

УДК 541.128.13

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ИССЛЕДОВАНИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. А. Слинкин

Рассмотрены основные особенности метода ферромагнитного резонанса в применении к исследованию гетерогенных катализаторов. Обсуждены результаты выполненных этим методом работ и отмечены возможные направления дальнейших исследований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1521
II. Метод ферромагнитного резонанса	1522
III. Экспериментальные работы в области применения метода ферромагнитного резонанса для исследования катализаторов	1523

I. ВВЕДЕНИЕ

Для построения в будущем теории гетерогенного катализа, способной указать пути синтеза катализатора данного химического состава и структуры для проведения новых химических процессов и улучшения старых, одним из необходимых условий является детальное знание физических свойств и структуры реальных катализаторов. К сожалению, несмотря на огромное число применяемых в промышленности и в лабораториях катализаторов, эти сведения для большинства из них отсутствуют. Только в последние 10—15 лет благодаря применению разнообразных физических методов исследования наметился некоторый прогресс в этой области. Изучение реального многокомпонентного гетерогенного катализатора физическими методами представляет собой весьма сложную задачу. В самом деле, такой катализатор содержит очень большое число дефектов, природа которых часто неизвестна. Это сильно затрудняет количественную интерпретацию данных физических измерений, а в случае проведения количественных расчетов приводит к их неоднозначности. Положение еще более усугубляется тем, что сама каталитическая реакция сильно меняет как число, так и характер дефектов. Исследование таких систем с точки зрения физика, занимающегося изучением твердого тела на уровне монокристалла, вообще не имеет смысла. И тем не менее, если мы хотим разобраться в природе гетерогенного катализа работа с такими объектами совершенно необходима.

В настоящее время, по-видимому, единственным выходом из создавшейся ситуации является исследование данного катализатора максимально возможным числом физических методов, которые контролируя и взаимодополняя друг друга приведут к более полному пониманию реальной физической структуры гетерогенных катализаторов. Поэтому применение любого физического метода, открывающего новые аспекты в исследовании структуры катализаторов, является весьма ценным. С этой точки зрения в данной статье будет рассмотрен метод ферромагнитного резонанса и его применение к исследованию различных никелевых катализаторов.

II. МЕТОД ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

1. Общие замечания

Статические магнитные методы в исследовании катализаторов применяются уже в течение ряда лет и дали весьма ценные результаты¹⁻⁵, причем были изучены как парамагнитные, так и ферромагнитные катализаторы. Применение статических магнитных методов (т. е. измерение магнитных свойств в постоянных полях) для анализа структуры и валентных характеристик парамагнитных ионов основано по существу на применении уравнения Ланжевена и следующей из него формулы закона Кюри.

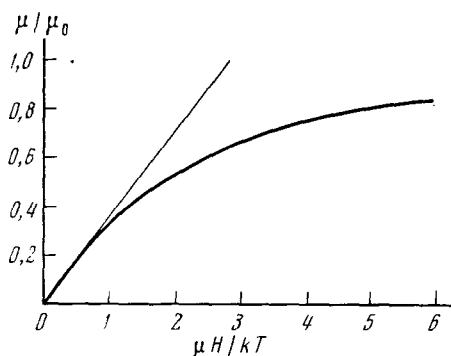


Рис. 1. Зависимость относительного магнитного момента μ/μ_0 от параметра $\mu H/kT$

В парамагнитных веществах магнитные моменты ионов (атомов или молекул) распределены по всем направлениям в пространстве равновероятно и суммарный магнитный момент равен нулю. При помещении такого вещества в магнитное поле происходит ориентация магнитных моментов по полю и их число, ориентированное вдоль направления поля, становится больше числа мо-

ментов, расположенных против поля. В результате вещество намагничивается и мы наблюдаем положительную магнитную восприимчивость.

Учитывая, что магнитные моменты в парамагнитном веществе, помещенном в магнитное поле с напряженностью H , испытывают одновременно дезориентирующее влияние теплового движения и ориентирующее действие магнитного поля, Ланжевэн получил формулу для зависимости намагниченности от напряженности поля (H) и абсолютной температуры (T)

$$\sigma = \sigma_0 \left[\operatorname{ctg} h \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H} \right], \quad (1)$$

где

- σ — намагниченность единицы веса вещества,
- σ_0 — предельная намагниченность единицы веса вещества (намагниченность насыщения),
- μ — магнитный момент иона (атома или молекулы),
- H — напряженность поля в эрстедах,
- k — константа Больцмана,
- T — абсолютная температура.

На рис. 1 представлено изменение функции Ланжевена в зависимости от параметра $\mu H/kT$. Легко видеть, что при больших H функция стремится к насыщению (т. е. к σ_0). Однако для парамагнитных веществ достичь области насыщения, т. е. получить значения $\mu H/kT > 1$ можно только в полях свыше 10^6 э, что практически невозможно. Единственный путь получить для парамагнитных веществ ланжевеновскую кривую в широкой области значений параметров $\mu H/kT$ это работа при низких температурах и относительно высоких напряженностях поля. Так при $T \approx 1^\circ \text{K}$ и $H \sim 10^4$ э $\mu H/kT \sim 1$. Обычно при комнатной температуре и полях порядка 10^3 э величина

$$\mu H/kT = \frac{0,93 \cdot 10^{-20} \cdot 10^4}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300} \approx 0,02, \text{ т. е. } \mu H \ll kT.$$

В этом случае функцию Ланжевена можно разложить в ряд по малому параметру $\mu H/kT$ и ограничиться первым членом разложения. Тогда получим

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\mu H}{3kT} \quad (2) \quad (\text{касательная к кривой рис. 1})$$

или

$$\sigma = N\mu \frac{\mu H}{3kT},$$

где N — число магнитных частиц с магнитным моментом частицы μ в 1 г

$$\chi = \frac{\sigma}{H} = \frac{N\mu^2}{3kT}$$

или $\chi T = C$ (3) (Закон Кюри), где χ — магнитная восприимчивость.

Таким образом, мы получили закон Кюри, где константа Кюри $C = \frac{N\mu^2}{3k}$.

Однако следует помнить, что Ланжевен получил свою формулу, исходя из предположений, что: 1) имеется газ парамагнитных частиц, 2) магнитные моменты частиц не взаимодействуют друг с другом.

На практике же прямые, построенные в координатах $\frac{1}{\chi} - T$ проходят не через начало координат, как требует формула (3), а χ зависит от температуры по более сложному закону

$$\chi = \frac{C}{T - \Delta} \quad (4) \quad (\text{Закон Кюри — Вейсса}),$$

где Δ — может быть как положительной, так и отрицательной величиной.

Такое отклонение от закона Кюри обусловлено взаимодействием магнитных моментов соседних частиц и константа Δ (константа Вейсса) в простейших случаях характеризует величину этого взаимодействия. И все же силы, действующие между соседними ионами (атомами или молекулами) в парамагнитных веществах, не очень велики, и обычно величины магнитной восприимчивости для них незначительны.

Кроме статических магнитных методов исследования парамагнитных катализаторов относительно недавно стали применяться и методы микроволновой спектроскопии, из которых наибольшее распространение получил метод электронного парамагнитного резонанса (метод ЭПР). Детали метода и полученные с его помощью результаты по изучению гетерогенных катализаторов изложены в работах^{6,7}. Условия резонанса в методе ЭПР записываются в виде

$$h\nu = g\mu_B H_0$$

где

h — постоянная Планка,
 ν — частота поглощаемого излучения,
 g — фактор спектроскопического расщепления,
 μ_B — магнетон Бора,
 H_0 — внешнее магнитное поле.

Преобразуем несколько эту формулу, введя циклические боровские частоты

$$h\nu = \hbar\omega_{\text{рез}} = g\mu_B H_0 \quad \text{или} \quad \omega_{\text{рез}} = \gamma H_0, \quad (5)$$

где

$$\omega_{\text{рез}} = 2\pi\nu; \quad \gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}, \quad \text{а} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

В общем случае метод ЭПР, как и метод статической магнитной восприимчивости при исследовании парамагнитных веществ имеет дело со спиновыми и орбитальными моментами изолированных частиц (например, сильно разбавленные твердые растворы парамагнитных ионов в диамагнитной матрице), либо с относительно слабым взаимодействием магнитных моментов соседних частиц.

Принципиально иная ситуация наблюдается при исследовании резонансных явлений в ферромагнетиках⁸. Дело в том, что очень сильные обменные взаимодействия между атомами в ферромагнитном кристалле приводят к тому, что уже в отсутствие поля магнитные моменты соседних атомов параллельно ориентированы друг относительно друга, и наложение внешнего поля приводит к огромным величинам намагниченности (в 10^4 — 10^5 раз больше, чем в парамагнетиках). Более детально о процессе намагничивания будет сказано ниже. Наличие сильных обменных взаимодействий, а также ряда других эффектов в ферромагнитных веществах сильно затрудняет интерпретацию спектров ферромагнитного резонанса в полидисперсных веществах по сравнению с интерпретацией спектров ЭПР. Так, формулу (5) для случая ферромагнитного резонанса следует записать в виде

$$\omega_{\text{рез}} = \gamma H_{\text{эфф}}, \quad (6)$$

где $H_{\text{эфф}} = H_0 + H'$ и H' — некоторое дополнительное поле, величина которого зависит от природы образца, условий эксперимента, формы частиц, наличия в них дефектов и т. д. и т. п. Неучет этого дополнительно поля может привести к серьезным ошибкам, в частности в определении g -фактора.

Мы рассмотрим основные факторы, определяющие условия резонанса в ферромагнетиках, и на основании их анализа рассмотрим работы, выполненные по исследованию катализаторов этим методом.

2. Влияние кристаллографической магнитной анизотропии на резонансную частоту и ΔH

Одним из наиболее важных факторов, определяющих резонансную частоту и ширину линии (ΔH) ферромагнитного резонанса при исследовании полидисперсных веществ, является эффект *магнитной кристаллографической анизотропии*. Существо эффекта состоит в следующем. Рассмотрим намагничивание монокристаллов Ni, Fe и Co в зависимости от приложенного внешнего поля и его направления по отношению к осям кристалла. Из анализа рис. 2 следует, что в этих кристаллах (как впрочем и в других ферромагнетиках) существуют оси, намагнитить кристалл вдоль которых легче всего. В частности, для Ni такой осью является ось [111] или пространственные диагонали куба. На рис. 3 приведены обозначения главных плоскостей кубического кристалла и направления соответствующих осей. Как же происходит процесс намагничивания магнитно-анизотропного кристалла? Если направление напряженности внешнего магнитного поля параллельно оси легчайшего намагничивания, то кристалл намагничивается почти до насыщения уже в очень малых полях. Однако, если направление намагничивания внешним полем образует какой-то угол с осью легкого намагничивания, то требуется затратить больше энергии, чтобы намагнитить кристалл до насыщения, и, следовательно, насыщение достигается в более высоких магнитных полях. Физическая причина наличия явления магнитной анизотропии обусловлена спин-орбитальным взаимодействием в кристалле. Дело в том, что атом (ион) в кристалле находится в кристаллических полях определен-

ной симметрии, которые приводят к снятию орбитального вырождения и, следовательно, к анизотропному распределению орбитальных магнитных моментов. Это анизотропное распределение спиновые магнитные моменты (а именно они в основном ответственны за ферромагнетизм) чувствуют через спин-орбитальную связь.

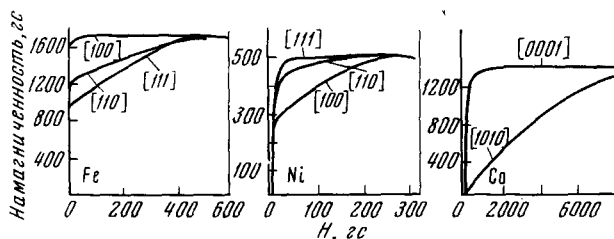


Рис. 2. Кривые намагничивания для монокристаллов железа, никеля и кобальта

Энергия магнитной анизотропии выражается через константы магнитной анизотропии, которые сильно зависят от температуры. На рис. 4 представлены зависимости первых констант магнитной анизотропии (K_1) Ni, Fe и Co от температуры. Можно видеть, что у Co наибольшая константа магнитной анизотропии, а константы Ni и Fe меньше. Существенной особенностью температурной зависимости K_1 для Ni является ее быстрое уменьшение с ростом температуры и при 100° она практически равна нулю.

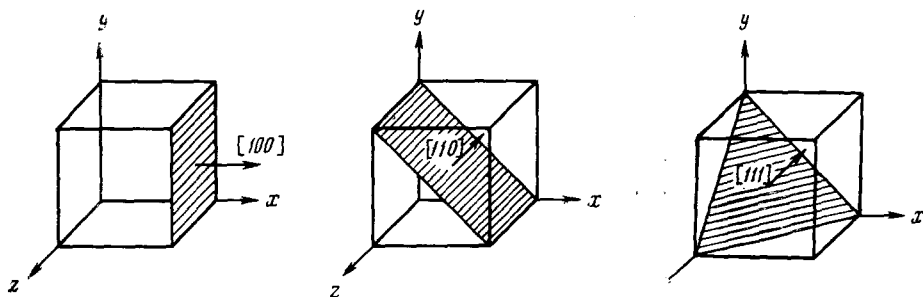


Рис. 3. Главные кристаллические плоскости и оси кубического кристалла

Как же влияют эти особенности намагничивания ферромагнитных кристаллов на условия ферромагнитного резонанса? Очевидно, что если напряженность магнитного поля H_0 приложена в направлении оси легкого намагничивания, то в этом случае энергия анизотропии минимальна и для монокристалла Ni, у которого $K_1 < 0$, было показано⁹, что в случае $\Theta = 0^\circ$ (ось трудного намагничивания [100])

$$\frac{\omega_{\text{рез}}}{\gamma} = H_0 - \frac{2(K_1)}{\sigma_0}, \quad (7)$$

где σ_0 — намагниченность насыщения, K_1 — константа анизотропии.

В случае $\Theta = 54^\circ 44'$ (ось легкого намагничивания [111])

$$\frac{\omega_{\text{рез}}}{\gamma} = H_0 + \frac{4}{3} \frac{(K_1)}{\sigma_0} \quad (8)$$

В этих формулах постоянное внешнее поле H_0 вместе с дополнительным полем, обусловленным анизотропией

$$\left(2 \frac{K_1}{\sigma_0} \text{ или } \frac{4}{3} \frac{K_1}{\sigma_0} \right),$$

образует эффективное поле $H_{\text{эфф}}$, введенное в формуле (6). Таким образом, для монокристаллов, проводя опыты при определенных углах между направлением H_0 и осями монокристалла, можно найти $H_{\text{эфф}}$ и рассчитать ω рез.

При исследовании реальных катализаторов мы не встречаемся с монокристаллами. Обычно имеют дело с микрокристаллами Ni в диамагнитной или парамагнитной матрицах (Ni—Al₂O₃, Ni—SiO₂, Ni—Cr₂O₃

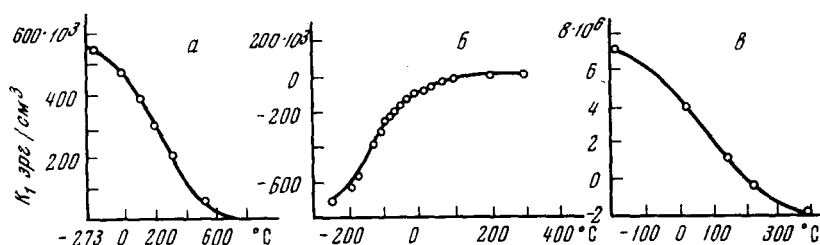


Рис. 4. Температурная зависимость первой константы анизотропии (K_1).
а — Fe; б — Ni; в — Co

и т. п.) или с высокодисперсными никелевыми порошками (Ni-Ренея). В этих случаях кристаллики Ni совершенно произвольно ориентированы осями легкого намагничивания относительно направления внешнего поля H_0 и в результате получается набор резонансных полей (при фиксированной ω) для различных микрокристаллов Ni, что приводит к значительному уширению линии, а часто к появлению асимметрии формы и сдвигу g -фактора. Фактически в данном случае мы имеем один из видов неоднородного намагничивания образца.

Очевидно, что если $K_1=0$ и нет других источников неоднородности намагничивания, то, как следует из формул (7) и (8), $H_{\text{эфф}}=H_0$ и мы переходим к формуле (5), характерной для парамагнитного резонанса, что позволяет точно вычислить g -фактор. Поэтому единственной возможностью устранения эффекта магнитной анизотропии при исследовании полидисперсных катализаторов является измерение ферромагнитного резонанса при высоких температурах, когда $K_1 \approx 0$ и g -фактор можно вычислить по формуле (5).

3. Влияние анизотропии формы на резонансную частоту и ΔH

Помимо неоднородностей намагничивания, обусловленных магнитной кристаллографической анизотропией, в ферромагнитном веществе истинное внутреннее магнитное поле образца $H_{\text{эфф}}$ отличается от внешнего магнитного поля H_0 еще за счет влияния формы образца. Физическая сущность этого эффекта состоит в следующем. Если в однородное внешнее поле H_0 помещается образец, имеющий большую величину намагниченности, то на его поверхности образуются магнитные заряды, создающие собственное магнитное поле H_e , которое противоположно внешнему полю H_0 (рис. 5). Это, так называемое размагничивающее поле, пропорционально намагниченности образца:

$$H_e = -N\sigma_0, \quad (9)$$

где N — размагничивающий фактор.

Следовательно, на образец действует не поле H_0 , а поле $H_{эфф.}$ равное:

$$H_{эфф.} = H_0 - N\sigma_0 = H_0 - N\chi H,$$

отсюда

$$H_{эфф.} = \frac{1}{1 + \chi N} H_0$$

Поскольку величины χ ферромагнетиков очень велики, то и поле $H_{эфф.}$ может сильно отличаться от H_0 . Строго говоря, формула (9) применима только к эллипсоидальным образцам, но с известными поправками ее можно исполь-

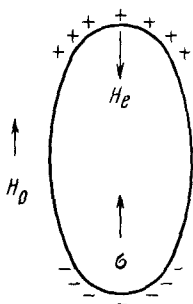


Рис. 5. Возникновение размагничивающего поля H_e

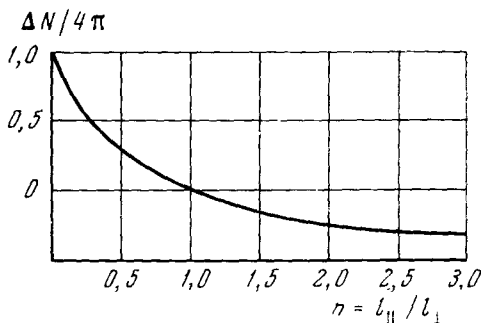


Рис. 6. Зависимость разности продольного и поперечного размагничивающих факторов эллипсоида вращения от отношения его полуосей

зовать и для образцов другой формы. Фактор N в формуле (9) является суммарным размагничивающим фактором, однако, нам удобнее рассматривать факторы формы N_x , N_y и N_z вдоль главных полуосей эллипсоида l_x , l_y и l_z . Соотношение между N_x , N_y и N_z следующее:

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi.$$

Учитывая размагничивающий эффект поверхности, Киттель получил следующую формулу для резонансной частоты

$$\frac{\omega_{рез}}{\gamma} = V [H_0 + (N_x - N_z) \sigma_0] [H_0 + (N_y - N_z) \sigma_0] \quad (10)$$

т. е. условие резонанса зависит от формы образца и σ_0 . Так, если измеряется образец, имеющий форму эллипсоида вращения вокруг оси Z ($l_x = l_y = l_{\perp}$; $l_z = l_{||}$), то $N_x = N_y = N_{\perp}$; $N_z = N_{||}$, тогда формула (10) переходит в

$$\omega_{рез} = \gamma (H_0 - \sigma_0 \Delta N), \quad \text{где } \Delta N = N_{||} - N_{\perp}$$

Можно получить графическое выражение зависимости фактора анизотропии формы ΔN от соотношения продольной и поперечной осей эллипсоида

$$n = \frac{l_{||}}{l_{\perp}} \quad (\text{рис. 6})^2.$$

Из графика следует, что только в случае сферы ($n = 1$) влияние анизотропии формы на условие резонанса отсутствует, и мы получаем формулу (5), т. е.

$$\omega_{рез} = \gamma H_0$$

Форма образца оказывает очень существенное влияние на резонансные значения напряженностей поля. Так, для железа с $\sigma_0 = 1700$ гс на частоте 10^4 Мгц ($\lambda \approx 3$ см) наблюдаются следующие резонансные поля образцов различной формы⁹

Сфера	$H_{\text{рез}} \approx 3570$ э,
Диск \parallel	$H_{\text{рез}} \approx 530$ э,
Цилиндр \perp	$H_{\text{рез}} \approx 12500$ э,
Диск \perp	$H_{\text{рез}} \approx 26800$ э

Поскольку в катализаторах могут находиться частицы совершенно различной формы, то это приведет к уширению линии за счет возрастания набора резонансных полей. Однако это уширение, в отличие от

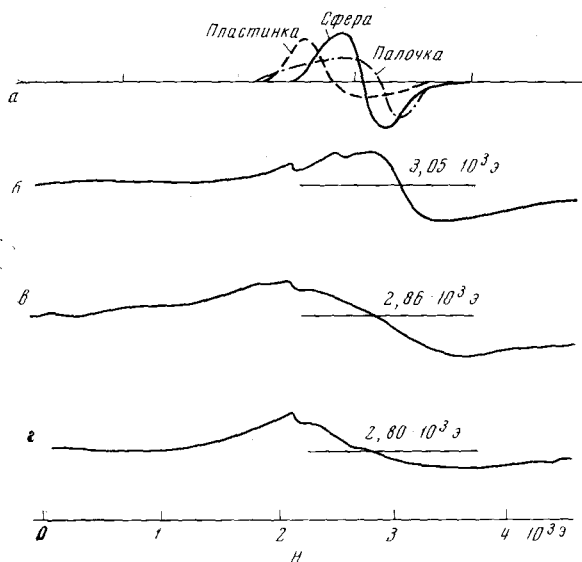


Рис. 7. Теоретические и экспериментальные кривые ферромагнитного резонанса для сплава Co—Cu (2% Co)¹⁰. а — теоретическая форма кривых для частиц различной формы, б — старение в течение 30 мин. при 600° (средний размер частиц Co 25 Å), в — старение в течение 15 часов при 600° (средний размер частиц Co 65 Å), г — старение в течение 20 мин. при 800° (средний радиус частиц Co 300 Å)

упорядоченного ансамбля пластинок, сфер и палочек. Рассмотрение формы резонансных кривых при увеличении времени и температуры спекания (рис. 7, б, в, г) показывает, что в первоначальном сплаве частицы почти сферические, но в процессе старения их размер возрастает и они принимают пластинчатую форму. Таким образом, по характеру резонансной кривой, если учтены все прочие факторы, влияющие на ее форму, можно определить форму ферромагнитной частицы.

4. Доменная структура, сверхпарамагнетизм и релаксационные процессы

Выше мы уже говорили, что в ферромагнетиках имеются сильные обменные взаимодействия, которые приводят к тому, что магнитные моменты атомов устанавливаются параллельно друг другу. Рассмотрим

уширения, обусловленного магнитной кристаллографической анизотропией, должно существенно меньше зависеть от температуры измерения, так как распределение частиц по форме (при отсутствии спекания) при измерении температурной зависимости ширины линии не должно существенно меняться. В связи с изложенным выше, крайне интересно рассмотреть результаты работы¹⁰, в которой по форме линии авторы сделали попытку исследовать форму ферромагнитных частиц Co. Измерялся ферромагнитный резонанс поликристаллических образцов сплава Co—Cu с 2% Co в зависимости от старения при высоких температурах. На рис. 7, а представлены рассчитанные формы резонансных кривых для не-

теперь более детально процесс намагничивания ферромагнитных веществ. Вообще говоря, следовало ожидать, что при температуре ниже точки Кюри ферромагнетик будет полностью намагничен даже в отсутствие поля. Однако этого не происходит, и современная теория ферромагнетизма объясняет это следующим образом. Пусть имеется ферромагнитный монокристалл, который самопроизвольно намагничен до насыщения в отсутствие внешнего поля (рис. 8, а). Такой кристаллик можно рассматривать как постоянный магнит, образующий вокруг себя магнитное поле, которое заключает в себе значительную магнитную энергию. Однако любая система стремится находиться в состоянии с минимальной свободной энергией. Можно ли это осуществить в данном случае? Очевидно, что если ферромагнитный кристаллик разобьется на ряд областей с противоположным направлением суммарной намагниченности в каждой из двух соседних областей, то пространство, занимаемое внешним магнитным полем, и энергия поля будут уменьшаться с ростом числа таких областей (рис. 8, б и в). Область, имеющая только одно направление намагниченности (т. е. намагниченная до насыщения) называется *доменом*. Такое доменное строение ферромагнетика приводит к тому, что магнитные моменты на границе соседних доменов

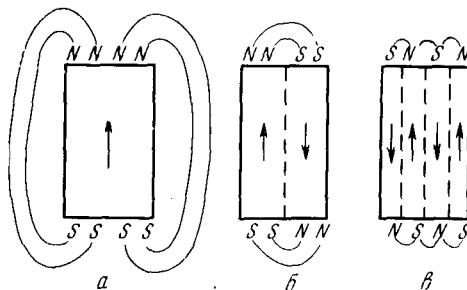


Рис. 8. Схема возникновения доменной структуры

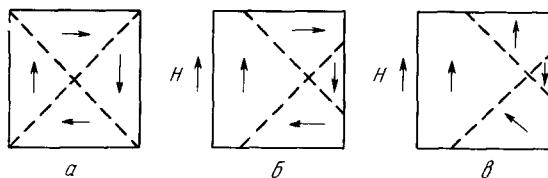


Рис. 9. Схема намагничивания ферромагнетика с учетом доменной структуры

будут ориентированы в разных направлениях. Но в ферромагнетиках энергетически выгодным является состояние с ориентацией магнитных моментов в одном направлении. Следовательно, для того, чтобы в граничной области между доменами имелись противоположно направленные магнитные моменты, нужно затратить энергию. Эта энергия называется *энергией граничной стенки**. Таким образом, разбиение кристаллика ферромагнетика на домены сопровождается как уменьшением энергии магнитного поля вне кристалла, так и затратой энергии на образование границ между доменами. Отсюда следует, что образование доменов будет происходить до тех пор, пока энергия, требующаяся на образование еще одного домена, не станет равна уменьшению энергии магнитного поля вне кристалла.

* Изменение направления магнитного момента на противоположное на границе между доменами происходит не скачком, т. е. в пределах одного атомного слоя, а постепенно и захватывает сотни атомных слоев. Поэтому толщина граничной стенки может достигать нескольких сотен ангстрем.

На рис. 9 (а, б, в) схематически представлен процесс намагничивания кристалла ферромагнетика с учетом его доменной структуры. В реальном кристалле направления намагниченности соседних доменов противоположны и суммарная намагниченность равна нулю (рис. 9, а).

Наложение внешнего магнитного поля приводит к тому, что домены, направления намагниченности в которых совпадают с направлением внешнего поля, растут за счет других доменов с невыгодной ориентацией намагниченности, что сопровождается перемещением доменных стенок (рис. 9, б). Такой процесс сопровождается увеличением намагниченности. В малых магнитных полях смещение доменных стенок обратимо и при выключении поля намагниченность возвращается к нулю. При использовании больших магнитных полей картина резко усложняется. В реальных кристаллах всегда имеются дефекты, дислокации, примеси и т. п. Доменная стенка при перемещении наталкивается на них и ее движение становится неравномерным, скачкообразным и сопровождается потерей энергии намагничивания. В результате эта часть кривой является необратимой. Наконец, в больших полях, когда одни домены уже выросли за счет других и намагниченность первых направлена вдоль поля, остаются еще домены, направление намагниченности которых не совпадает с направлением внешнего поля (рис. 9, в). Для того, чтобы заставить магнитные моменты этих доменов повернуться в направлении внешнего магнитного поля требуются большие поля. Суммарная кривая намагничивания изображена на рис. 10. До сих пор мы рассматривали монокристалл ферромагнетика, который разбивается на домены. Но реальное ферромагнитное вещество — это обычно не монокристалл (особенно в случае ферромагнитных катализаторов), а скопление большого числа различных по размеру кристалликов. В зависимости от их величины каждый разбивается на большее или меньшее число доменов. Структура такого реального ферромагнетика представлена на рис. 11. Очевидно, что процесс его намагничивания можно рассматривать также, как это делалось выше для монокристалла.

Доменная структура образца может влиять на характер ферромагнитного резонанса⁹. Во всех вышеприведенных формулах предполагалось, что образец намагничен до насыщения, т. е. представляет собой одну ферромагнитную область самопроизвольной намагниченности. Действительно, в большинстве опытов по ферромагнитному

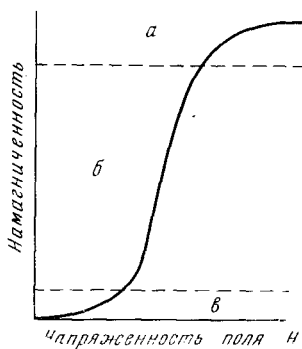


Рис. 10. Характерная кривая намагничивания ферромагнетика. а — процессы вращения, б — процессы необратимого смещения, в — процессы необратимого смещения границ

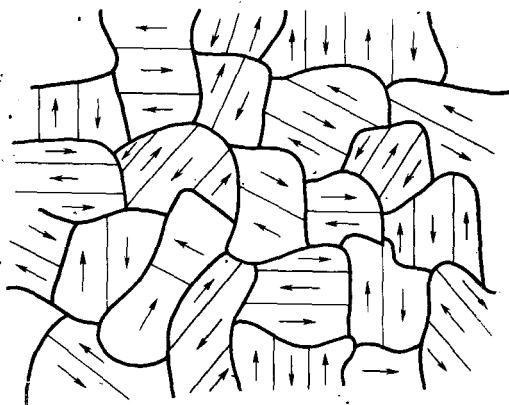


Рис. 11. Микроструктура ненамагнитного поликристаллического ферромагнетика

резонансу (в том числе и при исследовании катализаторов) это условие соблюдается, так как исследования ведут в магнитных полях высокой напряженности (несколько тысяч эрстед). Учет доменной структуры необходим при работе в слабых полях, где намагниченность насыщения может не достигаться, что приведет к неоднородности намагничивания, а, следовательно, к уширению линии и к смещению g -фактора.

Рассмотрим, как будут меняться магнитные свойства частиц, если их размер станет значительно меньше размера домена. В однодоменной частице, так же как и в монокристалле, существуют оси легчайшего намагничивания и суммарный магнитный момент в частице в отсутствие поля ориентирован вдоль оси легчайшего намагничивания. Вследствие больших обменных взаимодействий магнитные моменты соседних атомов направлены параллельно и тепловое движение не нарушает ориентации результирующего магнитного момента в домене. При сильном уменьшении размера ферромагнитных частиц может наступить момент, когда $kT > K_1 V$, где K_1 — константа анизотропии, а V — объем частицы. В этом случае суммарный магнитный момент такой частицы будет испытывать тепловые флуктуации, которым будет мешать внешнее магнитное поле. Таким образом, поведение суммарного магнитного момента малой ферромагнитной частицы напоминает поведение магнитного момента парамагнитных ионов или молекул. Следовательно, температурную зависимость намагниченности таких частиц можно формально описать уравнением Ланжевена (1) с той разницей, что в уравнении (1) μ — магнитный момент парамагнитного иона, атома или молекулы, а в данном случае μ — магнитный момент частицы, равный $\mu_i n$, где μ_i — магнитный момент насыщения ферромагнетика (для Ni равен 0,6 мв), а n — число атомов в частице. В отличие от классических парамагнитных частиц, магнитный момент таких маленьких ферромагнитных кристаллов в тысячи раз больше и поэтому Бин¹⁰⁻¹¹ предложил назвать этот эффект в ферромагнетиках «сверхпарамагнетизмом».

Формальное подчинение намагниченности таких частиц уравнению Ланжевена позволяет вычислить их размер из результатов магнитных измерений. Если тепловая энергия значительно больше энергии взаимодействия магнитного момента с полем ($kT \gg \mu H$), то

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\mu_{Ni} n H}{3kT}.$$

Это уравнение полностью идентично уравнению (2). Зная σ/σ_0 и H , можно определить $\mu_{Ni} \cdot n$, а отсюда n и, следовательно, размер частицы.

Вопросы определения размера частиц мелкодисперсных ферромагнетиков и термодинамическое исследование их магнитных свойств подробно изложено в работах^{4,5}. Мы кратко остановились здесь на этом вопросе для того, чтобы лучше понять ферромагнитный резонанс в системах с малыми ферромагнитными частицами.

Как в парамагнитных веществах, так и в ферромагнетиках действуют обменные силы, приводящие к сужению резонансных линий и диполь-дипольные (магнитные) силы, приводящие к уширению линии. Однако в ферромагнетиках обменное взаимодействие гораздо сильнее, чем в парамагнетиках¹² и поэтому для достаточно крупных ферромагнитных частиц (несколько сот ангстрем) можно получить довольно узкие резонансные линии (400—600 э), а для монокристаллов железа даже 40—

60 э. Положение может резко измениться при переходе к «сверхпарамагнитным» частицам размером 10—15 Å. Как мы уже говорили, в таких частицах тепловое движение заставляет суммарный магнитный момент флюктуировать, намагниченность таких частиц сильно уменьшается и у них снижена точка Кюри^{5, 13}. Все эти явления обусловлены уменьшением обменного взаимодействия в таких частицах. В результате в катализаторах с малым содержанием ферромагнетика, распределенного в носителе с большой поверхностью (Ni—SiO₂, Ni—Al₂O₃ и т. п.) и имеющего поэтому малые частицы, резонансные линии могут стать очень широкими и практически ненаблюдаемыми из-за диполь-дипольного уширения. В таких случаях спекание катализатора, ведущее к увеличению размера частиц ферромагнетика, приводит и к появлению сигнала ферромагнитного резонанса.

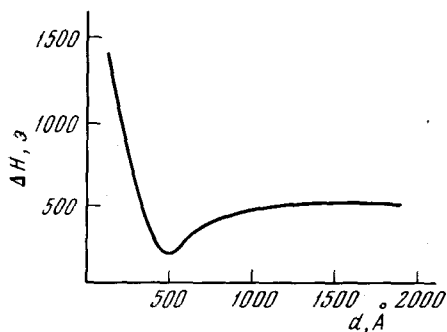


Рис. 12. Зависимость ширины резонансной кривой от толщины тонких пленок Co

сложен и в области исследования катализаторов мы практически не имеем данных для его решения. Ряд работ в этом направлении был выполнен при исследовании ферромагнитного резонанса в тонких пленках¹⁴. На рис. 12 приведена зависимость ширины линии ферромагнитного резонанса от толщины пленки Co. Резкое увеличение ΔH при толщинах пленки ниже 500 Å автор объясняет неоднородной структурой тонких пленок и, следовательно, неоднородностью намагничивания и связанным с этим уширением линии. Однако результаты, полученные при исследовании ферромагнитного резонанса тонких пленок (Ni, Co, Fe) нельзя непосредственно перенести на катализаторы типа ферромагнитный металл — носитель.

Следует упомянуть еще один эффект, который может привести к неоднородности намагничивания и к уширению линии поглощения при работе с металлическими ферромагнетиками. Это так называемый скин-эффект. Он обусловлен конечной (1000—10 000 Å) глубиной проникновения высокочастотного поля в металл и связанной с этим неоднородностью намагничивания по глубине кристалла. При исследовании катализаторов этим эффектом в большинстве случаев можно пренебречь, так как обычно кристаллы ферромагнетика на носителе существенно меньше приведенных выше величин.

Весьма интересна температурная зависимость ширины линии ферромагнитного резонанса ферромагнитных металлов. Для них и, в частности, для Ni, ΔH практически не меняется в интервале от комнатной температуры до температуры жидкого гелия, а при подходе к точке Кюри резко возрастает (рис. 13)¹⁵.

Однако вопрос о зависимости ширины резонансной линии от дисперсности ферромагнетика очень

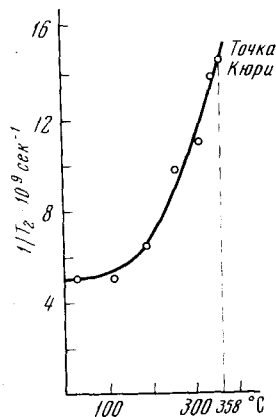


Рис. 13. Зависимость частоты релаксации $1/T_2$ (пропорциональна ширине линии) от температуры для Ni

До сих пор мы рассматривали различные причины, влияющие на ширину линии ферромагнитного резонанса и g -фактор. Если бы удалось исключить все эти факторы, уширяющие и искажающие кривую поглощения, то можно было бы получить истинную ширину линии, обусловленную лишь релаксационными процессами в ферромагнетике. Вопрос о том, какие релаксационные процессы определяют ширину истинной линии поглощения, сложен и окончательно не решен¹⁶. Для нас важно то, что из различных релаксационных процессов, имеющих место в ферромагнитных металлах и определяющих конечную ширину резонансной линии, основным, вероятно, является процесс спин-электронной релаксации через электроны проводимости в металле. Если это так, то меняя существенно каким-либо образом концентрацию электронов проводимости в ферромагнитных кристаллах металла, можно (при неизменности всех прочих параметров, влияющих на ΔH) изменить условия ферромагнитного резонанса и, таким образом, попытаться выяснить, например, характер взаимодействия металла с носителем.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ В ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. Исследование хемосорбции водорода

Исследованию хемосорбции водорода на Ni магнитными методами посвящен ряд работ, которые суммированы в монографии Селвуда⁴. Применение магнитных методов для исследования процессов хемосорбции возможно только в том случае, если отношение числа поверхностных атомов к объемным составляет значительную величину ($\sim 0,6$). Это условие соблюдается для кристаллов Ni, размер которых меньше 50 Å, т. е. для кристаллов в магнитном отношении ведущих себя как сверхпарамагнетики.

Такие размеры кристаллов Ni необходимы и при исследовании хемосорбции методом ферромагнитного резонанса. Наиболее благоприятным катализатором для этого является Ni, нанесенный на SiO₂, или алюмосиликат, ибо на этих носителях удастся получить кристаллы Ni размером 10—50 Å. Именно такие катализаторы и были использованы Селвудом¹⁷ для исследования хемосорбции H₂ методом ферромагнитного резонанса. Катализаторы с содержанием 1—50% Ni были получены пропиткой SiO₂ раствором Ni(NO₃)₂ с последующим высушиванием и восстановлением при 350°. Хемосорбированный в процессе восстановления водород, откачивался при 350°.

Спектр ферромагнитного резонанса записывался до и после пуска водорода. Наиболее подробно был исследован катализатор, содержащий 10% Ni, спектр ферромагнитного резонанса которого до и после адсорбции водорода приведен на рис. 14. Ширина линии в пределах ошибки опыта не меняется при пуске водорода и остается равной 470 ± 30 э, а амплитуда сигнала уменьшается на 15—25%. Не изменяется при пуске водо-

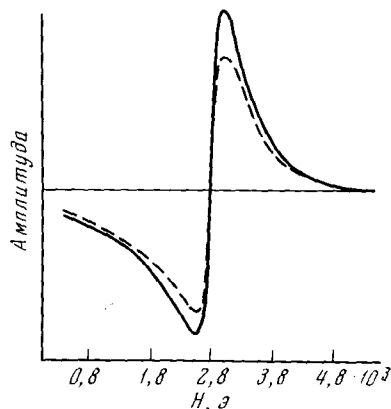


Рис. 14. Изменение интенсивности линии ферромагнитного резонанса при адсорбции H₂ на Ni—SiO₂¹⁷. Сплошная линия — до адсорбции, пунктир — после адсорбции

рода и g -фактор, который равен 2,22. Как и следовало ожидать, уменьшение амплитуды зависело от размера частиц Ni. Так, для промышленного катализатора со средним размером частиц Ni 40 Å уменьшение амплитуды составляло только 6%, а для упомянутого выше катализатора с 10% Ni, имевшего частицы Ni со средним размером 15 Å, уменьшение амплитуды составляло $\sim 18\%$. Селвуд показал, что уменьшение амплитуды происходило линейно с увеличением количества хемосорбированного водорода. Таким образом, качественно метод ферромагнитного резонанса подтверждает данные, полученные статическими или низкочастотными магнитными методами. Однако Селвуд указывает, что основным преимуществом метода ферромагнитного резонанса по сравнению с другими магнитными методами является его высокая чувствительность. Он полагает, что используя катализаторы с малым содержанием Ni, можно получить очень маленькие кристаллы Ni, содержащие подавляющее число атомов Ni на поверхности, что приведет к резкому изменению интенсивности сигнала ферромагнитного резонанса.

К сожалению, вопрос о чувствительности метода ферромагнитного резонанса значительно сложнее. При измерении катализаторов, в которых частицы Ni достаточно велики (>200 Å), метод ферромагнитного резонанса, если его использовать для определения количества ферромагнитной фазы, не имеет преимуществ перед статическими магнитными методами. Уменьшение концентрации Ni на поверхности с одновременным уменьшением размера частиц Ni приводит не к увеличению чувствительности метода ферромагнитного резонанса, а, наоборот, к ее уменьшению. Мы уже говорили выше, что для малых частиц Ni при малых концентрациях на поверхности линия ферромагнитного резонанса сильно уширяется за счет вклада диполь-дипольного взаимодействия. Такое резкое уширение линии при уменьшении концентрации Ni на носителе действительно наблюдалось при исследовании катализаторов Ni на угле,¹⁸ и оно сильно снижает чувствительность метода и возможности его применения для исследования подобных систем. Кроме того, при снятии спектров ферромагнитного резонанса используются очень небольшие навески вещества (0,1—10 мг), что делает невозможным получение количественных адсорбционных данных. Поэтому в настоящее время нет оснований считать, что метод ферромагнитного резонанса является более чувствительным при исследовании хемосорбции водорода, чем метод низкочастотного пермеаметра, позволяющий работать с большими количествами вещества (до 10 г) и обладающий достаточно высокой чувствительностью. Преимуществом метода ферромагнитного резонанса по сравнению с другими магнитными методами является возможность получения принципиально новой информации о структуре и свойствах Ni в катализаторах, которую невозможно получить другими методами.

Дальнейшей работой, в которой изучался процесс взаимодействия Ni с водородом является работа Лоу и Ноддингса¹⁹. Авторы исследовали катализатор $\text{NiCa}_8(\text{PO}_4)_6$, который применяется для дегидрирования бутена в бутadiен. Анализ взаимодействия водорода с катализатором проводился двумя методами: 1) строили зависимость интенсивности сигнала ферромагнитного резонанса от температуры обработки катализатора водородом, 2) насыщение Ni водородом при высокой температуре с последующей откачкой водорода при той же температуре.

Экспериментально первый метод осуществлялся следующим образом: таблетка катализатора восстанавливалась в течение 15 мин. при данной температуре, а затем снимали спектр ферромагнитного резонанса при комнатной температуре. Далее образец окисляли при температуре восстановления и вновь снимали спектр. Такой цикл окисления-вос-

становления был проведен для одной и той же таблетки в интервале температур 400—800°.

При втором методе исследования катализатор восстанавливали в токе водорода при 1100° в течение 30 мин. и снимали спектр ферромагнитного резонанса, а затем водород 1,5 часа откачивали при 1100° и снова записывали спектр.

На рис. 15, *a* представлен спектр ферромагнитного резонанса после цикла окисление-восстановление по первому методу. Ширина линии для восстановленного катализатора 720 э и $g=2,2$. После окисления сигнал не наблюдается. Изменение относительной интенсивности сигнала ферромагнитного резонанса в зависимости от температуры обработки водородом представлено на рис. 16. Авторы интерпретируют полученную зависимость как следствие протекания двух процессов.

1. Катализаторы, восстановленные ниже 670°, содержат металлический Ni, полученный восстановлением Ni^{2+} , количество которого возрастает по мере увеличения температуры восстановления и соответственно растет интенсивность сигнала ферромагнитного резонанса.

2. Восстановление катализаторов выше 670° приводит к уменьшению интенсивности сигнала за счет уменьшения намагниченности Ni, обусловленного образованием гидрида Ni внутри или на поверхности кристаллов Ni.

На рис. 15, *б* представлены спектры ферромагнитного резонанса катализатора, восстановленного при 1100° и откаченного при 1100°. Восстановленный катализатор не дает сигнала, а откаченный обнаруживает широкую линию ($\Delta H=1800$ э) с $g=2,55$. Авторы считают, что восстановление при 1100° дает диамагнитный гидрид никеля, который разрушается откачкой при 1100° с выделением металлического Ni, дающего сигнал ферромагнитного резонанса. Таким образом, условия взаимодействия Ni с водородом в данной работе существенно отличаются от работы Селвуда, в которой исследована хе-

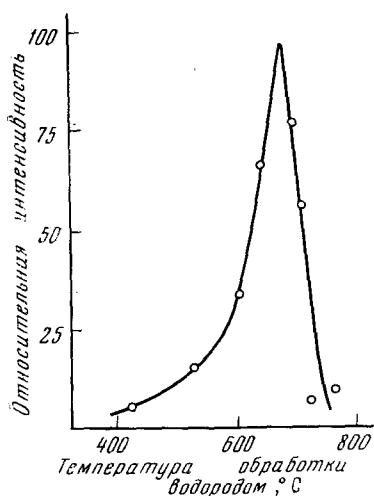


Рис. 16. Изменение относительной интенсивности сигнала ферромагнитного резонанса никель-кальций-фосфатного катализатора в зависимости от температуры восстановления

сорбция водорода. В работе Лоу и Ноддингса, по-видимому, действительно образуются гидриды никеля, т. е. идет образование объемных химических соединений. Кроме того, в этой работе при столь высоких температурах обработки безусловно идет спекание металлического Ni, что авторы не учитывают в дальнейшем в обсуждении, анализ которого будет дан ниже.

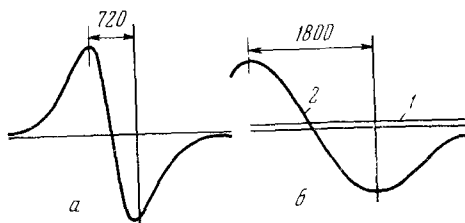


Рис. 15. Кривая резонансного поглощения для никель-кальцийфосфатного катализатора. *a* — восстановлен при 680°, *б* — восстановлен при 1100° (1) и откачен при 1100° (2)

2. Исследование формы частиц Ni и структуры никелевых катализаторов

Впервые метод ферромагнитного резонанса был применен для исследования структуры никелевых катализаторов, полученных разложением формиата Ni в подсолнечном масле при продувании водорода, в работе²⁰. Наряду со спектрами ферромагнитного резонанса было проведено рентгенографическое и магнитное исследование тех же катализаторов. Было показано, что g -фактор, рассчитанный без учета поправок на кристаллографическую магнитную анизотропную и анизотропию формы, равен 2,22, т. е. частицы имеют сферическую форму. В отличие от ренеевских никелевых катализаторов²¹, обезводороживание не приводит к увеличению намагниченности и интенсивности сигнала ферромагнитного резонанса, а напротив, сопровождается диспергированием (размер частиц Ni уменьшается со 100 до 50 Å) и уменьшением намагниченности (с 7,2 до 0,30). Такой обезводороженный катализатор представляет собой очень лабильную структуру из мелкодисперсного Ni (ширина линии ферромагнитного резонанса 300 э), который интенсивно спекается при относительно невысоких температурах. На рис. 17 приведены спектры ферромагнитного резонанса формиатного катализатора, обезводороженного нитробензолом, в зависимости от условий термической обработки. Можно видеть, что спекание катализатора на воздухе при 300° (рис. 17, б) приводит к резкому увеличению интенсивности сигнала. Это обусловлено тем, что при весьма лабильной и «рыхлой» структуре катализатора увеличение

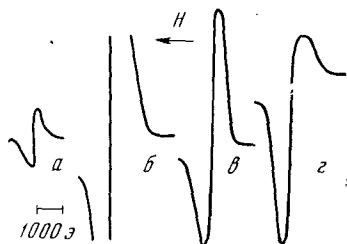


Рис. 17. Спектры ферромагнитного резонанса термически обработанного никельформиатного катализатора. а — исходный катализатор; б — катализатор, спекавшийся на воздухе при 300° в течение 2 часов (при том же усилении); в — катализатор спекавшийся в вакууме при 300° 4 часа; г — катализатор, спекавшийся на воздухе при 300° 4 часа

размера частиц Ni, сопровождающееся ростом намагниченности, идет гораздо быстрее, нежели окисление Ni до NiO. Характерно, что спекание катализаторов в вакууме и на воздухе приводит к резкому уширению линии (от 300 до 900 э) с одновременным увеличением размера частиц (от 50 до 200 Å) и ростом намагниченности (от 0,3 до 14,0), а спекание на воздухе кроме того дает резко асимметричную линию (рис. 17, г). Как мы уже говорили, эти процессы обусловлены неоднородностью намагничивания образцов (за счет магнитной анизотропии, анизотропии формы, примеси NiO), которая возрастает при увеличении размера частиц Ni.

В работе²² исследованы спектры ферромагнитного резонанса двух катализаторов Ni-Ренея, полученных выщелачиванием сплава, содержащего 49% Ni и термически обработанных в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) в течение 2 часов при 70 и 300°. Катализатор, обработанный при 70°, был активен в реакции гидрирования и имел намагниченность равную 11,0, а катализатор, обработанный при 300°, был неактивен и имел намагниченность, равную 27,0. Спектры ферромагнитного резонанса исследованных катализаторов приведены на рис. 18 (а, б). Асимметричная линия, обнаруженная у катализатора, прогретого при 70° связана не с анизотропией g -фактора, как считают авторы, а с анизотропией формы (см. рис. 7) или магнитной анизотропией. Вопрос этот можно было бы решить, измеряя температурную зависимость коэффициента асимметрии

ТАБЛИЦА 1

Зависимость коэффициента асимметрии линии ферромагнитного резонанса (K_a) от температуры измерения

Конц. Ni, вес. % *	Катализаторы восстановлены из окислов **					Конц. Ni вес. %	Катализаторы восстановлены из гидроксидов ***				
	температурная зависимость K_a				g-фак- тор		температурная зависимость K_a				g-фак- тор
	20°	100°	220°	—196°			20°	120°	210°	—196°	
5,6	0,50	0,50	0,50	—	2,18	5,6	0,50	0,50	0,50	0,43	2,20
8,8	0,45	0,48	0,53	0,04	2,20	9,1	0,5	0,5	0,5	0,30	2,18
14,3	0,46	0,52	0,53	0,01	2,20	20,3	0,47	0,48	0,49	0,16	2,18
39,8	0,36	0,45	0,52	0,13	2,18	56,9	0,54	0,54	0,50	0,11	2,30
49,5	0,41	0,44	0,49	—	2,18	66,8	0,46	—	—	—	—
51,0	0,26	0,41	0,50	—	2,20	81,8	0,34	0,44	0,44	0,05	2,30
77,3	0,31	0,48	0,49	0,01	2,54	91,8	0,18	0,48	0,53	—	3,00

* Концентрация Ni дана с учетом степени восстановления.

** Получены восстановлением из образцов NiO—ZnO, прокаленных при 600°.

*** Получены восстановлением из гидроксидов Ni (OH)₂—Zn (OH)₂, высушенных при 100°.

линии. В данном случае асимметричная линия, по-видимому, связана с анизотропией формы, ибо спекание катализатора дает симметричную линию с $g=2,22$ (рис. 18, б). Увеличение намагниченности при спекании главным образом связано с укрупнением частиц Ni, а не с выделением водорода и этим же, по-видимому, объясняется падение каталитической активности катализатора, прогретого при 300°.

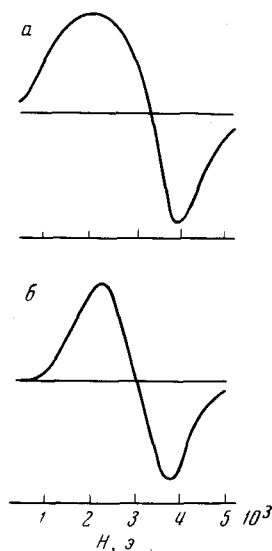


Рис. 18. Спектры ферромагнитного резонанса катализаторов Ni-Ренея²². а — катализатор прогрет в вакууме 70°; $g=2,09$; б — катализатор прогрет в вакууме 300; $g=2,22$

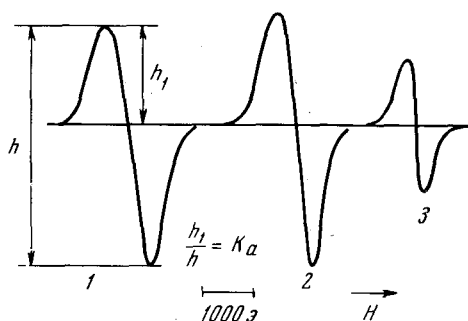


Рис. 19. Изменение коэффициента асимметрии линии (K_a) в зависимости от температуры для Ni—ZnO катализатора (49,5% Ni): 1 — 20; 2 — 100; 3 — 220°

Аналогичная симметризация линии с приближением g -фактора к величине 2,20, характерной для сферических частиц, и увеличение намагниченности наблюдалось при спекании Ni, полученного химическим восстановлением гипофосфитом натрия²³. В работе²⁴ была исследована тем-

пературная зависимость коэффициента асимметрии линий ферромагнитного резонанса для катализаторов $\text{Ni} - \text{ZnO}$. Эти данные приведены в табл. 1 и на рис. 19. Можно видеть, что по мере увеличения температуры съемки линия становится симметричной. Таким образом, асимметрия линий ферромагнитного резонанса в данном случае связана не с анизотропией формы частиц (спекание катализаторов при съемке не происходит), а обусловлена резкой температурной зависимостью константы анизотропии Ni (см. рис. 4), а следовательно, уменьшением неоднородности намагничивания при увеличении температуры измерения. Поэтому очевидно, что сам факт наличия асимметричной линии говорит лишь о наличии неоднородности намагничивания образца, но не о причинах ее вызывающих. Причины эти можно выяснить только при детальном исследовании образца различными методами и в частности при измерении температурной зависимости формы линии ферромагнитного резонанса.

3. Взаимодействие частиц Ni в катализаторах по данным метода ферромагнитного резонанса

Вопрос о взаимодействии внутри частиц Ni и между частицами на основании данных ферромагнитного резонанса был поставлен в работе¹⁹. Авторы измерили температурную зависимость интенсивности сигнала ферромагнитного резонанса и получили результаты, представленные на рис. 20. Такая форма кривой изменения намагниченности с увеличением температуры характерна для крупнодисперсного Ni , но, по мнению авторов, крупных частиц Ni в их катализаторах быть не может, поскольку в определенных условиях они полностью теряют намагниченность при действии водорода и поэтому, согласно¹⁷, частицы Ni должны быть очень мелкодисперсны. Но мелкодисперсные частицы Ni должны иметь заниженную точку Кюри (а не 358° , как следует из рис. 20) и другую форму термомагнитной кривой (пунктир на рис. 20). Для объяснения полученного противоречия Лоу и Ноддингс предполагают, что резонансные методы измеряют переходы в индивидуальных доменах, а статические измерения захватывают всю частицу, включая и взаимодействия между доменами, причем для малых частиц это взаимодействие

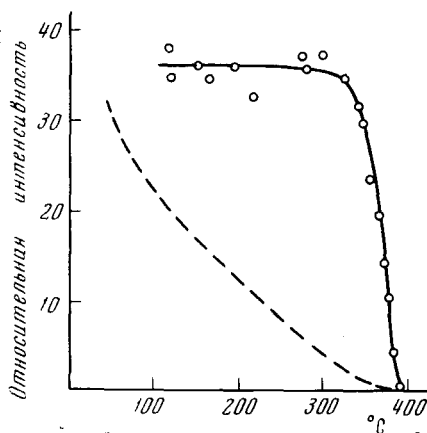


Рис. 20. Изменение относительной интенсивности сигнала ферромагнитного резонанса в зависимости от температуры измерения для никель-кальцийфосфатного катализатора¹⁹ пунктир — форма термомагнитной кривой для мелкодисперсного никеля

нарушается тепловой энергией, что и приводит к снижению точки Кюри. Авторы считают, что размер частиц и влияние тепловых колебаний отражаются лишь на ширине линии, а не на точке Кюри. Однако приведенное объяснение, по-видимому, физически не обосновано по следующим причинам.

1. Потеря намагниченности при действии водорода на катализатор при столь высоких температурах ($800 - 1100^\circ$) вовсе не обязательно связана с наличием малых частиц Ni . При таких температурах процесс взаимодействия водорода с Ni не является поверхностным процессом

хемосорбции, а протекает по всей массе частицы с образованием объемной фазы гидрида никеля, на что указывают сами авторы. Естественно, что коль скоро потеря намагниченности обусловлена образованием объемной фазы гидрида никеля, то для этого нет необходимости рассматривать только очень мелкие частицы Ni, а такой же процесс может идти и с крупными кристаллами Ni.

2. Для мелких кристаллов Ni (полное размагничивание при действии водорода теоретически может наблюдаться для частиц размером $<10 \text{ \AA}$) понятие домена и границ между доменами (см. часть II, 4) не имеет физического смысла, поскольку такие частицы на домены не разбиваются. Следовательно, рассуждение о том, что в таких частицах резонансные методы характеризуют переходы в доменах, а статические методы включают взаимодействие между доменами, — физически не обоснованы. И статические и резонансные методы должны дать один и тот же характер изменения намагниченности с температурой. Это действительно было показано нами²⁴ для Ni—ZnO-катализатора. На рис. 21 кривая 1 получена из статических измерений, а кривая 2 представляет относительное изменение интегральной интенсивности сигнала ферромагнитного резонанса. Легко видеть, что характер полученных кривых совершенно аналогичен, т. е. наличие мелких частиц Ni в катализаторе отражается как в статических, так и в резонансных методах. Что касается влияния различных факторов на ширину линии, то о нем уже подробно говорилось выше. Обычно измерения на одном катализаторе и при одной температуре дают очень мало информации о причинах, влияющих на ширину линии.

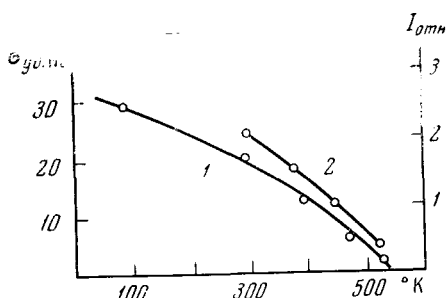


Рис. 21. Температурная зависимость намагниченности насыщения (1) и относительной интенсивности сигнала ферромагнитного резонанса (2) для Ni—ZnO катализатора (20,3% Ni)

ТАБЛИЦА 2

Зависимость ширины линии ферромагнитного резонанса (ΔH) от температуры измерения

Конц. Ni. вес. % с уче- том степени восстанов.	Катализаторы восстановлены из окислов				
	температурная зависимость ΔH , э				ΔH , э после спекания *
	20°	100°	220°	—196°	
5,6	780	690	660	—	1700
8,8	780	720	660	1170	1320
14,3	750	660	660	1260	960
39,8	1050	780	660	1620	1350
49,5	1600	1250	680	1740	1800
51,0	1440	1080	690	3500	1860
77,3	2340	2040	1380	—	—

* Спекание в вакууме 10^{-5} мм. рт. ст. при 410° 12 часов.

В табл. 2 приведены данные о температурной зависимости ширины линии для ряда Ni—ZnO-катализаторов. Для всех катализаторов характерно уменьшение ширины линии с ростом температуры и симметризация линии (табл. 1). Отсюда следует, что дополнительное уширение

линии и обусловлено не анизотропией формы частиц, а магнитной кристаллографической анизотропией. Чем выше температура измерения, тем ниже константа магнитной анизотропии (см. рис. 4) и тем меньше уширение линии за счет этого фактора. Как уже говорилось выше, при учете магнитной анизотропии ширина линии мало зависит от температуры и начинает резко возрастать при приближении к точке Кюри. Следовательно, противоположный ход изменения ΔH с температурой для Ni—ZnO-катализаторов обусловлен влиянием магнитной кристаллографической анизотропии и этот эффект необходимо учитывать при работе с порошкообразными веществами.

Практически одинаковая ширина линии, измеренная при 220°, для катализаторов с 5,6—51% Ni (табл. 2) говорит о том, что эта ширина определяется, по-видимому, сильными обменными взаимодействиями внутри частицы (размер частиц 400 Å) и относительно слабым взаимодействием между частицами. Спекание катализаторов приводит к увеличению намагниченности, росту размера частиц Ni, а следовательно, к росту влияния эффекта анизотропии ($K_1 V \gg kT$) и к значительному уширению линии (табл. 2). Уменьшение размера частиц Ni на носителе с одновременным уменьшением концентрации Ni приводит к сильному уширению линии¹⁸, очевидно, за счет диполь-дипольного взаимодействия. Однако, если имеется много очень мелких частиц Ni, расположенных близко друг к другу, то ситуация может резко измениться. Так, для частиц Ni, полученных разложением формиата Ni в масле, и имеющих размер ~ 40 Å, ширина линии оказалась равной всего 300 э²⁰. Это значение даже

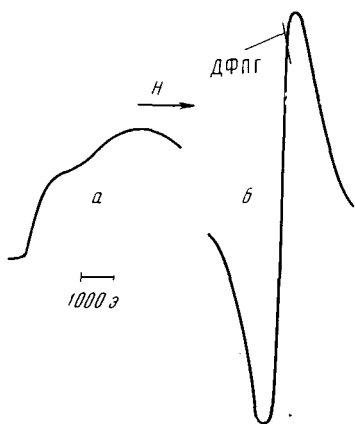


Рис. 22. Линии ферромагнитного резонанса для Ni и Ni—Al₂O₃ катализаторов: а — чистый Ni; б — Ni—Al₂O₃ (~5% Al₂O₃)

меньше, чем было найдено в работе²⁵ для коллоидных частиц Ni. По-видимому, в больших скоплениях мелких частиц ферромагнетика, находящихся очень близко друг к другу, диполь-дипольное уширение перекрывается обменными взаимодействиями, приводящими к сужению линии. Для этого катализатора характерно, что ширина линии не меняется при переходе к 196°, т. е. она не определяется спин-решеточной релаксацией и магнитной анизотропией, и, возможно, близка к истинной ширине линии, характерной для данного образца.

Катализаторы Ni—Al₂O₃ были исследованы в работе²⁶. Оказалось, что уже небольшие добавки Al₂O₃ (5 вес.%) дают возможность наблюдать симметричный сигнал ферромагнитного резонанса $g=2,2$ и $\Delta H = 1400$ э. Чистый Ni в тех же условиях восстановления (350°) дает линию, записать которую практически невозможно из-за очень большой ширины (рис. 22, а и б). Восстановление того же катализатора при 450° приводит к некоторому увеличению ширины линии ($\Delta H=1550$ э), а, главное, к росту g -фактора до 2,8. Это объясняется некоторым спеканием кристаллов Ni и, следовательно, увеличением неоднородности намагничивания, приводящей к уширению линии и смещению g -фактора. Эффект полностью аналогичен результатом, полученным в работе¹⁹ для никель-кальцийфосфатного катализатора, восстановленного при 1100°, и еще раз подтверждает идущие при такой температуре процессы спекания Ni. Сильное влияние малых добавок Al₂O₃ на спектр ферромагнит-

ного резонанса Ni объясняется значительным увеличением дисперсности Ni (60—100 Å). Структуру катализатора можно представить себе в виде частиц Ni (размер 60—100 Å), экранированных тонкими прослойками Al_2O_3 . Такая структура весьма стабильна при спекании и очень устойчива к окислению ввиду затрудненности диффузии O_2 к частицам Ni, что и было показано в работе²⁶.

Следует кратко остановиться на вопросе об определении концентрации Ni и его намагниченности из данных ферромагнитного резонанса. В работе¹⁹ число атомов Ni и приблизительный размер домена рассчитаны из сравнения площади под кривой ферромагнитного резонанса с площадью под кривой *парамагнитного стандарта* ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Это, разумеется, физически совершенно неприемлемо для количественных расчетов, поскольку в ферромагнитном веществе при одном и том же числе атомов с парамагнетиком действуют обменные силы, приводящие к гораздо большей величине намагниченности. Еще более неприемлем способ, предложенный в работе²⁷, в которой относительные интегральные интенсивности асимметричных линий ферромагнитного резонанса рассчитывались по формуле $I = A(\Delta H)^2$, где A — амплитуда второй производной, ΔH — ширина линии. Анализ и условия применения этой формулы даны в монографии⁶ и в работе²⁸. Она применяется при расчете концентраций неспаренных спинов в парамагнитных веществах с использованием стандарта в случае *симметричных линий*. Для асимметричных линий использование этой формулы недопустимо, ибо ведет к ошибкам в несколько раз. Для оценки намагниченности насыщения из данных ферромагнитного резонанса используется формула⁹ $\mu''_{\text{рез}} \Delta H = 4\pi\sigma_0$, где $\mu''_{\text{рез}}$ — мнимая часть динамической проницаемости в условиях резонанса, ΔH — ширина линии, σ_0 — намагниченность насыщения образца.

Для расчета относительного изменения интенсивности необходимо двойное интегрирование линии поглощения (если она записана в форме первой производной) с нахождением площади кривой, которая пропорциональна намагниченности.

Что касается количественного определения Ni в катализаторах, то это вопрос очень сложный, поскольку при одном и том же числе атомов Ni в образце намагниченность (или площадь под кривой поглощения) будет сильно зависеть от размера частиц, образуемых атомами Ni. Следовательно, для каждого образца катализатора нужен свой стандарт с тем же распределением частиц Ni по размерам. Выполнить это условие, разумеется, очень сложно.

4. О взаимодействии металла с носителем

В последнее время интерес к исследованию структуры и каталитической активности катализаторов-металлов на носителях резко возрос и эта проблема стала одной из центральных в катализе. Важным ее аспектом является вопрос о том, имеется ли прямое электронное взаимодействие между носителем и металлом и влияет ли оно на активность катализатора. Были выполнены работы^{29–32}, в которых показано, что легирование носителей (Al_2O_3 , ZnO, MgO) различными катионами (Li^+ , Ga^{3+}), приводящее к изменению электропроводности, вызывало изменение каталитической активности нанесенного Ni. Мы не будем в данном обзоре детально анализировать эти исследования, рассмотрим лишь физический эффект, который лежит в основе объяснения полученных результатов.

Он основан на явлениях, возникающих на границе металл—полупроводник. Пусть имеется n -полупроводник с работой выхода ϕ_n и металл с работой выхода ϕ_m , причем $\phi_m > \phi_n$ (рис. 23, а). Если привести металл

в контакт с полупроводником, то электроны из полупроводника (более высокий химический потенциал) будут переходить в металл до тех пор, пока химические потенциалы в металле и полупроводнике не сравняются. В результате слой полупроводника, примыкающий к металлу, обедняется носителями тока и заряжается положительно, а слой металла — заряжается отрицательно. На границе возникает потенциальный барьер

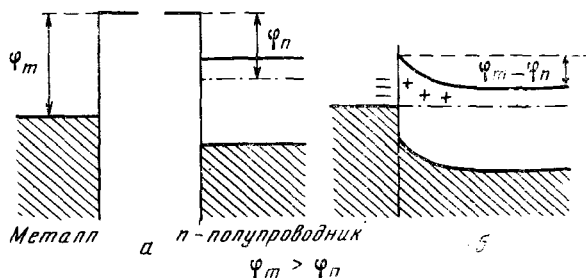


Рис. 23. Схема энергетических уровней в области контакта металл — полупроводник n -типа: а — до соприкосновения, б — после соприкосновения

(рис. 23, б), который играет существенную роль в создании выпрямляющих контактов. Аналогичное рассмотрение можно привести и в случае нанесения металла на p -полупроводник. Именно таким переходом электронов в металл из полупроводника (граница металл — n -полупроводник $\varphi_M > \varphi_n$) или из металла в полупроводник (граница металл — p -полупроводник $\varphi_M < \varphi_p$) и объясняют авторы цитированных статей изменение каталитической активности при нанесении Ni на носители, легированные различными примесями. И все же реально существование такого перехода в катализаторах не доказано. Можно ли для решения этого вопроса использовать метод ферромагнитного резонанса? Мы уже говорили, что истинная ширина линии определяется взаимодействием ферромагнитной системы электронов с электронами проводимости. Следовательно, если металл обедняется или обогащается электронами, то это может изменить время релаксации и соответственно ширину линии. Итак, эксперимент сводится к определению изменения ширины линии Ni, нанесенного на носители с разными электрическими свойствами. Однако осуществление такого опыта связано с существенными трудностями, поскольку, как говорилось выше, ширина линии в таких системах как катализаторы, определяется не только релаксационными процессами. Необходимо, чтобы Ni на разных носителях обладал бы: 1) одинаковой кривой распределения частиц Ni по размерам; 2) одинаковой формой частиц для исключения анизотропии формы; 3) одинаковой и желательно малой концентрацией Ni на носителе (чтобы исключить взаимодействие частиц Ni).

Проводить измерения следует при высоких температурах, чтобы исключить уширение линии за счет магнитной кристаллографической анизотропии. Частицы Ni должны обладать максимально возможной дисперсностью но такой, чтобы можно было наблюдать резонанс, ибо в этом случае эффект будет наибольшим. Разумеется, выполнить все эти условия не просто, но постановка такого рода исследований может дать качественно новые сведения о структуре металлических катализаторов на носителях.

* * *

Наряду с разнообразными магнитными методами, применяющимися для исследования парамагнитных и ферромагнитных катализаторов, в последнее время для изучения ферромагнитных катализаторов стали пользоваться методом ферромагнитного резонанса. Этот метод дает возможность получить качественно новую информацию о свойствах ферромагнитных катализаторов, которую трудно получить другими методами, а именно: 1) о взаимодействии внутри ферромагнитных частиц и между ними; 2) о структуре ферромагнитных катализаторов и ее изменении при различных воздействиях; 3) о взаимодействии катализаторов с различными адсорбентами; 4) о форме ферромагнитных частиц; 5) о характере взаимодействия ферромагнитного металла с носителем.

Можно надеяться, что широкое применение этого метода позволит еще больше приблизиться к пониманию структуры реальных катализаторов и к построению современной теории катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Селвуд, Магнетохимия, ИЛ, М., 1958.
2. П. В. Селвуд, В сб. Катализ. Вопросы теории и методы исследования, ИЛ, М., 1955.
3. П. В. Селвуд, В сб. Новые методы изучения гетерогенного катализа, ИЛ, М., 1963.
4. P. W. Selwood, Adsorption and Collective paramagnetism, Acad. Press, N. Y.—London, 1962.
5. В. Б. Евдокимов, Докторская диссертация, МГУ, 1966.
6. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
7. Д. О. Рейли, В сб. Катализ. Новые физические методы исследования, «Мир», М., 1964.
8. С. В. Вонсовский, В сб. Ферромагнитный резонанс, Гос. изд. физ.-мат. лит., М., 1961, стр. 17.
9. Г. В. Скобцки, Л. В. Курбатов, Там же, стр. 38—48.
10. C. P. Bean, J. D. Livingston, D. S. Rodbell, Acta Metallurg., 5, 682 (1957).
11. C. P. Bean, J. Appl. Phys., 26, 1381 (1955).
12. И. Ван-Флек, В сб. Ферромагнитный резонанс, ИЛ, М., 1952.
13. Л. Валента, В сб. Тонкие ферромагнитные пленки, «Мир», М., 1964, стр. 42—45.
14. Э. Фрайт, Там же, стр. 287.
15. N. Bloembergen, Phys. Rev., 78, 572 (1950).
16. Е. А. Туров, см. 8, стр. 173, 192, 201, 216—220.
17. D. P. Hollis, P. W. Selwood, J. Chem. Phys., 35, 378 (1961).
18. О. В. Нестеров, В. Б. Евдокимов, ЖФХ, 35, 376 (1961).
19. B. R. Loy, C. R. Noddings, J. Catalysis, 3, 1 (1964).
20. А. А. Слинкин, Ц. Е. Папер, ДАН, 158, 1405 (1964).
21. R. J. Kokes, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 81, 5032 (1959).
22. J. Gasumiga, S. Abe, Nature, 207, 1192 (1965).
23. А. А. Слинкин, Т. Н. Хоперия, Т. В. Панцулая, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 2579.
24. А. А. Слинкин, Э. А. Федоровская, Кинетика и катализ, 9, 635, 1968.
25. D. M. S. Baggeley, Proc. Roy. Soc., A228, 549 (1955).
26. А. М. Рубинштейн, Ф. Йошт, А. А. Слинкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 248.
27. А. Б. Фасман, Тр. ин-та хим. наук АН КазССР, 17, 48 (1967).
28. Ю. Н. Молин, Кандид. диссерт., ИХКИГСО АН СССР, Новосибирск, 1961.
29. G. M. Schwab, D. Schultze, Angew. Chem., 71, 101 (1959).
30. G. M. Schwab, Там же, 73, 339 (1961).
31. Z. G. Szabo, F. Solymosi, J. Batta, Ztschr. Phys. Chem. (Frankfurt/M.), 23, 56 (1960).
32. G. Rienächer, Sitzungs der Deutsch. Acad. der Wiss. Klasse für chem., Geol., Biol., Berlin, 1964, N 3.

Институт органической химии
АН СССР,
Москва