

УДК 53.084.2

## УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

© 2014 г. П. А. Чернавский, Б. С. Лунин, Р. А. Захарян\*, Г. В. Панкина, Н. С. Перов\*\*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет  
Россия, 119992, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3*

*\*Тарусский филиал Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН  
Россия, 249100, Таруса Калужской обл., ул. Энгельса, 6*

*\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет  
Россия, 119992, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2*

*E-mail: Chern5@inbox.ru*

Поступила в редакцию 04.03.2013 г.

Описана установка, обеспечивающая контроль топохимических превращений при синтезе наночастиц ферромагнитных металлов. Установка разработана на основе вибрационного магнитометра. Реактор установки обеспечивает рабочие температуры в зоне реакции от 300 до 870 К. Необходимая чувствительность достигается возможностью создания магнитного поля до 0.6 Тл. Через реактор могут пропускаться газы (смеси газов) со скоростью до 150 см<sup>3</sup>/мин. Приведены экспериментальные результаты, иллюстрирующие возможности установки.

DOI: 10.7868/S0032816214010030

### ВВЕДЕНИЕ

Методы контроля процесса синтеза материалов *in situ* широко используются в физике при напылении тонких пленок и формировании нанокompозитов и наноструктур. Чаще всего для этого применяют оптические или индукционные методы контроля. При этом удается отслеживать изменение толщины пленки, ее морфологии, реже — анизотропии. В то же время практически отсутствуют аналогичные способы контроля свойств при химических методах синтеза.

Особенно заметно отсутствие возможности контроля свойств *in situ* при исследовании физических и химических свойств наночастиц, когда возникают экспериментальные трудности, обусловленные высокой реакционной способностью исследуемых объектов. В частности, наночастицы металлов подгруппы железа чрезвычайно быстро окисляются, даже при незначительных концентрациях кислорода в газовой фазе [1].

Сложность переноса образцов из зоны реакции в измерительную установку из-за опасности окисления затрудняет, например, исследование магнитных свойств, в особенности частиц суперпарамагнитных размеров. Кроме того, часто возникают задачи, связанные с исследованием кинетики взаимодействия наночастиц металлов с газовой фазой. Такие задачи носят как прикладной, так и фундаментальный характер.

Для решения вышеуказанных проблем физической химии нами была разработана установка на

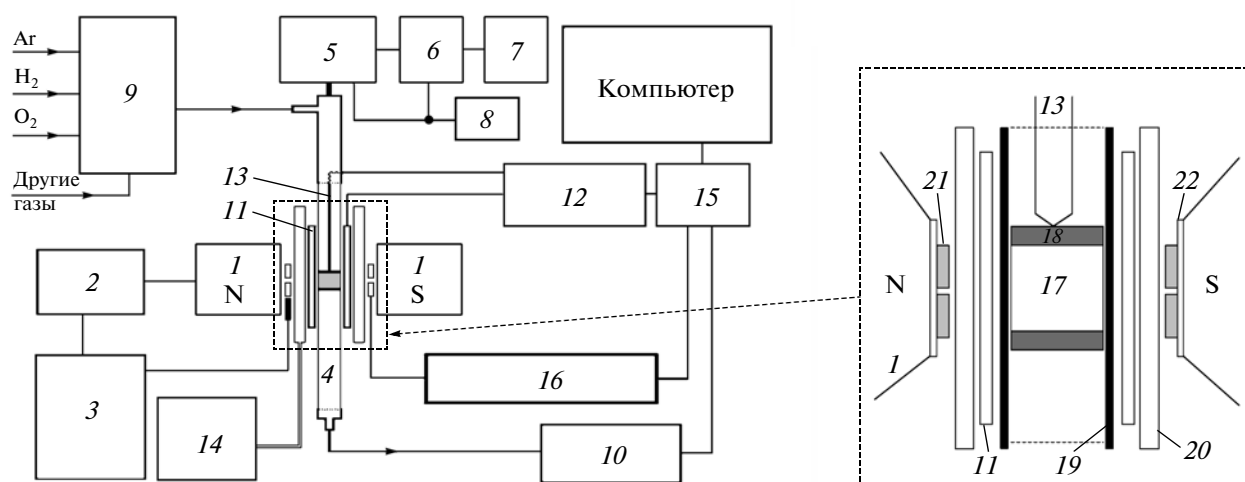
основе вибрационного магнитометра [2, 3], позволяющая исследовать *in situ* превращения наночастиц металлов ферромагнетиков и их соединений, сопровождающиеся изменением намагниченности.

### ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Структурная схема установки для исследования топохимических процессов приведена на рис. 1. Основная часть установки — трубчатый реактор 4 из кварцевого стекла, в котором находится исследуемый образец. Схема реактора приведена на врезке к рис. 1.

Массу исследуемого образца выбирают в пределах от 1 до 50 мг. Для фиксации образца в реакторе используют газопроницаемые термостойкие прокладки-фиксаторы из материала марки ТЗМК. Волокнистый материал ТЗМК представляет собой сверхчистые кварцевые волокна, рабочий диапазон температур которых составляет 123–1500 К.

Температура образца при исследованиях может быть установлена в пределах 293–873 К, для чего активная зона реактора помещена в малогабаритную высокотемпературную печь 11 (нагревательный элемент), управляемую контроллером температуры 12. Измерение температуры в центральной части реактора осуществляется калиброванной платино-платинородиевой термопарой 13. Для защиты датчиков и электромагнита от теплового по-



**Рис. 1.** Структурная схема вибрационного магнитометра для исследования топохимических процессов. 1 – электромагнит; 2 – источник питания магнита; 3 – измеритель напряженности магнитного поля; 4 – реактор; 5 – вибратор; 6 – усилитель мощности; 7 – генератор; 8 – милливольтметр; 9 – газовая система; 10 – газоанализатор; 11 – печь; 12 – термоконтроллер; 13 – Pt-PtRh-термопара; 14 – система охлаждения; 15 – аналого-цифровой преобразователь; 16 – усилитель-преобразователь. На врезке – общий вид активной зоны реактора: 17 – исследуемый образец; 18 – мембрана из кварцевых волокон ТЗМК; 19 – кварцевая трубка; 20 – цилиндрическая рубашка проточного водяного охлаждения; 21 – измерительные катушки; 22 – клей.

тока снаружи печи 11 установлена цилиндрическая рубашка проточного водяного охлаждения 20.

Реактор совершает колебания с постоянной амплитудой 0.5 мм в вертикальной плоскости с частотой 73 Гц. Система контроля магнитных свойств построена по принципу вибрационного магнитометра. Активная зона реактора размещена в зазоре электромагнита 1, создающего магнитное поле напряженностью до 0.63 Тл и питаемого источником постоянного тока GPR-30H10D (2), управляемым оператором. Напряженность магнитного поля контролируется измерителем РШ1-10 (3).

Для создания механических колебаний к трубке с реактором прикреплен электромагнитный вибратор 5 со схемой питания и стабилизацией амплитуды колебаний. Синусоидальные колебания формируются низкочастотным генератором ГЗ-123 (7), усиливаются усилителем мощности LV103 (6) и подаются на схему питания вибратора. Амплитуда его колебаний измеряется с помощью индуктивного датчика и контролируется милливольтметром GVT-417B (8). Сигнал этого индуктивного датчика используется также в контуре обратной связи для стабилизации амплитуды колебаний вибратора 5.

Через реактор посредством газовой системы 9, подключаемой к реактору с помощью гибких вводов, с заданной скоростью (в диапазоне от 1 до 150 см<sup>3</sup>/мин) пропускается газ или смесь газов заданного состава. Скорость потока газов задается системой регулирования “расход–давление”. В зависимости от целей исследования используемые газы предварительно проходят очистку от следовых

количеств кислорода и воды. Для этого используется система последовательно соединенных колонок с поглотителями: оксидом алюминия, цеолитом, а также нанесенным на силикагель диоксидом марганца. Система очистки предусматривает периодическую регенерацию поглотителей. Газы на выходе с противоположной стороны реактора с помощью гибких полимерных вводов подаются в газоанализатор.

Для анализа состава газа, выходящего из микрореактора, была использована система селективных фотоакустических детекторов 10, разработанных в Институте общей физики РАН. Система включает в себя детекторы на CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Принцип действия основан на селективном поглощении газовой компонентой модулированного по интенсивности инфракрасного излучения. При поглощении газом модулированного светового пучка возникает акустический импульс, распространяющийся из области, поглотившей оптическую энергию.

Информация о температуре и составе подаваемого и выходного газов оцифровывается с помощью аналого-цифрового преобразователя 15 и поступает в компьютер.

Система регистрации величины магнитного момента традиционна для вибрационной магнитометрии и включает в себя две пары встречно включенных катушек, приклеенных к торцам магнитопровода электромагнита 1. Магнитный момент образца определяется по величине э.д.с., наведен-

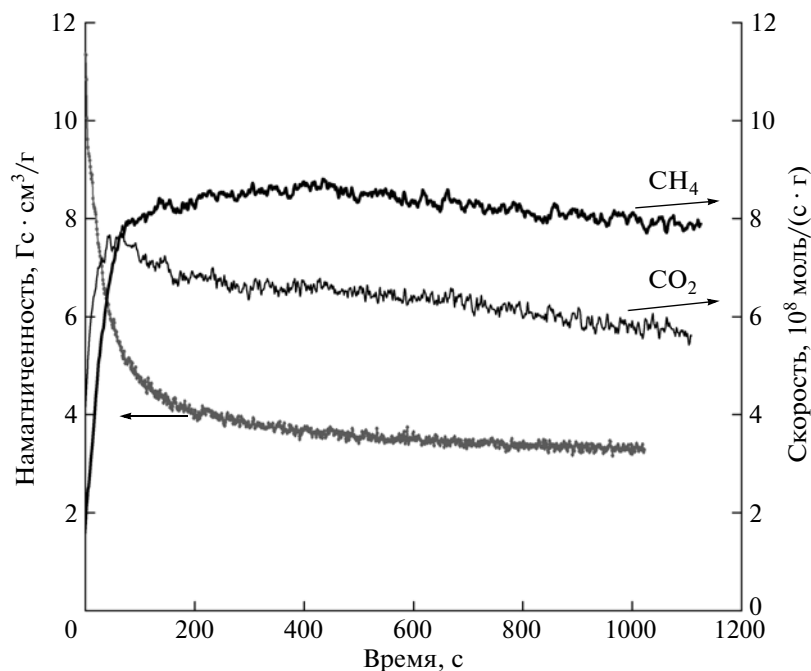


Рис. 2. Зависимости намагниченности и скорости образования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  от времени для катализатора  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ .

ной в этих катушках при колебаниях образца, размещенного в реакторе.

Сформированный в катушках электрический сигнал подается на синхронный двухканальный усилитель-преобразователь SR830 DSP (16), где с помощью синхронного детектирования выделяется его синфазная ( $U_S$ ) и квадратурная ( $U_Q$ ) составляющие сигнала. После оцифровки определяется его полная амплитуда:

$$U = \sqrt{U_S^2 + U_Q^2}. \quad (1)$$

Такой способ демодулирования позволяет избежать ошибок, связанных с возможными фазовыми сдвигами входного сигнала относительно фазы колебаний вибратора.

## ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УСТАНОВКИ

Как было отмечено выше, преимущество установки состоит, прежде всего, в том, что она позволяет работать с исследуемым объектом в контролируемой газовой среде и при повышенных температурах. Особые возможности такой подход открывает для исследования металланесенных гетерогенных катализаторов, содержащих металлы подгруппы железа в высокодисперсном состоянии. Такие металлы окисляются при комнатной температуре, даже в присутствии следовых количеств кислорода. Восстановление катализатора в потоке водорода непосредственно в измерительной ячейке магнитометра решает эту задачу и, кроме того, позволяет определить долю восстановлен-

ного металла, а также исследовать магнитные характеристики полученных наночастиц. В некоторых случаях возможно применение метода магнитной гранулометрии для получения распределения наночастиц металла по размерам. Последнее обстоятельство открывает широкие возможности для исследования магнитных свойств различных наноконструкций, содержащих ферромагнитные металлы.

### *Исследование динамики гидрирования CO на железонанесенных катализаторах*

В процессе гидрирования CO на железонанесенных катализаторах происходит не только синтез углеводородов на поверхности катализатора, но и топохимические процессы, приводящие к изменению химического состава катализатора, а именно образованию карбидов железа. Примененный нами метод непрерывного измерения намагниченности, наряду с регистрацией изменений состава реагирующих газов, позволяет получить важную информацию о динамике процессов, протекающих как на поверхности катализатора, так и в твердой фазе.

На рис. 2 приведены зависимости намагниченности и скорости образования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  от времени для катализатора  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ . В данном случае использование установки позволяет наблюдать изменение намагниченности, обусловленное образованием карбидов железа, и одновременно скорость образования метана и диоксида углерода.

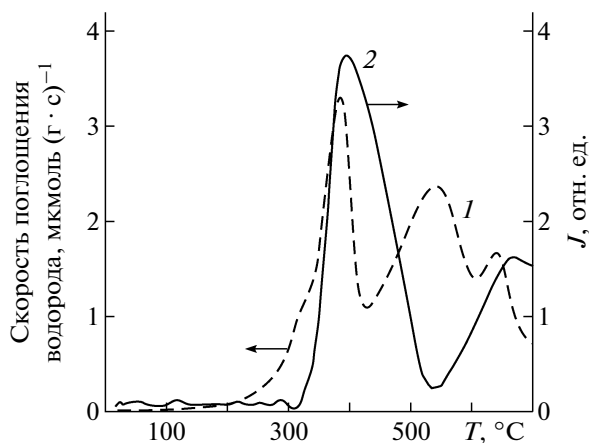


Рис. 3. Зависимости скорости поглощения водорода (1) и изменения намагниченности (2) от температуры при температурно-программируемом восстановлении  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

Кривая изменения намагниченности позволяет определить время достижения максимальной скорости образования карбида и, таким образом, получить уникальную информацию о последовательности процессов, протекающих не только на поверхности катализатора, но и в объеме твердой фазы [4].

#### Кинетика реакции восстановления оксидов металлов

Существующие методы исследования кинетики реакций газ–твердое тело не всегда позволяют достичь требуемой точности измерения, что может приводить к произволу в интерпретации кинетических данных. Метод непрерывного измерения намагниченности в процессе реакции решает эту проблему, по крайней мере, в случае ферромагнетиков [4, 5].

На рис. 3 приведены зависимости скорости поглощения водорода и изменения намагниченности от температуры при температурно-программируемом восстановлении  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Скорость поглощения водорода регистрировали детектором по теплопроводности, установленным непосредственно за микрореактором.

Изменение намагниченности в данном случае отражает процесс последовательного восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{Fe}_3\text{O}_4$ – $\text{FeO}$ – $\text{Fe}$ . Причем первоначальный рост намагниченности соответствует образованию магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а последующее ее падение отвечает образованию антиферромагнитного вюстита  $\text{FeO}$ . Малая инерционность микропечи позволяет сравнительно быстро переходить от программируемого нагрева к изотермическому режиму, что, в свою очередь, дает возможность “заморозить” состояние исследуемого объекта и исследо-

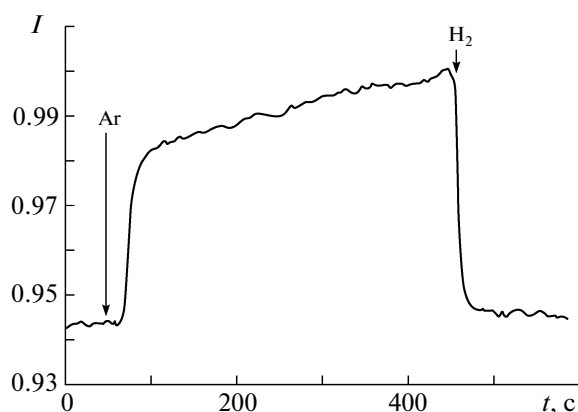


Рис. 4. Зависимость относительной намагниченности от времени для катализатора  $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  при замене тока водорода на ток аргона и обратно при температуре 400 К.

вать магнитные свойства образца в таком состоянии.

#### Исследование кинетики адсорбции на наночастицах ферромагнитных металлов

При исследовании магнитных свойств наночастиц 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,  $\alpha_{\text{H}_2}$ , выраженный в магнетонах Бора на одну адсорбированную молекулу, равен приблизительно  $1.4\mu_B$ . Атомный магнитный момент никеля  $\mu_{\text{Ni}}$  равен  $0.6\mu_B$  и, следовательно,  $\alpha_{\text{H}_2} \approx 2\mu_{\text{Ni}}$ . Это означает, что при диссоциативной адсорбции водорода на никеле из магнитного взаимодействия исключаются приблизительно два атома никеля.

На рис. 4 приведена зависимость относительной намагниченности от времени для катализатора  $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  при замене тока водорода на ток аргона и обратно при  $T = 400$  К. Согласно рисунку, после замены 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. Изменения намагниченности при адсорбции и десорбции водорода, по существу, представляют собой изотермы адсорбции и десорбции, и, следовательно, метод может быть использован для исследования ки-

нетики адсорбции и десорбции на наночастицах некоторых металлов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше примеры использования разработанной установки демонстрируют широкие возможности метода для исследования различных материалов, содержащих ферромагнетики, в контролируемой газовой среде и в диапазоне температур от комнатной до 873 К.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 11-03-00501-а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chernavskii P.A., Peskov N.V., Mugasimov A.V., Lunin V.V.* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2007. V. 1. № 4. P. 311.
2. *Foner S.* // Rev. Sci. Instrum. 1959. V. 30. P. 548.
3. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Чеботарев Б.П. и др.* Патент № 2444743 РФ. 2012. Класс МПК7: G01R33/02; [http://www.findpatent.ru/img\\_show/2581714.html](http://www.findpatent.ru/img_show/2581714.html)
4. *Чернавский П.А., Зайковский В.И., Панкина Г.В.* // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 8. С. 1.
5. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В.* // Успехи химии. 2011. Т. 8. С. 605.