

# Магнитометрические методы исследования нанесенных катализаторов

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

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, 1, факс (495) 932–8846

Отражены последние достижения в области магнитометрических методов, применяющихся для исследования Co-, Ni- и Fe-содержащих нанесенных катализаторов. Магнитные характеристики дают полную информацию о каталитических реакциях, размерах и распределениях ферромагнитных наночастиц в топахимических реакциях на стадии приготовления катализаторов и в каталитическом процессе, а также о хемосорбции на ферромагнетиках. Обсуждены особенности и достоинства различных магнитометрических методов и их комбинирования с традиционными методами исследования катализаторов.

Библиография — 148 ссылок.

## Оглавление

|                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                                                      | 605 |
| II. Нерезонансные магнитные методы исследования катализаторов                                    | 606 |
| III. Однодоменные и суперпарамагнитные частицы металлов                                          | 607 |
| IV. Методы магнитной гранулометрии                                                               | 609 |
| V. Намагниченность металлических частиц и адсорбция на них молекул газовой фазы                  | 612 |
| VI. Нанесенные катализаторы как системы наночастиц                                               | 614 |
| VII. Топохимические процессы на Fe-содержащих катализаторах                                      | 615 |
| VIII. Топохимические процессы на Co-содержащих катализаторах                                     | 622 |
| IX. Никельсодержащие катализаторы                                                                | 628 |
| X. Сравнение магнитометрических методов с другими методами исследования нанесенных катализаторов | 628 |
| XI. Заключение                                                                                   | 629 |

**П.А.Чернавский.** Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии химического факультета МГУ. Телефон: (495) 939–4913, e-mail: chern@kge.msu.ru, chern5@inbox.ru

Область научных интересов: гетерогенный катализ и физическая химия поверхности.

**Г.В.Панкина.** Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495) 939–4913, e-mail: pankina@kge.msu.ru, pankina5151@inbox.ru

Область научных интересов: гетерогенный катализ, приготовление и исследование катализаторов.

**В.В.Лунин.** Академик, декан химического факультета, заведующий кафедрой физической химии химического факультета МГУ. Телефоны: (495) 939–4575, (495) 939–3571, e-mail: vvlunin@kge.msu.ru

Область научных интересов: физическая химия, кинетика и катализ, нефтехимия, сверхкритические жидкости, химия наноматериалов, катализ в решении экологических проблем, химия озона.

Дата поступления 17 сентября 2010 г.

## I. Введение

Нанесенные катализаторы на основе металлов подгруппы железа (Co, Ni и Fe) широко используют в промышленном катализе. Интерес к этим системам в последние годы резко повысился, в частности, из-за роста потребности в экологически чистом жидком топливе и необходимости утилизации нефтяных попутных газов, сжигающихся в настоящее время в факелах.<sup>1–3</sup> Исследования этих катализаторов отражены во множестве публикаций. Наибольшее число работ посвящено структурным Co- и Fe-содержащим катализаторам, так как именно они востребованы в промышленном катализе.

Проблемы, с которыми сталкиваются специалисты, как правило, обусловлены сравнительно высокой реакционной способностью очень малых частиц металлов подгруппы железа и их оксидов. Прежде всего это относится к взаимодействию металлов и их оксидов с носителем (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и т.д.).<sup>4</sup> Кроме того, указанные металлы в высокодисперсном состоянии легко взаимодействуют с реакционной средой, что позволяет говорить о топахимических реакциях, протекающих в нанесенных катализаторах. К ним, в частности, относятся окисление металлов следовыми количествами кислорода и воды, карбидирование, часто сопровож-

дающее превращения одноуглеродных молекул, образование нитридов, сульфидов и т.д. Очевидно, что при разработке эффективных каталитических процессов необходимо иметь по возможности исчерпывающую информацию о протекающих при этом топохимических реакциях, которые зачастую приводят к изменению как активности, так и селективности катализаторов. Современные методы исследования топохимических реакций в системах, содержащих наночастицы (частицы размером  $< 100$  нм), не всегда позволяют получить надежные данные о кинетике и механизме этих процессов. Применение магнитометрических методов оказалось весьма эффективным для решения многих проблем, возникающих при исследовании нанесенных катализаторов на основе металлов-ферромагнетиков — Fe, Co, Ni.<sup>5</sup>

Самостоятельную задачу представляет определение дисперсности (или размеров) частиц рассматриваемых металлов в катализаторах на их основе. Получение информации о формировании структуры катализатора в процессе его приготовления и непосредственно в каталитической реакции сопряжено со значительными трудностями (исключение составляют методы *in situ* и *operando*). Сравнительный анализ современных методов исследования Co-содержащих нанесенных катализаторов синтеза Фишера–Тропша рассмотрен в работе<sup>1</sup>.

Метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения позволяет непосредственно устанавливать размеры частиц, а также получать распределение частиц по размерам; однако он не всегда применим к рассматриваемым объектам и дает удовлетворительные результаты только в случае таких носителей, как углеродные материалы или силикагель. С помощью методов определения размеров частиц нанесенных металлов, основанных на рассеянии рентгеновского излучения, также не всегда можно определить распределение частиц металла по размерам, особенно если искомое распределение не одномодальное. И только используя методы магнитной гранулометрии, во многих случаях можно решить проблемы, связанные с пониманием механизмов топохимических реакций на нанесенных катализаторах, в которых в качестве активного компонента используют Co, Ni и Fe.<sup>6–9</sup>

Настоящий обзор посвящен новейшим достижениям в области магнитометрических методов, применяемых для исследования металлсодержащих (особенно металланесенных) катализаторов, в которых основным параметром служит намагниченность. Акцент сделан на синтезе Фишера–Тропша и ряде других каталитических процессов, где такие ферромагнитные системы используются в качестве катализаторов.

## II. Нерезонансные магнитные методы исследования катализаторов

Классические методы исследования магнитных свойств можно разделить на две группы — статические и динамические. Для исследования катализаторов применим любой из указанных методов. Однако с учетом специфики исследуемых объектов к магнитометрическим установкам предъявляют некоторые особые требования. Так, установка должна позволять проводить измерения в условиях *in situ*, т.е. в контролируемой газовой среде, и как можно в более широком диапазоне температур (от температуры жидкого гелия до 103 К). Кроме того, из-за присутствия в исследуемых системах суперпарамагнитных частиц предполагается использование магнитных полей высокой напряженности

(до 100 кЭ или  $1.26 \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{м}^{-1}$ ). Необходимостью выполнения всех перечисленных выше требований обусловлены определенные конструктивные трудности, препятствующие созданию универсальных приборов.

Статические методы основаны на методе Фарадея, их часто используют для измерения парамагнитной восприимчивости.<sup>10, 11</sup> В соответствии с методом Фарадея, исследуемый образец помещают в область постоянного градиента магнитного поля, значение которого можно установить, проведя калибровку по образцу с известной намагниченностью. Обычно измеряют силу, действующую на образец,

$$F = \chi V H \frac{dH}{dx}, \quad (1)$$

где  $\chi$  — магнитная восприимчивость,  $V$  — объем образца,  $H$  — напряженность магнитного поля,  $dH/dx$  — градиент напряженности в направлении оси  $x$ . Направление оси  $x$  может быть как вертикальным (коромысловые весы Фарадея), так и горизонтальным (маятниковые весы).

Обычно пространство между полюсами с постоянным градиентом магнитного поля мало, а поскольку нежелательно, чтобы на образец действовали сильно отличающиеся по напряженности поля, используют образцы малого объема. Метод Фарадея особенно удобен при исследовании полевых зависимостей — зависимостей намагниченности от напряженности поля в широком диапазоне температур.

Следует отметить, что метод Фарадея имеет некоторые строгие ограничения. Одно из них заключается в том, что намагниченность никогда не измеряют в истинно однородном поле, так как для измерения силы необходимо наличие градиента поля на каком-либо конечном расстоянии. Для всех веществ, магнитный момент которых является функцией напряженности поля, т.е. для ферро- и ферримagnetиков, это ограничение может быть существенным. Кроме того, при использовании метода для изучения процессов, сопровождающихся изменением намагниченности в результате реакции, сталкиваются с техническими трудностями, связанными со значительным «мертвым» объемом установки.

В динамических методах измеряют потенциал, возникающий в катушках, помещенных в магнитное поле, при перемещении образца вблизи катушек. Потенциал пропорционален магнитному моменту образца. Наибольшее распространение получил экстракционный метод Вейса.<sup>12</sup> Исследуемый образец помещают в однородное поле между полюсами магнита. С обеих сторон от образца располагают две пары катушек Гельмгольца, соединенных с регистрирующей частью установки. В момент измерения образец резко механически перемещают вверх, но таким образом, чтобы он продолжал находиться в однородном магнитном поле. В результате такого перемещения в катушках наводится электрический потенциал, пропорциональный намагниченности образца. Современные приборы снабжены системой обработки данных, интегрирующей сигналы от серии перемещений, что позволяет повысить точность измерений. Наряду с этим используют сверхпроводящие соленоиды, позволяющие получать достаточно высокие напряженности поля.

Другим динамическим методом является метод Фонера, основу которого составляет вибрационный магнитометр. В данном методе образец с помощью прецизионного вибратора колеблется со звуковой частотой в направлении, перпендикулярном приложенному полю. При этом в стационарных детектирующих катушках возникает напряжение, про-

порциональное намагниченности образца. По существу метод Вейса отличается от метода Фонера только системой обработки данных.<sup>13</sup> В вибрационном магнитометре, в отличие от экстракционного магнитометра, сигнал от катушек подвергается фазовому детектированию и последующему усилению. Метод обладает широкими возможностями для исследования катализаторов, содержащих ферро- или ферри-магнитные фазы.<sup>14</sup> Сложности при использовании этого метода возникают лишь в случае исследования проводников из-за возникновения токов Фуко. При изучении же большинства катализаторов токи Фуко не возникают, поскольку частицы металла электрически изолированы друг от друга. Несмотря на очевидные преимущества, метод не получил широкого распространения.

Для исследования катализаторов, содержащих металлы-ферромагнетики (Fe, Co, Ni), метод вибрационного магнитометра оказался чрезвычайно информативным.<sup>15, 16</sup> Исследуемый образец катализатора массой от 1 до 50 мг неподвижно закрепляется между двумя газопроницаемыми мембранами из пористого кварца в кварцевом проточном микрореакторе, являющемся одновременно измерительной ячейкой вибрационного магнитометра. Такая конструкция магнитометра позволяет регистрировать любые химические процессы, которые сопровождаются изменением намагниченности исследуемого вещества. На рис. 1 представлена принципиальная схема вибрационного магнитометра для исследования нанесенных катализаторов *in situ*.

Метод позволяет исследовать топохимические превращения ферромагнитных компонентов катализаторов как в изотермическом, так и в программируемом температурном режиме в контролируемой газовой среде в диапазоне температур от комнатной до 1000 К. Одно из важных преимуществ метода состоит в том, что температурно-программируемое восстановление (ТПВ) или окисление (ТПО), а также поверхностную реакцию можно остановить в любой момент путем замены реакционной среды на инертный газ и измерить магнитные свойства. Зная магнитные свойства, можно полу-

чить сведения о количестве металлической фазы, а в ряде случаев — о размере частиц металла и их распределении по размерам.

Все это открывает широкие возможности для исследования *in situ* топохимических реакций, протекающих как на стадии приготовления катализатора, так и непосредственно в каталитической реакции. Сочетание традиционного метода температурно-программируемого восстановления с непрерывным измерением намагниченности позволило получить принципиально новую информацию о топохимических процессах, сопровождающих восстановление, окисление или какую-либо другую реакцию в нанесенных катализаторах. Ниже на некоторых примерах будут продемонстрированы возможности магнитных методов.

### III. Однодоменные и суперпарамагнитные частицы металлов

Поскольку наночастицы металлов обладают особыми физическими свойствами, рассмотрим подробнее магнитные свойства малых ферромагнетиков.<sup>17</sup>

Доменная структура массивного ферромагнетика возникает в результате минимизации суммарной энергии, которую составляют следующие компоненты:

- обменная энергия, минимальная при параллельном расположении спинов электронов;
- энергия кристаллографической анизотропии, обусловленная существованием в кристалле осей «легкого» и «трудного» намагничивания,
- магнитостатическая энергия, связанная с наличием магнитных полюсов внутри и на поверхности образца,
- магнитострикционная энергия, обусловленная «стремлением» доменов изменить свою длину.

Замыкание магнитных потоков доменов уменьшает число магнитных полюсов в образце и связанную с этим магнитостатическую энергию. Домены, представляющие собой области ферромагнетика, спонтанно намагниченные до насыщения, располагаются преимущественно вдоль направлений «легкого» намагничивания. Френкель и Дорфман<sup>18</sup> первыми предсказали, что достаточно малые частицы ферромагнетика должны стать однодоменными, поскольку, когда диаметр частицы уменьшается, магнитостатическая энергия, пропорциональная объему, убывает быстрее, чем энергия границы между доменами, пропорциональная поверхности. Кондорским<sup>19, 20</sup> разработана строгая теория однодоменности. В соответствии с этой теорией, значение предельного или критического радиуса частицы ( $R_c$ ), при котором еще сохраняется однородная намагниченность, рассчитывается по формуле

$$R_c \approx \frac{0.95}{J_s} (10 \cdot A)^{1/2} \left( Q - \frac{2K}{J_s^2} - \frac{H}{J_s} \right)^{-1/2}, \quad (2)$$

где  $J_s$  — намагниченность насыщения,  $A$  — параметр обменной энергии,  $Q$  — размагничивающий фактор,  $K$  — константа анизотропии,  $H$  — напряженность поля. Отметим, что частица с радиусом, удовлетворяющим уравнению (2), при всех значениях поля  $H > -2K/J_s$  остается однодоменной. Условие абсолютной однодоменности следующее:

$$R < R_c \approx \frac{0.95}{J_s} \left( \frac{10 \cdot cB}{a_0 Q_R} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

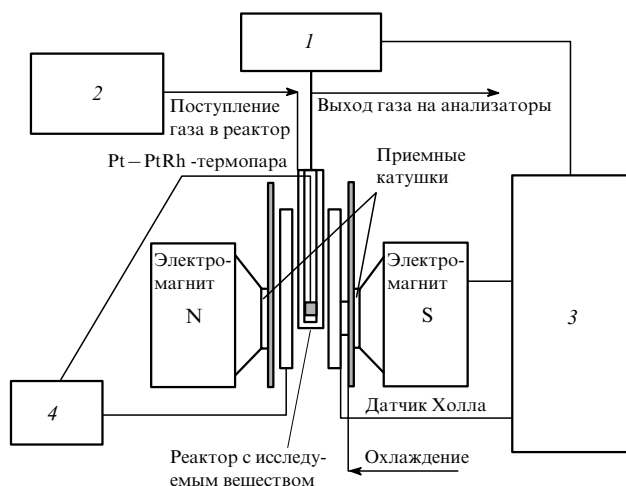


Рис. 1. Принципиальная схема вибрационного магнитометра для исследования *in situ* нанесенных катализаторов.

1 — генератор механических колебаний; 2 — система подготовки газов, регулирование расхода и давления; 3 — блок управления магнитным полем, система регистрации и обработки сигнала; 4 — управление нагревом или криостатом.

где  $c = 1/2, 1, 2$  — для простой кубической, ОЦК- и ГЦК-решеток соответственно;  $B = z^2 A$  — параметр обменной энергии;  $z$  — число нескомпенсированных спинов на атом;  $A$  — обменный интеграл;  $a_0$  — параметр кристаллической решетки;  $Q_R$  — размагничивающий фактор однодоменного эллипсоида вдоль короткой оси.

При подстановке численных значений параметров в уравнение (3) получают максимальный критический радиус однодоменных частиц. Проблема определения критического размера однодоменности обсуждалась в ряде обзоров (см., например,<sup>21, 22</sup>). Значения критических диаметров ( $D_c$ ) однодоменных частиц сферической формы, по данным работы<sup>23</sup>, следующие:

|            |    |    |    |                                |                                  |
|------------|----|----|----|--------------------------------|----------------------------------|
| Материал   | Co | Fe | Ni | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| $D_c$ , нм | 20 | 14 | 55 | 128                            | 166                              |

По мере приближения ферромагнитных частиц к однодоменному состоянию преобладающим механизмом перемagnичивания становится процесс синхронного (когерентного) вращения большинства индивидуальных атомных магнитных моментов. Этому процессу препятствуют кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы частиц. Чтобы перемagnитить однодоменную сферическую частицу путем когерентного вращения, необходимо приложить обратное поле

$$H_{c \max} = \frac{2 K_c}{J_s}, \quad (4)$$

где  $H_{c \max}$  — максимальная коэрцитивная сила,  $K_c$  — эффективная константа анизотропии. Экспериментальное исследование зависимости коэрцитивной силы от размера частиц проводилось на протяжении многих лет рядом авторов.<sup>24, 25</sup> В работе<sup>25</sup> получена такая зависимость для системы, представляющей собой наночастицы железа, нанесенные на силикагель или оксид алюминия. Качественно эту зависимость можно представить в виде диаграммы (рис. 2).

По мере уменьшения  $D$  до  $D_c$  существование доменных стенок становится энергетически невыгодным, и частица становится однодоменной. Характерно, что однодоменная частица критического размера обладает максимальной коэр-

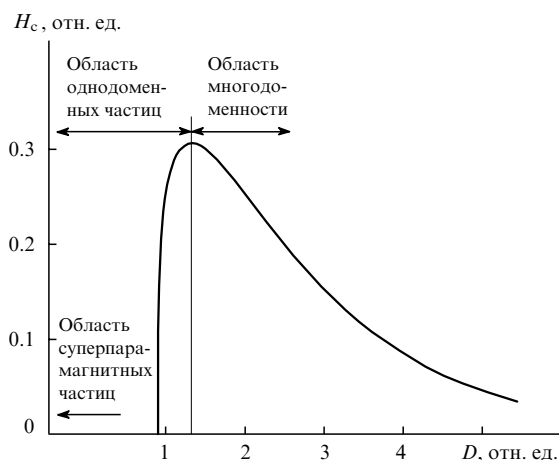


Рис. 2. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц для кобальта и железа.

цитивной силой, поскольку изменение намагниченности уже не может осуществляться за счет движения доменных стенок, вместо этого требуется когерентное вращение спинов.

Однодоменная частица при уменьшении размеров продолжает сохранять однородную намагниченность, так как векторы атомных моментов удерживаются обменными силами в параллельном расположении. Однако с уменьшением объема частицы возрастает вероятность своего рода броуновского движения вектора суммарного магнитного момента

$$\mathbf{M} = V J_s.$$

Тепловые флуктуации могут вызвать вращение вектора  $\mathbf{M}$  только при условии преодоления некоторого энергетического барьера  $E$ . Вероятность такого процесса пропорциональна  $\exp(-E/k_B T)$ ,  $k_B$  — константа Больцмана. Суммарная намагниченность ансамбля из  $N$  частиц

$$J = N \mathbf{M},$$

возникающая в поле  $H$ , после выключения этого поля стремится к нулю из-за броуновского движения ориентаций векторов магнитных моментов отдельных частиц, следуя закону

$$J = J_s \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (5)$$

где  $t$  — текущее время,  $\tau$  — время релаксации. Таким образом, система малых частиц ведет себя подобно ансамблю парамагнитных атомов, обладающих большим магнитным моментом. Это явление, названное суперпарамагнетизмом, изучалось как теоретически,<sup>26</sup> так и экспериментально.<sup>27, 28</sup> Предполагается, что время релаксации  $\tau$  зависит от энергетического барьера  $E$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right), \quad (6)$$

где параметр  $\tau_0$  изменяется в пределах от  $10^{-9}$  до  $10^{-10}$  с;

$$E = KV,$$

т.е. энергия зависит от константы анизотропии и объема частицы. Согласно формуле (6),  $\tau$  зависит как от  $V$ , так и от  $T$ .

Частицы становятся суперпарамагнитными, если их диаметр меньше критического. Фактически суперпарамагнетизм — это особый случай ферромагнетизма, при котором магнитный момент частицы, магнитное поле и температура находятся в термодинамическом равновесии. Как результат, суперпарамагнитные материалы не обладают стабильной остаточной намагниченностью. Поэтому, чтобы разобраться в этих явлениях, в обзоре будут рассмотрены частицы с диаметром  $\geq D_c$ , ферромагнитные частицы и частицы с диаметром  $\leq D_c$ . Следует, однако, иметь в виду, что  $D_c$  зависит от температуры, при которой проводят измерения (см. формулу (6)).

Строго говоря, следует рассматривать так называемую температуру блокировки ( $T_b$ ), или заблокированное состояние магнитных моментов. Блокированное состояние будет соответствовать температурам ниже  $T_b$ , при которых система не успевает приблизиться к своему равновесному состоянию за время измерения. Как результат такого состояния, в магнитных свойствах системы будут проявляться эффекты блоки-

ровки. Например, в случае магнитостатических измерений с изменением магнитного поля на кривых перемагничивания будут возникать коэрцитивная сила и остаточная намагниченность. Для измерения температуры блокировки применяют методику охлаждения исследуемого объекта в поле (FC) и в отсутствие поля (ZFC). При последующем нагревании в слабом магнитном поле кривые зависимости намагниченности от поля, полученные после FC и ZFC, совпадают при температуре блокировки. При температуре выше  $T_b$  система характеризуется малым по сравнению со временем измерения временем релаксации, и в каждой экспериментальной точке она успевает приблизиться к своему (соответствующему этой точке) равновесному состоянию. В результате эффекты блокировки практически не будут проявляться. Значение  $T_b$  будет сильно зависеть от времени измерения, характерного для каждого из экспериментов.

Положив  $\tau_0 = 10^{-9}$  с, легко определить критические параметры суперпарамагнетизма для различных металлов. Так, для частиц железа диаметром 30 нм при 300 К время релаксации составляет  $4 \cdot 10^6$  с, но с уменьшением объема в два раза ( $D_c = 23.8$  нм) оно будет  $\sim 6 \cdot 10^{-2}$  с. К такому же результату приведет повышение температуры в два раза, т.е. до 600 К. Таким образом, частицы диаметром 23.8 нм (или меньше) при комнатной температуре будут достигать теплового равновесия уже за сотые доли секунды, а следовательно, будут проявлять суперпарамагнитные свойства. В то же время частицы железа размером 30 нм при комнатной температуре оказываются чрезвычайно стабильными, они будут вести себя как однодоменные ферромагнетики. То или иное поведение системы малых частиц зависит от времени, в течение которого измеряются магнитные свойства. Обычно для статических измерений это время полагают равным 100 с, тогда переход в суперпарамагнитное состояние осуществляется при условии

$$KV = 25 k_B T,$$

где  $T$  — температура измерения. Если  $V \geq 25 k_B T/K$ , то частицы однодоменные, если  $V \leq 25 k_B T/K$ , то частицы суперпарамагнитные.

Во внешнем магнитном поле  $H$  частицы приобретают дополнительную энергию, которая изменяет энергетический барьер  $E$  и, следовательно, время релаксации. В работе<sup>29</sup> получено выражение для коэрцитивной силы  $H_c$  или обратного поля, требуемого для того, чтобы тепловые флуктуации разориентировали векторы  $\mathbf{M}$  частиц объемом  $V$  за 100 с

$$H_c = \frac{2K}{J_s} \left[ 1 - 7 \left( \frac{k_B - BT}{KD_c^3} \right)^{1/2} \right]. \quad (7)$$

При  $T = 0$  К имеем

$$H_0 = \frac{2K}{J_s},$$

а при  $T = KV/25 k_B$  получим  $H_c = 0$ . С помощью уравнения (7) можно найти критический объем ( $V_c$ ) путем экстраполяции измеренной размерной зависимости  $H_c(D_c)$  к значению  $H_c = 0$ , а затем найти величину  $2K/J_s$ .

Однако следует иметь в виду, что константа анизотропии также зависит от размера частиц.<sup>30</sup> На этот счет существует теория ядро–оболочка,<sup>31</sup> согласно которой при расчете  $K$  следует учитывать вклад поверхностных атомов в анизотропию. Очевидно, что этот вклад увеличивается с ростом

отношения числа поверхностных атомов к общему числу атомов в частице. В работе<sup>32</sup> высказано предположение, что для систем, состоящих из ультрадисперсных частиц, энергия  $E$  зависит только от их поверхности и не зависит от объема.

Когда эффектами анизотропии можно пренебречь ( $k_B T \gg KV$ ), ориентация вектора намагниченности отдельных частиц изменяется под действием тепловых флуктуаций случайным образом. При этом исчезают признаки ферромагнетизма. Петля гистерезиса вырождается в одиночную сигмоидальную кривую, т.е. коэрцитивная сила становится равной нулю, как и остаточная намагниченность. В этом случае зависимость намагниченности от внешнего поля описывается формулой Ланжевена

$$J = J_s \left( \operatorname{cth} \frac{MH}{k_B T} - \frac{k_B T}{MH} \right). \quad (8)$$

Разложив функцию гиперболического котангенса в ряд, при  $MH \gg k_B T$  получим

$$J \approx J_s \left( 1 - \frac{k_B T}{MH} \right). \quad (9)$$

В то же время при  $MH \ll k_B T$

$$J \approx J_s \frac{MH}{3 k_B T}. \quad (10)$$

В случае распределения частиц по размерам, задаваемого функцией  $f(V)dV$ , полная намагниченность образца объемом  $V_0$  определяется выражением

$$J = J_s V_0 \int_0^\infty \left( \operatorname{cth} \frac{J_s V H}{k_B T} - \frac{k_B T}{J_s V H} \right) f(V) dV. \quad (11)$$

Выражение (11) позволяет получить распределение частиц по размерам из зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля. Из уравнения (11) также следует, что полевые зависимости, измеренные при разных температурах, должны совпадать в координатах  $J-H/T$ . Важной отличительной чертой суперпарамагнитного поведения ансамбля частиц является близость кривых намагничивания, построенных в указанных координатах.

#### IV. Методы магнитной гранулометрии

Поскольку для нанесенных катализаторов вопросы о среднем размере частиц металла, а также о распределении частиц по размерам чрезвычайно важны, остановимся подробнее на методических приемах, используемых в магнитной гранулометрии. Уравнения (9)–(11), как отмечалось выше, в принципе позволяют определить как средний размер частиц, так и их распределение по размерам  $f(D)$ . Для низких напряженностей поля (отношение  $H/T$  мало) из уравнения (10) можно получить следующее выражение для размера частиц:

$$D_1 = \left[ \left( \frac{J}{H} \right) \left( \frac{18 k_B T}{\pi \rho J_s^2} \right) \right]^{1/3}, \quad (12)$$

где  $\rho$  — плотность металла.

Аналогично для случая сильных полей из уравнения (9) получим

$$D_2 = \left[ \frac{6k_B T}{(J_s - J)\pi\rho H} \right]^{1/3}. \quad (13)$$

Поскольку зависимость намагниченности от напряженности поля при  $H \rightarrow 0$  «чувствительна» к присутствию больших частиц, то формула (12) дает оценку верхней границы размеров. Соответственно, при сильных полях приближение намагниченности к насыщению контролируется главным образом малыми частицами образца, поэтому формула (13) задает нижнюю границу размеров частиц. Формулы (12) и (13) широко используют для определения размеров частиц Ni-нанесенных катализаторов.<sup>33–35</sup>

Для нахождения распределения частиц по размерам в работе<sup>7</sup> предложен метод, в котором с использованием функции Ланжевена  $L(n, H)$  уравнение (11) представлено в таком виде

$$\frac{J}{J_s} = \sum_{n=0}^{\infty} g(n) \cdot L(n, H), \quad (14)$$

где  $n$  — выбранный интервал значений  $D$ ,  $g(n)$  и  $L(n, H)$  — средние значения  $f(D)$  и  $L(D, H)$  на заданном интервале. Для заданных значений поля  $H_i$  можно получить систему уравнений

$$\left( \frac{J}{J_s} \right)_{H_1} - g(D_1) \cdot L(D_1, H_1) + g(D_2) \cdot L(D_2, H_1) + \dots = y_1, \quad (15)$$

$$\left( \frac{J}{J_s} \right)_{H_2} - g(D_1) \cdot L(D_1, H_2) + g(D_2) \cdot L(D_2, H_2) + \dots = y_2.$$

Система уравнений (15) может быть решена относительно значений  $g(D_i)$  при помощи стандартных программных средств, основанных на алгоритме Маркграфта–Ньютона–Рафсона. Начальные значения  $g(D_i)$ , необходимые для итерационной процедуры, определяются из условия минимума величины

$$Q = \sum_n y_n^2.$$

В качестве начального приближения используют логнормальную функцию распределения.

Рассмотренный метод дает хорошие результаты даже для бимодальных распределений.<sup>36</sup> Однако следует иметь в виду, что в общем случае конечный результат зависит от вида начального распределения. По существу мы сталкиваемся здесь с проблемой решения обратной задачи, хорошо известной в физике и физической химии. Следует подчеркнуть, что для практического применения этого метода необходимо использовать весьма высокие напряженности поля (до 100 кЭ), достижимые только на сверхпроводящих соленоидных. Чем выше поле, тем точнее может быть определена величина  $J_s$ , поскольку намагниченность насыщения в этом случае определяется путем экстраполяции кривой намагничивания к  $H_{\infty}$ . Кроме того, для точного определения  $J_s$  измерения необходимо проводить при температурах жидкого гелия. Для частиц размером  $< 2$  нм определение  $J_s$  представляет самостоятельную, весьма сложную задачу.

Поттон с сотр.<sup>37</sup> предложил способ, позволяющий обойти эти трудности, применив метод максимума энтропии ( $S$ ), использующий алгоритм, который предложен в работе<sup>38</sup>. Метод максимальной энтропии позволяет успешно решать задачи рассматриваемого выше типа без задания начальной формы распределения. Используется вся совокупность экс-

периментальных данных, включая ошибки отдельных измерений. Суть метода заключается в поиске максимума выражения

$$S = - \sum_{j=1}^N f_j \ln \left( \frac{f_j}{b_j} \right), \quad (16)$$

где  $f_j$  — функция распределения,  $b_j$  — стартовое значение величины  $P$

$$P = \sum_{i=1}^P \frac{(J_i/J_s - y_i)}{\sigma_i^2}, \quad (17)$$

где суммирование проводится по числу измерений в данной точке; здесь  $\sigma_i^2$  — дисперсия для каждой точки, величины  $J_i$  и  $y_i$  определяются системой уравнений (15).

Таким образом, для решения системы (15) необходима физическая модель, которая содержится в уравнении Ланжевена, а также измеренные значения намагниченности при данной напряженности поля. При этом вовсе не обязательно задаваться каким-либо начальным распределением  $f$  и значением  $J_s$ . Последнее находится из условия нормировки функции  $f$ . Метод максимума энтропии успешно применен авторами работы<sup>39</sup> для определения функции распределения частиц никеля по размерам в сплаве Ag–Ni. Было показано, что метод очень эффективен при анализе бимодального распределения.<sup>40</sup> Метод Поттона также был использован для построения распределения частиц по размерам для Co/SiO<sub>2</sub>-катализаторов.

Другой прием, позволяющий исследовать распределение частиц по размерам, впервые предложенный Вейлем,<sup>41</sup> базируется на измерении остаточной намагниченности как функции температуры. Прием основан на том, что остаточная намагниченность при заданной температуре должна быть мерой количества вещества, частицы которого имеют объем больше критического. Вейль исследовал таким способом порошок никеля и установил бимодальное распределение, которое, по его мнению, было обусловлено методикой приготовления порошка. Надо заметить, что метод не получил распространения.

В последние годы все большую популярность приобретают методы, в которых используется так называемый генетический алгоритм. Авторы работы<sup>42</sup> сравнили различные методы построения распределения частиц металла по размерам, в частности, наряду с обычным методом с применением уравнения Ланжевена (система уравнений (15)) рассмотрены метод Монте–Карло, а также методы с использованием генетического алгоритма. Генетический алгоритм — это эвристический алгоритм поиска, применяемый для решения задач оптимизации и моделирования путем случайного подбора, комбинирования и вариации искоемых параметров с использованием механизмов, напоминающих биологическую эволюцию. Отличительной особенностью генетического алгоритма является использование оператора «скрещивания», производящего операцию рекомбинации решений-кандидатов, роль которой аналогична роли скрещивания в живой природе.<sup>43</sup>

В соответствии с приведенными выше методиками получения распределений частиц по размерам предполагается, что частицы ведут себя независимо друг от друга. Между тем ожидаемая картина в реальных системах из-за взаимодействия частиц может значительно исказиться. Прежде всего это выражается в том, что кривые намагничивания,

измеренные при разных температурах и построенные в координатах  $J-H/T$ , не совмещаются.

По существу возникает проблема взаимодействия частиц, которая существенно усложняет задачу или делает ее практически неразрешимой. В каждом конкретном случае можно вычислить некоторые предельные значения параметров, при которых задача решается в рамках изложенных выше теорий. Между отдельными суперпарамагнитными частицами имеют место диполь-дипольные взаимодействия. Энергию диполь-дипольного взаимодействия между частицами, обладающими магнитным моментом  $M$ , можно приблизительно оценить, используя выражение<sup>44</sup>

$$E_{\text{int}} = \frac{M^2}{l^3},$$

где  $l$  — расстояние между частицами. Для системы суперпарамагнитных частиц диаметром  $D = 10$  нм, находящихся друг от друга на расстоянии  $2D$ , из соотношения

$$E_{\text{int}} = k_B T$$

следует, что температура перехода в упорядоченное состояние составляет  $\sim 300$  К.

Рассмотрим систему из  $N$  сферических суперпарамагнитных частиц со средним радиусом  $R$ , расположенных на поверхности пористого носителя с объемом пор  $V_p$ . Допустим, что распределение частиц металла по поверхности носителя является пуассоновским (из общих физических соображений можно предположить, что это так). В таком случае функция распределения расстояний от центра одной частицы до центра другой может быть записана в виде<sup>45</sup>

$$f(l) = 4\pi l^2 \lambda \cdot \exp\left(-\lambda \frac{4}{3}\pi l^3\right), \quad (18)$$

где  $\lambda = N/V_p$  — число частиц металла в единице объема пористого носителя. Среднее расстояние между частицами выражается формулой

$$\bar{l} = 4\pi\lambda \int_0^\infty l^3 \exp\left(-\lambda \frac{4}{3}\pi l^3\right) dl. \quad (19)$$

Откуда после интегрирования

$$\bar{l} \approx 0.55 \left(\frac{V_p}{N}\right)^{1/3},$$

следовательно,

$$E_{\text{int}} \approx \frac{0.17MN}{V_p}.$$

Полученное выражение позволяет рассчитать энергию диполь-дипольного взаимодействия для конкретной нанесенной каталитической системы.

Заметим, что описанный выше метод магнитной гранулометрии применим только для ансамбля суперпарамагнитных частиц. Для систем, содержащих однодоменные частицы, построение распределений усложняется.

Если система не содержит многодоменных частиц, то для анализа распределения частиц по размерам можно воспользоваться уравнением<sup>28</sup>

$$\gamma = 1 - \frac{2J_r}{J_s}, \quad (20)$$

где  $\gamma$  — доля суперпарамагнитных частиц,  $J_r$  — остаточная намагниченность. Оценка верхней границы размеров суперпарамагнитных частиц при комнатной температуре может быть проведена с использованием уравнения

$$KV = 25 k_B T, \quad (21)$$

где  $K$  — константа анизотропии (для ГЦК-решетки кобальта  $K = 5 \cdot 10^6$  эрг  $\cdot$  см $^{-3}$ ).<sup>30</sup> Наибольший диаметр суперпарамагнитных частиц, удовлетворяющий уравнению (21) при 283 К (температура, при которой проводились измерения), составляет  $\sim 7.6$  нм. Константа анизотропии зависит от типа кристаллической решетки.<sup>46</sup>

Применение магнитометрических методов для определения размеров частиц корректно лишь при условии, что магнитная система не содержит многодоменных частиц. Для кобальта это частицы с размером  $> 20$  нм.<sup>47</sup> Таким образом, перед началом измерений следует убедиться в том, что исследуемые системы состоят только из однодоменных частиц. Для этой цели используют методический прием, разработанный для исследования Со-нанесенных катализаторов.<sup>48</sup> В соответствии с примененной методикой, катализаторы после восстановления подвергали незначительному окислению при комнатной температуре и измеряли коэрцитивную силу до и после окисления. При наличии в системе многодоменных частиц после окисления наблюдается рост  $H_c$ , и, напротив, если система не содержит многодоменных частиц, то после окисления  $H_c$  уменьшается (см. рис. 2).

Ранее был предложен метод гранулометрического анализа, в основе которого лежит петля гистерезиса.<sup>49</sup> Полевая зависимость для системы, содержащей частицы кобальта, представлена на рис. 3. В системе Со/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствуют частицы кобальта двух типов — крупные однодоменные частицы, обуславливающие наличие остаточной намагниченности ( $J_r$ ), и мелкие суперпарамагнитные частицы, наличие которых обуславливает отсутствие насыщения в больших полях ( $H > 8000$  Э).

Поведение суперпарамагнитных частиц в магнитном поле описывается функцией Ланжевена.<sup>51</sup> Для расчета распределения крупных частиц предполагается, что однодоменные частицы имеют сферическую форму и одноосную

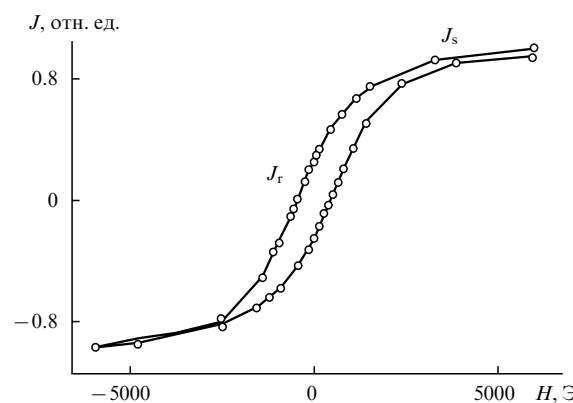


Рис. 3. Полевая зависимость для системы, содержащей частицы кобальта.<sup>50</sup>

анизотропию. Для описания крупных ферромагнитных частиц используют известную модель Стокера – Вольфарта для однодоменных частиц с одноосной магнетокристаллической анизотропией и «легкой» осью намагничивания.<sup>24</sup>

Массовые доли суперпарамагнитной и однодоменной частей распределения (соответственно  $\alpha$  и  $\beta$ ) находят после его нормировки и при условии пропорциональности объемов двух фракций частиц их намагниченности насыщения

$$\alpha + \beta = 1, \quad (22)$$

$$\frac{\alpha V_1}{\beta V_2} = \frac{M_s^{(1)}}{M_s^{(2)}},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объемы, а  $M_s^{(1)}$  и  $M_s^{(2)}$  — намагниченности соответствующих фракций (справочные величины для массивных металлов).

Магнитный момент атома кобальта составляет  $1.62 \mu_B$ , а постоянная ГЦК-решетки кобальта  $a = 3.545 \text{ \AA}$ . Расчет дает следующие значения:  $M_s = 1349 \text{ Э} \cdot \text{см}^{-3}$ , константа одноосной анизотропии  $K_1 = 4.53 \cdot 10^6 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$  (при  $H_0 = 3358 \text{ Э}$ ) и константа обменного взаимодействия  $A = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-1}$  (экспериментальное значение для нанокристаллов кобальта).<sup>52</sup> В этом случае длина ферромагнитного обмена составляет  $78.6 \text{ \AA}$ . Рассчитанное распределение частиц по размерам приведено на рис. 4.

Температурная зависимость остаточной намагниченности позволяет иначе подойти к расчету распределения частиц по размерам для катализатора, содержащего однодоменные и суперпарамагнитные частицы. Допустим, что распределение логнормальное, тогда его форма определяется двумя параметрами — средним значением и дисперсией. Результаты магнитных измерений характеризуют объем частиц, т.е. по существу распределение частиц по объемам.

Известно, что верхняя граница однодоменности мало зависит от температуры, по крайней мере в диапазоне  $293 - 373 \text{ К}$ , в котором проводили магнитные измерения.<sup>53</sup>

С учетом уравнения (20), полагая справедливым логнормальное распределение, можно записать следующую систему уравнений:<sup>54</sup>

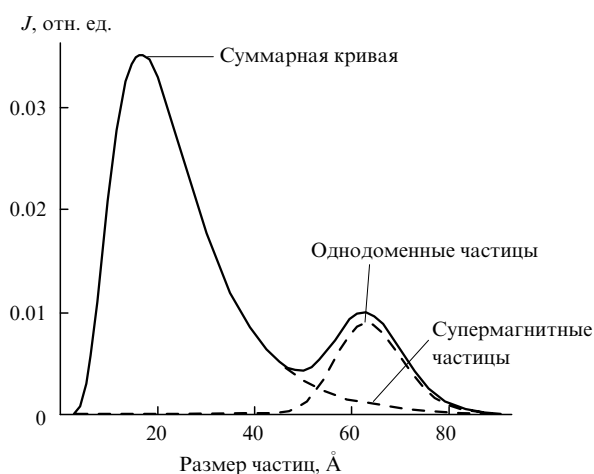


Рис. 4. Распределение частиц кобальта по размерам.

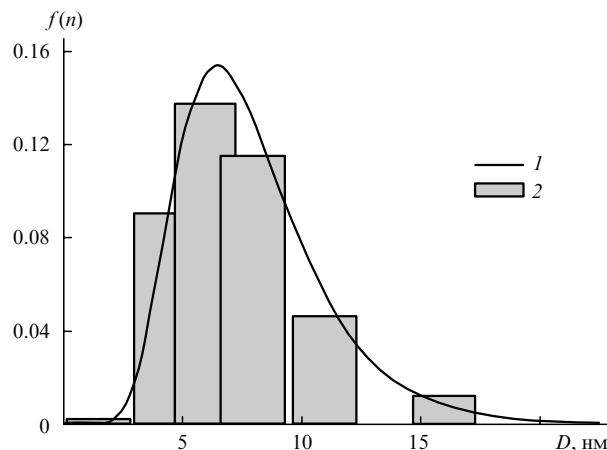


Рис. 5. Распределения частиц кобальта по размерам, полученные магнитометрическим методом (1) и методом просвечивающей электронной микроскопии (2).

$$\gamma_1 = 1 - \frac{\int_{V(T_1)}^{V_{20}} F(V; \mu, \sigma) dV}{\int_0^{V_{20}} F(V; \mu, \sigma) dV}, \quad (23)$$

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

где  $V(T_i)$  — критический объем суперпарамагнитной частицы при температуре  $T_i$ , который рассчитывали по уравнению (21),  $V_{20}$  — объем частицы диаметром 20 нм,

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

— плотность вероятности логнормального распределения.

Система уравнений (23) может быть численно решена относительно неизвестных параметров  $\mu$  и  $\sigma$ , и, следовательно, могут быть определены среднее значение и среднеквадратичное отклонение объема частиц

$$\bar{V} = \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right), \quad (24)$$

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

Таким образом, измерив зависимости намагниченности от поля при двух значениях температуры, можно найти параметры логнормального распределения.

Хорошее соответствие значений средних размеров частиц кобальта, полученных магнитометрическим методом и методом просвечивающей электронной микроскопии, иллюстрирует рис. 5.<sup>55</sup>

## V. Намагниченность металлических частиц и адсорбция на них молекул газовой фазы

Обсуждавшиеся выше магнитные свойства относятся в основном к массивным ферромагнетикам. Очевидно, что с уменьшением размеров частиц растет вклад в рассматриваемые свойства поверхностных атомов, имеющих меньшее координационное число. Поверхностные атомы магнетика адсорбируют молекулы газовой фазы, при этом d-орбитали

металла принимают участие в связывании адсорбата и исключаются из обменного взаимодействия. Поверхностные атомы после адсорбции на них молекул газовой фазы перестают давать вклад в суммарную намагниченность частицы. При исследовании магнитных свойств малых ферромагнетиков, а особенно при изучении топохимических превращений наноразмерных ферромагнитных частиц, обязательно следует учитывать влияние адсорбции на их намагниченность.

Наиболее отчетливо такое влияние проявляется в случае адсорбции на никеле. Для нанесенных никелевых катализаторов наблюдается обратимая линейная зависимость намагниченности от степени покрытия поверхности водородом — магнитная изотерма. Наклон изотермы ( $\alpha_{H_2}$ ), выраженный в магнетонах Бора на одну адсорбированную молекулу, равен  $\sim 1.4$ . Атомный магнитный момент никеля ( $\mu_{Ni}$ ) составляет  $0.6 \mu_B$ , следовательно,  $\alpha_{H_2} \approx 2 \mu_{Ni}$ . Это означает, что при диссоциативной адсорбции водорода на никеле из магнитного взаимодействия исключаются приблизительно два атома никеля.

Зависимость намагниченности от степени заполнения поверхности водородом в случае катализаторов Co/носитель существенно сложнее. Если для никеля относительное изменение намагниченности от покрытия не зависит от температуры, то для кобальта наблюдается увеличение  $\alpha_{H_2}$  с ростом температуры, что свидетельствует об активированном характере адсорбции водорода на кобальте.<sup>56</sup> Предположение о том, что водородная адсорбция на кобальтовых катализаторах — активированный процесс, — впервые высказано в работе<sup>57</sup>. Уменьшение магнитного момента кобальта при адсорбции на нем водорода при 300 К составляет  $0.54 \pm 0.06 \mu_B$  на один атом или  $\alpha_{H_2} \approx 1$ .<sup>58</sup> В более детальных исследованиях идентифицированы два типа водородной хемосорбции на кобальте — молекулярная адсорбция при комнатной температуре ( $\alpha_{H_2} \approx 0.3 \mu_B$ ) и диссоциативная адсорбция при 200°C ( $\alpha_{H_2} \approx 0.7 \mu_B$ ).<sup>59</sup> Значения  $\alpha_{H_2}$  гораздо ниже ожидаемых при расчете из величины магнитного момента атома кобальта ( $1.6 \mu_B$ ), если поверхностные атомы, как в случае никеля, не имеют вклада магнитной составляющей в адсорбцию. В одинаковых условиях это предполагает отсутствие покрытия водородом поверхности металлического кобальта.

Таким образом, адсорбция водорода не является предпочтительным методом для измерения дисперсности кобальта. Поэтому становится понятным интерес к методам магнитной гранулометрии для характеристики Co-содержащих катализаторов. При сравнении адсорбции  $H_2$  и  $O_2$  на NiCu показано,<sup>56</sup> что в отличие от кислорода водород не реагирует с поверхностными атомами (т.е. гидрид не образуется); в присутствии водорода имеет место магнитное разупорядочение поверхностных атомов.

При адсорбции водорода на высокодисперсном железе в пределах ошибки эксперимента не наблюдается уменьшения намагниченности. Отчасти это может быть связано с трудностью достижения высоких степеней восстановления железа.<sup>60</sup> Адсорбция водорода на ультрадисперсном железе не влияет на намагниченность в пределах ошибки эксперимента ( $\alpha_{H_2} \approx 0 \mu_B$ ).<sup>61</sup> Очевидно, что величина  $\alpha_{H_2}$  уменьшается в ряду



Это связано с различной электронной структурой этих металлов — она изменяется от «магнитно-жесткой» ферромагнитной структуры никеля (уровень Ферми пересекается только с  $d_{\uparrow}$ -подуровнем) до «магнитно-мягкой» структуры железа (уровень Ферми пересекается как с  $d_{\uparrow}$ -уровнем, так и с

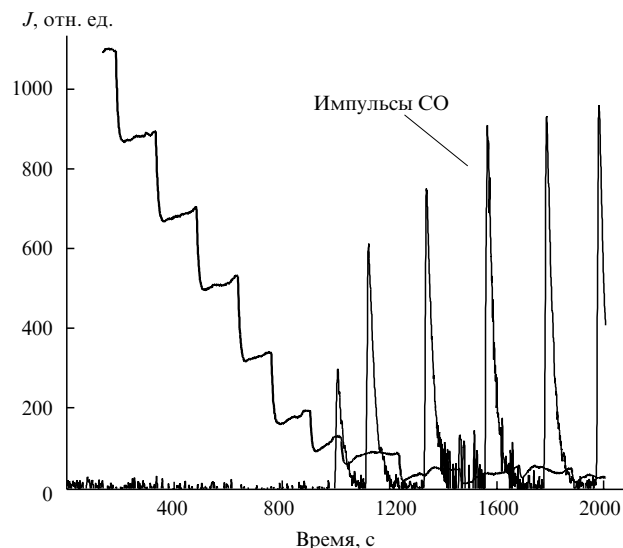


Рис. 6. Зависимость намагниченности от числа импульсов CO, пропускаемых через катализатор 40 мас.% Ni/SiO<sub>2</sub> при 300 К.

$d_{\downarrow}$ -подуровнями). При адсорбции водорода изменяется заселенность уровня Ферми, образуются пертурбации, т.е. при ограничении только одним подуровнем (Ni) получают сильные возмущения, при ограничении двумя подуровнями (Fe) серьезных изменений намагниченности не наблюдают; кобальт занимает промежуточное положение.<sup>62</sup>

Исчерпывающие сведения об адсорбции других веществ приведены в монографии Селвуда<sup>6</sup>. Число поверхностных атомов, магнитно разупорядоченных при адсорбции, названо Селвудом «числом магнитной связи».<sup>6,8</sup> Данный термин особенно удачен по отношению к никелевым катализаторам. Это понятие расширено на ряд молекул, обладающих структурой соответствующих адсорбированных веществ и подтвержденной методом ИК-спектроскопии, а также результатами магнитных измерений при адсорбции CO на NiCu.<sup>63</sup>

Кратко рассмотрим некоторые данные, полученные авторами настоящего обзора при исследовании Ni- и Co-нанесенных катализаторов гидрирования CO на вибрационном магнитометре. На рис. 6 приведена зависимость намагниченности от числа импульсов (объемов) CO, пропускаемых через катализатор 40 мас.% Ni/SiO<sub>2</sub> при 300 К. Импульсы  $0.05 \text{ см}^3$  CO подавали через петлевой дозатор в токе аргона, а на выходе из реактора регистрировали при помощи ИК-детектора. После каждого импульса CO сначала наблюдали падение намагниченности, а затем она немного возрастала. По-видимому, это связано с частичной десорбцией CO при замене монооксида углерода на аргон. После седьмого импульса наблюдали частичный «проскок» CO, что свидетельствовало о приближении к равновесному покрытию.

В работе<sup>64</sup> методом ферромагнитного резонанса исследовано влияние адсорбции CO на наночастицах кобальта. Показано, что интенсивность резонансной линии уменьшается, но не исчезает полностью после адсорбции CO.

При адсорбции кислорода на никеле или кобальте при 283 К наблюдались процессы, которые, скорее всего, следует отнести к реакции низкотемпературного окисления (см. ниже).

Изменение намагниченности катализатора Ni/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при замене потока водорода на поток аргона и обратно при 400 К

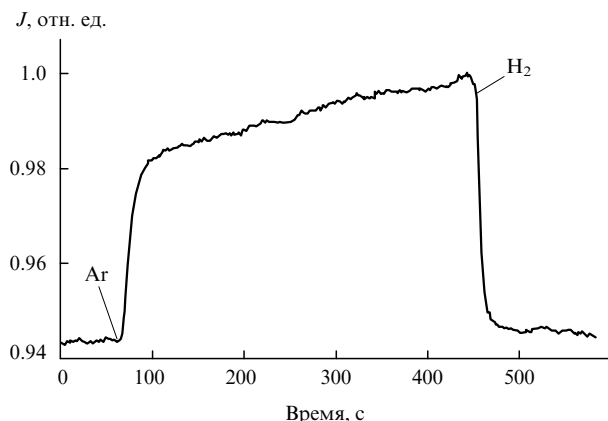


Рис. 7. Изменение намагниченности катализатора Ni/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при замене потока водорода на поток аргона и обратно при 400 К.

иллюстрирует рис. 7. Наблюдаемое увеличение намагниченности при «переключении» водорода на аргон может быть обусловлено главным образом процессом десорбции водорода; последующее «переключение» аргона на водород приводит к быстрому падению намагниченности до значения, наблюдаемого в потоке водорода. Учитывая такой результат, необходимо при проведении магнитных измерений на свежевостановленных катализаторах предварительно десорбировать водород.

## VI. Нанесенные катализаторы как системы наночастиц

Поскольку нанесенные катализаторы представляют собой систему наночастиц, распределенных в пористом носителе, целесообразно остановиться на некоторых их необычных химических свойствах. Необычность свойств связана с так называемыми размерными эффектами. Такие эффекты проявляются у частиц, размеры которых соизмеримы или меньше характерной длины, используемой в той или иной макроскопической теории. В физике малых частиц эти эффекты хорошо известны.<sup>65</sup> В химии наночастиц также известны размерные эффекты, и данному вопросу посвящено значительное число работ, наиболее важные из них достаточно полно отражены в обзоре<sup>66</sup>. Однако следует отметить, что в подавляющем большинстве работ рассматриваются частицы с числом атомов  $\leq 10^2$ , т.е. размер этих частиц равен или меньше 1–2 нм. Размеры частиц металла в нанесенных катализаторах, как правило, существенно больше и составляют от 5 до 100 нм. Особый интерес представляют топохимические реакции, протекающие при приготовлении таких каталитических систем, а также сопровождающих каталитические превращения, в частности восстановление и окисление наночастиц металла.

Вопрос о размерных эффектах в топохимических реакциях с участием наночастиц металлов в нанесенных катализаторах в литературе практически не освещен.

Нижнюю границу размеров частиц металла можно определить, исходя из следующих соображений. Расстояние между энергетическими уровнями электрона ( $\delta$ ) в частице металла определяется по формуле

$$\delta \approx \frac{\varepsilon_F}{N},$$

где  $\varepsilon_F$  — уровень Ферми,  $N$  — число атомов в частице. Отсюда можно оценить  $N$ , полагая, что при комнатной температуре  $\delta = 2.5 \cdot 10^{-2}$  эВ,  $\varepsilon_F \approx 10$  эВ. Расчет дает  $N \approx 400$ , а размер соответствующей частицы 2 нм; при меньшем размере частично утрачиваются металлические свойства.

Что касается верхней границы размеров, то определение последней зависит от того, какие процессы, протекающие в системе, мы примем за размерно-зависимые. Частицы металла в нанесенных катализаторах контактируют с реакционной средой и с носителем, поэтому прежде всего в качестве таких процессов мы должны рассматривать топохимические реакции на границе раздела металл/носитель и металл/реакционная среда.

Особенности химии наночастиц обусловлены по крайней мере двумя факторами — термодинамикой малых частиц и кинетикой реакций с их участием.

Для малой частицы применимо понятие «термодинамическая фаза», но из-за значительной доли поверхностных атомов отсутствует точная аддитивность свойств частицы по отношению к числу атомов в ней. По этой причине нарушается строгое разделение термодинамических параметров на экстенсивные и интенсивные. Например, для малых частиц существуют два химических потенциала: дифференциальный<sup>67</sup>

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial N}$$

и интегральный

$$\hat{\mu} = \frac{G}{N},$$

где  $G$  — термодинамический потенциал Гиббса, причем

$$\hat{\mu} - \mu \propto N^{-1/3}.$$

Наночастицы обладают избыточной по сравнению с массивными материалами свободной энергией. Повышенное энергосодержание приводит к сдвигам фазовых равновесий в наночастицах.<sup>68</sup> Кроме того, причиной изменения термодинамических свойств наночастиц по сравнению с массивным веществом являются изменения вида и границ фононного спектра, т.е. изменение функции распределения частот атомных колебаний: с уменьшением размера частиц фононный спектр смещается в область высоких частот, что, в свою очередь, приводит к изменению удельной теплоемкости наночастиц по сравнению с массивной фазой.<sup>69</sup>

Константа равновесия для гетерогенной реакции с участием наночастиц также будет зависеть от их размера, поскольку химический потенциал становится размерно-зависимым.

В литературе описаны многочисленные примеры влияния дисперсности на равновесные свойства (см., например,<sup>70</sup>), поэтому мы остановимся лишь на одном, важном для дальнейшего рассмотрения, аспекте термодинамики наночастиц. Речь пойдет о зависимости термодинамической реакционной способности от размера частиц.

Известно, что степень дисперсности может влиять на равновесие химической реакции

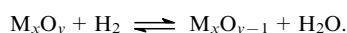
$$-\Delta G_d^0 = RT \ln \frac{K_d}{K},$$

где  $-\Delta G_d^0$  — изменение энергии Гиббса, связанное с изменением дисперсности,  $R$  — универсальная газовая постоянная,

$K_d$  — константа равновесия реакции с участием дисперсных реагентов,  $K$  — константа равновесия для недиспергированных реагентов. С увеличением дисперсности повышается активность реагентов, и, как следствие, изменяется константа равновесия.

Рассмотрим с этой позиции топохимические реакции, протекающие в нанесенных катализаторах. В простейшем случае это реакции окисления и восстановления наночастиц металла и оксида соответственно.

Положим, что протекает обратимая реакция



Можно показать,<sup>12,71</sup> что в этом случае равновесный состав рассматриваемой оксидной системы зависит как от радиуса кривизны поверхностей раздела фаз, так и от поверхностных энергий. В частности, можно показать, что при восстановлении малых частиц оксида парциальное давление водорода должно превышать равновесное давление, характерное для массивных фаз. Другими словами, каждому парциальному давлению водорода соответствует критический размер частиц оксида, такой, что частицы меньшего размера не могут быть восстановлены. Аналогичные результаты получены в работе<sup>72</sup>. На наш взгляд, это обстоятельство позволяет объяснить ряд экспериментальных фактов, имеющих отношение к нанесенным катализаторам. Так, в процессе гидрирования СО на Со-нанесенных катализаторах наблюдается образование оксида СоО при отношениях  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  ( $p$  — парциальное давление), при которых не образуется оксид кобальта в случае массивных фаз.<sup>73</sup> Из сказанного следует, что при исследовании систем, содержащих малые частицы (диаметром  $< 100$  нм) или наночастицы, не всегда можно использовать константы равновесия, рассчитанные для массивных объектов.

В работе<sup>65</sup> получено экспериментальное подтверждение приведенных выше термодинамических закономерностей. В частности, показано, что параметры распределения частиц по размерам зависят от парциального давления водорода при восстановлении. С учетом этого следует по-иному рассматривать результаты исследования катализаторов методом температурно-программируемого восстановления. В методе ТПВ, как правило, используется сравнительно низкое парциальное давление водорода ( $\sim 5\%$   $H_2$  в аргоне, т.е.  $\sim 37$  Торр). Ранее было показано, что характер распределения частиц кобальта по размерам влияет на вид ТПВ-спектра катализатора.<sup>74</sup> Справедливо и обратное, т.е. парциальное давление водорода, используемое в ТПВ-эксперименте, влияет на распределение частиц металла по размерам. Это, безусловно, следует учитывать при исследовании нанесенных катализаторов методом ТПВ. Энергии активации восстановления наночастиц оксидов в нанесенных катализаторах, рассчитанные по данным неізотермических ТПВ-экспериментов, в этом случае могут существенно отличаться от энергий активации, полученных в изотермических экспериментах при максимальных значениях парциального давления водорода.

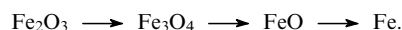
## VII. Топохимические процессы на Fe-содержащих катализаторах

Несмотря на то что исследованию восстановления массивных оксидов металлов посвящено очень большое число работ, механизм восстановления нанесенных оксидов изучен мало. Это обусловлено высокой реакционной способностью наночастиц оксидов, с одной стороны, и конкуренцией реак-

ции восстановления и процессов взаимодействия с носителем — с другой. Регистрация изменения намагниченности в процессе ТПВ позволяет существенно расширить наши представления о кинетике и механизме процессов восстановления нанесенных оксидов.

### 1. Кинетика восстановления оксидов железа

В случае нанесенных оксидов железа можно наблюдать последовательное восстановление<sup>75</sup>



Зависимость намагниченности от температуры — термомагнитная кривая, — полученная в процессе программируемого нагрева катализатора  $Fe_2O_3/SiO_2$  (12 мас. % Fe на силикагеле КСК-2) в токе водорода, приведена на рис. 8.<sup>75</sup> Поскольку температуры  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , соответствующие точкам  $A$ ,  $B$ ,  $C$  зависят от скорости нагрева, то на оси абсцисс не указаны конкретные значения температуры, кроме температуры Кюри железа (1043 К). Пунктиром обозначены термомагнитные кривые, полученные при охлаждении образца от заданной температуры до комнатной. Увеличение скорости нагрева приводит к смещению термомагнитной кривой в сторону более высоких температур, однако по достижении 1043 К намагниченность всегда падает до нуля. Из этого, в частности, следует, что в используемом диапазоне скоростей нагрева (до  $1.5 \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$ ) исследуемый образец успевает прийти в тепловое равновесие с регистрирующей термопарой.

Применяемая методика позволяет в любой момент остановить программируемый нагрев и либо резко охладить образец, либо продолжить эксперимент в изотермическом режиме. Оказалось, что образец катализатора, охлажденный по достижении температуры  $T_2$ , независимо от скорости нагрева представляет собой  $Fe_3O_4/SiO_2$ . Об этом свидетельствуют температура Кюри образца, закаленного после достижения температуры  $T_2$ , и результаты рентгенофазового анализа и мёссбауэровской спектроскопии. При закаливании образца по достижении температуры  $T_3$  установлено, что система не обладает намагниченностью также и

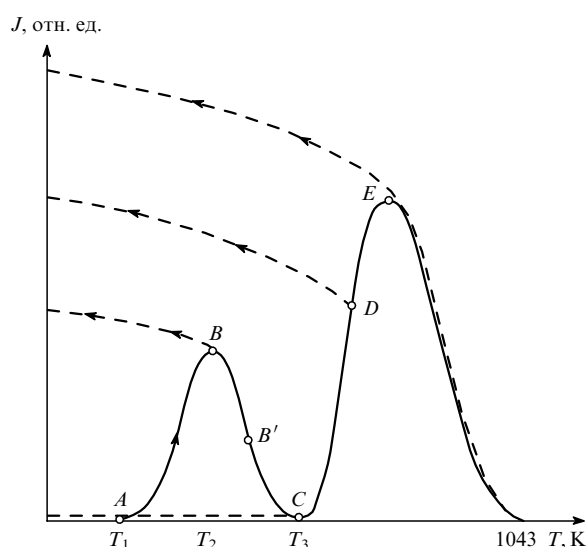


Рис. 8. Температурная зависимость намагниченности, полученная в процессе программируемого нагрева катализатора  $Fe_2O_3/SiO_2$  в токе водорода.

при комнатной температуре. Исследование образца катализатора, полученного охлаждением от температуры  $T_3$ , методами рентгенофазового анализа и мёссбауэровской спектроскопии показало, что железо находится в форме вюстита ( $\text{FeO}$ ).<sup>76</sup> При нагревании образца выше  $T_3$  рост намагниченности обусловлен восстановлением  $\text{FeO}$  до  $\alpha\text{-Fe}$ , которое легко может быть обнаружено на рентгеновских дифрактограммах охлажденных образцов. С помощью рассмотренной выше методики можно установить концентрации магнитных фаз в любой точке термомагнитной кривой.

Экспериментально измеряемый на магнитометре суммарный магнитный момент насыщения ( $M^{(s)}$ ), обусловленный наличием  $n$  магнитных фаз, можно определить следующим образом:

$$M^{(s)}(T) = \sum_i M_i^{(s)}(T), \quad (25)$$

$$M_i^{(s)}(T) = j_i^{(s)}(T) \cdot m_i, \quad (26)$$

где  $j_i^{(s)}(T)$  — удельная намагниченность насыщения  $i$ -ой фазы при температуре  $T$ ,  $m_i$  — масса  $i$ -ой фазы, причем

$$\lim_{T \rightarrow T_C} j_i^{(s)}(T) = 0, \quad (27)$$

где  $T_C$  — температура Кюри  $i$ -ой фазы. Если известен вид функции  $j_i^{(s)}(T)$  отдельно для каждой из фаз, то из уравнений (25)–(27), располагая экспериментальными значениями  $M^{(s)}(T)$  для  $n$  значений  $T$ , можно найти  $m_i$ . Следует отметить, что приведенный метод определения величины  $m_i$  справедлив при условии, что можно пренебречь вкладом в намагниченность от суперпарамагнитных частиц. Так как для всех исследуемых образцов наблюдался магнитный гистерезис,<sup>76</sup> можно допустить, что магнитная подсистема представлена частицами, размер которых, по крайней мере, превышает 8 нм.

Удельные намагниченности насыщения  $j_i^{(s)}(T)$  магнетита и железа были рассчитаны из экспериментально полученных зависимостей магнитных моментов насыщения образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}$  марки «х.ч.». Для построения термомагнитных кривых  $M^{(s)}(T)$  исследуемый образец нагревали в токе тщательно очищенного гелия, чтобы избежать окисления образца. Эмпирические зависимости удельных намагниченностей насыщения от температуры могут быть достаточно хорошо описаны полиномами  $P^k(T)$  (где  $k = 7$ ). Подстановка найденных эмпирических зависимостей в систему уравнений (25)–(27) позволяет определить  $m_i$  для любой точки спектра температурно-программируемого восстановления с одновременной регистрацией намагниченности (ТМ–ТПВ-спектр). Что касается вопроса о связи магнитного момента насыщения с размером частиц, то можно допустить, что измеряемый магнитный момент насыщения пропорционален массе образцов магнетита и железа.<sup>12</sup>

Приведенная выше методика позволяет определять концентрации магнитных фаз, соответствующей любой точке термомагнитной кривой. Характеристическими точками спектра являются:  $T_{\max}$ ,  $T_{\min}$  (см. на рис. 8 точки В и С соответственно). Были измерены суммарные намагниченности образца в этих точках  $J(T_{\min})$  и  $J(T_{\max})$  после его нагрева до соответствующих температур и дальнейшего охлаждения до комнатной температуры. Намагниченность обусловлена образованием при  $T_{\min}$  и  $T_{\max}$  как  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , так и Fe, что подтверждено методом рентгенофазового анализа (РФА). Кроме того, в точке минимума намагниченности С

обнаружен вюстит  $\text{FeO}$ , что также подтверждено методом РФА. С использованием приведенной выше методики для нахождения в любой точке спектра ТМ–ТПВ величины  $m$  удалось найти содержание  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и Fe при  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$ . Расчет показал, что концентрация магнетита в указанных точках спектра не зависит от скорости нагрева и составляет 85% при скорости потока водорода  $v_{\text{H}_2} = 60 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Однако при высоких скоростях нагрева концентрация магнетита существенно зависит от скорости потока водорода. При  $v_{\text{H}_2} < 40 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$  наблюдается резкое уменьшение концентрации магнетита, что связано с образованием  $\text{FeO}$ .

При переходе к изотермическому нагреву в заданной точке термомагнитной кривой можно исследовать кинетику отдельных стадий восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  (см. рис. 8).<sup>77</sup> Отметим, что традиционные методы исследования не позволяют выделить отдельные стадии процесса. С помощью зависимости температуры начала образования фазы от скорости нагрева можно исследовать кинетику изотермического восстановления перечисленных выше фаз при разных температурах, что, в свою очередь, позволяет найти кажущиеся энергии активации соответствующих процессов. Полученные при различных температурах кинетические кривые были проанализированы на предмет выполнения условия однородности реакционного пространства. В качестве критерия однородности реакционного пространства использовали свойство аффинности кинетических кривых, полученных при разных температурах.

Оказалось, что кинетика перехода  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  в диапазоне температур от 573 до 615 К хорошо описывается уравнением Аврами–Ерофеева

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = kt, \quad (28)$$

где  $\alpha$  — степень превращения,  $k$  — константа скорости.

Изотермическое восстановление  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  до  $\text{FeO}/\text{SiO}_2$ , характеризуется максимальной начальной скоростью и хорошо описывается моделью сжимающейся сферы с диффузией (уравнением Яндера)

$$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt. \quad (29)$$

Кинетика изотермического восстановления  $\text{FeO}/\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}/\text{SiO}_2$  также хорошо описывается в рамках модели сжимающейся сферы с диффузией.

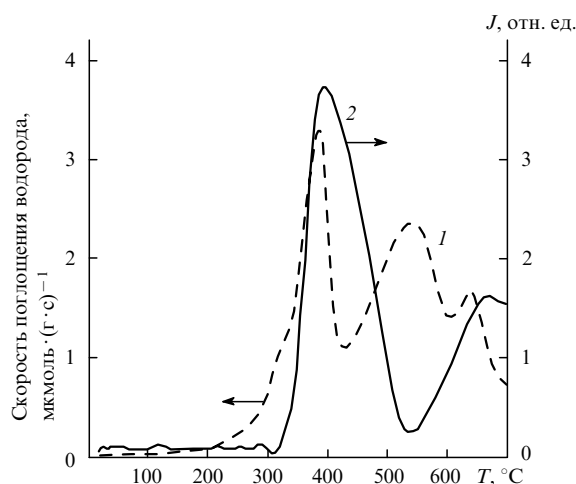


Рис. 9. Спектр ТПВ (1) и зависимость намагниченности от температуры (2) катализатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

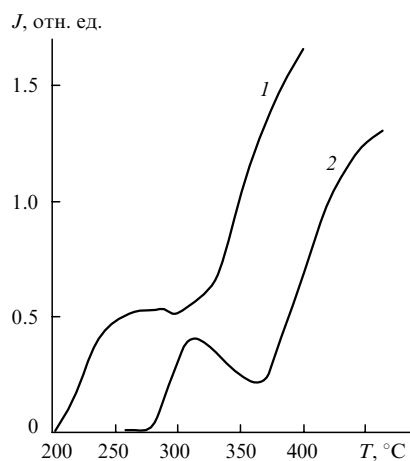


Рис. 10. Спектры ТПВ систем Pt/Fe/SiO<sub>2</sub> (1) и Fe/SiO<sub>2</sub> (2).

Спектр ТПВ катализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> приведен на рис. 9. Наряду с изменением намагниченности отражена скорость поглощения водорода. Интерпретация спектров ТПВ Fe-нанесенных катализаторов часто неоднозначна из-за многостадийности процесса восстановления и взаимодействия оксидов железа с носителем, в частности в случае SiO<sub>2</sub> — с образованием силикатов.<sup>72</sup> Сочетание метода ТПВ с непрерывным измерением намагниченности в некоторых случаях существенно облегчает задачу отнесения пиков на ТПВ-спектре. Первый пик в спектре ТПВ отвечает переходу Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, сопровождающемуся ростом намагниченности (магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) является ферромагнетиком). Затем наблюдаются минимум намагниченности при 540°C и соответствующий максимум скорости поглощения H<sub>2</sub> при образовании FeO. Последующий рост намагниченности и скорости поглощения водорода отражает процесс образования металлического железа.

Метод непрерывного измерения намагниченности оказался очень удобным при исследовании влияния промоторов восстановления (таких как платина или медь) на динамику

этого процесса.<sup>78</sup> Рассмотрим влияние промоторов на примере систем Pt–Fe/SiO<sub>2</sub> и Cu–Fe/SiO<sub>2</sub> (рис. 10 и 11). Эффект спилловера водорода с платины на носитель и оксид железа иллюстрирует рис. 10. Благодаря спилловеру существенно понижается температура начала восстановления. Следует отметить, что степень восстановления железа в системе Pt–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> гораздо выше, чем в катализаторе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, восстановленном в тех же условиях. Поскольку средний размер Fe-содержащих частиц пропорционален отношению массы железа к его удельной поверхности, следует ожидать увеличения среднего размера частиц при восстановлении в присутствии платины. Действительно, и магнитные измерения, и рентгенометрическое определение размера Fe-содержащих частиц показали, что для катализатора Pt–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> средний размер частиц составляет ~20 нм. Таким образом, наблюдается заметное увеличение среднего размера частиц по сравнению с частицами катализатора Fe/SiO<sub>2</sub>, для которого эта величина составляет 15 нм.

Зависимость намагниченности от температуры в процессе восстановления катализаторов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> и Pt–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> в токе водорода показывает, что при использовании платины также понижается температура начала восстановления железа.

Промотирующее влияние меди наблюдается в спектре ТПВ системы Cu–Fe/SiO<sub>2</sub> (см. рис. 11). Здесь первый пик поглощения водорода соответствует восстановлению CuO до металла, и практически одновременно начинается рост намагниченности, что отражает появление в системе магнетита. Очевидно, в этом случае промотирующий эффект нельзя отнести на счет спилловера водорода, поскольку он адсорбируется на меди без диссоциации. Тем не менее метод непрерывного измерения намагниченности подтверждает наличие эффекта промотирования. Промотирование медью (в отличие от промотирования платиной) приводит к существенному увеличению удельной поверхности за счет уменьшения среднего размера частиц железа до 12–13 нм. Из рентгенометрических данных следует, что присутствие меди в катализаторах Cu–Fe/SiO<sub>2</sub> ведет к росту микроискажений кристаллической решетки частиц железа.

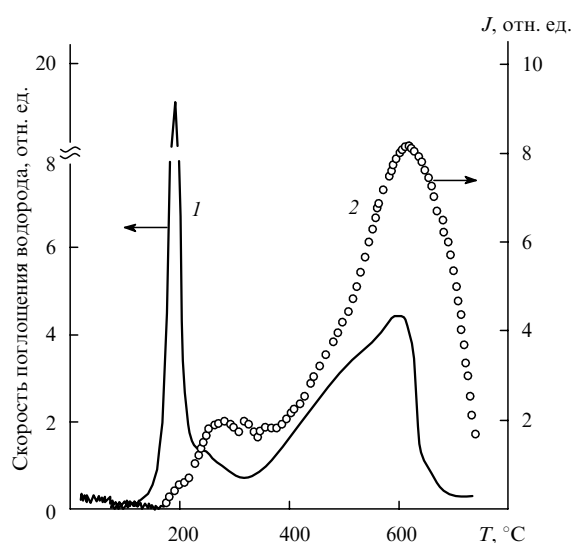


Рис. 11. Спектр ТПВ (1) и температурная зависимость намагниченности (2) для системы Cu–Fe/SiO<sub>2</sub>.

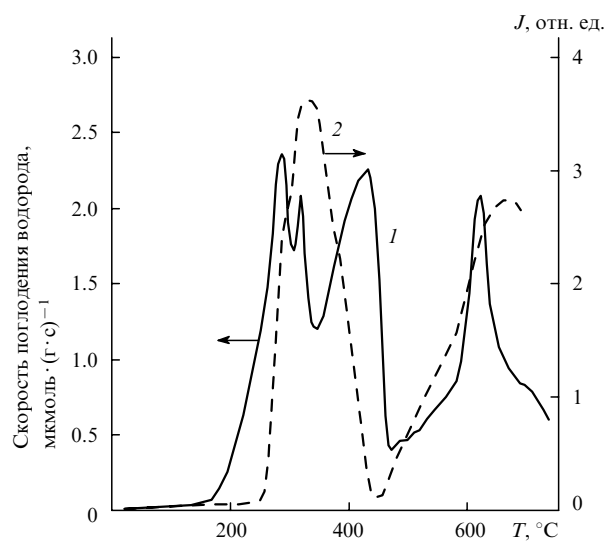


Рис. 12. Спектр ТПВ (1) и температурная зависимость намагниченности (2) в процессе ТПВ катализатора 15% Fe/SiO<sub>2</sub> на силикагеле марки С-80.

Измеряя намагниченность в процессе ТПВ, можно получить уникальную информацию о влиянии пористой структуры поверхности на динамику восстановления. На рис. 12 приведен ТПВ-спектр, а также показано изменение намагниченности в процессе ТПВ катализатора 15% Fe/SiO<sub>2</sub> на силикагеле марки С-80 (крупнопористый силикагель). Как видно, в спектре уже на стадии восстановления гематита до магнетита присутствуют два пика — при 280 и 310°C. Оба пика отвечают образованию магнетита, что следует из зависимости намагниченности от температуры. Оба пика на ТПВ-спектре сопровождаются ростом намагниченности и разделены небольшим плечом на кривой намагниченности при 300°C. Переходу магнетит → вюстит соответствует на ТПВ-спектре пик при  $T_m = 440^\circ\text{C}$  и минимум намагниченности. Несовпадение пиков на ТПВ-спектре с экстремумами на кривой намагниченности объясняется тем, что кривая ТПВ является дифференциальной (отражает скорость процесса), а кривая намагниченности — интегральной. Поэтому пик на ТПВ-спектре соответствует экстремуму на первой производной от кривой намагниченности.

Переход вюстит → железо также происходит в два этапа, что подтверждается заметным изменением наклона (при 570°C) кривой намагниченности.

Результат аппроксимации гауссовыми пиками рассматриваемого выше спектра ТПВ представлен на рис. 13. Анализ полученной картины с учетом изменения намагниченности в процессе восстановления позволяет сделать следующие выводы:

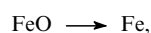
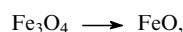
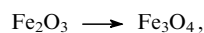
— первый пик при температуре 250°C не связан с изменением намагниченности и, вероятно, обусловлен десорбцией воды из силикагеля;

— пикам 1-1, 1-2 и 1-3 отвечают процессы  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$  и  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  соответственно; той же цепочке

превращений отвечает последовательность пиков 2-1, 2-2 и 2-3.

Таким образом, рассматриваемый спектр ТПВ является отражением суммы двух параллельно протекающих процессов, смещенных относительно друг друга по температуре. Смещение обусловлено тем, что у силикагеля С-80 сравнительно небольшая удельная поверхность ( $80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), и при получении высокопроцентного катализатора часть оксида железа находится в виде крупных частиц гематита на внешней поверхности гранул носителя. Другая часть гематита распределена в порах носителя. Крупные частицы гематита, находящиеся на поверхности гранул силикагеля, восстанавливаются в первую очередь, частицы гематита меньшего размера, расположенные в порах, начинают восстанавливаться позже (по достижении соответствующей температуры).

При использовании силикагеля с меньшим диаметром пор, например КСК-2, последовательность стадий восстановления такая



поскольку КСК-2 имеет достаточно высокую удельную поверхность, и при его приготовлении нитрат железа в процессе пропитки равномерно распределяется по всей поверхности.

Много сложнее картина восстановления оксидов железа, нанесенных на оксид алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .<sup>79,80</sup> Это обусловлено эффектом сильного оксид-оксидного взаимодействия в данной системе,<sup>81</sup> сопровождающегося образованием многочисленных алюминатов железа с переменной стехиометрией. Применение метода непрерывного измерения намагниченности в этом случае позволяет получить дополнительную информацию, поскольку многие алюминаты железа обладают намагниченностью и могут быть идентифицированы по температурам Кюри.

Исследование процессов восстановления нанесенных оксидов магнитометрическим методом в изотермических условиях позволяет получить кинетические параметры восстановления на отдельных стадиях процесса.<sup>4</sup> Следует отметить, что при использовании традиционных методов исследования кинетики восстановления, таких как гравиметрия или анализ состава отходящих газов, практически невозможно выделить отдельные стадии процесса.

На рис. 14 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  $\text{FeO}/\text{SiO}_2 - \text{Fe}/\text{SiO}_2$ . Промежуточные продукты восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}/\text{SiO}_2$  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.

Изотермическое восстановление исходного рентгено-аморфного катализатора до  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (см. рис. 14,а) показало, что в диапазоне температур от 573 до 615 К зависимость степени превращения от времени имеет сигмоидальную форму и достаточно хорошо описывается уравнением Аврами – Ерофеева (28).

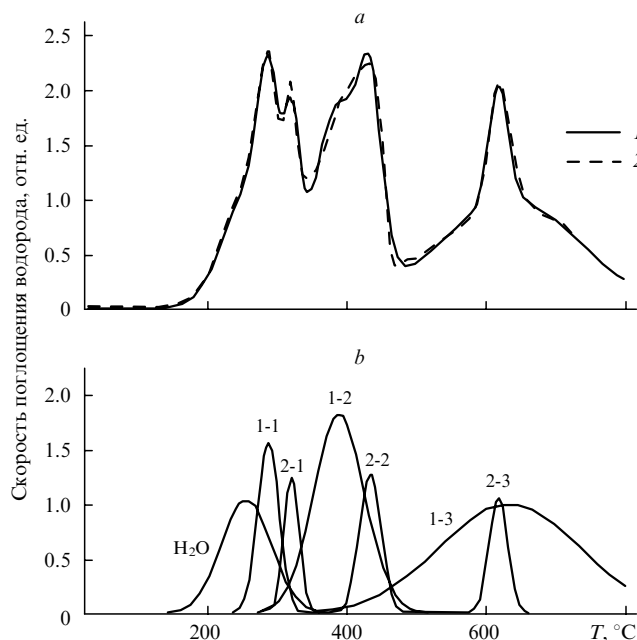
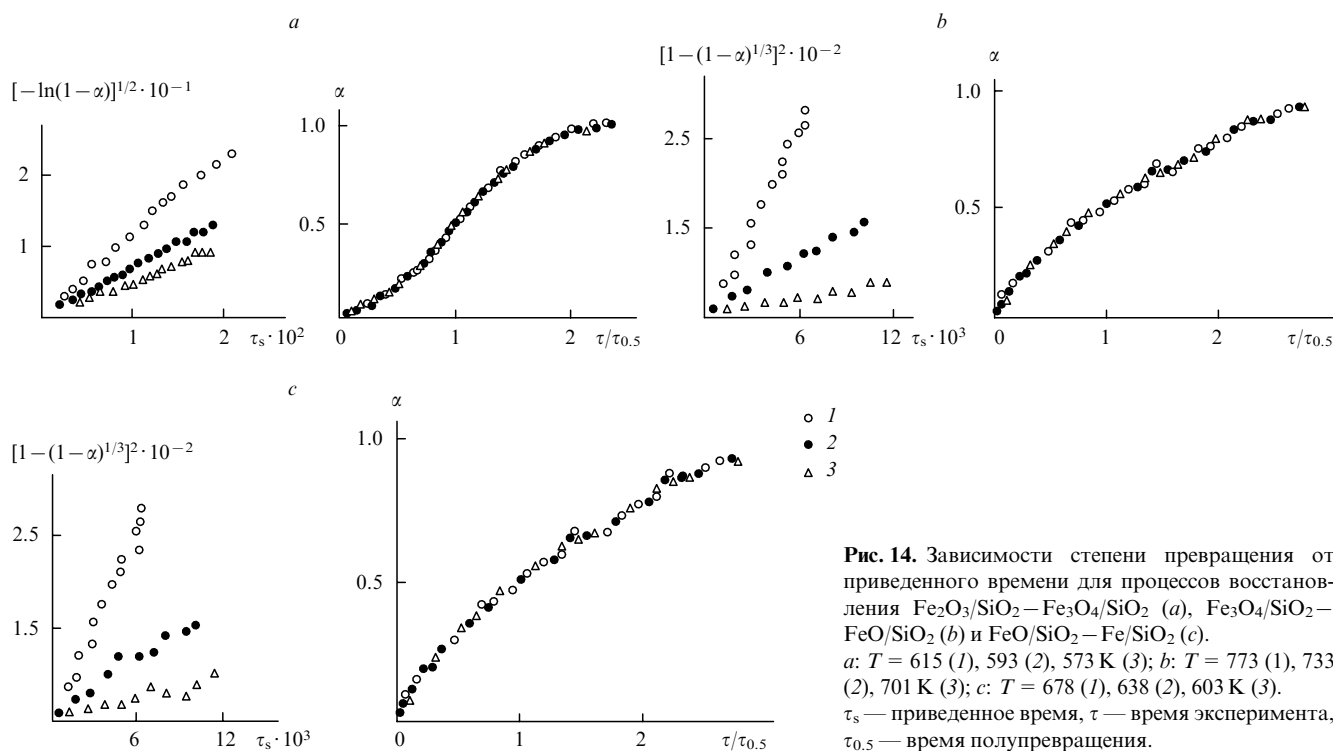


Рис. 13. Результаты аппроксимации гауссовыми пиками спектра ТПВ, приведенного на рис. 12, (а) и деконволюции экспериментальных данных (b).

1 — экспериментальный спектр ТПВ, 2 — аппроксимация.



**Рис. 14.** Зависимости степени превращения от приведенного времени для процессов восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (a),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 \rightarrow \text{FeO}/\text{SiO}_2$  (b) и  $\text{FeO}/\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}/\text{SiO}_2$  (c).  
 a:  $T = 615$  (1), 593 (2), 573 K (3); b:  $T = 773$  (1), 733 (2), 701 K (3); c:  $T = 678$  (1), 638 (2), 603 K (3).  
 $\tau_s$  — приведенное время,  $\tau$  — время эксперимента,  $\tau_{0.5}$  — время полупревращения.

Кинетика изотермического восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  до  $\text{FeO}/\text{SiO}_2$ , полученная аналогичным образом, характеризуется максимальной начальной скоростью (см. рис. 14,b). Для процесса  $\text{FeO}/\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}/\text{SiO}_2$  также характерна зависимость степени превращения от времени, отвечающая максимальной начальной скорости реакции (см. рис. 14,c). На основании данных по изотермическому восстановлению легко показать, что процессы  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 \rightarrow \text{FeO}/\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}/\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}/\text{SiO}_2$  хорошо описываются моделью сжимающейся сферы с диффузией — уравнением Яндера (29).

Аналогично протекает восстановление 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 с той или иной степенью надежности оценить кажущиеся энергии активации процессов восстановления ( $E^*$ ) нанесенных оксидов железа.<sup>72</sup>

По мере увеличения концентрации железа наблюдаются закономерный рост параметра  $E^*$  для процесса  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  и, напротив, уменьшение  $E^*$  для процесса  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ . В случае достаточно крупных частиц гематита  $E^*(\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4)$  мало зависит от природы носителя. Вместе с тем уменьшение размера частиц гематита ведет к заметному снижению  $E^*(\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4)$  и росту  $E^*(\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO})$ .

Интерес к кинетике и механизмам восстановления оксидов железа обусловлен прежде всего использованием железных катализаторов в различных процессах, в частности в синтезе Фишера–Тропша. Применение магнитных методов исследования катализаторов позволяет в некоторых случаях установить зависимость между размером частиц нанесенного металла и селективностью. В работе<sup>82</sup> получены Fe-содержащие мезопористые молекулярные сита (MCM-41) с различной концентрацией железа. Методом измерения температуры блокировки (см. раздел III) показано, что в низкопроцентном катализаторе присутствуют суперпарамагнитные частицы железа, расположенные в порах носителя. Напротив, в катализаторе с большим содержанием железа

присутствуют крупные частицы, расположенные на внешней поверхности гранул цеолита. Оказалось, что в реакции окисления циклогексена наибольшей селективностью обладает катализатор с суперпарамагнитными частицами железа. Что касается катализаторов синтеза Фишера–Тропша, то, как следует из работы<sup>83</sup>, наибольшей селективностью по отношению к  $\text{C}^{5+}$  (см.<sup>†</sup>) обладают частицы железа размером не меньше 10 нм.

## 2. Кинетика карбидирования железа в процессе гидрирования СО

Кинетика карбидирования железа представляет интерес, поскольку этот процесс сопровождает реакцию гидрирования СО на железных катализаторах. Известно,<sup>84</sup> что на поверхности  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  образуются три разновидности активного углерода. В литературе описаны карбиды:  $\text{FeC}$ , гексагональный  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$  ( $T_C = 653 \pm 10$  K), псевдогексагональный  $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$  ( $T_C = 723 \pm 10$  K), моноклинный карбид Хегга  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  ( $T_C = 478 - 529$  K по различным источникам) и орторомбический цементит  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  ( $T_C = 481 \pm 3$  K).<sup>85–88</sup> Каждый из этих карбидов присутствует в процессе синтеза Фишера–Тропша на железных катализаторах.<sup>89</sup> Состав карбидов зависит от соотношения  $\text{H}_2:\text{CO}$ , размеров частиц железа, степени восстановления железа и температуры. В течение первых 10 с реакции появляются очень активные частицы  $\text{CH}_x$ . Менее активные частицы  $\text{CH}_y$  образуются вслед за  $\text{CH}_x$ , при замене среды на инертный газ они превращаются в поверхностный карбид. Малоактивные частицы, концентрация которых растет весьма медленно, меньше влияют на скорость реакции. Помимо этого в ходе реакции на поверхности катализатора откладывается инертный графитоподобный углерод, способствующий падению

<sup>†</sup>  $\text{C}^{5+}$  — углеводороды с длиной цепи 5 и более атомов углерода.

активности катализатора. Уникальностью железа (высокоактивного в синтезе Фишера–Тропша и вместе с тем легко образующего карбиды металла) обусловлено немало затруднений при выяснении механизма синтеза Фишера–Тропша.

Реакция карбидирования железа в плавных катализаторах в процессе гидрирования СО детально рассмотрена в исследовании<sup>90</sup>. Процесс карбидирования железа в этом случае хорошо описывается в рамках диффузионной кинетики. Но поскольку предметом нашего рассмотрения прежде всего являются топомимические процессы с участием наночастиц, то мы сосредоточим основное внимание на Fe-наносенных катализаторах синтеза Фишера–Тропша, механизму действия которого посвящены многочисленные публикации.<sup>91</sup>

Практически все трудности в установлении механизма гидрирования СО обусловлены незнанием того, что в действительности происходит с СО во время и сразу после его адсорбции, какие частицы образуются с участием атома углерода, как связывается при этом атом кислорода и как на это влияет железо. Найдено, что 85% СО адсорбируется в условиях синтеза диссоциативно, а еще 15% — ассоциативно, при этом атом углерода связан с двумя атомами железа.<sup>92</sup> После адсорбции реагентов начинают протекать два неизвестным образом связанных между собой процесса — взаимодействие углерода с железом (карбидирование) и с водородом (синтез Фишера–Тропша).

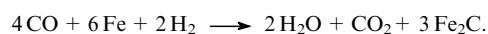
Если о составе образующихся карбидов известно достаточно много, то кинетика карбидирования практически не исследована. Было высказано предположение, что кинетика карбидирования описывается уравнением первого порядка,<sup>93</sup> однако строго количественные данные на этот счет отсутствуют. Влияние промоторов на кинетику карбидирования также не исследовалось, тем не менее предполагается, что калий, как и медь, не влияет на карбидирование.<sup>94</sup> Неизвестно также, каким образом связаны между собой процессы карбидирования и синтеза углеводородов.

Из методов, наиболее часто используемых для исследования кинетики карбидирования, следует отметить мёссбауэровскую спектроскопию. Однако точность кинетических данных недостаточно высока. Применение РФА затруднено в связи с малыми структурными различиями карбидов железа и с малыми размерами частиц.

Исследование кинетики карбидирования методом непрерывного измерения намагниченности *in situ* оказалось на редкость информативным и позволило получить ответы на многие поставленные выше вопросы. Поскольку удельная намагниченность карбидов существенно меньше намагниченности железа, то измерение намагниченности *in situ* в процессе гидрирования СО позволяет исследовать кинетику с высокой степенью точности, недостижимой при использовании других методов.

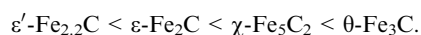
Так как карбидирование железа — одна из стадий гидрирования СО, то целесообразно кратко остановиться на некоторых особенностях механизма синтеза Фишера–Тропша. Специфика карбидирования в процессе синтеза Фишера–Тропша заключается в том, что в нем принимает участие водород.

По данным Матцумото и Беннетта,<sup>95</sup> в смеси СО + Н<sub>2</sub> железо карбидируется быстрее, чем в смеси СО + Аг. Авторы предположили протекание реакции



ε'-Карбид обычно присутствует в процессе синтеза Фишера–Тропша на Fe-катализаторах, промотированных К<sub>2</sub>О, Cu и Si.<sup>87</sup> Он термически нестабилен в присутствии промоторов и при  $T \geq 623\text{ K}$  легко превращается в карбид Хега χ-Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>. По мере протекания карбидирования образуются ε'-карбид и карбид Хега; в конце процесса обнаруживается только χ-карбид.<sup>88</sup>

В результате синтеза Фишера–Тропша, как правило, образуются цементит, обладающий термической стабильностью, и легкоразлагающийся карбид Хега. Было показано, что стабильность карбидов железа возрастает в следующем ряду:<sup>87</sup>



Карбиды превращаются из одной формы в другую с повышением температуры. Локтев с соавт.<sup>96</sup> наблюдал, что ε- и ε'-карбиды образуются при 388 К, при 423–458 К был обнаружен только ε-карбид, при 493–673 К ε-карбид превращается в карбид Хега и уже при 723 К появляется цементит.

Следует отметить, что при идентификации карбидов ε'-Fe<sub>2,2</sub>C и ε-Fe<sub>2</sub>C методом РФА возникают затруднения.<sup>97</sup> Не существует однозначного ответа на вопрос о том, ε'- или ε-карбид является фазой внедрения.<sup>88</sup> Параметры кристаллических ячеек ε'- и ε-карбидов железа, определенные разными исследователями, существенно расходятся, что может повлечь за собой неправильную идентификацию карбидов по данным РФА. В этом случае магнитные измерения могут дать дополнительную информацию о составе карбидных фаз (температуры Кюри образующихся карбидов различны).

Карбидирование, помимо прочего, представляет несомненный интерес как модельная реакция для исследования гетерогенных процессов в системе газ–твердое тело. На примере реакции карбидирования можно исследовать, в частности, влияние размера частиц на удельную скорость гетерогенного процесса. При этом немаловажно, что по своему механизму реакция карбидирования (как составляющая более сложного процесса гидрирования СО) существенно отличается от реакции карбидирования железа чистым монооксидом углерода. В последнем случае процесс протекает значительно медленнее и приводит к иному фазовому составу продуктов.

На основании измерений намагниченности до начала карбидирования и по его окончании, зная удельные намагниченности каждой из фаз, можно определить количество соответствующих карбидов. Это возможно, так как содержание карбидов стехиометрически связано с массой железа в образце до начала карбидирования. Задача количественного определения ε'- и χ-карбидов сводится к решению системы двух линейных уравнений с двумя неизвестными

$$X_1 M(\epsilon') j(\epsilon') + X_2 M(\chi) j(\chi) - J_C = 0, \quad (30)$$

$$j(\text{Fe}) \{ (M(\epsilon') - 12) X_1 + (M(\chi) - 12) X_2 - J_{\text{Fe}} \} = 0,$$

где  $X_1$  и  $X_2$  — числа молей ε'- и χ-карбидов соответственно,  $M(\epsilon')$  и  $M(\chi)$  — молекулярные массы карбидов ε'- и χ-Fe<sub>2,2</sub>C,  $j(i)$  — удельная намагниченность *i*-ой фазы при комнатной температуре,  $J_C$  и  $J_{\text{Fe}}$  — измеренные намагниченности углерода и железа.

В процессе карбидирования суммарная намагниченность исследуемого образца уменьшается, поскольку для любых температур  $j(\text{Fe}) > \sum j(i)$ . Это позволяет определить сте-

пень карбидирования железа, используя следующее выражение:

$$\alpha(t) = \frac{J_0^{(T)} - J_c^{(T)}(t)}{J_0^{(T)} - J_c^{(T)}(\infty)}, \quad (31)$$

где  $\alpha(t)$  — степень превращения в момент времени  $t$ ,  $J_i$  — намагниченность образца при температуре  $T$  (индексы  $i$  означают:  $i = 0$  — для исходного образца;  $i = c$  — в процессе карбидирования) в момент времени  $t$  и после завершения процесса карбидирования  $J_c^{(T)}(\infty)$ . Непрерывное измерение намагниченности в реакции гидрирования СО позволяет исследовать ее кинетику.

Следует отметить, что применение указанного метода исследования кинетики карбидирования налагает определенные ограничения на фазовый состав исследуемых систем. Так, если в системе присутствует магнетит, то применение формулы (31) некорректно, поскольку в этом случае вклад в суммарную намагниченность помимо карбидов дает и магнетит. Удельную скорость карбидирования определяли по формуле

$$w = \frac{n}{s} \frac{d\alpha}{dt}, \quad (32)$$

где  $n$  — число молей железа,  $s$  — удельная поверхность железа,  $\alpha$  — степень превращения.

В классической феноменологической теории кинетики реакций газа с твердым телом рассматривается ситуация, возникающая после образования ядер твердого продукта, когда уже в пределах твердого тела появляются гетерогенные включения. При очень малых степенях превращения реакция протекает в области гомогенности. Это так называемый доядерный период, определяющий закономерности формирования ядер и, тем самым, дальнейшее течение процесса.<sup>56</sup> Оказалось, что при малых степенях превращения ( $\alpha < 0.03$ ) зависимость скорости карбидирования от времени имеет характерный минимум. Резкое снижение скорости карбидирования в начальный момент обусловлено тем, что необходимо преодолеть некоторое сопротивление для формирования ядер твердого продукта. Этот эффект наиболее отчетливо наблюдается при температуре карбидирования  $< 523$  К. В работах<sup>98,99</sup> показано, что число ядер карбидной фазы зависит от времени

$$N = z_0 S [1 - \exp(-k_2 t)], \quad (33)$$

где  $z_0$  — число потенциальных центров ядрообразования,  $S$  — площадь поверхности,  $k_2$  — константа скорости образования зародышей (ядер). Зависимость степени превращения от времени хорошо описывается уравнением Авраами–Ерофеева

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left\{ -k'_1 \left( t - \frac{1}{k_2} [1 - \exp(-k_2 t)] \right) \right\}, \quad (34)$$

где

$$k'_1 = k_1 z_0 \frac{S}{n},$$

$k_1$  — константа скорости роста зародышей карбидной фазы.

Обработка экспериментальных данных в координатах уравнения (33) позволяет найти значения констант  $k_1$  и  $k_2$  методом минимизации суммы квадратов отклонений с использованием стандартных программ.

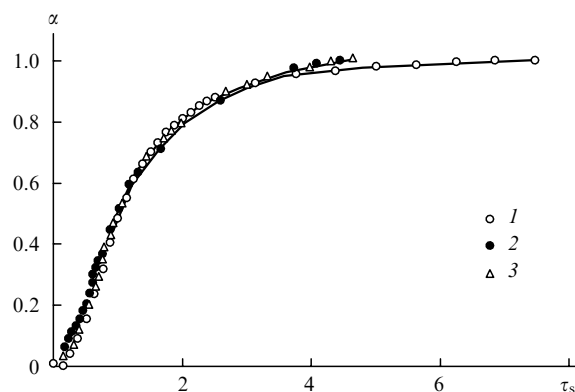


Рис. 15. Зависимости степени превращения от приведенного времени для катализатора Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 493 (1), 523 (2) и 550 К (3).

Очевидно, что метод непрерывного измерения намагниченности может быть применен и для исследования других топохимических процессов, при которых происходит изменение намагниченности изучаемого объекта. Естественно, что температура, при которой проводится эксперимент, не должна превышать температуры Кюри магнитной подсистемы.

Зависимости степени превращения от приведенного времени для катализатора Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 493, 523 и 550 К приведены на рис. 15.

Наблюдаемая кинетика карбидирования может быть описана при помощи, по крайней мере, двух альтернативных моделей. В одной модели предполагается, что лимитирующей стадией является одна из реакций, протекающих в адсорбированном слое, в то время как в другой модели реакция карбидирования рассматривается как топохимический процесс, медленная стадия которого — образование карбидной фазы. В первом случае константа  $k_2$  имеет смысл константы скорости одного из процессов, локализованных в адсорбированном слое, во втором  $k_2$  относится к процессу, протекающему в приповерхностном слое, и характеризует скорость зарождения ядер карбидной фазы.

Для ответа на вопрос, какая из двух предложенных моделей в большей степени отвечает реальности, нами был проведен эксперимент, в котором использовали методику «отклика». При некоторой заданной степени превращения смесь CO + H<sub>2</sub> заменяли на H<sub>2</sub>, экспонировали катализатор 15% Fe/SiO<sub>2</sub> в токе H<sub>2</sub> до установления стационарной степени превращения, а затем водород снова заменяли на смесь CO + H<sub>2</sub>. Результаты этого эксперимента — зависимости скорости карбидирования от времени — представлены на рис. 16. Видно, что при замене водорода на смесь CO + H<sub>2</sub> скорость карбидирования проходит через максимум только при первом пуске смеси (участок I), а при последующих заменах водорода на CO + H<sub>2</sub> реакция продолжается с максимальной начальной скоростью (участки II и III). Если бы скорость реакции определялась процессами в адсорбированном слое, то при каждом последующем пуске смеси CO + H<sub>2</sub> адсорбированный слой должен был бы формироваться заново, и скорость реакции должна была бы каждый раз проходить через максимум. Однако этого не происходит, и, следовательно, время формирования адсорбированного слоя существенно меньше времени релаксации скорости реакции

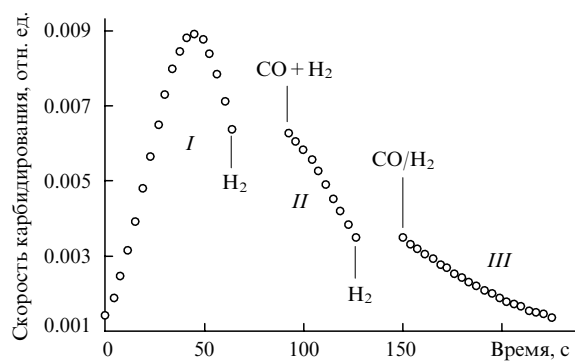


Рис. 16. Зависимости скорости карбидирования от времени (результаты эксперимента по методу «отклика»).

карбидирования. Последнее обстоятельство свидетельствует в пользу модели зародышеобразования.

В работе<sup>100</sup> нами было исследовано влияние промоторов (калия и меди) на кинетику карбидирования. Зависимость скорости карбидирования от времени для катализаторов Fe/SiO<sub>2</sub> и Fe–K/SiO<sub>2</sub> приведена на рис. 17. Видно, что скорость карбидирования остается практически неизменной, однако заметно увеличивается время достижения максимума скорости. Последующий анализ показал, что в присутствии промотора заметно снижается скорость зародышеобразования, характеризуемая константой  $k_2$ , и существенно возрастает эффективная энергия активации зародышеобразования.

Промотирование Fe-нанесенных катализаторов медью (в противоположность промотированию калием) влечет за собой значительное увеличение скорости карбидирования. В зависимости от способа добавления промотора скорость зародышеобразования по сравнению с непромотированным Fe-содержащим катализатором уменьшается, если медь присутствует в виде отдельных частиц, и возрастает, если образуется твердый раствор меди в железе.

В присутствии платины константа скорости зародышеобразования карбида возрастает по сравнению с непромотированным катализатором более чем в два раза ( $k_2 = 0.015$  для Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и в 0.04 раза для Pt–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Следует отметить, что платина в данном случае не образует сплавов с железом, о чем свидетельствует исследование термомангнитных кривых катализаторов, содержащих платину.

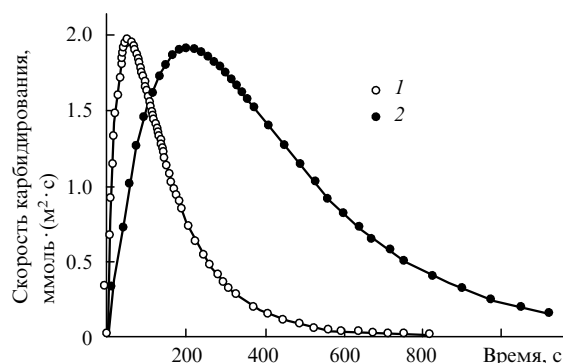


Рис. 17. Зависимости скорости карбидирования от времени для катализаторов Fe/SiO<sub>2</sub> (1) и Fe–K/SiO<sub>2</sub> (2).

Таким образом, используя метод измерения намагниченности непосредственно в процессе каталитической реакции, нам впервые удалось исследовать кинетику карбидирования железа на носителе в процессе гидрирования оксида углерода.

## VIII. Топохимические процессы на Со-содержащих катализаторах

Для синтеза углеводородов с длинной цепью в синтезе Фишера–Тропша оптимально использование кобальтовых катализаторов. Эти катализаторы обладают стабильностью, процессы с их участием характеризуются высокими степенью превращения и выходами углеводородов. Реакция Фишера–Тропша протекает на частицах металлического кобальта, нанесенного на носители (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и т.д.). Металлический кобальт в отличие от его оксидов обладает ферромагнитными свойствами. Поэтому интерпретация данных в этом случае проще, чем в случае железных катализаторов. Оксиды Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и CoO антиферромагнитны при низких температурах. При температуре Нееля (30 К для Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,<sup>101</sup> 288 К для CoO (см.<sup>102</sup>)) на них происходят антиферромагнитные и парамагнитные превращения. При комнатной и более высоких температурах Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и CoO ведут себя как парамагнетики. Этим обусловлена очень малая намагниченность окисленного кобальтового катализатора в магнитном поле. Мы полагаем, что вклад оксидов кобальта в общую намагниченность не превышает 5%. Поэтому магнитометрический метод для Со-содержащих катализаторов очень чувствителен по отношению к металлическому кобальту.

Магнитные измерения для кобальтовых катализаторов проводятся как *in situ* так и *ex situ*. Эксперименты *in situ* включают измерение намагниченности катализатора в процессах предварительной обработки и каталитической реакции. Температура Кюри кобальта достаточно высока (~1400 К), поэтому реакции на кобальте в большинстве случаев могут быть исследованы *in situ*. Комбинация традиционных методов исследования катализаторов, таких как ТПВ и непрерывного измерения намагниченности, дает полную информацию о катализаторе. Эксперименты *ex situ* позволяют получать характеристики катализаторов, которые выдерживают в реакционной среде и только затем помещают в магнитометр. В любом случае такое перемещение может проводиться без экспозиции катализатора на воздухе.

По результатам магнитных измерений Со-содержащих катализаторов синтеза Фишера–Тропша можно определить степень восстановления (измерение концентрации металлического кобальта может производиться *in situ* в любой момент времени), получить информацию о кинетике окисления частиц кобальта и установить их размер.

### 1. Восстановление кобальтовых катализаторов

Как упоминалось выше, восстановление нанесенных оксидов кобальта может быть исследовано методом непрерывного измерения намагниченности. В этом случае информативность метода несколько ниже, чем для систем Fe/носитель, поскольку магнитными свойствами обладает только металлический кобальт, однако становится проще интерпретация полученных данных. Образование частиц металлического кобальта может быть обнаружено при сравнительно низких концентрациях, например как в случае La(Co, Fe)O<sub>3</sub> и перовскитов.<sup>103, 104</sup> А поскольку температура Кюри кобальта

высока, можно исследовать процессы, протекающие при сравнительно высоких температурах. Весьма плодотворным оказалось сочетание традиционного метода исследования катализаторов — температурно-программируемого восстановления — с одновременным непрерывным измерением намагниченности.

В противоположность традиционному методу ТПВ, который проводится в среде разбавленного водорода, магнитные измерения можно выполнять в чистом водороде, при этом получают более надежные данные о степени восстановления кобальта. Показано,<sup>16</sup> что применение в ТПВ смеси  $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$  приводит к меньшим степеням восстановления кобальта, чем в чистом водороде. Магнитометрический метод позволяет установить температуру начала появления металлического кобальта, что существенно для описания и предсказания каталитических свойств кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша.

При приготовлении Co-нанесенных, равно как и Fe-нанесенных, катализаторов возможно образование по крайней мере трех оксидов, а именно  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$ . Известно, что  $\text{CoO}$  при высоких температурах взаимодействует с такими оксидами, как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>105</sup>  $\text{SiO}_2$ ,<sup>106</sup> с образованием соответственно  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . Механизмы этих реакций, протекающих в смесях оксидов при температурах, как правило,  $> 1200 \text{ K}$  достаточно хорошо исследованы. Так, при образовании  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  доминирующим механизмом является противодиффузия ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  (см.<sup>107</sup>), в то время как для образования  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  предполагается противодиффузия ионов  $\text{Co}^{2+}$  и дырок через слой продукта и одновременный перенос кислорода через газовую фазу.

Благодаря малому размеру частиц оксида кобальта в нанесенных системах не исключена вероятность протекания таких процессов и при более низких температурах, обычно используемых при приготовлении катализаторов.

Для исследования процессов, протекающих при восстановлении системы  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , мы использовали силикагели КСС-3 (микропористый с удельной поверхностью ( $s$ )  $450\text{--}600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и средним диаметром пор ( $d$ )  $5.6\text{--}8 \text{ нм}$ ), КСК-2 (макропористый с  $s = 350 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $d = 15 \text{ нм}$ ) и С-80 (крупнопористый с  $s = 80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $d = 50 \text{ нм}$ ). Катализаторы готовили методом пропитки нитратом кобальта (10 мас.% Co) с последующим прокаливанием при  $300^\circ\text{C}$  до полного разложения нитратов. Катализаторы исследовали методом ТПВ совместно с непрерывным измерением намагниченности. В системе Co—Si—O ненулевой намагниченностью обладает только металлический кобальт, поэтому метод измерения намагниченности в процессе ТПВ дает во многом уникальную информацию о динамике процесса восстановления. На рис. 18 приведены зависимости 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.

На всех приведенных ТПВ-спектрах скорость изменения намагниченности  $dJ/dT$  приблизительно совпадает со скоростью поглощения водорода. Таким образом, часть ТПВ-спектра в диапазоне температур  $250\text{--}750^\circ\text{C}$  отражает процесс восстановления  $\text{CoO}$  до  $\text{Co}$ . Немонотонность изменения скорости восстановления — следствие влияния пористой структуры на этот процесс. Для восстановления  $\text{CoO}$  до  $\text{Co}$  можно выделить три температурных интервала:  $200\text{--}350$ ,  $350\text{--}500$  и  $500\text{--}750^\circ\text{C}$ . Каждому из этих интервалов соответствует пик на температурной зависимости  $dJ/dT$ . Из приведенных на рис. 18 данных можно приблизительно рассчитать

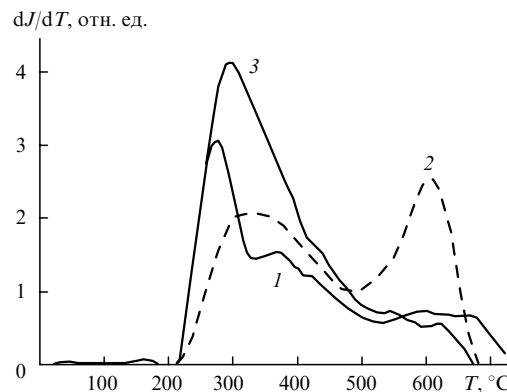
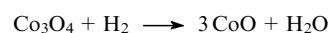


Рис. 18. Зависимости скорости изменения намагниченности от температуры в процессе ТПВ для катализаторов  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , приготовленных на силикагелях с размерами пор 7 (1), 15 (2) и 50 нм (3).

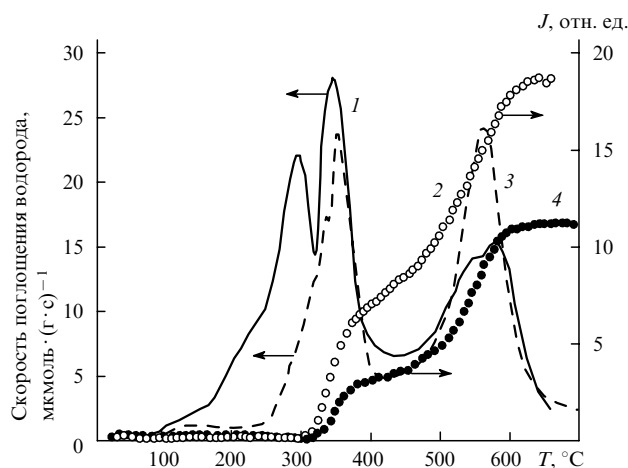
относительное количество кобальта, образующегося при восстановлении в каждом температурном интервале.

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 и суммарная степень восстановления кобальта. Последнее обстоятельство вызвано процессом капсулирования частиц  $\text{CoO}$  в узких порах силикагеля. Кроме того, в узких порах уже в процессе импрегнирования носителя может происходить ионный обмен протонов поверхностных силанольных групп на ионы  $\text{Co}^{2+}$ , поскольку рН может возрасти от 2 — значения, отвечающего нулевому заряду для поверхности  $\text{SiO}_2$ , — до 4.4–4.7 по мере заполнения пор.<sup>108</sup> Вследствие ионного обмена на стадии импрегнирования при последующем кальцинировании образуются силикаты. Поэтому уменьшение степени восстановления с увеличением удельной поверхности носителя (уменьшением среднего размера пор) вызвано наряду с капсулированием также образованием поверхностного силиката кобальта. Сопоставление ТПВ катализаторов  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  позволяет сделать вывод, что на положение первого пика не влияет пористая структура поверхности носителя. Другими словами, на течение реакции



не влияет массоперенос в порах носителя, в то время как скорость реакции восстановления  $\text{CoO}$  до металла лимитируется процессами массопереноса. По нашему мнению, такое положение определяется сравнительно низкой температурой взаимодействия  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{H}_2$ . По всей вероятности, в этом диапазоне температур реакция протекает в кинетической области и массоперенос в порах осуществляется с достаточно высокой скоростью.

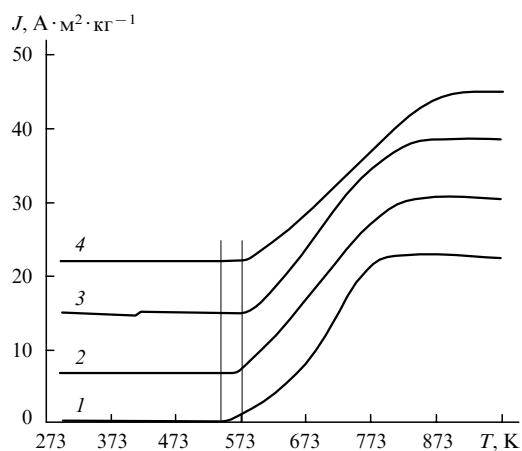
Похожую картину мы наблюдали на катализаторе  $15\% \text{Co}/\text{ZrO}_2 + 6\% \text{Y}_2\text{O}_3$ . Спектры ТПВ этого катализатора, прокаленного перед восстановлением в течение 0.5 ч при  $300$  и  $600^\circ\text{C}$ , приведены на рис. 19; для исследованных катализаторов приведена также зависимость намагниченности от температуры в процессе ТПВ.<sup>74</sup> Видно, что появлению намагниченности в системе предшествует пик на спектре ТПВ, который отвечает восстановлению  $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ . Следующий пик на спектре сопровождается ростом намагничен-



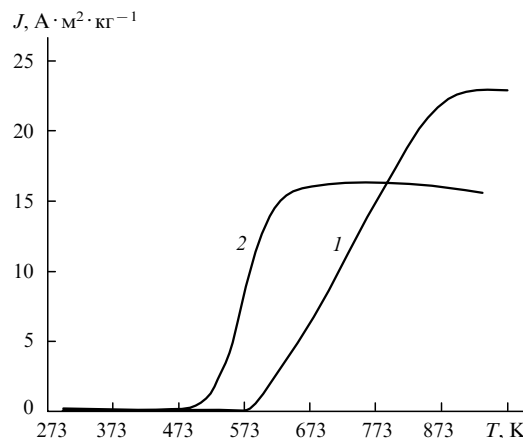
**Рис. 19.** Спектры ТПВ (1, 3) и температурные зависимости намагниченности (2, 4) катализатора 15% Co/ZrO<sub>2</sub> + 6% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, прокаленного в течение 0.5 ч при температурах 300 (1, 2) и 600°C (3, 4).

ности и, следовательно, соответствует переходу CoO → Co. С ростом температуры прокалывания площадь первого пика уменьшается. Для образца, прокаленного при 600°C, данный пик исчезает. По всей вероятности, это связано с понижением устойчивости оксида Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с повышением температуры и переходом Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → CoO.

При  $T > 500^\circ\text{C}$  на спектре ТПВ наблюдается третий пик, который сопровождается увеличением намагниченности и, следовательно, соответствует появлению дополнительного количества металлического кобальта в системе. Этот пик не связывают с восстановлением трудновосстанавливаемого Co–Zr-оксида. Показано, что такого рода двухэтапное восстановление CoO может быть обусловлено диффузионным торможением процесса восстановления в микропорах носителя. Характерно, что при переходе к мезопористым носителям восстановление протекает в одном температурном интервале. Таким образом, использование магнитометрического метода позволяет существенно увеличить количество и



**Рис. 20.** Температурные зависимости намагниченности в процессе восстановления катализатора Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, прокаленного при 473 (1), 643 (2), 673 (3) и 773 (4).



**Рис. 21.** Температурные зависимости намагниченности в процессе восстановления кобальта в каталитических системах Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) и Co–0.1 мас.% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2).

качество информации, получаемой из ТПВ-спектров, и приведенный пример подтверждает это.

Температурные зависимости намагниченности для систем Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co–Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в чистом водороде, представлены на рис. 20, 21. Очевидно, что температура появления металлического кобальта в катализаторе Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависит от температуры его кальцинирования.<sup>109</sup> Кобальт появился при 547 К в катализаторе, кальцинированном при 473 К, в то время как для катализаторов, кальцинированных при более высоких температурах (643, 673, 773 К) кобальт был обнаружен при 570–581 К. Что касается системы Co/SiO<sub>2</sub>, то восстановление кобальта протекает легче, если катализатор кальцинирован при умеренных температурах (от 673 до 423 К (см.<sup>110</sup>)). Эти эффекты объяснены различием взаимодействия кобальта и носителя в случае катализаторов Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co/SiO<sub>2</sub>. Промотирование благородными металлами (Pt, Ru, Re) также может значительно изменить процесс восстановления кобальта.<sup>111</sup> На рис. 21 показано, что кобальт в системе Co–0.1 мас.% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> восстанавливается уже при 463–473 К, в то время как в отсутствие платины кобальт появляется при температуре  $> 573$  К. При помощи магнитометрического метода можно также объяснить механизм восстановления кобальта.

Температурные зависимости скорости восстановления кобальта ( $dJ/dT$  — изменения намагниченности) для Co–0.1 мас.% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных скоростях нагрева в среде водорода приведены на рис. 22. Дифференциальная намагниченность пропорциональна скорости образования металлического кобальта. Видно, что положение максимума скорости восстановления зависит от скорости нагрева; максимум скорости появляется раньше, если нагрев катализатора проводить медленнее. Следовательно, образование кобальта является активированным процессом. Энергию образования металлической фазы можно рассчитать, используя следующее уравнение:<sup>112</sup>

$$\frac{d(\ln \Phi / T_m^2)}{d(1/T_m)} = -\frac{E}{R}, \quad (35)$$

где  $\Phi$  — скорость нагрева,  $T_m$  — температура максимума скорости восстановления,  $E$  — энергия активации. В этом методе энергия активации рассчитывается с использованием

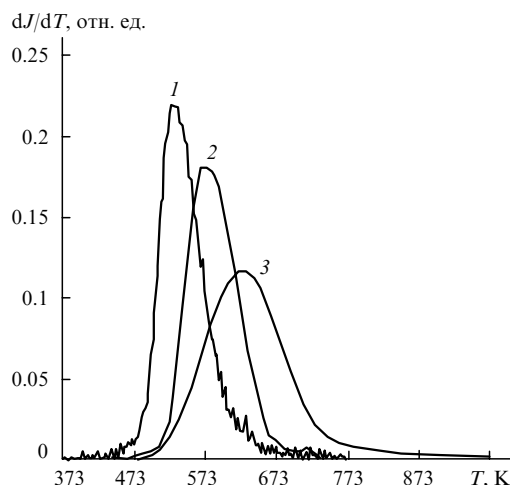


Рис. 22. Температурные зависимости скорости восстановления кобальта в катализаторе  $\text{Co}-0.1 \text{ мас.}\% \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  при скоростях нагрева 9 (1), 28.2 (2) и 102 град·мин<sup>-1</sup> (3).

такого параметра, как наклон зависимости  $\ln \Phi/T_m^2$  от  $1/T_m$ . Энергии активации образования кобальта при восстановлении кобальта в системах  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}-0.1 \text{ мас.}\% \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  составили 130 и 60 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно.<sup>110</sup> С учетом этого, в частности, найдено, что в присутствии 0.1 мас. % Pt энергия активации восстановления уменьшается в два раза.

Изучены и другие промоторы восстановления кобальта. Селективное получение высших спиртов из синтез-газа — особый вариант синтеза Фишера–Тропша, применяющийся в технологии IFR.<sup>113, 114</sup> В процессе используется катализатор  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ , полученный путем соосаждения с промоторами (Cu, Zn и Na). С помощью методов ТПВ и одновременного измерения намагниченности показано, что медь предпочтительнее при восстановлении кобальта благодаря двум эффектам:

- медь уменьшает количество ионов кобальта, локализованных в трудновосстанавливаемой шпинели  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ ;
- медь, восстанавливающаяся из оксида при низких температурах, может быть использована в качестве катализатора процесса восстановления кобальта.<sup>115</sup>

Безусловно, магнитные измерения *in situ* в действительности не всегда можно провести в условиях синтеза Фишера–Тропша, так как необходимо поддерживать высокие давления и температуры. В этом случае используют так называемый метод псевдо(*in situ*).<sup>116</sup> Следует заметить, что в реакторе  $\text{Co}$ -катализатор покрыт слоем углеводорода, образовавшегося в синтезе Фишера–Тропша. Предполагают, что катализатор при транспортировке из реактора к магнитометру и в процессе магнитных измерений может реокислиться. Неокисленный  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ -катализатор в условиях синтеза Фишера–Тропша охарактеризован следующим образом: 503 K, 20 бар ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ), степень конверсии 50 и 70%, slurry-реактор диаметром 0.9 м и производительностью 13 640 кг·сут<sup>-1</sup>. Степень восстановления рассчитана из величины намагниченности насыщения, и она, очевидно, не должна понижаться со временем. Авторы работ<sup>1, 117, 118</sup> утверждают, что реокисление наночастиц нанесенного кобальта водой, образующейся в процессе синтеза Фишера–Тропша, — основная причина дезактивации катализатора. Однако на основании анализа данных магнитных измерений<sup>112</sup> можно предположить, что реокисление частиц

кобальта может быть исключено в промышленных реакторах, если контролировать давление паров воды и водорода.

Стабильность металлического кобальта в условиях синтеза Фишера–Тропша (523 K, 50 бар,  $2\text{H}_2 + \text{CO}$ , скорость потока газовой смеси 104 ч<sup>-1</sup>) связана с особенностями катализатора.<sup>111</sup> Намагниченность катализатора  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ , селективного по отношению к углеводородам, не меняется в процессе реакции, в то время как наблюдаемую дезактивацию катализатора связывают с отложением углерода (не образуются ни массивный оксид, ни карбид). Катализатор  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ , промотированный Cu, Na или Zn и селективный по отношению к высшим углеводородам, в тех же условиях теряет металлический кобальт, что связывают с образованием  $\text{Co}_2\text{C}$ .<sup>108</sup>

## 2. Кинетика окисления наночастиц кобальта

Исследования окисления малых частиц металла в нанесенных катализаторах необходимы для решения как практических, так и теоретических задач. Важно знать оптимальные условия пассивации катализаторов после их приготовления. Кроме того, часто в процессе эксплуатации также может происходить окисление металла — активного компонента катализатора. Поэтому необходимо понимание специфики окисления малых частиц.

Процесс окисления наночастиц металла — удобный объект для теоретического исследования размерных зависимостей топохимических реакций. Метод непрерывного измерения намагниченности *in situ* позволяет эффективно исследовать процессы низкотемпературного (от 280 до 500 K) окисления малых частиц металлов-ферромагнетиков в нанесенных катализаторах.

При окислении намагниченность уменьшается от некоторого начального значения, соответствующего восстановленному образцу ( $J_0$ ) до значения  $J(t)$  в момент времени  $t$ . В предположении, что число металлических частиц кобальта постоянно, намагниченность  $J_0$  будет пропорциональна  $R^3$  ( $R$  — средний радиус частиц кобальта). Легко показать, что толщина оксидного слоя ( $h$ ) может быть определена следующим образом:

$$h = R \left[ 1 - \left( \frac{J(t)}{J_0} \right)^{1/3} \right], \quad (36)$$

Известно, что в случае образования оксидных пленок значительной толщины градиент потенциала электрического поля очень мал и перенос вещества определяется только градиентами концентраций. В этих условиях окисление протекает по параболическому закону, что следует из теории Вагнера.<sup>119</sup> При образовании тонких пленок оксида, особенно при пониженных температурах, когда диффузия ионов затруднена, главную роль начинает играть градиент электрического потенциала. Кинетика образования тонких пленок оксида при пониженных температурах сравнительно хорошо описывается теорией Кабрера–Мотта.<sup>120</sup> Теория предсказывает существование некоторой критической температуры, ниже которой пленка достигает предельной толщины (несколько десятков ангстрем), после чего ее быстрый рост прекращается. Каждой температуре ниже критической соответствует некоторая толщина оксидной пленки, которая определяется следующим законом:

$$h = \frac{Veb}{(W - 39k_B T)}, \quad (37)$$

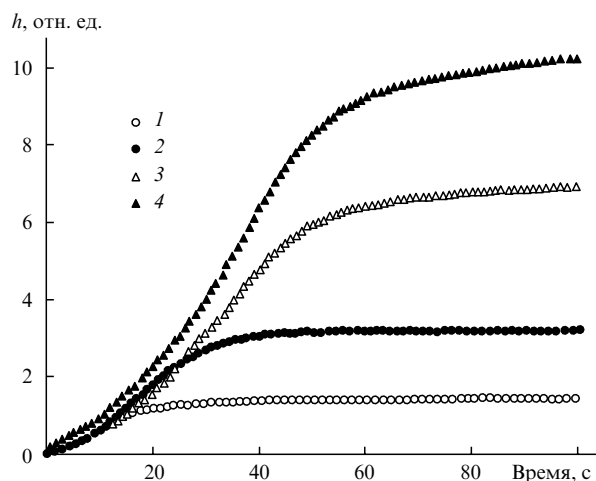


Рис. 23. Зависимости толщины оксидного слоя от времени для процесса изотермического окисления частиц кобальта в системе 10 мас.%  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при температурах 293 (1), 373 (2), 443 (3) и 484 К (4).

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. Из формулы (37) следует, что предельная толщина существует лишь при температурах  $< W/39k_B$ .

Зависимости толщины оксидного слоя от времени для процесса изотермического окисления частиц кобальта в системе 10 мас.%  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  для ряда температур приведены на рис. 23. Видно, что рост оксидной пленки прекращается после достижения определенной толщины, зависящей от температуры. Такое развитие процесса окисления качественно соответствует модели Кабрера–Мотта.<sup>120</sup> Окисление в неизотермическом режиме позволяет получить спектр температурно-программируемого окисления, который отражает зависимость скорости окисления от температуры. Скорость окисления определяется по скорости уменьшения намагниченности, поэтому спектры ТПО в нашем случае отражают только процесс убыли массы металлического кобальта, в противоположность традиционному методу ТПО, в котором регистрируется скорость поглощения адсорбированного кислорода.

Спектр ТПО для катализатора 10 мас.%  $\text{Co}/\text{ZrO}_2 + 6\% \text{Y}_2\text{O}_3$  приведен на рис. 24.

Для того чтобы ответить на вопрос, почему в спектре ТПО более одного максимума скорости, было проведено определение доли суперпарамагнитных частиц кобальта на различных стадиях окисления. Чем больше доля суперпарамагнитных частиц, тем меньше средний размер частиц кобальта 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 кобальта, в то время как второй пик соответствует окислению более крупных частиц металла.

Таким образом, спектры ТПО содержат информацию о распределении частиц нанесенного металла по размерам,

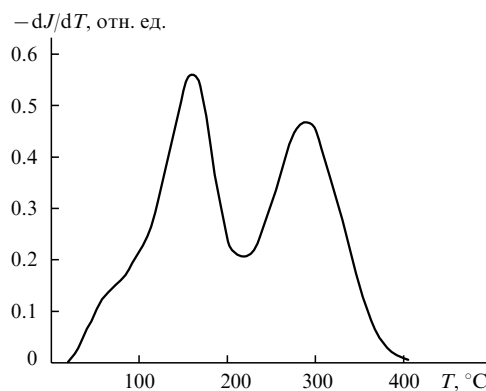


Рис. 24. Спектр ТПО для катализатора 10 мас.%  $\text{Co}/\text{ZrO}_2 + 6\% \text{Y}_2\text{O}_3$ .

однако в рамках традиционного метода ТПО выделить эти закономерности трудно, поскольку спектр, как правило, имеет достаточно сложную структуру. Применение комбинации методов ТПО и измерения намагниченности *in situ* позволяет по-новому взглянуть на проблему, связанную с получением распределений частиц по размерам для катализаторов. При использовании магнитометра в качестве детектора вид спектра ТПО существенно упрощается, а в случае таких металлов, как никель и кобальт, можно сделать выводы о характере распределения частиц металла по размерам. Тем не менее для Fe-нанесенных катализаторов применение этого метода сопряжено с определенными трудностями, поскольку образующийся на первой стадии окисления магнетит также обладает намагниченностью.

### 3. Определение размеров частиц металлического кобальта

Определение размеров частиц кобальта основано на связи намагниченности с величиной магнитного поля. Ниже рассмотрены подходы, которые мы использовали для определения размеров частиц кобальта в Со-нанесенных катализаторах. Сразу следует отметить, что корректное построение распределения наночастиц по размерам возможно только для ансамбля невзаимодействующих однодоменных частиц. В случае кобальта это частицы, размер которых не превышает  $\sim 20$  нм.<sup>17, 23, 49</sup>

Чтобы убедиться, что исследуемая система не содержит частиц размером  $> 20$  нм, нами предложена методика, основанная на частично «мягком» окислении наночастиц кобальта. Как было отмечено выше, при относительно низких температурах окисление частиц кобальта осуществляется по механизму Кабрера–Мотта,<sup>120</sup> т.е. протекает с образованием тонких оксидных пленок на поверхности металлических частиц. В результате такого окисления уменьшается эффективный размер частиц. Известно также,<sup>17</sup> что коэрцитивная сила для частиц кобальта экстремально зависит от их размера и достигает максимума при переходе от многодоменной к однодоменной структуре, т.е. при размерах частиц  $\sim 20$  нм.

Таким образом, если при незначительном окислении происходит увеличение коэрцитивной силы, то средний размер частиц ( $D_m$ ) кобальта  $> 20$  нм; если  $D_m < 20$  нм, то окисление приводит к уменьшению коэрцитивной силы. Эта методика позволяет качественно оценить Со-нанесенные катализаторы и выделить две основные группы: катализа-

**Таблица 1.** Параметры распределения наночастиц кобальта в кобальтсодержащих катализаторах.

| Катализатор                                               | $T_{\text{бас}}, ^\circ\text{C}$ | $D_m, \text{нм}$ | $S^2, \text{нм}$ |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|
| 15 мас.% Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 200                              | 7.5              | 35               |
|                                                           | 350                              | 7.8              | 42               |
|                                                           | 400                              | 8                | 43               |
|                                                           | 500                              | 7.9              | 40               |
| 15 мас.% Co–0.1 мас.% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 200                              | 6.4              | 23               |
| 8 мас.% Co–0.1 мас.% Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 400                              | 13               | 45               |
| 8 мас.% Co–0.1 мас.% Re(Z)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 400                              | 5                | 19               |

**Примечание.**  $T_{\text{бас}}$  — температура прокаливания катализатора перед восстановлением; Z — сахараза.

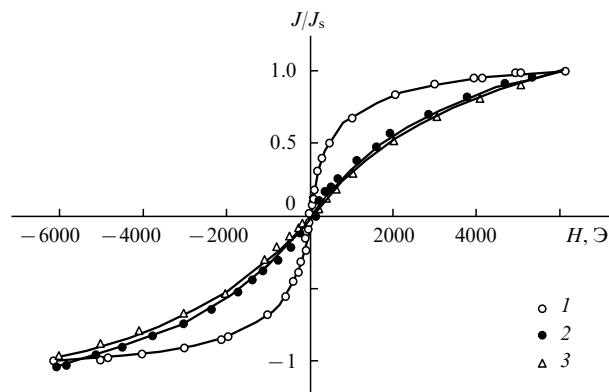
торы с более крупными ( $D_m > 20 \text{ нм}$ ) и с более мелкими ( $D_m < 20 \text{ нм}$ ) частицами металла.

При соблюдении условия  $D_m < 20 \text{ нм}$  оценка распределения частиц кобальта по размерам может быть произведена с использованием метода, описанного в работе<sup>56</sup>. Эта методика была применена при оценке размеров частиц кобальта в катализаторах Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co–0.1 мас.% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>54</sup>

Значения среднего размера частиц металла и дисперсия их распределения ( $S^2$ ) для Co-нанесенных катализаторов представлены в табл. 1. Видно, что промотирование платиной, добавка сахаразы и применение более высоких температур восстановления катализаторов Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводят к увеличению доли суперпарамагнитных частиц и, следовательно, к уменьшению среднего размера частиц кобальта. Некоторое увеличение доли суперпарамагнитных частиц кобальта отмечено при промотировании катализатора Co/SiO<sub>2</sub> рутением и рением.<sup>121</sup>

Если катализатор содержит только суперпарамагнитные частицы кобальта, то в этом случае распределение частиц по размерам может быть получено из полевой зависимости с использованием формулы Ланжевена (см. уравнение (8)). Барбье с соавт.<sup>122, 123</sup> показал, что аммонийным методом удается приготовить Co/SiO<sub>2</sub>-катализатор, содержащий суперпарамагнитные частицы кобальта. При сопоставлении результатов магнитных измерений с данными просвечивающей электронной микроскопии установлено, что функция скорости взаимодействия CO + H<sub>2</sub> (из расчета на удельную поверхность металлического кобальта) от среднего размера частиц кобальта проходит через максимум. На конверсию CO и рост цепи более мелкие частицы кобальта влияют незначительно.<sup>124</sup> Пропитка силикагеля ацетатом кобальта также приводит к формированию суперпарамагнитных частиц.<sup>121</sup> Зависимости намагниченности от величины магнитного поля для Co/SiO<sub>2</sub>-катализаторов, промотированных рутением и рением, представлены на рис. 25. Отсутствие гистерезиса на полевых зависимостях свидетельствует о том, что в катализаторе находятся только суперпарамагнитные частицы. Расчет их среднего размера проведен по уравнению (8); он составляет 3–6 нм.

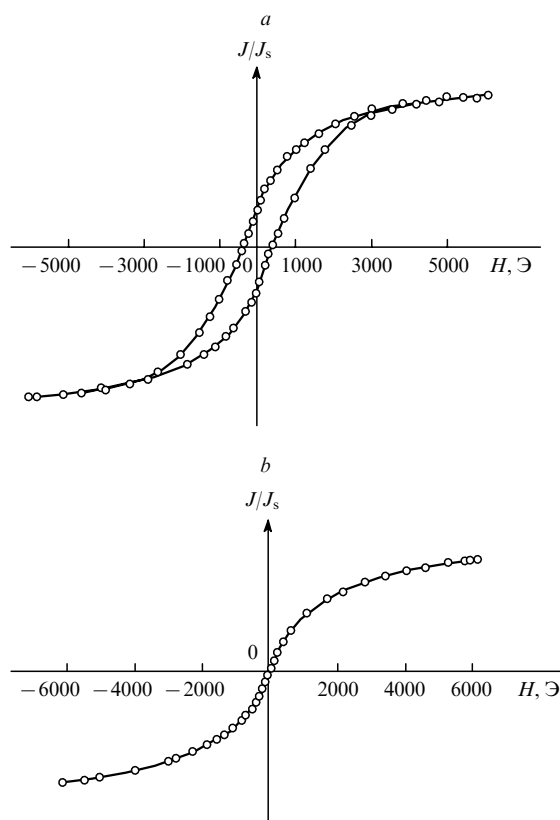
Суперпарамагнитные частицы кобальта получены также путем добавления сахаразы к Co/SiO<sub>2</sub>-катализатору с рутениевым и рениевым предшественниками.<sup>1, 125</sup> Гистерезис на полевой зависимости для Co/SiO<sub>2</sub>-катализатора в отсутствие сахаразы свидетельствует о наличии в нем одно- и многодоменных крупных ферромагнитных частиц (рис. 26,а). При добавлении сахаразы в пропиточный раствор увеличивается дисперсность кобальта. В катализаторах, восстановленных в чистом водороде, доля суперпарамагнитных частиц ко-

**Рис. 25.** Зависимости намагниченности от величины магнитного поля для катализаторов Co/SiO<sub>2</sub>, промотированных рутением и рением.

$D, \text{нм}$ : 1 — 170 (Co), 2 — 3.6 (Ru), 3 — 3.3 (Re).

бальта наибольшая. Расчет показал, что средний размер частиц кобальта в Co–Re(сахараза)/SiO<sub>2</sub>-катализаторе составляет 4 нм.

Полевая зависимость для Co–Ru(сахараза)/SiO<sub>2</sub>-катализатора приведена на рис. 26,б. В системе присутствуют как однодоменные, так и суперпарамагнитные частицы кобальта, причем расчет по формуле (20) показал, что доля суперпарамагнитных частиц в катализаторе превалирует и составляет ~97%, а однодоменных — ~3%. Расчет по

**Рис. 26.** Полевые зависимости для катализаторов Co–Ru/SiO<sub>2</sub> (а) и Co–Ru(сахараза)/SiO<sub>2</sub> (б).

формуле Ланжевена (см. уравнение (8)) в предположении, что вклад однодоменных частиц кобальта настолько мал (практическое отсутствие петли гистерезиса на полевой зависимости), дает значение среднего размера частиц кобальта в катализаторах  $\text{Co} - \text{Re}(\text{сахароза})/\text{SiO}_2$ , равное 6 нм.<sup>125</sup>

Суперпарамагнитные частицы кобальта в  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе можно также получить путем разложения нитрата кобальта в плазме тлеющего разряда.<sup>126</sup> Используемая методика схожа с методикой, примененной ранее к катализаторам  $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .<sup>127</sup> Носители пропитывали солью нитрата кобальта, дегидрировали гексахлороплатином и сушили при 373 К. Затем в мягких условиях обрабатывали плазмой, в течение 45 мин разлагали в среде азотной плазмы при комнатной температуре и в течение последующих 45 мин восстанавливали плазму в водороде. Восстановление катализаторов проводили в токе водорода при 673 К. Существенно, что для  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора в присутствии платины на зависимости намагниченности от напряженности поля отсутствует гистерезис, т.е. все частицы кобальта суперпарамагнитны.<sup>120</sup> Расчет по формуле Ланжевена показал, что средний размер суперпарамагнитных частиц кобальта составляет  $\sim 5$  нм.

Метод приготовления играет ключевую роль в конечной дисперсности кобальта. Для  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора, приготовленного соосаждением и восстановленным при 773 К показано, что большая доля ферромагнитных частиц блокируется при комнатной температуре (30 мас. %).<sup>111</sup> Если при совместной пропитке ввести медь, то система станет суперпарамагнитной ( $D_m \approx 4$  нм). Этот эффект связывают с очень высокой дисперсностью оксида кобальта в присутствии предшественника.<sup>111</sup> Но в случае традиционной пропитки кобальтом и медью такого эффекта от добавки меди не наблюдали.<sup>128</sup>

## IX. Никельсодержащие катализаторы

В Ni-нанесенных, как и в Co-нанесенных, катализаторах ферромагнитными свойствами обладает только металл — никель. Поэтому интерпретация магнитных данных и в этом случае проще, чем в случае Fe-нанесенных катализаторов. Оксид никеля (как  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$ ) является антиферромагнетиком.

С помощью магнитометрического метода удалось обнаружить уникальные магнитные свойства отдельных наночастиц никеля, а также наночастиц никеля в многослойных углеродных нанотрубках (УНТ), в последнее время широко используемых в катализе.<sup>129, 130</sup> В работе<sup>130</sup> размерным критерием как для отдельных наночастиц, так и для наночастиц никеля в многослойных УНТ выбрана температура блокировки ( $T_b$ ), значение которой можно получить из температурной зависимости коэрцитивной силы по уравнению (7).<sup>131, 132</sup>

Обе рассматриваемые системы обладают суперпарамагнитными свойствами при температуре  $T \geq T_b$ . В случае  $T \leq T_b$  наблюдается гистерезис на зависимости намагниченности от поля, что характерно для ферромагнитных однодоменных частиц и подтверждает ожидаемую температурную зависимость параметра  $H_c$ .

По данным работ<sup>133, 134</sup>, только УНТ с содержанием частиц никеля  $\leq 10\%$  ( $D_m = 6 - 7$  нм) обладают ферромагнетизмом. По мнению авторов статьи<sup>129</sup>, это обусловлено двумя причинами:

— углеродная оболочка нанотрубки препятствует окислению никеля;

— при определенных величинах анизотропии и внешнего диаметра нанотрубки происходят формирование и рост однодоменной и одномерной системы.

При этом полагают, что реализуются два типа взаимодействия — магнитно-дипольное и обменное.<sup>135</sup> Совокупность этих взаимодействий приводит к увеличению внешнего магнитного поля, которое и воздействует на каждую частицу. Показательно, что коэрцитивная сила никеля в УНТ составляет всего 35 Э, в то время как для массивного никеля она достигает  $\sim 80$  Э.<sup>129</sup> Высокая коэрцитивная сила никеля в УНТ может быть объяснена большой величиной эффективной анизотропии системы, образованной частицами никеля, входящими в состав тонких углеродных ячеек.<sup>131</sup>

По данным работы<sup>136</sup>, коэрцитивная сила мультифункциональных нанокомпозитов с включениями каталитически активных наночастиц никеля относительно велика и составляет 138.4 Э, а отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения равно 0.325.

## X. Сравнение магнитометрических методов с другими методами исследования нанесенных катализаторов

Магнитометрические методы применимы только в случае присутствия в катализаторах ферромагнитных металлов или ферритов, таких как магнетит. Магнитометрические методы позволяют получить следующую информацию о структуре катализатора:

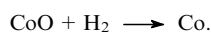
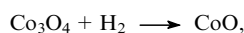
- количество ферромагнитных фаз,
- средний размер ферромагнитных частиц и их распределение по размерам,
- механизмы образования различных карбидов и оксидных фаз в железных катализаторах.

Применение метода непрерывного измерения намагниченности, кроме того, открывает широкие возможности для исследования кинетики топочимических превращений с участием металлов-ферромагнетиков и их соединений. Изменение намагниченности при хемосорбции может дать информацию о стехиометрии хемосорбции, особенно для никелевых катализаторов. Измеряя намагниченность насыщения, можно количественно оценить долю ферромагнитной фазы, а затем рассчитать степень восстановления как в стационарном состоянии, так и в любой момент времени в процессе предварительной обработки и каталитической реакции. С помощью полевых зависимостей можно определить размер ферромагнитных частиц. Главная особенность метода непрерывного измерения намагниченности состоит в том, что информацию о структуре катализатора во многих случаях можно получить непосредственно в процессе (*in situ*), в то время как использование других методик для этих целей недостаточно информативно.

В качестве преимущества сочетания метода непрерывного измерения намагниченности с ТПВ следует отметить, что в традиционной методике ТПВ используется разбавленный водород (5–10%  $\text{H}_2$  + инертный газ), в то время как в магнитометрическом методе можно использовать чистый водород. Как отмечено выше, термодинамические параметры восстановления наночастиц являются размерно-зависимыми. Это необходимо учитывать при исследовании катализаторов методом ТПВ.

Известно, что скорость и степень восстановления в значительной степени зависят от парциального давления водорода.<sup>98</sup> Таким образом, степень восстановления, рассчитан-

ная из данных ТПВ, значительно ниже, чем полученная при восстановлении катализатора в среде чистого водорода. Восстановление оксидов переходных металлов часто происходит в несколько стадий,<sup>128, 137, 138</sup> например



Эти стадии соответствуют пикам в спектрах ТПВ.<sup>73</sup> В случае Со-нанесенных катализаторов только металлический кобальт обладает ферромагнитными свойствами, поэтому рост намагниченности связывают с увеличением содержания фазы металлического кобальта.

С помощью некоторых спектроскопических методов, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), РФА и EXAFS, также можно измерить степень восстановления.<sup>139</sup> Однако точность измерения зависит от качества спектров, которые часто представляют собой комбинацию сигналов различных восстановленных и окисленных фаз. Эксперименты проводят с восстановленными катализаторами в квазистабильном состоянии, тогда как магнитометрический метод применим к катализаторам, в которых активный компонент пребывает в переходном состоянии. Возможно, с развитием спектроскопии EXAFS и быстрой спектроскопии EXAFS<sup>140, 141</sup> эти трудности удастся преодолеть.

Магнитометрические методы также дают количественную информацию о размерах и распределении частиц по размерам. Безусловно, размер частиц может быть оценен только качественно, если катализатор содержит как однодоменные, так и многодоменные ферромагнитные частицы. Известно, что с помощью методов РФА, просвечивающей электронной микроскопии и EXAFS также можно определить размер частиц металла в нанесенном катализаторе. С учетом поликристалличности малых частиц металла и оксида в нанесенном катализаторе для расчета размера частиц из РФА-спектров можно использовать уравнение Шеррера или метод Вильямсон–Холла.<sup>142</sup> Модели Керкхоф–Моулина<sup>143</sup> и Киперса с соавт.<sup>144</sup> также применяют для оценки размеров наночастиц из данных РФА. Эти модели очень надежны для образцов с содержанием металла  $\leq 10$  мас.%. Совместное присутствие различных окисленных и восстановленных фаз осложняет интерпретацию данных РФА. Этот метод очень чувствителен к состоянию поверхности катализатора,<sup>145</sup> и неравномерное распределение активного компонента по катализатору может сильно влиять на его результаты.

Точность оценки размера частиц  $< 6$  нм с помощью РФА существенно ниже из-за значительного уширения дифракционных пиков. Кроме того, дифракционные пики носителя могут сильно осложнять расчеты.

При использовании методов просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии для оценки размеров частиц к образцам катализаторов предъявляют специфические требования.<sup>146</sup> Трудности возникают при исследовании образцов с высоким содержанием металла, присутствие в которых агломератов затрудняет определение размеров одиночных частиц металла. Под действием электронного пучка размеры частиц могут измениться, особенно если пучок взаимодействует с более мелкими частицами.<sup>147</sup> Электронно-микроскопические измерения обычно проводят в сверхвысоком вакууме или при очень низких давлениях;<sup>147</sup> в реальных условиях при наличии молекул газа структура катализатора может значительно видоизмениться. Следует

также иметь в виду сравнительно низкую репрезентативность результатов, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии.

С помощью метода EXAFS (см.<sup>140, 147</sup>) можно рассчитать размеры частиц в интервале от  $< 1$  до 2 нм. В случае более крупных частиц точность этого метода снижается из-за отсутствия корреляции между размером частицы и координационным числом.<sup>148</sup> Метод хемосорбции применим для измерения числа активных центров в катализаторе. Количество адсорбированного газа сильно зависит от стехиометрии адсорбента, что в случае металлического катализатора определить достаточно сложно. Известно, что число активных центров в нанесенном катализаторе зависит как от степени восстановления металла, так и от размера частиц. При использовании метода хемосорбции нельзя разделить вклады активных центров, зависящих от дисперсности металла и от степени восстановления.

## XI. Заключение

Магнитометрические методы исследования нанесенных катализаторов в сочетании с традиционными спектроскопическими методами, такими как просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, абсорбционная спектроскопия, РФЭС, РФА, ТПВ, ТПО, а также методами температурно-программируемой реакции, отклика и хемосорбции позволяют получать дополнительную обширную (а порой и неожиданную) информацию об изучаемых объектах, содержащих ферро- и ферромагнитные вещества.

Намагниченностью обладают ферромагнитные вещества очень малых размеров, однако на воздухе они часто нестабильны. Поэтому для исследования малых ферромагнитных частиц целесообразно применять методики *in situ* и *operando*.

Магнитометрические методы безупречны в применении к Со- и Ni-содержащим нанесенным катализаторам, так как только металл обладает ферромагнетизмом, что существенно упрощает интерпретацию магнитных свойств. Характерно, что значение температуры Кюри для металлического кобальта значительно выше значений для железа и никеля, и это позволяет исследовать наночастицы кобальта с помощью магнитных измерений уже на стадии предварительной подготовки большинства катализаторов и в процессе каталитических реакций, таких как синтез Фишера–Тропша.

Отдельно следует отметить уникальность нанесенных катализаторов с точки зрения специалиста, исследующего магнитные свойства наночастиц. Как отмечалось выше, в нанесенных катализаторах с большой удельной поверхностью практически отсутствуют диполь-дипольные магнитные взаимодействия, что существенно облегчает физические измерения в случае малых ферромагнитных частиц.

## Литература

1. A.Y.Khodakov, W.Chu, P.Fongarland. *Chem. Rev.*, **107**, 1692 (2007)
2. E.Iglesia. *Appl. Catal. A*, **161**, 59 (1997)
3. M.Dry. *Catal. Today*, **71**, 227 (2002)
4. П.А.Чернавский, В.В.Лунин. *Кинетика и катализ*, **34**, 531 (1993)
5. P.A.Chernavskii, J.-A.Dalmon, N.S.Perov, A.Y.Khodakov. *Oil Gas Sci. Technol.*, **64**, 25 (2009)

6. P.W.Selwood. *Chemisorption and Magnetisation*. Academic Press, New York, 1975
7. J.T.Richardson. *J. Appl. Phys.*, **49**, 1781 (1978)
8. J.-A.Dalmon. In *Catalysts Characterization, Physical Techniques for Solid Materials*. Plenum, New York, 1994. P. 585
9. П.А.Чернавский. *Рос. хим. журн.*, **46** (3), 19 (2002)
10. P.E.Jacobson, P.W.Selwood. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2641 (1954)
11. П.Селвуд. В кн. *Магнетохимия*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1958. С. 21
12. P.Weiss, R.Forrer. *Ann. Phys.*, **5**, (1926)
13. S.Foner. *Rev. Sci. Instrum.*, **30**, 548 (1959)
14. П.А.Чернавский. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 2001
15. В.В.Киселев, П.А.Чернавский, В.В.Лунин. *Журн. физ. химии*, **61**, 280 (1987)
16. P.A.Chernavskii, A.Y.Khodakov, G.V.Pankina, J.-S.Girardon, E.Quinet. *Appl. Catal. A*, **306**, 108 (2006)
17. Ю.И.Петров. *Физика малых частиц*. Наука, Москва, 1982
18. J.Frenkel, J.Dorfman. *Nature (London)*, **126**, 274 (1930)
19. Е.И.Кондорский. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **16**, 398 (1952)
20. Е.И.Кондорский. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **42**, 1638 (1978)
21. J.Brown. *Micromagnetics*. Wiley, New York, 1963
22. E.Kneller. In *Magnetism and Metallurg. Vol. 1*. Academic Press, New York, 1969. P. 365
23. D.L.Leslie-Pelecky, R.D.Rieke. *Chem. Mater.*, **8**, 1770 (1996)
24. E.C.Stoner, E.P.Wohlfarth. *Proc. Phys. Soc.*, **240**, 599 (1948)
25. C.Chen, O.Kitakami, Y.J.Shimada. *Appl. Phys.*, **84**, 2184 (1998)
26. L.C.R.Neel. *Acad. Sci.*, **228**, 664 (1949)
27. L.J.Weil. *Chim. Phys.*, **17**, 263 (1954)
28. E.P.Wohlfarth. *J. Phys. F*, **10**, L241 (1980)
29. C.P.Bean, J.D. Livingston. *J. Appl. Phys.*, **30**, S120 (1959)
30. J.P.Chen, C.M.Sorensen, K.J.Klabunde, G.C.Hadjipanyis. *Phys. Rev. B*, **51**, 11527 (1995)
31. I.M.L.Billas, A.Chatelain, W.A.de Herr. *Science*, **265**, 1682 (1994)
32. H.Suhl, B.H.Bertram. *J. Appl. Phys.*, **82**, 6128 (1997)
33. M.Primet, J.A.Dalmon, G.A.Martin. *J. Catal.*, **46**, 25 (1977)
34. G.A.Martin. *Rev. Phys. Appl.*, **16**, 181 (1981)
35. C.Estournès, T.Lutz, J.Happich, T.Quaranta, P.Wissler, J.L.Guille. *J. Magn. Magn. Mater.*, **173**, 83 (1997)
36. J.T.Richardson, P.Desai. *J. Catal.*, **42**, 294 (1976)
37. J.A.Potton, G.J.Daniell, A.D.Eastop. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **211**, 111 (1984)
38. J.Skilling, R.K.Bryan. *J. Magn. Magn. Mater.*, **39**, 95 (1983)
39. H.G.Zolla, F.Spaepen. *Mater. Sci. Eng. A*, **204**, 71 (1995)
40. A.H.Baston, J.A.Potton, M.V.Twigg, C.J.Wright. *J. Catal.*, **71**, 426 (1981)
41. L.Weil. *J. Chim. Phys.*, **51**, 715 (1954)
42. A.K'akay, M.W.Gutowski, L.Takacs, V.Franco, L.K.Varga. *J. Phys. A*, **37**, 6027 (2004)
43. В.В.Емельянов, В.В.Курейчик, В.М.Курейчик. *Теория и практика эволюционного моделирования*. Физматлит, Москва, 2003
44. В.В.Кокорин, А.Е.Перекокс, К.В.Чуистов. *Физ. магн. матер.*, **43**, 966 (1977)
45. Е.С.Вентцель, Л.А.Овчаров. *Теория вероятности*. Наука, Москва, 1969
46. O.Kitakami, H.Sato, Y.Shimada, F.Sato, M.Anaka. *Phys. Rev. B*, **56**, 13849 (1997)
47. J.Sort, S.Surinach, J.S.Muñoz, M.D.Baró, M.Wojcik, E.Jedruka, S.Nadolski, N.Sheludko, J.Nogués. *Phys. Rev. B*, **68**, 014421 (1997)
48. П.А.Чернавский. *Кинетика и катализ*, **46**, 1 (2005)
49. N.S.Perov, A.A.Bagrets, N.Yu.Sudarikova, A.A.Bagrets. *J. Magn. (Korean Magn. Soc.)*, **8**, 1 (2003)
50. N.S.Perov, A.A.Radkovskaya. In *Proceedings of 1-st and 2-nd Dimensional Magnetic Measurment and Testin*. bad Gastein, 2000. P. 104
51. K.Yakushiji, S.Mitani, K.Takanachi, J.-G.Ha, H.Fujimori. *J. Magn. Mater.*, **212**, 75 (2000)
52. J.Weissmuller, A.Michels, J.G.Barker, A.Wiedenmann, U.Erb, R.D.Shull. *Phys. Rev. B.*, **63**, 214414 (2001)
53. W.F.Brown Jr. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **147**, 463 (1969)
54. П.А.Чернавский, В.Чу, А.Ю.Ходаков, Г.В.Панкина, Н.В.Песков. *Журн. физ. химии*, **82**, 1083 (2008)
55. А.С.Лермонтов. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2002
56. J.A.Dalmon, G.A.Martin, B.Imelik. *Surf. Sci.*, **41**, 587 (1974)
57. J.M.Zowtiak, C.H.Bartholomew. *J. Catal.*, **83**, 107 (1983)
58. C.R.Abeledo, P.W.Selwood. *J. Chem. Phys.*, **37**, 2709 (1962)
59. J.A.Dalmon, G.A.Martin, B.Imelik. *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, **2** (2), 261 (1974)
60. J.Deportes, J.P.Rebouillat. *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, **276**, 1393 (1973)
61. J.A.Dumesic, H.Topsøe, M.Boudart. *J. Catal.*, **37**, 513 (1975)
62. R.Detartre, P.Bussiere, J.-A.Dalmon, G.A.Martin. *J. Catal.*, **59**, 383 (1979)
63. J.A.Dalmon, M.Primet, G.A.Martin, B.Imelik. *Surf. Sci.*, **50**, 95 (1975)
64. T.Hill, M.Mozaffari-Afshar, J.Schmidt, T.Risse, S.Stempel, M.Heemeier, H.-J.Freund. *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 524 (1998)
65. Ю.И.Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, Москва, 1986
66. Г.Б.Сергеев. *Рос. хим. журн.*, **46**, 22 (2002)
67. T.L.Hill. *Thermodynamics of Small Systems*. Benjamin Inc., New York, 1963
68. И.Д.Морохов, В.И.Петин, Л.И.Трусов, В.Ф.Петрунин. *Успехи физ. наук*, **133**, 653 (1981)
69. А.И.Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Физматлит, Москва, 2005
70. О.М.Полторах. *Лекции по химической термодинамике*. Высшая школа, Москва, 1971
71. П.А.Чернавский. *Журн. физ. химии*, **78**, 1416 (2004)
72. H.Bi, W.Cai, C.Kan, L.Zhang, D.Martin, F.Träger. *J. Appl. Phys.*, **92**, 7491 (2002)
73. G.S.Sewell, E.van Steen, C.T.O'Connor. *Catal. Lett.*, **37**, 255 (1996)
74. П.А.Чернавский, А.С.Лермонтов, Г.В.Панкина, С.Н.Торбин, В.В.Лунин. *Кинетика и катализ*, **43**, 292 (2002)
75. П.А.Чернавский, В.В.Киселев, Л.И.Баранова, А.П.Куприн, А.Н.Греченко, В.В.Лунин. *Журн. физ. химии*, **65**, 1675 (1991)
76. П.А.Чернавский, В.В.Киселев, В.В.Лунин. *Журн. физ. химии*, **66**, 2712 (1992)
77. П.А.Чернавский, Г.В.Панкина, И.Н.Завалишин, В.В.Лунин. *Кинетика и катализ*, **35**, 126 (1994)
78. П.А.Чернавский, Г.В.Панкина, В.В.Лунин. *Журн. физ. химии*, **72**, 3089 (1998)
79. П.А.Чернавский, Г.В.Панкина, А.Н.Греченко, В.В.Лунин. *Журн. физ. химии*, **67**, 18 (1993)
80. В.В.Киселев, Г.В.Панкина, П.А.Чернавский, В.В.Лунин. *Журн. физ. химии*, **65**, 839 (1991)
81. П.А.Чернавский, В.В.Лунин. *Кинетика и катализ*, **34**, 531 (1993)
82. V.R.Elias, M.I.Oliva, S.E.Urreta, S.P.Silvetti, K.Sapag, A.M.M.Navarro, S.G.Casuscelli, G.A.Eimer. *Appl. Catal. A*, **381**, 92 (2010)
83. L.A.Cano, M.V.Cagnoli, N.A.Fellenz, J.F.Bengoa, N.G.Gallegos, A.M.Alvarez, S.G.Marchetti. *Appl. Catal. A*, **379**, 105 (2010)
84. D.Bianchi, L.-M.Tau, S.Borkar, C.O.Bennett. *J. Catal.*, **84**, 358 (1983)
85. A.F.H.Wielers, A.J.H.M.Kock, C.E.C.A.Hop, J.W.Geus, A.M.van der Kraan. *J. Catal.*, **117**, 1 (1989)
86. C.J.Wang, J.G.Ekerdt. *J. Catal.*, **80**, 172 (1983)
87. J.A.Amelse, J.B.Butt, L.H.Schwartz. *J. Phys. Chem.*, **82**, 558 (1978)
88. А.Я.Розовский. *Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика*. Наука, Москва, 1989

89. C.H.Bartolomew. *Hydrogen Effect in Catalysis. Fundamental and Practical Applications*. Marcel Dekker, Basel; New York, 1988
90. Ю.Б.Крюков. Дис. д-ра хим. наук. ИНХС РАН, Москва, 1969
91. G.P.Van der Laan, A.A.C.M.Beenackers. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **41**, 255 (1999)
92. J.W.Niemantsverdriet, A.M.van der Kraan, W.L.van Dijk, H.S.van der Baan. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3363 (1980)
93. J.B.Butt. *Catal. Lett.*, **7**, 61 (1990)
94. A.J.H.Kock, H.M.Fortuin, J.W.Geus. *J. Catal.*, **96**, 261 (1985)
95. H.Matsumoto, C.O.Bennett. *J. Catal.*, **53**, 331 (1978)
96. С.М.Локтев, Л.И.Макаренкова, Е.В.Сливинский, С.Д.Энтин. *Кинетика и катализ*, **13**, 1042 (1972)
97. E.E.Unmuth, L.H.Schwartz, J.B.Butt. *J. Catal.*, **63**, 404 (1980)
98. П.А.Чернавский, В.В.Лунин. *Кинетика и катализ*, **37**, 850 (1996)
99. P.A.Chernavskii. *Catal. Lett.*, **45**, 215 (1997)
100. П.А.Чернавский, Г.В.Панкина, В.В.Лунин. *Журн. физ. химии*, **71**, 1007 (1997)
101. Y.Ichiyanagi, S.Yamada. *Polyhedron*, **24**, 2813 (2005)
102. F.J.Romero, J.Jimenez, J.Del Cerro. *J. Magn. Magn. Mater.*, **280**, 257 (2004)
103. L.Bedel, A.C.Roger, C.Estournes, A.Kiennemann. *Catal. Today*, **85**, 207 (2003)
104. L.Bedel, A.C.Roger, J.-L.Rehspringer, Y.van Zimmermann, A.Kiennemann. *J. Catal.*, **235**, 279 (2005)
105. Ю.Д.Третьяков. *Термодинамика ферритов*. Химия, Ленинград, 1967
106. G.Rog, B.Langanke, G.Borchardt, H.Schmalzried. *J. Chem. Thermodyn*, **6**, 1113 (1974)
107. J.B.Holt. *Materials Science Research*. Plenum Press, New York, 1969
108. E.van Steen, G.S.Sewell, R.A.Makhothe, C.Micklethwaite, H.Manstein, M.de Longe, C.T.O'Connor. *J. Catal.*, **162**, 220 (1996)
109. W.Chu, P.A.Chernavskii, L.Gengembre, G.V.Pankina, P.A.Forgarland, A.Y.Khodakov. *J. Catal.*, **252**, 215 (2007)
110. J.-S.Girardon, A.S.Lermontov, L.Gengembre, P.A.Chernavskii, A.Griboval-Constant, A.Y.Khodakov. *J. Catal.*, **230**, 339 (2005)
111. J.-S.Girardon, A.Griboval-Constant, L.Gengembre, P.A.Chernavskii, A.Y.Khodakov. *Catal. Today*, **106**, 161 (2005)
112. H.E.Kissinger. *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957)
113. P.Grandvallet, Ph.Courty, E.Freund. In *Proceeding of the 8th International Congress on Catalysis. Vol. 2*. Springer-Verlag, Berlin, 1984. P. 81
114. Ph.Courty, P.Chaumette, C.Raimbault. *Travers Phes. Rev. IFP*, **45**, 561 (1990)
115. J.-A.Dalmon, P.Chaumette, C.Mirodatos. *Catal. Today*, **15**, 101 (1992)
116. J.van de Loosdrecht, B.Balzhinimaev, J.-A.Dalmon, J.W.Niemantsverdriet, S.V.Tsybulya, A.M.Saib, P.J.van Berge, J.L.Visagie. *Catal. Today*, **123**, 293 (2007)
117. M.Bremaud, P.Fongarland, J.Anfray, S.Jallais, D.Schweich, A.Y.Khodakov. *Catal. Today*, **106**, 137 (2005)
118. E.van Steen, M.Claeys, M.E.Dry, J.van de Loosdrecht, E.L.Viljoen, J.L.Visagie. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3575 (2005)
119. К.Хауффе. В кн. *Реакции в твердых телах и на их поверхности. Т. 2*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1963. С. 275
120. N.Cabrera, N.F.Mott. *Rep. Prog. Phys.*, **12**, 163 (1949)
121. Г.В.Панкина, П.А.Чернавский, А.Ю.Ходаков, Ж.-С.Жирандон, В.В.Лунин. *Журн. физ. хим.*, **80**, 845 (2006)
122. A.Barbier, A.Tuel, I.Arcon, A.Kodre, G.A.Martin. *J. Catal.*, **200**, 106 (2001)
123. A.Barbier, A.Hanif, J.-A.Dalmon, G.A.Martin. *Appl. Catal. A*, **168**, 333 (1998)
124. G.A.Martin, J.-A.Dalmon, C.Mirodatos. In *Proceeding of the 8th International Congress on Catalysis. Vol. 4*. Dehema, Berlin, 1984. P. 371
125. J.-S.Girardon, E.Quinet, A.Griboval-Constant, P.A.Chernavskii, L.Gengembre, A.Y.Khodakov. *J. Catal.*, **248**, 143 (2007)
126. W.Chu, L.-N.Wang, P.A.Chernavskii, A.Y.Khodakov. *Angew. Chem. Int., Ed.*, **47**, 5052 (2008)
127. Y.Zhang, W.Chu, W.Cao, C.Luo, X.Wen, K.Zhou. *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **20**, 137 (2000)
128. J.E.Baker, R.Burch, S.J.Hibble, P.K.Loader. *Appl. Catal.*, **65**, 281 (1990)
129. E.N.Konyushenko, N.E.Kazantseva, J.Stejskal, M.Trchova, J.Kovářova, I.Sapuina, M.M.Tomishko, O.V.Demicheva, J.Prokeš. *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 231 (2008)
130. D.Gozzi, A.Latini, G.Capannelli, F.Canepa, M.Napoletano, M.R.Cimberle, M.Tropeano. *J. Alloys Compd.*, **419**, 32 (2006)
131. B.D.Cullity. In *Introduction to Magnetic Materials. Series in Metallurgy and Materials*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1972
132. B.H.Sohn, R.E.Choen, G.C.Papaefthymiou. *J. Magn. Magn. Mater.*, **182**, 216 (1998)
133. A.A.Bukhraev, D.V.Ovchinnikov, N.I.Nurgazizov, E.F.Kukovitskii, M.Klaiber, R.Wiesendanger. *J. Phys. Solid State*, **40**, 1163 (1998)
134. С.В.Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, Москва, 1971
135. Р.С.Иншаков, С.В.Комагорцев, А.Д.Окотруб. *Письма в ЖЭТФ*, **78**, 236 (2003)
136. C.He, N.Zhao, C.Shi, J.Li, H.Li. *Mat. Res. Bull.*, **43**, 2260 (2008)
137. A.Y.Khodakov, A.Griboval-Constant, R.Bechara, F.Villain. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9805 (2001)
138. A.Y.Khodakov, J.Lynch, D.Basin, B.Rebours, N.Zanier, B.Moisson, P.Chaumette. *J. Catal.*, **168**, 16 (1997)
139. C.Pichon, J.Lynch. *Oil Gas Sci. Technol.*, **60**, 735 (2005)
140. M.A.Newton, A.J.Dent, S.G.Fiddy, B.Jyoti, J.Evans. *Catal. Today*, **126**, 64 (2007)
141. R.Frahm. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A*, **270**, 578 (1988)
142. G.K.Williamson, W.H.Hall. *Acta Metallurg.*, **1**, 22 (1953)
143. F.P.J.M.Kerkhof, J.A.Moulijn. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1612 (1979)
144. H.P.C.E.Kuipers, H.C.E.Van Leuven, W.M.Visser. *Surf. Interface Anal.*, **8**, 235 (1986)
145. G.A.Somorjai. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysts*. Wiley, New York, 1994
146. J.Lynch. *Oil Gas Sci. Technol.*, **57**, 281 (2002)
147. M.Pan, J.M.Cowley, I.Y.Chan. *Catal. Lett.*, **5**, 1 (1990)
148. R.E.Benfield. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 1107 (1992)

## MAGNETOMETRIC INVESTIGATION METHODS FOR THE STUDY OF SUPPORTED CATALYSTS

**P.A.Chernavskii, G.V.Pankina, V.V.Lunin**

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University  
1, Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)932-8846*

The most recent advances in the area of magnetometric methods used to study supported Co, Ni and Fe catalysts are reflected. Magnetic characteristics provide comprehensive knowledge about catalytic reactions, the size and distribution of ferromagnetic nanoparticles in topochemical reactions during the catalyst preparation and in the catalytic process and about chemisorption on ferromagnets. Characteristic features and advantages of different magnetometric methods and their combination with traditional methods of catalyst investigation are considered.

Bibliography — 148 references.

*Received 17th September 2010*

---

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.  
Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

---

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 10.06.11. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.  
Усл. п. л. 14.0. Уч.-изд. л. 14.5. Тираж 330 экз. Заказ 2906.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»  
121099 Москва, Шубинский пер., 6.

---