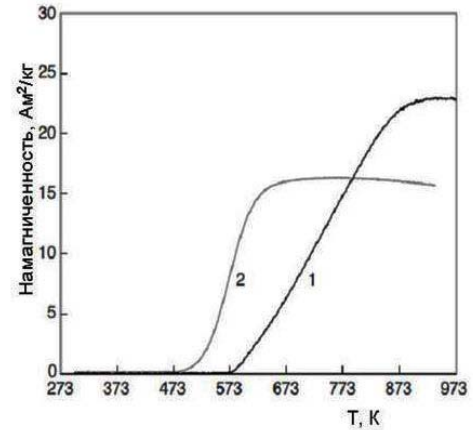


Рис. 12. Зависимость намагниченности от температуры в процессе восстановления Co/Al₂O₃ (кривая 1) и Co(0.1масс.%) Pt /Al₂O₃ (кривая 2).

Объяснить механизм восстановления Co можно с помощью приведенных на рис. 13 зависимостей скорости восстановления Co (dJ/dT – изменения намагниченности) от T для Co(0.1масс.%) Pt /Al₂O₃ при различных скоростях нагрева в среде H₂.

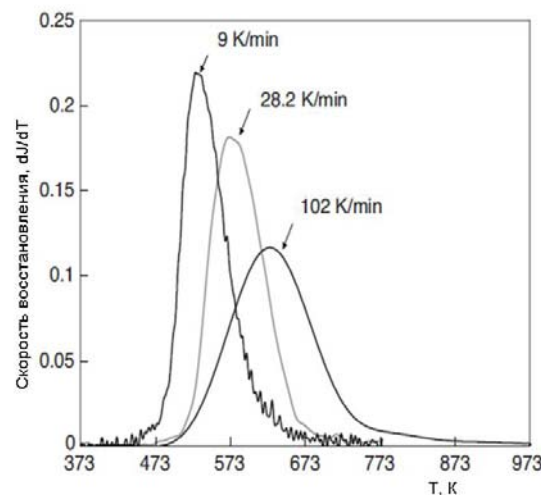


Рис. 13. Зависимость скорости роста намагниченности от температуры для различных скоростей нагрева при восстановлении Co(0.1масс.%) Pt /Al₂O₃

Дифференциальная намагниченность пропорциональна скорости образования металлического Co. Из рисунка видно, что положение максимума скорости восстановления зависит от скорости нагрева. Следовательно, образование кобальта является активированным процессом. Энергия образования металлической фазы можно рассчитать, используя следующее уравнение [8]:

$$d(\ln \Phi/T_m^2) / d(1/T_m) = - E/R ,$$

где E – энергия активации, R – газовая постоянная, Φ – скорость нагрева и T_m – максимум скорости восстановления. Энергия активации рассчитывается из наклона зависимости $\ln \Phi/T_m^2$ от $1/T_m$. Энергии активации образования Co при восстановлении Co/Al_2O_3 и $Co(0.1\text{масс.}\%) Pt /Al_2O_3$ катализаторов составили 130 и 60 кДж/моль.

Окисление наночастиц кобальта.

Окисление малых частиц металла в металлнанесенных катализаторах представляет интерес как с практической, так и с теоретической точки зрения. Практически важно знать оптимальные условия пассивации катализаторов после их приготовления. Кроме того, часто в процессе эксплуатации также может происходить окисление металла, являющегося активным компонентом катализатора. И то, и другое требует понимания специфики окисления малых частиц.

Процесс окисления наночастиц металла представляет собой удобный объект для исследования размерных зависимостей топохимических реакций. Метод измерения намагниченности *in situ* позволяет эффективно исследовать процессы низкотемпературного (от 280 до 500 К) окисления малых частиц металлов ферромагнетиков в металлнанесенных катализаторах.

В процессе окисления происходит уменьшение намагниченности от некоторого начального значения, соответствующего восстановленному образцу – I_0 до значения намагниченности $I(t)$ в момент времени t . Полагая, что число металлических частиц Co постоянно, намагниченность I_0 пропорциональна r^3 , где r – средний радиус частиц Co . Геометрически можно показать, что толщина оксидного слоя может быть определена

следующим образом:

$$\delta = r \cdot \left[1 - \left(\frac{I(t)}{I_0} \right)^{1/3} \right]$$

В случае образования тонких пленок оксида, в особенности при пониженных температурах, когда диффузия ионов затруднена, главную роль играет градиент электрического потенциала. Кинетика образования тонких пленок оксида при пониженных температурах сравнительно хорошо описывается теорией Кабрера-Мотта [9]. Теория предсказывает существование некоторой критической температуры, ниже которой пленка достигает предельной толщины несколько десятков ангстрем, после чего ее быстрый рост прекращается. Каждой температуре ниже $T_{кр}$ соответствует некоторая толщина оксидной пленки δ :

$$\delta = \frac{Veb}{(W - 39k_B T)},$$

где V – потенциал, создаваемый электрическим полем в слое оксида, e – заряд электрона, b – величина, приблизительно равная половине межплоскостного расстояния в кристаллической решетке оксида, W – работа, необходимая для перемещения катионной вакансии с поверхности в объем, k_B – постоянная Больцмана. Из формулы следует, что предельная толщина существует лишь при температурах, меньших $W/39k_B$.

На рис. 14 приведен спектр ТПО для катализатора 10 масс.% $Co/ZrO_2+6\%Y_2O_3$. Для ответа на вопрос, почему в спектре ТПО присутствует более, чем один максимум скорости, было проведено измерение доли суперпарамагнитных частиц Co на различных стадиях окисления. Чем больше доля суперпарамагнитных частиц, тем меньше средний размер частиц Co в катализаторе. Измерения остаточной намагниченности в исследуемых системах показали, что во всех случаях наблюдается уменьшение доли суперпарамагнитных частиц при переходе от первого пика на ТПО спектре ко второму. Отсюда следует, что первый пик ТПО обусловлен окислением сравнительно малых частиц Co , в то время как второй пик соответствует окислению более крупных частиц металла.

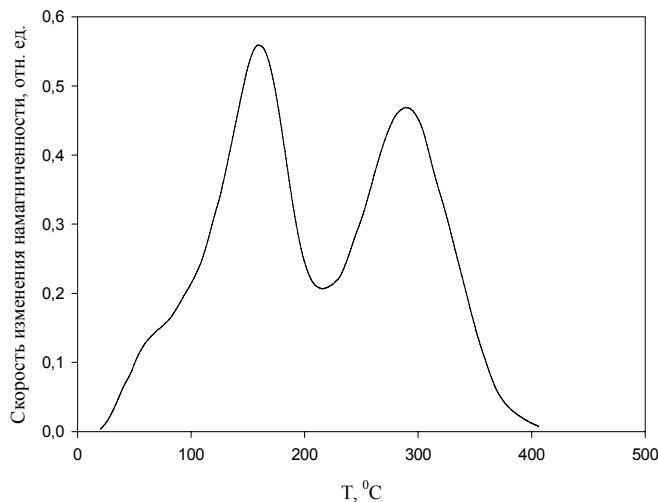


Рис. 14. Спектр ТПО для катализатора 10 масс.% Co/ZrO₂+6%Y₂O₃.

Спектры ТПО содержат информацию о распределении частиц нанесенного металла по размерам, однако в рамках традиционного метода ТПО выделить эти закономерности затруднительно, поскольку спектр имеет, как правило, достаточно сложную структуру. Применение комбинации метода ТПО с измерением намагниченности *in situ* позволяют по-новому взглянуть на проблему, связанную с получением распределений частиц по размерам для катализаторов. Использование магнитометра в качестве детектора существенно упрощает вид спектра ТПО, а в случае таких металлов как никель и кобальт позволяет сделать выводы о характере распределения частиц металла по размерам.

Определение размеров частиц металлического кобальта

Определение размеров частиц Co основано на связи намагниченности с величиной магнитного поля. Существует несколько их способов определения.

В первом подходе построение распределений частиц Co по размерам в Co-нанесенных катализаторах проведено с учетом изменения коэрцитивной силы в процессе мягкого окисления. Известно, что коэрцитивная сила растет с размером однодоменных частиц Co и достигает максимума при ≈ 20 нм [10], а затем уменьшается до значения, соответствующего массивному кобальту. При относительно низких температурах, окисление частиц Co осуществляется по механизму Кабрера-Мотта. Это значит, что окисление протекает через образование тонких оксидных пленок на поверхности металлических частиц. Следовательно, окисление в мягких условиях ведет к уменьшению эффективного размера частиц мет. Co. В этом случае можно воспользоваться тем обстоятельством, что коэрцитивная сила экстремальным образом зависит от размера частиц магнетика. На рис. 15 приведена типичная зависимость H_c от d.

Если средний размер частиц Co больше 20 нм, то при окислении происходит увеличение коэрцитивной силы; если средний размер частиц Co меньше 20 нм, то окисление приводит к уменьшению коэрцитивной силы. Эта методика позволяет качественно оценить размер частиц Co в Co-нанесенных катализаторах и выделить 2 основные группы: катализаторы с более крупным размером частиц Co (> 20 нм) и с более мелким размером частиц Co (< 20 нм).

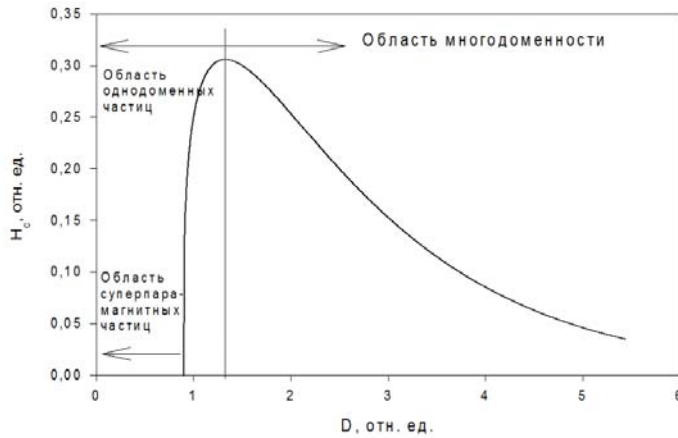


Рис. 15. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц магнетика.

Во втором подходе оценка распределения частиц Co по размерам относится к катализаторам, которые содержат только суперпарамагнитные и однодоменные ферромагнитные частицы Co. Для таких катализаторов долю суперпарамагнитных частиц находят по уравнению:

$$\gamma = 1 - 2\sigma_r / \sigma_s$$

Эта методика была применена при оценке размеров частиц Co в катализаторах Co/Al₂O₃ и Co(0.1масс.%) Pt /Al₂O₃. Промотирование Pt, добавка сахарозы и применение более высоких температур восстановления Co/Al₂O₃ катализаторов приводит к увеличению доли суперпарамагнитных частиц, и следовательно, к уменьшению среднего размера частиц Co. Некоторое увеличение доли суперпарамагнитных частиц Co отмечено при промотировании Ru и Re катализатора Co/SiO₂[3].

В третьем подходе анализ размеров частиц проводится в катализаторах, которые содержат только суперпарамагнитные частицы Co. В этом случае распределения частиц по размерам можно определить из полевой зависимости с использованием уравнения Ланжевена:

$$I = I_s \left(\operatorname{cth} \frac{MH}{k_B T} - \frac{k_B T}{MH} \right)$$

На рис. 16 приведена полевая зависимость для Co-Ru (сахароза) /SiO₂ катализатора. Полагая, что вклад однодоменных частиц Co настолько мал (практическое отсутствие петли гистерезиса на полевой зависимости), расчет по уравнению Ланжевена (1) показывает значение среднего размера частиц Co в Co-Re (сахароза) /SiO₂ равным 6 нм.

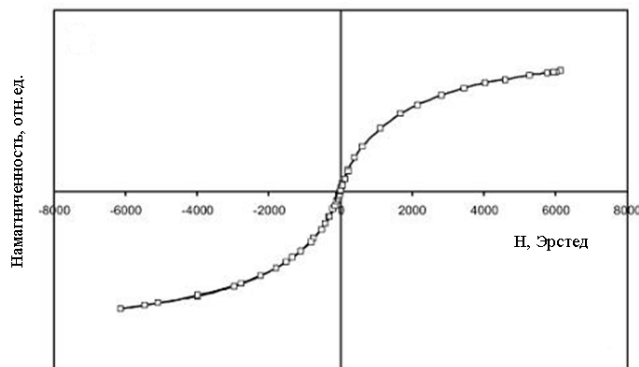


Рис. 16. Полевая зависимость для Co-Ru (сахароза) /SiO₂

Метод приготовления играет ключевую роль в конечной дисперсности Co. Если при совместной пропитке ввести Cu, то система становится суперпарамагнитной (средний диаметр около 4 нм). Это эффект связывают с очень высокой дисперсностью оксида Co в присутствии промотора.

Особенности магнитных методов *in situ*.

Магнитные методы применимы только в случае присутствия в катализаторах ферромагнитных металлов, таких как Co, Fe и Ni или ферримагнетиков таких как магнетит. Магнитный метод позволяет получить следующую информацию о структуре катализатора: количество ферромагнитных фаз, средний размер ферромагнитных частиц и распределение частиц металлов по размерам, механизм образования различных карбидов и оксидных фаз в железных катализаторах.

Изменение намагниченности при хемосорбции может дать информацию о стехиометрии хемосорбции, особенно, для никелевых катализаторов. Измеряя намагниченность насыщения можно получить количественную оценку доли металлической фазы Co, и затем степень восстановления как в стабильном состоянии, так и в любой момент времени в процессе предварительной обработки и каталитической реакции. Из измерения полевых зависимостей (зависимость намагниченности от величины магнитного поля) можно получить размеры ферромагнитных частиц. Главная особенность магнитного метода состоит в том, что информацию о структуре катализатора во многих случаях получаем непосредственно в процессе (*in situ*), в то время как использование других методик для этих целей недостаточно информативно.

Метод ТПВ служит, в конечном итоге, позволяет оценить степень восстановления катализатора. Однако, он имеет ряд ограничений. Восстановление в данном случае проводят в разбавленном водороде (5-10% H₂ + инертный газ), в то время как катализаторы в каталитических процессах восстанавливают в чистом водороде. Магнитный метод применим к катализаторам, где активный компонент пребывает в переходном состоянии.

Магнитные методы также дают количественную информацию о размерах однодоменных и суперпарамагнитных частиц и распределении частиц по размерам. Безусловно, размер частиц может быть оценен только качественно, если катализатор содержит как однодоменные, так и многодоменные ферромагнитные частицы.

Магнитные методы исследования катализаторов в сочетании с традиционными методами, такими как электронная микроскопия высокого разрешения, абсорбционная спектроскопия, РФЭС, РФА, ТПВ, ТПО, температурно-программируемая реакция, методы отклика и хемосорбция позволяют получить дополнительную и неожиданную информацию об изучаемых объектах, содержащих ферромагнитные и ферримагнитные вещества. Намагниченностью обладают ферромагнитные вещества очень малых размеров, приближающиеся к наноразмерам, однако, в атмосфере воздуха они часто нестабильны. Поэтому для исследования малых ферромагнитных частиц целесообразнее применять методики *in situ* и *operando*.

Следует отметить, что магнитный метод безупречен в применении по отношению к Со-нанесенным катализаторам, т.к. только кобальт обладает ферромагнитными свойствами, что существенно упрощает интерпретацию магнитных свойств. Температура Кюри кобальта значительно выше, чем для железа и никеля, что позволяет исследовать наночастицы кобальта большинства катализаторов уже на стадии предварительной подготовки и в процессе каталитических реакций, таких как синтез Фишера-Тропша.

Отдельно следует отметить уникальность металлнанесенных катализаторов с точки зрения физика, исследующего магнитные свойства наночастиц. В металлнанесенных катализаторах с высокой удельной поверхностью практически отсутствует диполь-дипольное магнитное взаимодействие, а последнее существенно облегчает физические измерения в области малых ферромагнитных частиц.

Рекомендуемая литература

- ¹ P.A. Chernavskii, J.-A. Dalmon, N.S. Perov and A.Y. Khodakov // *Oil & Gas Science and Technology*, 2009, V. 64. P. 25
- ² Чернавский П. А., Лунин Б.С., Панкина Г.В., Захарян Р.А., Перов Н. С. // ПТЭ. 2014. №1. С. 119
- ³ Чернавский П. А., Панкина Г.В., Лунин В.В. // *Успехи Химии*. 2011. Т.8. С.605
- ⁴ *Bianchi D., Tau L.-M., Borkar S., Bennett C.O.* // *J. Catal.* 1983. V. 84. P. 358.
- ⁵ *Третьяков Ю.Д.* Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1967. 304 с.
- ⁶ *van Steen E., Sewell G.S., et al.* // *J. Catal.* 1996. V. 162. P. 220.
- ⁷ *Girardon J.-S., Lermontov A.S., Gengembre L., Chernavskii P.A., Griboval-Constant A., Khodakov A.Y.* // *J. Catal.* 2005. V. 230. С. 339.
- ⁸ *Kissinger H.E.* // *Anal. Chem.*, 1957, V. 29, С. 1703.
- ⁹ *Cabrera N., Mott N.F.* // *Rep. Prog. Phys.* 1948. V. 12. С. 163.
- ¹⁰ *Leslie-Pelecky D.L., Rieke D.R.* // *Chem. Mater.* 1996. V.8. P. 1770.