

УДК 542.973

Новое в магнитных методах исследования металлнанесенных катализаторов

П. А. Чернавский

ПЕТР АЛЕКСАНДРОВИЧ ЧЕРНАВСКИЙ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: физическая химия поверхности, гетерогенный катализ, топохимические превращения наночастиц.

119899 Москва, Ленинские горы, МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, тел. (095)939-49-13, E-mail chern@kge.msu.ru

В свете последних достижений физики магнетизма рассмотрены методы исследования металлнанесенных катализаторов, содержащих ферромагнитные металлы. В частности, описан метод магнитной гранулометрии, основанный на использовании метода максимальной энтропии. Приведены примеры использования измерения намагниченности *in situ* для исследования катализаторов методами температурно-программируемой реакции, температурно-программируемого восстановления. Показана возможность исследования широкого спектра топохимических реакций при помощи вибрационного магнитометра.

Введение

Металлнанесенные катализаторы на основе металлов подгруппы железа широко используются в промышленном катализе. Исследованию этих катализаторов посвящено громадное число работ, тем не менее число публикаций по этой теме не убывает. Во многом этот интерес обусловлен запросами промышленности, т.е. задачами повышения активности и селективности катализаторов, в частности, в таких ключевых процессах, как гидрирование CO.

Проблемы, с которыми сталкиваются исследователи, как правило вызваны сравнительно высокой реакционной способностью малых частиц металлов подгруппы железа и их оксидов, прежде всего это относится к процессам взаимодействия металлов и их оксидов с носителем [1]. Кроме того, указанные металлы в высокодисперсном состоянии легко взаимодействуют с реакционной средой, что позволяет говорить о широком спектре топохимических процессов, протекающих в металлнанесенных катализаторах. К таким процессам, в частности, относятся окисление металлов следовыми количествами кислорода, карбидирование, часто сопровождающее превращение одноуглеродных молекул, образование нитридов и сульфидов и т. д. Очевидно, что при разработке эффективных каталитических процессов необходимо иметь по возможности исчерпывающую информацию о топохимических реакциях, сопровождающих каталитический процесс и зачастую ведущих к изменению как активности, так и селективности. Современные методы исследования топохимических процессов в системах, содержащих наночастицы, не всегда по-

зволяют получить достаточно надежные данные о кинетике и механизме этих процессов. Применение магнитных методов оказалось весьма эффективным для решения многих проблем, связанных с металлнанесенными катализаторами на основе металлов-ферромагнетиков (Fe, Co, Ni).

Самостоятельную задачу представляет собой определение дисперсности или размера частиц рассматриваемых металлов в катализаторах на их основе. Электронная просвечивающая микроскопия высокого разрешения, которая, в принципе, позволяет непосредственно измерять размеры частиц, а также получать распределение частиц по размерам, не всегда применима к рассматриваемым объектам из-за плавления наночастиц указанных металлов под пучком электронов высоких энергий. Методы определения размеров частиц нанесенных металлов, основанные на рассеянии рентгеновского излучения, также не всегда позволяют решить задачу о распределении частиц металла по размерам, особенно в тех случаях, когда искомое распределение не одномодальное. Однако методы магнитной гранулометрии позволяют во многих случаях решить эту задачу.

В настоящем обзоре сделана попытка рассмотреть последние достижения в области применения магнитных методов для исследования металлнанесенных катализаторов. Здесь не рассматриваются резонансные методы — ядерный магнитный резонанс, а также ферромагнитный резонанс. Внимание в основном сосредоточено на методах измерения намагниченности в системах, содержащих ферромагнитные фазы.

Методы измерения намагниченности

Классические методы исследования магнитных свойств можно подразделить на две группы: статические и динамические методы. Для исследования катализаторов применим любой из этих методов. Однако специфика исследуемых объектов предъявляет некоторые особые требования к магнитометрическим установкам. Так, установка должна позволять проводить измерения в условиях *in situ*, т.е. в контролируемой газовой среде и в возможно более широком диапазоне температур (от гелиевых до 10^3 К). Кроме того, из-за присутствия в исследуемых системах суперпарамагнитных частиц предполагается использование магнитных полей высокой напряженности (до 100 кЭ).

Выполнение всех перечисленных требований зачастую создает определенные конструктивные трудности и препятствует созданию универсальных приборов.

Статические методы основаны на методе Фарадея и часто используются для измерения парамагнитной восприимчивости. В методе Фарадея исследуемый образец помещается в область постоянного градиента магнитного поля, значение которого можно установить, проведя калибровку по образцу с известной намагниченностью. В методе обычно измеряется сила, действующая на образец:

$$F = \chi V \mathbf{H} \left(\frac{d\mathbf{H}}{dx} \right) \quad (1)$$

где χ — магнитная восприимчивость; V — объем образца; \mathbf{H} — напряженность поля; $d\mathbf{H}/dx$ — 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 поля мало, а поскольку нежелательно, чтобы на образец действовали сильно отличающиеся по напряженности поля, то используются образцы малого объема. Метод Фарадея особенно удобен при исследовании полевых зависимостей, т.е. зависимости намагниченности от напряженности поля в широком диапазоне температур при наличии криостата и микроречи для нагрева образца.

Следует отметить, что метод Фарадея имеет некоторые строгие ограничения. Одно из них состоит в том, что намагниченность никогда не измеряется в истинно однородном поле, так как для получения измеримой 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 ферримагнетиков, это ограничение может быть существенным. Кроме того, использование метода для исследования процессов, сопровождающихся изменением намагниченности в результате реакции, сталкивается с техническими трудностями, связанными со значительным «мертвым» объемом установки.

В *динамических методах* измеряется потенциал, который возникает в катушках, помещенных в магнитное поле при перемещении образца вблизи катушек. Потенциал этот пропорционален магнитному моменту образца. Наибольшее распространение получил экстракционный метод Вейса [2]. Исследуемый образец помещают в однородное поле между полюсами магнита. По обе стороны от образца располагаются две пары катушек Гельмгольца, соединенных с регистрирующей частью установки. В момент измерения образец резко механически перемещается вверх, но таким образом, что продолжает находиться в однородном магнитном поле. В результате такого перемещения в катушках наводится электрический потенциал, пропорциональный намагниченности образца. Современные приборы снабжены системой обработки данных, интегрирующей сигнал от серии перемещений, что позволяет повысить точность измерений. Наряду с этим используются сверхпроводящие соленоиды, позволяющие получать достаточно высокие напряженности поля.

Другой разновидностью динамического метода является метод Фонера [3] (с использованием вибрационного магнитометра). В этом методе образец с помощью прецизионного вибратора колеблется со звуковой частотой перпендикулярно приложенному полю. При этом в стационарных детектирующих катушках возникает потенциал, пропорциональный намагниченности образца. По существу метод Вейса отличается от метода Фонера [3] только системой обработки данных. 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 ферримагнитные фазы [4]. 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.

Магнитные свойства наночастиц металлов

Остановимся несколько подробнее на магнитных свойствах малых ферромагнетиков [5].

Доменная структура массивного ферромагнетика возникает в результате минимизации суммарной энергии, в которую входят: обменная энергия, минимальная при параллельном расположении спинов электронов; энергия кристаллографической анизотропии, обусловленной существованием в кристалле осей «легкого» и «трудного» намагничивания; магнитостатическая энергия, связанная с наличием магнитных полюсов внутри и на поверхности образца; магнитострикционная энергия, вызванная стремлением доменов изменить свою длину. Замыкание магнитных потоков доменов уменьшает число полюсов в образце и связанную с этим магнитостатическую энергию. Домены, которые представляют собой области ферромагнетика, спонтанно намагниченные до насыщения, располагаются преимущественно вдоль направлений «легкого» намагничивания. В работе [6] впервые было предсказано, что достаточно малые частицы ферромагнетика должны становиться однодоменными, поскольку при уменьшении диаметра частицы магнитостатическая энергия, пропорциональная объему, убывает быстрее, чем энергия границы между доменами, пропорциональная поверхности. Позднее была разработана строгая теория однодоменности [7, 8]. Значение предельного, или критического радиуса, R_c , при котором еще сохраняется однородная намагниченность, имеет вид:

$$R_c \approx \frac{0,95}{I_s} (10A)^{1/2} \left(Q - \frac{2K}{I_s^2} - \frac{H}{I_s} \right)^{-1/2} \quad (2)$$

где I_s — намагниченность насыщения; A — параметр обменной энергии; K — константа анизотропии; Q — размагничивающий фактор; H — напряженность поля.

Отметим, что частица с радиусом, удовлетворяющим уравнению (2), при всех значениях поля $H > -2K/I_s$

Таблица

Критические диаметры сферических однодоменных частиц

Материал	D, нм	Материал	D, нм
Co	70	Fe ₃ O ₄	128
Fe	14	γ-Fe ₂ O ₃	166
Ni	55		

остается однодоменной. Условие абсолютной однодоменности

$$R < R_c \approx \frac{0,95}{I_s} \left(\frac{10cB}{a_0 Q_R} \right)^{1/2} \quad (3)$$

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

Подстановка численных значений в уравнение (3) дает максимальный критический радиус однодоменных частиц. Проблема критического размера однодоменности обсуждалась в ряде обзоров [9, 10]. В таблице приведены оценки критических размеров однодоменных частиц сферической формы [11].

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

$$H_{c,max} = 2K_e/I_s \quad (4)$$

где $H_{c,max}$ — максимальная коэрцитивная сила; K_e — эффективная константа анизотропии.

Экспериментальное исследование зависимости коэрцитивной силы от размера частиц проводилось на протяжении многих лет рядом авторов [12, 13]. Качественно эту зависимость можно представить в виде диаграммы (рис. 1). Такая зависимость [13] была получена для системы, представляющей собой наночастицы железа, нанесенные на силикагель или оксид алюминия.

По мере уменьшения R до некоторого критического значения R_c существование доменных стенок становится энергетически невыгодным, и частица становится однодоменной. Характерно, что однодоменная частица критического размера обладает максимальной коэрцитивной силой, поскольку изменение намагниченности уже не может осуществляться за счет движения доменных стенок, а вместо этого требует когерентного вращения спинов.

Однодоменная частица при уменьшении размеров продолжает сохранять однородную намагниченность, так как атомные моменты удерживаются обменными силами в параллельном расположении. Од-

нако с уменьшением объема частицы возрастает вероятность своего рода броуновского движения вектора суммарного магнитного момента $\mathbf{M} = V I_s$. Тепловые флуктуации могут вызвать вращение \mathbf{M} только при условии преодоления некоторого энергетического барьера E . Вероятность такого процесса пропорциональна $\exp(-E/(k_B T))$. Суммарная намагниченность $I = NM$ ансамбля из N частиц, возникающая в поле H , после выключения этого поля стремится к нулю из-за броуновского движения ориентаций векторов \mathbf{M} отдельных частиц, следуя закону:

$$I = I_s \exp(-t/\tau) \quad (5)$$

где t — время; τ — время релаксации, с.

Таким образом, система малых частиц ведет себя подобно ансамблю парамагнитных атомов, обладающих большим магнитным моментом \mathbf{M} . Это явление, названное «суперпарамагнетизмом», изучалось как теоретически [14], так и экспериментально [15, 16]. Теория предполагает, что время релаксации τ зависит от энергетического барьера E :

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

где параметр τ_0 выбирается разными авторами постоянным в пределах $10^{-9} - 10^{-10}$ с.

Энергия $E = KV$, т.е. зависит от константы анизотропии и объема частицы. Согласно формуле (6), τ зависит от V и T .

Полагая τ_0 равным 10^{-9} с, легко определить критические размеры суперпарамагнетизма для различных металлов. Так, для частиц Fe диаметром 30 нм при $T = 300$ К время релаксации $\tau \approx 4 \cdot 10^6$ с, но при уменьшении объема в два раза ($D = 23,8$ нм) $\tau \approx 6 \cdot 10^{-2}$ с. К такому же результату приведет увеличение температуры в два раза, т.е. до 600 К. Таким образом, частицы с диаметром 23,8 нм или меньше при комнатной температуре будут достигать теплового равновесия уже за сотые доли секунды и, следовательно, будут обнаруживать суперпарамагнитные свойства. В то же время частицы железа размером 30 нм при комнатной температуре чрезвычайно стабильны и будут вести

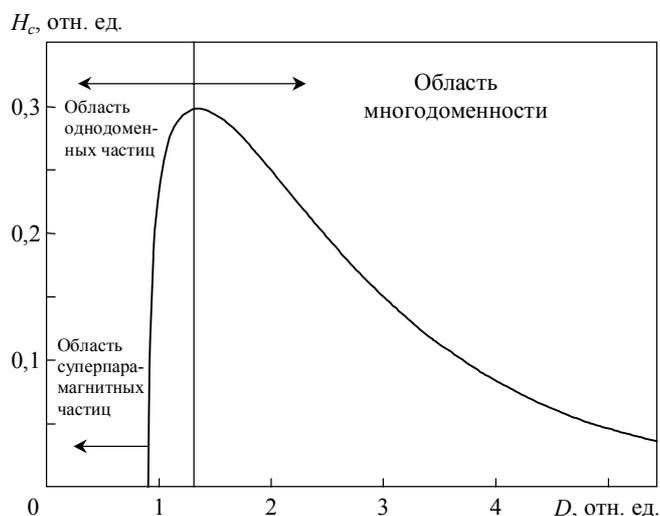


Рис. 1 Качественная иллюстрация зависимости коэрцитивной силы от размера частиц

себя как однодоменные ферромагнетики. То или иное поведение системы малых частиц зависит от времени, в течение которого производится измерение магнитных свойств. Обычно для статических измерений полагают, что оно равно 100 с, и тогда переход в суперпарамагнитное состояние осуществляется при условии $KV = 25k_B T$.

Во внешнем магнитном поле частицы приобретают дополнительную энергию, которая изменяет энергетический барьер и, следовательно, время релаксации. В работе [17] было получено выражение для коэрцитивной силы H_c или обратного поля, требуемого для того, чтобы тепловые флуктуации разориентировали векторы \mathbf{M} частиц объемом V за время 100 с:

$$H_c = \frac{2K}{I_s} \left[1 - 7 \left(\frac{k_B T}{KD^3} \right)^{1/2} \right] \quad (7)$$

Эта формула при $T = 0$ К дает значение $H_0 = 2K/I_s$, а при $T = KV/(25k_B)$ $H_c = 0$. Уравнение (7), в принципе, позволяет найти критический объем V_c путем экстраполяции измеренной размерной зависимости $H_c(D)$ к значению $H_c = 0$, а затем найти $2K/I_s$.

Однако следует иметь в виду, что константа анизотропии также зависит от размера частиц [18]. Существует теория «ядро—оболочка» [19], в которой при расчете K следует учитывать вклад в анизотропию поверхностных атомов. Очевидно, что этот вклад увеличивается по мере роста отношения числа поверхностных атомов к общему числу атомов в частице. Высказано предположение [20], что для систем, состоящих из ультрадисперсных, частиц энергия E зависит только от поверхности частицы и не зависит от объема.

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

$$I = I_s \left(\operatorname{cth} \frac{MH}{k_B T} - \frac{k_B T}{MH} \right) \quad (8)$$

Разлагая гиперболический котангенс в ряд, при $MH \gg k_B T$ получим

$$I \approx I_s \left(1 - \frac{k_B T}{MH} \right) \quad (9)$$

а при $MH \ll k_B T$

$$I \approx I_s \frac{MH}{3k_B T} \quad (10)$$

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

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

Формула (11), в принципе, дает возможность получить распределение частиц по размерам из зависимости намагниченности от напряженности поля. Важной отличительной чертой суперпарамагнитного поведения ансамбля частиц является приблизительное совпадение кривых намагничивания, выраженных через отношение H/T .

Методы магнитной гранулометрии

Поскольку для металлнанесенных катализаторов вопрос о среднем размере частиц металла, а также о распределении частиц по размерам чрезвычайно важен, остановимся подробнее на методических приемах, используемых в магнитной гранулометрии. Приведенные выше уравнения (9)—(11), как отмечалось, дают возможность определить как средний размер частиц, так и распределение $f(D)$. Для малых напряженностей поля (малое значение отношения H/T) из уравнения (10) можно получить следующее выражение для размера частиц:

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

Аналогично, для сильных полей из уравнения (9) получим:

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

где ρ — плотность металла.

Поскольку зависимость намагниченности от поля при малых его значениях ($H \rightarrow 0$) чувствительна к присутствию больших частиц, формула (12) дает оценку верхней границы размеров D_1 . 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 используются для определения размеров частиц никельнанесенных катализаторов [21—23]

Для нахождения распределения частиц по размерам был предложен [24] метод, в котором уравнение (11) представлено в виде:

$$\frac{I}{I_s} = \sum_{n=0}^{\infty} g(n) L(n, H) \quad (14)$$

где $L(n, H)$ — функция Ланжевена; n — выбранный интервал значений D ; $g(n)$ и $L(n, H)$ — средние значения $f(D)$ и $L(D, H)$ на заданном интервале, соответственно.

Для заданных значений H_i можно получить систему уравнений:

$$\begin{aligned} \left(\frac{I}{I_s} \right)_{H_1} - g(D_1) L(D_1, H_1) + g(D_2) L(D_2, H_1) + \dots &= y_1 \\ \left(\frac{I}{I_s} \right)_{H_2} - g(D_1) L(D_1, H_2) + g(D_2) L(D_2, H_2) + \dots &= y_2 \end{aligned} \quad (15)$$

Система уравнений (15) может быть решена относительно значений $g(D_i)$ при помощи стандартных программных средств, основанных на алгоритме

Маркрафта—Ньютона—Рафсона. Начальные значения $g(D_i)$, необходимые для итерационной процедуры, определяются из условия минимума $Q = \sum_n y_n^2$. В каче-

стве начального приближения используют логнормальную функцию распределения. Предложенный метод дает хорошие результаты даже для бимодальных распределений [25]. 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 соленоидах. Чем выше поле, тем точнее может быть определена I_s , поскольку намагниченность насыщения в этом случае определяется путем экстраполяции кривой намагничивания к бесконечному полю. Кроме того, для точного определения I_s измерения необходимо проводить при гелиевых температурах. Для частиц размером менее 2 нм определение I_s представляет собой самостоятельную весьма сложную задачу. Был предложен [26] метод, который позволяет обойти эти трудности с помощью метода максимума энтропии, в котором использован предложенный в работе [27] алгоритм. Метод максимальной энтропии позволяет успешно решать задачи рассматриваемого выше типа без задания начальной формы распределения. Используются вся совокупность экспериментальных данных, включая ошибки отдельных измерений. Суть метода заключается в поиске максимума выражения

$$S = -\sum_{j=1}^N f_j \ln(f_j / b_j) \quad (16)$$

где f — функция распределения; b_j — стартовое значение величины P , задаваемой формулой, где суммирование производится по числу измерений в данной точке:

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

где σ_i^2 — дисперсия для каждой точки; I_i и y_i определяются системой уравнений (15).

Таким образом, для решения уравнений (15) необходима физическая модель, которая содержится в уравнении Ланжевена, а также измеренные значения намагниченности при данном значении поля. При этом вовсе необязательно задаваться каким-либо начальным распределением f и значением I_s . I_s находится из условия нормировки функции f . Метод максимума энтропии успешно применен [28] для определения функции распределения частиц Ni в сплаве Ag—Ni.

Другой прием, позволяющий исследовать распределение частиц по размерам, впервые предложенный Л. Вейлем, основан 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. Таким способом был исследован [29] порошок Ni и получено бимодальное распределение,

которое, по мнению Вейля, было обусловлено методикой приготовления. Надо заметить, что метод не получил распространения.

В приведенных выше методиках получения распределения частиц по размерам предполагается, что частицы ведут себя независимо друг от друга. Между тем эффекты взаимодействия частиц в реальных системах могут значительно исказить ожидаемую картину. Прежде всего это выражается в невозможности совмещения кривых намагничивания, измеренных при разных температурах, но выраженных через отношение H/T .

По существу, возникает известная проблема взаимодействия между частицами, которая значительно усложняет задачу или делает ее практически неразрешимой. В данном конкретном случае можно вычислить некоторые предельные значения параметров, при которых задача решается в рамках вышеизложенных теорий. Между отдельными частицами суперпарамагнитных размеров имеют место диполь-дипольные взаимодействия. Энергию диполь-дипольного взаимодействия между частицами, обладающими магнитным моментом M , можно приблизительно оценить, используя выражение [30] $E_{int} = M^2/R^3$ (где R — расстояние между частицами). Для системы суперпарамагнитных частиц, имеющих диаметр $D = 10$ нм и находящихся друг от друга на расстоянии $2D$, из соотношения $E_{int} = kT$ следует, что температура перехода в упорядоченное состояние составляет около 300 К.

В связи с этим рассмотрим систему из N сферических суперпарамагнитных частиц со средним радиусом r , расположенных на поверхности пористого носителя с объемом пор V_{por} . Допустим, что распределение частиц металла по поверхности носителя является пуассоновским (из общих физических соображений можно предположить, что это так). В таком случае функция распределения расстояния от центра одной частицы до центра другой может быть записана в виде [31]:

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

где $\lambda = N/V_{por}$ — число частиц металла в единице объема пористого носителя.

В таком случае 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 следует, что $\bar{l} \approx 0,55(V_{por}/N)^{1/3}$ и, следовательно, $E_{int} \approx 0,17MN/V_{por}$. Полученное выражение позволяет рассчитать энергию диполь-дипольного взаимодействия для конкретной металлнанесенной системы.

Намагниченность и адсорбция на металлах

Все магнитные свойства, обсуждавшиеся выше, относятся к массивным ферромагнетикам, однако, очевидно, что по мере уменьшения размеров частиц растет вклад поверхностных атомов, имеющих меньшее координационное число. Поверхностные атомы

магнетика адсорбируют молекулы из газовой фазы, при этом *d*-орбитали металла принимают участие в связывании адсорбата и исключаются из обменного взаимодействия. По существу, поверхностные атомы после адсорбции на них молекул из газовой фазы перестают давать вклад в суммарную намагниченность частицы.

При исследовании магнитных свойств малых ферромагнетиков, в особенности при изучении топохимических превращений наноразмерных ферромагнитных частиц, безусловно следует учитывать влияние адсорбции на намагниченность.

Наиболее отчетливо эффект проявляется в случае адсорбции на никеле. Для нанесенных никелевых катализаторов наблюдается линейная и обратимая зависимость намагниченности от степени покрытия поверхности водородом (магнитная изотерма). Наклон изотермы, α_{H_2} , выраженный в магнетонах Бора на одну адсорбированную молекулу, равен приблизительно $1,4\mu_B$. Атомный магнитный момент никеля μ_{Ni} равен $0,6\mu_B$ и, 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. На рис. 2 приведена зависимость относительной намагниченности от времени для катализатора Ni/Cr₂O₃ при замене тока водорода на ток аргона и обратно при $T = 400\text{ K}$.

Из рис. 2 видно, что вслед за заменой водорода на аргон наблюдается рост намагниченности, по сути отражающий процесс десорбции водорода. Замена аргона на водород приводит к сравнительно быстрому падению намагниченности до прежнего уровня. Приведенный результат, в частности, означает, что перед проведением магнитных измерений на свежевосстановленных катализаторах необходимо десорбировать водород.

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 α_{H_2} с ростом температуры, что свидетельствует об активированном характере адсорбции на нем водорода [32]. Уменьшение магнитного момента при адсорбции водорода на кобальте

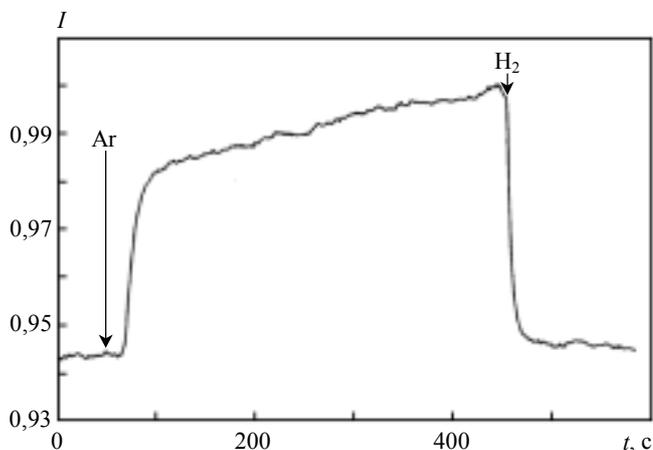


Рис. 2. Зависимость относительной намагниченности от времени для катализатора Ni/Cr₂O₃ при замене тока водорода на ток аргона и обратно при 400 K

при 300 K, отнесенное к одному атому, составляет $0,54 \pm 0,06\mu_B$, или $\alpha_{H_2} \approx 1$ [33]. 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 [34].

Что касается адсорбции других веществ, то эти сведения исчерпывающим образом приведены в книге [35]. Остановимся кратко лишь на некоторых результатах, полученных нами при исследовании Ni- и Co-нанесенных катализаторов гидрирования CO на вибрационном магнитометре. На рис. 3 приведена зависимость намагниченности от числа импульсов CO, пропускаемого через катализатор 40%(мас.) Ni/SiO₂ при 300 K. Импульсы $0,05\text{ см}^3\text{ CO}$ подавали через петлевой дозатор в ток Ar, а на выходе из реактора регистрировали при помощи ИК-детектора. После каждого импульса CO намагниченность сначала снижается, а затем немного возрастает. По-видимому, это связано с частичной десорбцией CO при замене CO на Ar. После седьмого импульса наблюдается частичный «проскок» CO, что свидетельствует о приближении к равновесному покрытию.

При адсорбции кислорода на никеле или кобальте при 283 K наблюдаются процессы, которые скорее всего следует отнести к реакции низкотемпературного окисления, поэтому этот вопрос будет обсуждаться ниже.

Магнитные методы исследования топохимических процессов

Топохимические реакции, протекающие в процессе формирования и эксплуатации нанесенных гетерогенных катализаторов, обладают рядом специфических свойств, которые обусловлены размером частиц, принимающих участие в реакции, что в свою очередь требует решения фундаментальных проблем, связанных с высокой реакционной способностью малых или наночастиц (10—100 нм). В частности, остается откры-

I , отн. ед.

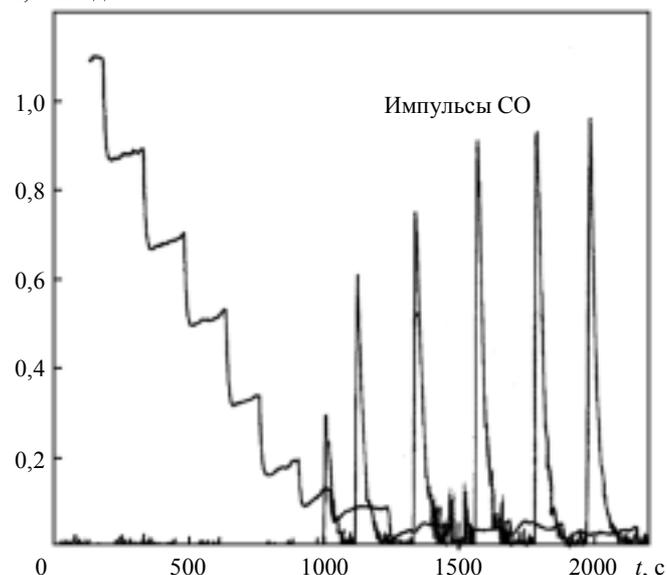


Рис. 3. Зависимость намагниченности от числа импульсов CO, пропускаемых через катализатор 40% (мас.) Ni/SiO₂ при 300 K

тым вопрос о зависимости термодинамики и кинетики тодохимических реакций с участием наночастиц от их размера.

Тодохимические реакции сопровождают как правило и собственно каталитический процесс. Например, в процессе гидрирования СО на катализаторах Со/носитель наблюдается частичное окисление металла образующейся в результате синтеза водой, в особенности при больших конверсиях СО [36]. При гидрировании СО на катализаторах Fe/носитель наблюдается карбидирование железа. Процессы пассивирования металлнанесенных катализаторов, по существу, представляют собой реакцию образования тонких слоев оксида.

Взаимодействие между нанесенным металлом или его оксидом и носителем кардинальным образом влияет на активность и селективность металлнанесенных катализаторов. Особую важность взаимодействия такого рода приобретают в случае металлов подгруппы железа.

Все перечисленные процессы находят отражение в изменении намагниченности, что позволяет в принципе исследовать эти процессы при помощи магнитных методов. Наиболее удобным, на наш взгляд, для этих целей является вибрационный магнитометр, который уже на протяжении ряда лет используется нами для исследования металлнанесенных катализаторов [37].

Сочетание традиционного метода температурно-программируемого восстановления (ТПВ) с непрерывным измерением намагниченности позволило получить принципиально новую информацию о течении тодохимических процессов, сопровождающих восстановление, окисление или какую-либо другую реакцию в металлнанесенных катализаторах.

Кинетика восстановления оксидов металлов подгруппы железа. Несмотря на то что исследованию процесса восстановления массивных оксидов металлов посвящено очень большое число работ, механизм восстановления нанесенных оксидов изучен мало, что обусловлено высокой реакционной способностью наночастиц оксидов и конкуренцией реакции восстановления и процессов взаимодействия с носителем. На рис. 4 приведена зависимость намагниченности от температуры, т.е. термомагнитная кривая (ТМК), полученная в процессе программированного нагрева

катализатора Fe₂O₃/SiO₂ (12% (мас.) Fe на силикагеле КСК-2) в токе водорода [38]. Поскольку температуры T₁, T₂ и T₃, соответствующие точкам А, В и С на рис. 4, зависят от скорости нагрева, то на оси абсцисс не указаны конкретные значения температуры, кроме 1043 К — температуры Кюри железа. Пунктиром обозначены термомагнитные кривые, полученные в процессе охлаждения образца от заданной температуры до комнатной. Увеличение скорости нагрева приводит к смещению термомагнитной кривой в сторону более высоких температур, однако при этом по достижении 1043 К намагниченность всегда падает до нуля. Из этого, в частности, следует, что в используемом диапазоне скоростей нагрева (до 1,5 К/с) исследуемый образец успевает придти 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 T₂, вне зависимости от скорости нагрева представляет собой Fe₃O₄/SiO₂. Об этом свидетельствует как температура Кюри образца, закаленного после достижения температуры T₂, так и результаты рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии. Закаливание образца по достижении температуры T₃ показало, что система не обладает намагниченностью также и при комнатной температуре. При нагревании образца выше температуры T₃ рост намагниченности обусловлен появлением в системе α-Fe, которое легко может быть обнаружено на рентгеновских дифрактограммах охлажденных образцов. Исследование образца катализатора, полученного охлаждением от температуры T₃, методами рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии показало, что железо находится в форме вюстита (FeO) [39].

Экспериментально измеряемый на магнитометре суммарный магнитный момент насыщения M^s, обусловленный наличием n магнитных фаз, может быть выражен следующим образом:

$$M^s(T) = \sum_i M_i^s(T) \quad (20)$$

$$M_i^s(T) = \sigma_i^s(T)m_i \quad (21)$$

где $\sigma_i^s(T)$ — удельная намагниченность насыщения i-й фазы при температуре T; m_i — масса i-й фазы; причем

$$\lim_{T \rightarrow T(\theta)} \sigma_i^s(T) = 0 \quad (22)$$

где T(θ) — температура Кюри i-й фазы.

Если известен вид функции $\sigma_i^s(T)$ для каждой из фаз в отдельности, то из уравнений (20)—(22), располагая экспериментальными значениями M^s(T) для n значений T, можно найти m_i. Приведенный метод определения m_i справедлив при условии, что можно пренебречь вкладом в намагниченность от суперпарамагнитных частиц. Так как для всех исследуемых образцов наблюдался магнитный гистерезис, можно допустить, что магнитная подсистема представлена частицами, размер которых, по крайней мере, превышает 8 нм.

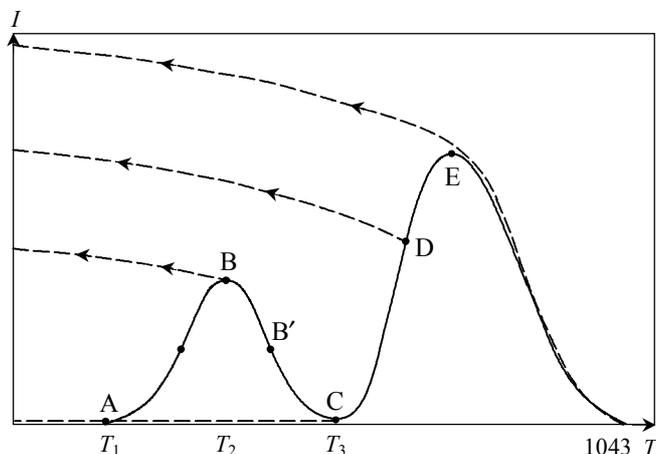


Рис. 4. Зависимость намагниченности от температуры в процессе восстановления водородом образца Fe₂O₃/SiO₂

Удельные намагниченности насыщения $\sigma^s(T)$ магнетита и железа были рассчитаны из экспериментально полученных зависимостей магнитного момента насыщения препаратов Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}$ марки х.ч. Термомагнитные кривые $M^s(T)$ получали, нагревая исследуемый образец в токе тщательно очищенного гелия, чтобы избежать окисления образца в процессе получения термомагнитной кривой. Эмпирические зависимости удельных намагниченностей насыщения $\sigma^s(T)$ могут быть достаточно хорошо описаны полиномами $P^k(T)$ степени k ($k = 7$). Подстановка найденных эмпирических зависимостей $\sigma^s(T)$ в систему уравнений (20)—(22) 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 M^s пропорционален массе образца m [5]. Утверждение справедливо для размеров частиц Fe, больших 5 нм и, как было показано методом РФА, для исследуемых систем это условие выполняется.

Приведенная выше методика позволяет определять концентрации магнитных фаз в любой точке термомагнитной кривой. Характеристическими точками спектра являются T_{max} и T_{min} (см. рис. 4, точки В и С соответственно). Была измерена суммарная намагниченность образца в точках $I(T_{min})$ и $I(T_{max})$ после нагрева его до соответствующих температур и дальнейшего охлаждения до комнатной температуры. Намагниченность обусловлена образованием при T_{min} и T_{max} Fe_3O_4 и Fe соответственно, что подтверждено методом РФА. Кроме того, в точке минимума намагниченности обнаружен вюстит FeO, что также подтверждено методом РФА. Использование приведенной выше методики для нахождения в любой точке спектра ТМ-ТПВ значения m , позволило определить содержание Fe_3O_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 $V_{\text{H}_2} = 60$ мл/мин. Однако при высоких скоростях нагрева концентрация магнетита существенно зависит от скорости потока водорода. При скоростях ниже 40 мл/мин наблюдается резкое уменьшение концентрации магнетита, что связано с образованием FeO.

Переход к изотермическому нагреву в заданной точке ТМК (см. рис. 4) позволяет исследовать кинетику отдельных стадий восстановления $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ [40]. Отметим, что традиционные методы исследования не позволяют выделить отдельные стадии процесса. Используя зависимость температуры начала образования фазы от скорости нагрева, можно исследовать кинетику изотермического восстановления перечисленных выше фаз при различных температурах, что в свою очередь позволяет найти кажущиеся энергии активации соответствующих процессов. Полученные при различных температурах кинетические кривые были подвергнуты анализу на предмет выполнения условия однородности реакционного пространства. В качестве критерия однородности реакционного пространства было использовано свойство аффинности кинетических кривых, полученных при различных 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 Авраами—Ерофеева:

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = kt \quad (23)$$

Кинетика изотермического восстановления $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ до FeO/SiO_2 , определенная аналогичным образом, характеризуется максимальной начальной скоростью и хорошо описывается моделью сжимающейся сферы с диффузией (уравнение Яндера):

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt \quad (24)$$

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

Метод непрерывного измерения намагниченности в процессе восстановления оказался очень удобным при исследовании влияния промоторов восстановления таких, как Pt или Cu [41]. Зависимость намагниченности от температуры в процессе восстановления катализаторов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{Pt}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в водороде показывает, что Pt понижает температуру начала восстановления.

Восстановление нанесенных оксидов кобальта также 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 Co, однако интерпретация полученных данных упрощается. Кроме того, поскольку Co обладает высокой температурой Кюри (≈ 1600 К) можно исследовать процессы, протекающие при сравнительно высоких температурах. Весьма плодотворным оказалось сочетание традиционного метода исследования катализаторов — температурно-программируемого восстановления — с одновременным непрерывным измерением намагниченности.

На рис. 5 приведены спектры температурно-программируемого восстановления катализатора 15% (мас.) $\text{Co}/\text{ZrO}_2 + 6\%$ (мас.) Y_2O_3 , прокаленного перед восста-

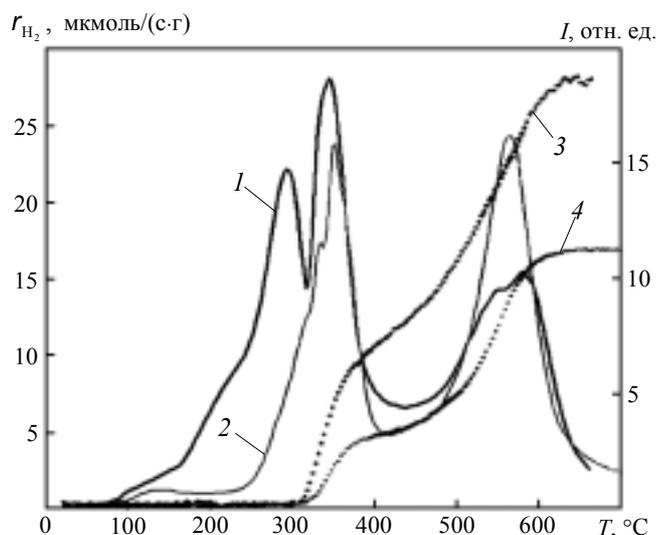


Рис. 5. Спектры ТПВ (1, 2) и зависимости намагниченности от температуры (3, 4) в процессе ТПВ для катализатора 15% (мас.) $\text{Co}/\text{ZrO}_2 + 6\%$ (мас.) Y_2O_3 , прокаленного при 300 (1, 3) и 600 °С (2, 4) в течение 0,5 ч

новлением в течение 0,5 ч при 300 и 600 °С, а также зависимость намагниченности от температуры в процессе ТПВ. Видно, что появлению намагниченности в системе предшествует пик на спектре ТПВ, который отвечает процессу восстановления $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$. Следующий пик на спектре сопровождается ростом намагниченности и, следовательно, соответствует переходу $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$. С ростом температуры прокаливания площадь первого пика уменьшается и для образца, прокаленного при 600 °С, этот пик исчезает. По всей вероятности, это связано с понижением устойчивости Co_3O_4 с повышением температуры и переходом его в CoO .

При $T > 500$ °С на спектре ТПВ наблюдается третий пик, который сопровождается увеличением намагниченности и, следовательно, соответствует появлению дополнительного количества металлического Co в системе. Было показано [42], 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. В приведенном примере использование магнитного метода позволило существенно увеличить количество и качество информации, получаемой из спектров ТПВ.

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

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

В процессе окисления происходит уменьшение намагниченности от некоторого начального значения I_0 , соответствующего восстановленному образцу, до значения $I(t)$ в момент времени t . Очевидно, что намагниченность I_0 пропорциональна r^3 (где r — средний радиус частиц Co) и легко показать, что толщина оксидного слоя может быть определена следующим образом:

$$\delta = r \left[1 - \left(\frac{I(t)}{I_0} \right)^{1/3} \right] \quad (25)$$

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, который следует из теории Вагнера [43]. В случае образования тонких пленок оксида, особен-

но 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 [44]. Теория предсказывает существование некоторой критической температуры, ниже которой пленка достигает предельной толщины в несколько десятков ангстрем, после чего ее быстрый рост прекращается. Каждой температуре ниже критической соответствует некоторая толщина оксидной пленки δ , которая определяется следующим законом:

$$\delta = \frac{Veb}{W - 39k_B T} \quad (26)$$

где V — потенциал, создаваемый электрическим полем в слое оксида; e — заряд электрона; b — величина, приблизительно равная половине межплоскостного расстояния в кристаллической решетке оксида; W — работа, необходимая для перемещения катионной вакансии с поверхности в объем; k_B — постоянная Больцмана.

Из формулы (26) следует, что предельная толщина существует лишь при температурах ниже $W/(39k_B)$.

На рис. 6 приведена зависимость толщины оксидного слоя от времени для процесса изотермического окисления частиц Co в системе 10% (мас.) $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ для ряда температур. Видно, что процесс роста оксидной пленки прекращается после достижения определенной толщины, зависящей от температуры. Такое развитие процесса окисления качественно соответствует модели Кабрера—Мотта. Окисление в изотермическом режиме позволяет получить спектр ТПО, который отражает зависимость скорости окисления от температуры. Скорость окисления определяется по скорости уменьшения намагниченности, поэтому спектры ТПО в нашем случае отражают только процесс убыли металлического кобальта, в противопо-

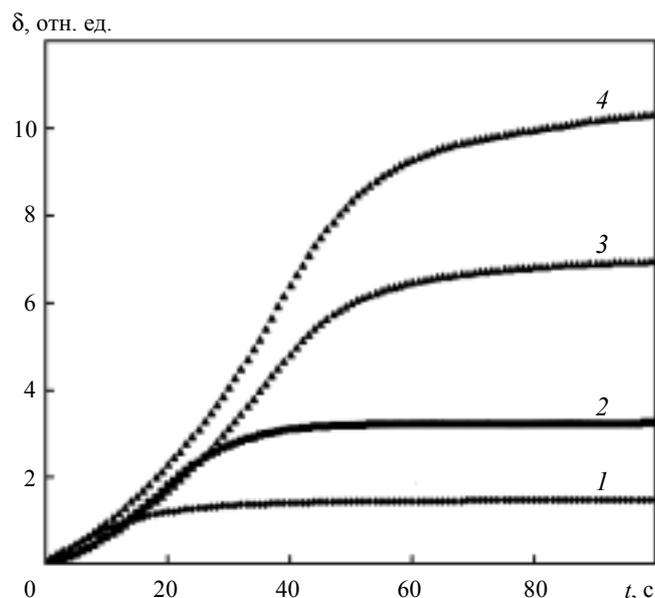


Рис. 6. Зависимость толщины оксидного слоя на поверхности частиц Co в системе 10% (мас.) $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от времени окисления при 293 (1), 373 (2), 443 (3) и 484 К (4)

ложность традиционному методу ТПО, в котором регистрируется скорость поглощения кислорода. На рис. 7 приведен спектр ТПО для катализатора 10%(мас.) Co/ZrO₂ + 6%(мас.) Y₂O₃.

Для ответа на вопрос, почему в спектре ТПО имеется более одного максимума скорости, были определены доли суперпарамагнитных частиц Co на различных стадиях окисления. Чем больше доля суперпарамагнитных частиц, тем меньше средний размер частиц Co в катализаторе. Измерения остаточной намагниченности в исследуемых системах показали, что во всех случаях доля суперпарамагнитных частиц уменьшается при переходе от первого пика на спектре ТПО ко второму. Отсюда следует, что первый пик ТПО обусловлен окислением сравнительно малых частиц Co, в то время как второй пик соответствует окислению более крупных частиц металла.

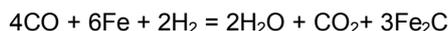
Таким образом, спектры ТПО содержат информацию о распределении частиц нанесенного металла по размерам, однако в рамках традиционного метода ТПО выделить эти закономерности затруднительно, поскольку спектр имеет как правило достаточно сложную структуру. Использование магнитометра в качестве детектора существенно упрощает вид спектра ТПО, а в случае таких металлов, как никель и кобальт, позволяет сделать выводы о характере распределения частиц металла по размерам. Тем не менее для железонанесенных катализаторов применение этого метода, видимо, сопряжено с определенными трудностями, поскольку образующийся на первой стадии окисления магнетит также обладает намагниченностью.

Кинетика карбидирования железа в процессе гидрирования CO. Реакция карбидирования железа в железоплавленных катализаторах в процессе гидрирования CO детально рассмотрена в работе [45]. Процесс карбидирования железа и в этом случае хорошо описывается в рамках диффузионной кинетики.

Поскольку предметом нашего рассмотрения являются прежде всего топохимические процессы с уча-

стием наночастиц, то мы сосредоточим внимание на железонанесенных катализаторах синтеза Фишера—Тропша. Механизму этого синтеза посвящены многочисленные публикации (см., например, обзор [46]).

Так как карбидирование железа является одной из стадий гидрирования CO, то целесообразно кратко остановиться на некоторых особенностях механизма синтеза Фишера—Тропша. Карбидирование в процессе синтеза Фишера—Тропша специфично тем, что в нем принимает участие водород. По данным [47], в смеси CO/H₂ Fe карбидируется быстрее, чем в CO/Ar. Предполагают [47] протекание реакции:



Обращают на себя внимание затруднения, встречающиеся при идентификации ε'- и ε-карбидов методом РФА [48]. Не существует единой точки зрения на вопрос о том, ε'- или ε-карбид является фазой внедрения [49]. Параметры кристаллической ячейки ε-карбида определены с очень большим расхождением разными исследователями, что может повлечь за собой неправильную идентификацию карбидов. В этом случае магнитные измерения могут дать дополнительную информацию о составе карбидных фаз благодаря различиям в температурах Кюри образующихся карбидов.

Реакция карбидирования представляет несомненный интерес и как модельная реакция для исследования гетерогенных процессов в системе газ—твердое тело. На примере реакции карбидирования, в частности, можно исследовать влияние размера частиц на удельную скорость гетерогенного процесса. При этом немаловажно, что по своему механизму реакция карбидирования, как составляющая более сложного процесса гидрирования CO, существенно отлична от реакции карбидирования Fe чистым монооксидом углерода. В последнем случае карбидирование протекает значительно медленнее и приводит к иному фазовому составу продуктов карбидирования.

Исследование кинетики карбидирования методом непрерывного измерения намагниченности *in situ* оказалось на редкость информативным и позволило ответить на многие поставленные выше вопросы. На основании измерений намагниченности до процесса карбидирования и по окончании карбидирования, располагая данными об удельных намагниченностях каждой из фаз, можно определить количество соответствующих карбидов. Это возможно, так как содержание карбидов стехиометрически связано с массой Fe в образце до начала карбидирования. Задача количественного определения карбидов сводится к решению системы двух линейных уравнений с двумя неизвестными:

$$X_1M(\epsilon')\sigma(\epsilon') + X_2M(\chi)\sigma(\chi) - I_c = 0$$

$$\sigma(Fe)\{(M(\epsilon') - 12)X_1 + (M(\chi) - 12)X_2\} - I_{Fe} = 0 \quad (27)$$

где $\sigma(i)$ — удельная намагниченность *i*-й фазы при комнатной температуре; X_1 и X_2 — количество ε'- и χ-карбидов соответственно, моль; $M(\epsilon')$ и $M(\chi)$ — молекулярные массы ε'- и χ-карбидов; I_c и I_{Fe} — измеренные намагниченности.

В процессе карбидирования суммарная намагниченность исследуемого образца уменьшается, поскольку для любых температур $\sigma(Fe) > \sum\sigma(i)$. Это по-

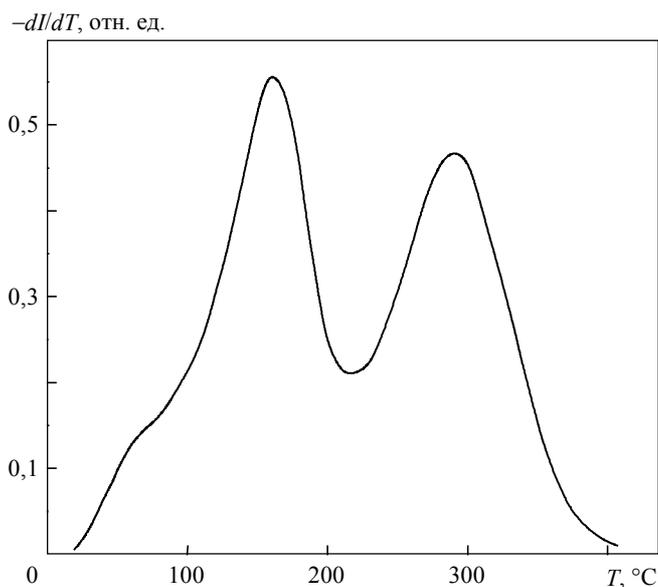


Рис. 7. Спектр ТПО для катализатора 10% (мас.) Co/ZrO₂ + 6% (мас.) Y₂O₃

зволяет определить степень карбидирования железа, используя выражение:

$$\alpha(t) = \frac{I_0^T - I_c^T(t)}{I_0^T - I_c^T(\infty)} \quad (28)$$

где $\alpha(t)$ — степень превращения в момент времени t ; I_c^T — намагниченность образца при температуре T ($i = 0$ для исходного образца; $i = c$ в процессе карбидирования) в момент времени t и после завершения процесса карбидирования.

Непрерывное измерение намагниченности в реакции гидрирования СО позволяет исследовать кинетику процесса карбидирования [50]. Кроме того, измерения начальной и конечной (после завершения реакции карбидирования) намагниченности позволяют определить количественный состав карбидных фаз. Следует отметить, что применение указанного метода исследования кинетики карбидирования налагает определенные ограничения на фазовый состав исследуемых систем. Так, присутствие в системе магнетита делает некорректным применение формулы (28), поскольку в этом случае вклад в суммарную намагниченность помимо карбидов дает и магнетит. Удельную скорость карбидирования определяли по формуле:

$$W = \frac{n}{S} \frac{d\alpha}{dt} \quad (29)$$

где n — количество железа, моль; S — удельная поверхность железа.

Классическая феноменологическая теория кинетики реакций газа с твердым телом оперирует ситуацией, возникающей 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 [49]. Оказалось, что при малых степенях превращения ($\alpha < 0,03$) зависимость имеет характерный минимум. Резкое снижение скорости карбидирования в начальный момент времени обусловлено тем, что необходимо преодолеть некоторое сопротивление для формирования ядер твердого продукта. Этот эффект наиболее отчетливо наблюдается при температуре карбидирования ниже 523 К. Было показано [51, 52], что число ядер карбидной фазы зависит от времени

$$N = z_0 S [1 - \exp(-k_2 t)] \quad (30)$$

где z_0 — число потенциальных центров ядрообразования; S — поверхность; k_2 — константа скорости образования зародышей (ядер)

а зависимость степени превращения от времени хорошо описывается уравнением Авраами—Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp \left\{ -k_1' \left[t - \frac{1}{k_2} [1 - \exp(-k_2 t)] \right] \right\} \quad (31)$$

где $k_1' = k_1 z_0 S / n$.

Обработка экспериментальных данных в координатах уравнения (31) позволяет найти значения констант k_1 и k_2 методом минимизации суммы квадратов отклонений с использованием стандартных программ.

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

Подводя итог, можно утверждать, что магнитные методы исследования катализаторов в сочетании с традиционными методами, такими, как ТПВ, ТПО, температурно-программируемая реакция, методы отклика, позволяют получить дополнительную, а порой и неожиданную информацию об изучаемых объектах, содержащих ферромагнитные и ферримагнитные вещества. Отдельно следует отметить уникальность металлнанесенных катализаторов с точки зрения физика, исследующего магнитные свойства наночастиц. Как уже отмечалось выше, в металлнанесенных катализаторах с высокой удельной поверхностью практически отсутствует диполь-дипольное магнитное взаимодействие, существенно затрудняющее физические измерения в области малых ферромагнитных частиц.

Работа выполнена в рамках инициативного проекта Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 02-03-32556.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернавский П.А., Лукин В.В. Кинетика и катализ, 1993, т. 34, с. 531.
2. Weiss P., Forrer R. Ann. Phys., 1926, v. 5, p. 153.
3. Foner S. Rev. Sci. Inst., 1959, v. 30, p. 548.
4. Чернавский П.А. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 2001.
5. Петров Ю.И. Физика малых частиц, М.: Наука, 1982, с. 327.
6. Frenkel J., Dorfman J. Nature, 1930, v. 126, p. 274.
7. Кондорский Е.И. Изв. АН СССР. Сер физ., 1952, т. 16, с. 398.
8. Кондорский Е.И. Там же, 1978, т. 42, с. 1638.
9. Brown J. Micromagnetics, N. Y.: Wiley-Inter., 1963.
10. Kneller E. In: Magnetism and Metallurgy, N. Y.: Acad. Press, 1969, v. 1, p. 365.
11. Leslie-Pelecky D.L., Rieke D.R. Chem. Mater., 1996, v. 8, p. 1770.
12. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. Proc. Phys. Soc., 1948, v. 240, p. 599.
13. Chen C., Kitakami O., Shimada Y. J. Appl. Phys., 1998, v. 84, p. 2184.
14. Neel L.C.R. Acad. Sci., 1949, v. 228, p. 664.
15. Weil L. J. Chem. Phys., 1954, v. 17, p. 263.
16. Wohlfarth E.P. J. Phys. F: Met. Phys., 1980, v. 10, p. L241.
17. Bean C.P., Livingston J.D. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 120S.
18. Chen J.P., Sorensen C.M., Klabunde K.J. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1995, v. 51, p. 11527.

П. А. Чернавский

19. *Billas M.L., Chatelain A., de Herr W.A.* Science, 1994, v. 265, p. 1682.
20. *Sohl H., Bertram H.N.* J. Appl. Phys., 1997, v. 82, p. 6128.
21. *Primet M., Dalmon J.A., Marten G.A.* J. Catal., 1977, v. 46, p. 25.
22. *Martin G.A.* Rev. Phys. Appl., 1981, v. 16, p. 181.
23. *Estournes C., Lutz T., Happich J. e. a.* J. Mag. Mag. Mater., 1997, v. 173, p. 83.
24. *Richardson J.T.* J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 1781.
25. *Richardson J.T., Desai P.* J. Catal., 1976, v. 42, p. 294.
26. *Potton J.A., Daniell G.J., Eastop A.D. e. a.* J. Magn. Magn. Mater., 1983, v. 39, p. 95.
27. *Skilling J., Bryan R.K.* Mon. Not. R. Astron. Soc., 1984, v. 211, p. 111.
28. *Zolla H.G., Spaepen F.* Mater. Sci. Eng., A, 1995, v. 204, p. 71.
29. *Weil L.* J. Chim. Phys., 1954, v. 51, p. 715.
30. *Кокорин В.В., Перекос А.Е., Чуистов К.В.* Физ. магнит. материалов, 1977, т. 43, с. 966.
31. *Вентцель Е.С., Овчаров Л.А.* Теория вероятности., М.: Наука, 1969, с. 364.
32. *Dalmon J.A., Martin G.A., Imelik B.* Surf. Sci., 1974, v. 41, p. 587.
33. *Abeledo C.R., Selwood P.W.* J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 2709.
34. *Deportes J., Rebouillat J.P. e. a.* C.R. Acad. Sci. Ser., C, 1973, v. 276, p. 1393.
35. *Selwood P.W.* Chemisorption and magnetization.. N. Y.: Acad. Press., 1975, p. 160.
36. *Sewell G.S., van Steen E., O'Connor C.T.* Catal. Lett., 1996, v. 37, p. 255.
37. *Киселев В.В., Чернавский П.А., Лунин В.В.* Ж. физ. химии, 1987, т. 61, с. 280.
38. *Чернавский П.А., Киселев В.В., Баранова Л.И. и др.* Там же, 1991, т. 65, с. 1675.
39. *Чернавский П.А., Киселев В.В., Лунин В.В.* Там же, 1992, т. 66, с. 2712.
40. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Завалишин И.Н., Лунин В.В.* Кинетика и катализ, 1994, т. 35, с. 126.
41. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В.* Ж. физ. химии, 1998, т. 72, с. 3089.
42. *Чернавский П.А., Лермонтов А.С., Панкина Г.В. и др.* Кинетика и катализ, 2002, т. 43, с. 292.
43. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: Издательский центр «ИЗДАТЕЛЬСТВО ХИМИИ», 1963, т. 2, с. 275.
44. *Cabrera N., Mott N.F.* Rep. Prog. Phys., 1949, v. 12, p. 163.
45. *Крюков Ю.Б.* Дис. ... докт. хим. наук, М.: ИНХС им. А.В. Топчиева, 1969.
46. *Van der Laan G.P., Veerackers A.A.C.M.* Catal. Rev.-Sci. Eng., 1999, v. 41, p. 255.
47. *Matsumoto H., Bennett C.O.* J. Catal., 1978, v. 53, p. 331.
48. *Unmuth E.E., Schwartz L.H., Butt J.B.* J. Catal., 1980, v. 63, p. 404.
49. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1989, 323 с.
50. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В.* Ж. физ. химии, 1996, т. 70, № 6, с. 1016.
51. *Чернавский П.А., Лунин В.В.* Кинетика и катализ, 1996, т. 37, с. 913.
52. *Chernavskii P.A.* Catal. Lett., 1997, v. 45, p. 215.