

# Температурно-программируемое восстановление и окисление (ТПВ и ТПО) с регистрацией намагниченности *in situ* Металл-нанесенных систем, содержащих ферромагнитный компонент

Чернавский П.А., Панкина Г.В.

## I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

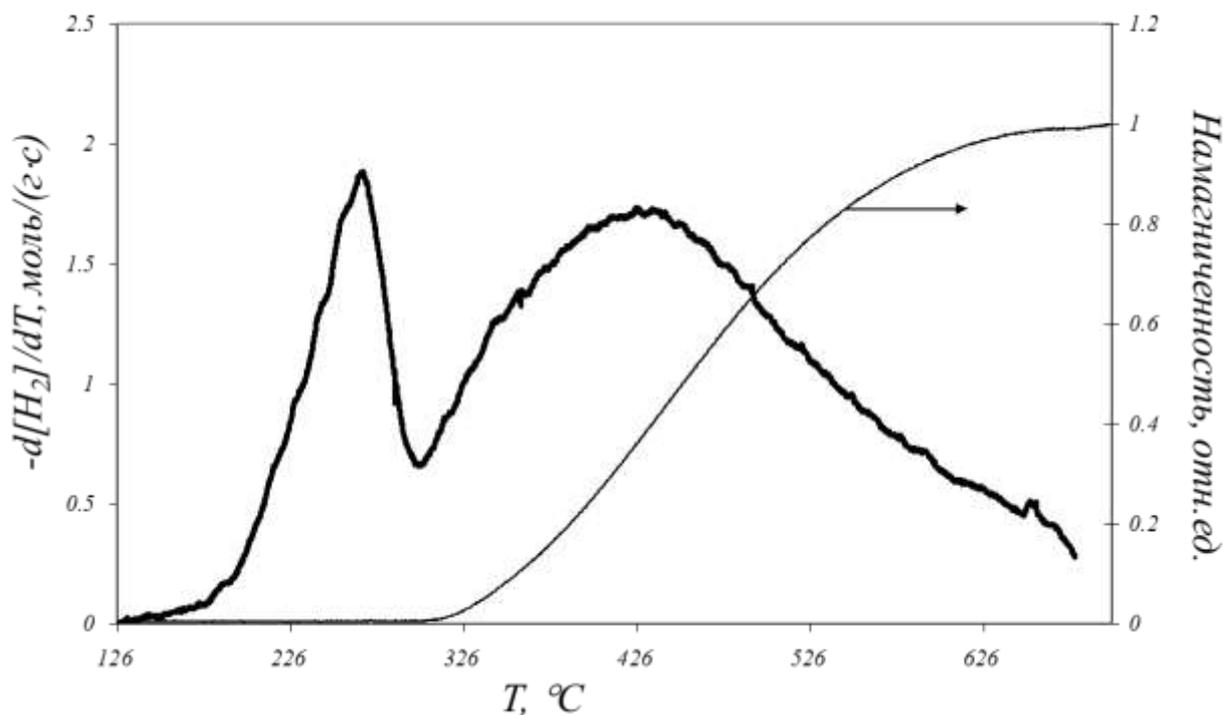
Металл-нанесенные катализаторы на основе металлов подгруппы железа широко используются в промышленном катализе, где очень актуальна задача повышения активности и селективности катализаторов, в частности, в таких ключевых процессах как гидрирование СО (например, синтез Фишера – Тропша).

Малые частицы металлов подгруппы железа и их оксидов обладают высокой реакционной способностью в процессах их взаимодействия с носителем, таких как  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и др. Кроме того, в высокодисперсном состоянии они легко взаимодействуют с реакционной средой, что позволяет говорить о широком спектре топохимических процессов, протекающих в металлнанесенных катализаторах. К таким процессам относится окисление металлов следовыми количествами кислорода, карбидирование, часто сопровождающее превращение одноуглеродных молекул, образование нитридов и сульфидов 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. Современные методы исследования топохимических процессов, протекающих 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 металлнанесенными катализаторами на основе металлов ферромагнетиков Fe, Co, Ni.

Магнитный метод включает в себя комплекс таких методов, как температурно-программируемое восстановление (ТПВ) и температурно-программируемое окисление (ТПО) с одновременной регистрацией намагниченности *in situ* и метод зависимости намагниченности от величины

магнитного поля (метод полевых зависимостей). Непрерывное измерение намагниченности в процессе ТПВ позволяет получить дополнительную информацию о состоянии катализатора в процессе его восстановления.

На рис.12.1 приведен типичный спектр ТПВ и зависимость намагниченности от  $T$  для катализатора  $\text{Co}/\text{носитель}$ . В системе  $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$  ферромагнитными свойствами обладает только металлический  $\text{Co}$  и рост намагниченности образца в процессе ТПВ свидетельствует о восстановлении оксидов кобальта и появлении в катализаторе металлического  $\text{Co}$ .



*Рис. 12.1. Типичный спектр ТПВ и зависимость намагниченности от температуры для катализатора  $\text{Co}/\text{носитель}$ .*

Очевидно, что первый пик ответственен за процесс восстановления  $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ , а второй пик – за процесс восстановления  $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}_{\text{мет}}$ . Чем мельче частицы  $\text{Co}$ , тем выше температура начала восстановления катализатора.

Температура появления металлического  $\text{Co}$  в системе совпадает с температурой, при которой начинается рост намагниченности в системе.

Самостоятельную задачу представляет собой определение дисперсности или размера частиц рассматриваемых металлов в катализаторах на их основе. Для оценки границ размеров частиц металлического  $\text{Co}$  использована

зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от размера частиц  $Co$ , имеющую вид кривой с максимумом. Для  $Co$  максимум  $H_c$  соответствует размеру около 20 нм, отвечающему верхней границе однодоменности. При уменьшении размера частиц от 20 нм наблюдается резкое уменьшение коэрцитивной силы  $H_c$ . При переходе системы в суперпарамагнитное состояние  $H_c$  обращается в ноль. Для частиц, размер которых больше 20 нм, характерно многодоменное состояние, и с увеличением размера частиц также наблюдается уменьшение  $H_c$ , но до некоторого предела, соответствующего состоянию массивного металла.

При низкотемпературном окислении металлов наблюдается образование тонких оксидных пленок. В результате окисления металла по мере роста окисной пленки происходит уменьшение размера ядра частиц  $Co$ .

В соответствии с этим, изменение коэрцитивной силы в результате окисления частиц (уменьшение размера)  $Co$  будет происходить в сторону увеличения  $H_c$  в случае, если система содержит частицы, размер которых превышает 20 нм, и в сторону уменьшения  $H_c$ , если система состоит из частиц, размер которых менее 20 нм.

В случае, если частицы однодоменные, то можно воспользоваться другой важной характеристикой системы, а именно, отношением остаточной намагниченности  $\sigma_r$  к намагниченности насыщения  $\sigma_s$ . В этом случае доля суперпарамагнитных частиц может быть определена из отношения :

$$\gamma = 1 - 2\sigma_r / \sigma_s \quad (12.1)$$

Граница размеров частиц  $Co$ , обладающих суперпарамагнитными свойствами, может быть определена из условия

$$K \cdot V = 25 \cdot kT \quad (12.2)$$

где  $K$  – константа анизотропии  $Co$  равная  $6 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>,  $V$  – объем частиц  $Co$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура, при которой производится измерение.

Дополнительную информацию о размерах частиц  $Co$  дают спектры ТПО образцов. В этом случае скорость окисления кобальта определяют не по скорости поглощения кислорода, а по скорости уменьшения намагниченности при переходе  $Co_{мет.} \rightarrow CoO$ .

## II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

1. В каких единицах измеряется намагниченность и напряженность магнитного поля.
2. Дайте определение намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы.
3. Как определить массу ферромагнетика из магнитных измерений.
4. Какими магнитными свойствами характеризуется суперпарамагнитное состояние магнетика.

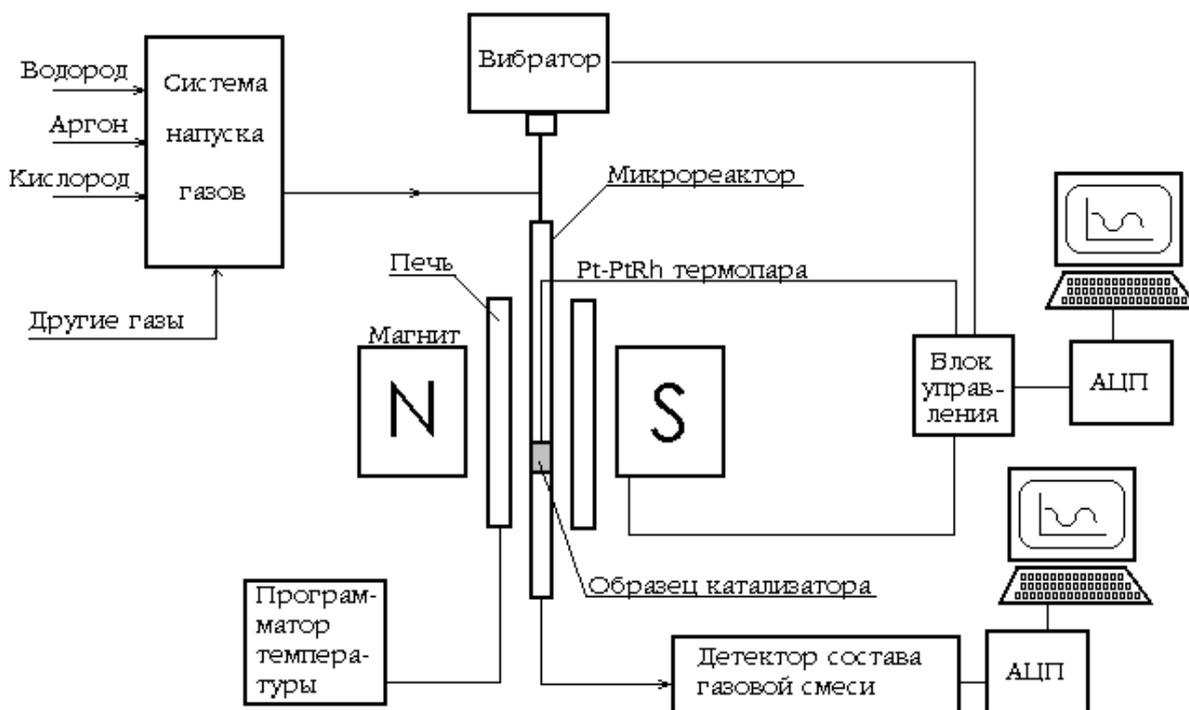
## III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Аппаратура

Установка представляет собой вибрационный магнитометр оригинальной конструкции, разработанной сотрудниками лаборатории КГЭ, основной частью которого является измерительная ячейка, расположенная между магнитами. Измерительная ячейка магнитометра выполнена в виде проточного кварцевого микрореактора объемом 1 мл, что позволяет исследовать магнитные свойства материалов в контролируемой атмосфере с использованием любых неагрессивных газов ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $Ar$ ,  $He$ ,  $N_2$ , газообразные углеводороды и др.). (Рис.12.2).

Температура измерительной ячейки (микрореактора) может изменяться в диапазоне от 283 К до 1073 К и регистрируется при помощи Pt-Pt/Rh термодпары. Режим нагрева может быть как изотермический так и линейный программируемый. Скорость нагрева (охлаждения) варьируется в пределах от 1 К/ч до 5 К/с. Максимальная напряженность магнитного поля составляет 6.9 кЭ. Напряженность поля регистрируется при помощи датчика Холла. Намагниченность исследуемых образцов регистрируется непрерывно с временной постоянной от 0,1 с.

Образец крепится в измерительной ячейке между двумя газопроницаемыми мембранами из пористого кварца. Масса образца составляет 10-30 мг. В качестве детектора на выходе из реактора используется детектор по теплопроводности или селективные детекторы «Мегакон» ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ).



*Рис. 12.2. Схема установки для проведения измерений намагнитченности.*

Для ферромагнитных веществ на магнитометре могут быть измерены следующие характеристики: магнитная восприимчивость  $\chi$ , намагнитченность насыщения  $\sigma_s$ , остаточная намагнитченность  $\sigma_r$ , коэрцитивная сила  $H_c$ , температура Кюри  $T_\theta$  (за исключением чистого кобальта).

Для исследования металл-нанесенных катализаторов может быть использована методика магнитной гранулометрии, позволяющая определять средний размер наночастиц ферромагнитных металлов и распределение частиц по размерам. Чувствительность магнитометра по железу составляет  $5 \cdot 10^{-5}$  г.

## 2. Проведение экспериментов

Перед экспериментом магнитометр следует калибровать по образцу  $Co_{очч}$  массой приблизительно соответствующей массе  $Co$  в исследуемом образце. Как правило, это около 1-2 мг. Исследуемый образец 20 мг неподвижно закрепить между двумя мембранами из пористого кварца в микрореакторе, который одновременно служит измерительной ячейкой вибрационного магнитометра. Скорость нагрева для неизотермических экспериментов можно варьировать в пределах от 5 °/с до 0.1 °/с.

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) проводят в токе 5 об.%  $H_2+Ar$ . Предварительно катализатор прокалывают в токе  $Ar$  при заданной температуре в течение 1 часа. За процессом восстановления

наблюдают по скорости поглощения водорода. Для проведения ТПО экспериментов непосредственно перед окислением катализатор восстанавливали в водороде при 600°C до постоянной намагниченности. После восстановления катализаторы охлаждают до 17°C (температура радиатора водяного охлаждения) в токе Ar особой чистоты.

Окисление проводят в смеси 1об.%O<sub>2</sub> + He в температурно-программируемом (ТПО) режиме. Перед началом окисления в режиме ТПО исследуемый образец окисляют до постоянной намагниченности при 17<sup>0</sup>C. При этом образуется стабильная при данной температуре оксидная пленка, а дальнейшее окисление возможно только при увеличении температуры.

Измерения коэрцитивной силы H<sub>c</sub> и остаточной намагниченности σ<sub>r</sub> проводят при температуре 7°C. Намагниченность насыщения определяют методом экстраполяции к бесконечному полю в координатах 1/H - σ.

Оценку размеров частиц Co проводят после восстановления в токе H<sub>2</sub> при заданной температуре. После достижения постоянного значения намагниченности исследуемый образец охлаждают до 20°C и при этой температуре заменяют поток водорода на Ar для того, чтобы десорбировать H<sub>2</sub> с поверхности Co, а затем (примерно через 10 мин) температуру понижают до температуры воды в радиаторе 17°C.

### **3. Подготовка к проведению эксперимента**

Непосредственно перед экспериментом прогреть приборы в течение 15 мин.

Произвести калибровку прибора по образцу металлического кобальта массой 1 мг.

## **IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА**

Обработка полученных данных зависимостей намагниченность – температура из спектров ТПВ и ТПО, а также зависимостей намагниченность – величина магнитного поля проводится с использованием программ «EXCEL» или «ORIGIN». Результаты записываются в форме таблицы с последующим построением графиков. Значение коэрцитивной силы H<sub>c</sub> и остаточной намагниченности находится из графика зависимости намагниченность – поле. Значение намагниченности насыщения находят путем экстраполяции значения намагниченности к бесконечному полю (1/H).

## **V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ**

Результаты работы представляются в виде \*.xls файла, содержащего зависимость скорости поглощения водорода от температуры, а также зависимость намагниченности от температуры. Файл должен также содержать зависимость намагниченности от поля в виде петли гистерезиса с указанием значений коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и намагниченности насыщения. При необходимости производятся также вычисления степени восстановления оксида до металла.

## **VI. ЛИТЕРАТУРА**

1. Чернавский П.А., Панкина Г.В. Лунин В.В. «Успехи Химии», т.80, №6, сс.605-631, 2011г.
2. Чернавский П. А., Лунин Б.С., Захарян Р.А., Перов Н. С. ПТЭ, №1, С.1-5, 2014 г.