ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2015, том 89, № 6, с. 1008–1012

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.124

ОКСИДЫ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА, ДИСПЕРГИРОВАННЫЕ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ. РАЗМЕРНЫЙ ФАКТОР

© 2015 г. Г. В. Панкина, П. А. Чернавский, В. О. Казак, В. В. Лунин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: pankina@kge.msu.ru; pankina5151@inbox.ru

Поступила в редакцию 08.10.2014 г.

Изучено влияние природы активированных углей, полученных из природных возобновляемых источников, на размер частиц металлов в кобальт- и железосодержащих системах, которые могут быть использованы в качестве катализаторов синтеза Фишера–Тропша (СФТ). Показано, что наибольшая дисперсность наблюдается для системы Co_3O_4/ОР (ОР – древесные опилки); средний размер частиц составляет 9.5 нм.

Ключевые слова: биомасса, наночастицы кобальта и железа, активированные угли, магнитометрический метод *in situ*, намагниченность, коэрцитивная сила.

DOI: 10.7868/S0044453715060229

Высокопористые углеродные наноматериалы широко используются в качестве композиционных материалов, носителей для катализаторов, сорбентов, материалов электродов, энергонакопительных устройств [1, 2]. В последнее десятилетие особенно интенсивно разрабатывается новое поколение активированных углей на основе природных возобновляемых источников, таких как рисовая шелуха, древесина, сахароза и др. [3]. Источниками служат отходы промышленных производств, требующие дальнейшей переработки и утилизации. Немалым достоинством активированных углей, как носителей катализаторов, считается отсутствие оксид-оксидного взаимодействия между прекурсором и подложкой, приводящее к образованию трудновосстанавливаемых промежуточных соединений [4]. Металлсодержащие катализаторы, нанесенные на пористые углеродные носители, термически обработанные в инертной среде, востребованы, в частности, при селективном получении С2–С4-алкенов и жидких парафинов в процессе гидрирования СО (СФТ) [5, 6].

Настоящая работа направлена на выяснение вопроса о влиянии природы активированных углей, полученных из биомассы различного растительного происхождения, на размер частиц металлов в кобальт- и железо-нанесенных катализаторах синтеза Фишера–Тропша (СФТ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы готовили методом многократной пропитки носителей растворами $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ или $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ из расчета 10 мас. % по металлу. После пропитки катализаторы сушили при 90°С в течение 6 ч и прокаливали в токе воздуха (объемная скорость 1200 $ч^{-1}$, скорость нагрева 8 К/мин) с последующим изотермическим нагревом в течение 5 ч при 450°С. Процедуру сушки и отжига катализаторов повторяли после каждого нанесения прекурсора катализатора.

В качестве носителей использованы активированные угли на основе древесных опилок (ОР) с влагоемкостью 0.3–0.4 мл/г, отработанной кофейной гущи (АСК) натурального кофе в зернах марки “Adelante” и целлюлозы плотностью 1.5 г/$см^3$ и длиной волокон ⩾200 мкм (Tsl). Причем в случае древесных опилок и целлюлозы катализатор формируется в процессе пиролиза носителей. Древесные опилки предварительно сушили при 90°С в течение 5 ч. При приготовлении катализаторов соотношение древесных опилок к нанесенному металлу по массе составляло 3 : 1. В процессе сушки объем опилок увеличивался на 30–40% по отношению к исходному объему.

Для приготовления активированного угля кофейную гущу сначала химически активировали раствором K_2CO_3 для получения анизотропных структур углерода, после чего многократно промывали водой от ионов калия [7]. Затем сушили при 90°С в течение 8 ч и прокаливали в токе воз-

Магнитные характеристики восстановленных, а затем окисленных катализаторов Fe_2O_3/АСК, Co_3O_4/АСК, Co_3O_4/ОР и Co_3O_4/Tsl

T, °C	Восстановление в H_2				Окисление на воздухе				$d_{ср}$, нм
	H_c,Э	σ_R, отн. ед.	σ_S, отн. ед.	γ	H_c,Э	σ_R, отн. ед.	σ_S, отн. ед.	γ	
Co_3O_4/OP									
20	93.0	0.54	3.87	0.28	79.0	0.39	3.2	0.24	9.5
100	87.5	0.47	4.1	0.23	75.0	0.35	2.3	0.3	
Fe_2O_3/AcK									
20	187.0	3.8	24.8	0.27	193.0				⩾20
100	35.0	2.6	10.2	0.5					
Co_3O_4/AcK									
20	138.0	4.2	32.0	0.26	153.0	2.9	23.0	0.26	⩾20
100	113.0	3.7	29.0	0.25	130.0	2.65	18.0	0.3	
Co_3O_4/Tsl									
20	419.0	32.0	95.0	0.68	423.0				⩾20
100	393.0	32.0	95.0	0.68					

духа и азота при 800°C в течение 5 ч при скорости нагрева $\beta = 10$ K/мин.

Методика эксперимента

Катализаторы в количестве 0.02 г восстанавливали в токе водорода при скорости нагрева 8 K/мин до 500°C в измерительной ячейке вибрационного магнитометра и выдерживали при этой температуре до постоянного значения намагниченности. Ячейка вибрационного магнитометра представляет собой проточный кварцевый микрореактор, позволяющий исследовать химические превращения в условиях *in situ* [8]. Постоянное значение намагниченности означает в данном случае окончание процесса восстановления.

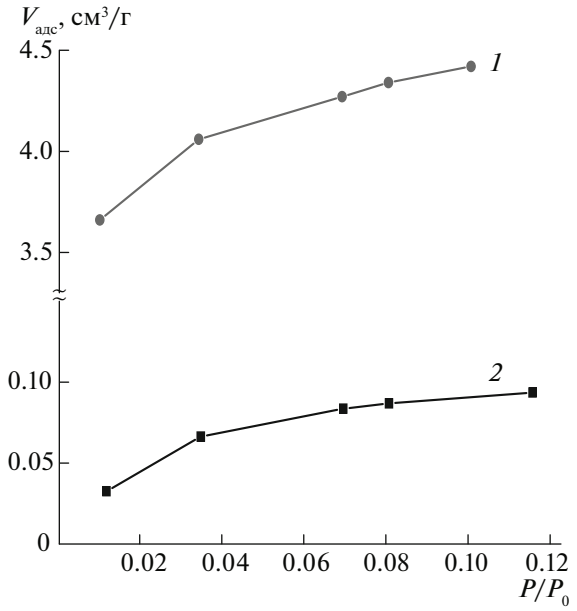

Рис. 1. Результаты физической адсорбции N_2 на образцах Co_3O_4/ОР, полученных прокаливанием при 450°C в атмосфере азота (*1*) и воздуха (*2*).

После восстановления металлсодержащих образцов проводили измерения удельной намагниченности в зависимости от величины магнитного поля (полевая зависимость) и на их основании определяли магнитные характеристики образцов при 20 и 100°C. Затем снова восстанавливали в токе водорода и окисляли в токе воздуха, и при комнатной температуре снимали зависимости намагниченности от величины магнитного поля окисленных образцов при 100 и 20°C.

Калибровку магнитометра по Co и Fe проводили на образцах металлов марки “х.ч.”.

Измерение пористой структуры поверхности носителей проводили с помощью абсорбтометра Micrometric ASAP 2010N.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физическая адсорбция азота

На рис. 1 приведены результаты физической адсорбции N_2 на образцах Co_3O_4/ОР, полученных прокаливанием в атмосфере азота или воздуха. Из рис. 1 видно, что удельная поверхность образца, полученного прокаливанием в атмосфере азота, на два порядка выше, чем для образца, полученного прокаливанием в атмосфере воздуха. Можно предположить, что в процессе прокаливания в атмосфере воздуха происходит выгорание углеродной матрицы, что ведет к необратимому уменьшению удельной поверхности образца. Также,

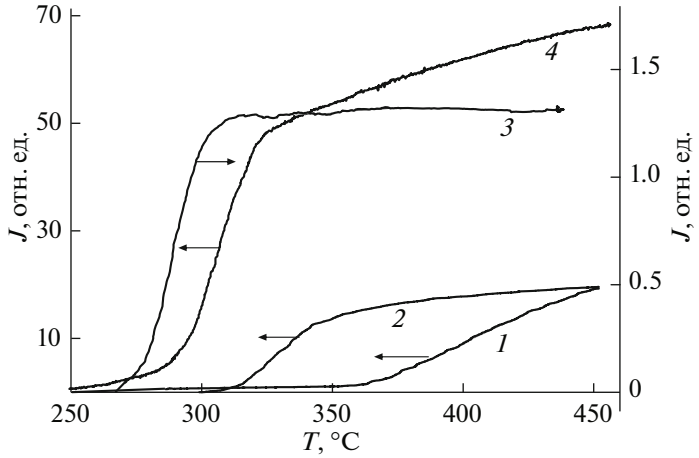

Рис. 2. Зависимости удельной намагниченности (*J*) от температуры в процессе восстановления водородом катализаторов: Fe_2O_3/АСК (*1*), Co_3O_4/АСК (*2*), Co_3O_4/ОР (*3*) и Co_3O_4/Tsl (*4*).

как было ранее показано [5], прокаливание подобных систем в инертной атмосфере может приводить к дополнительному увеличению удельной поверхности за счет удаления не содержащих углерод фрагментов и вследствие увеличения шероховатости из-за травления поверхности углерода при высоких температурах.

Магнитометрические измерения

На рис. 2 представлены зависимости удельной намагниченности от температуры в процессе восстановления водородом катализаторов Co_3O_4/ОР, Co_3O_4/АСК, Fe_2O_3/АСК и Co_3O_4/Tsl.

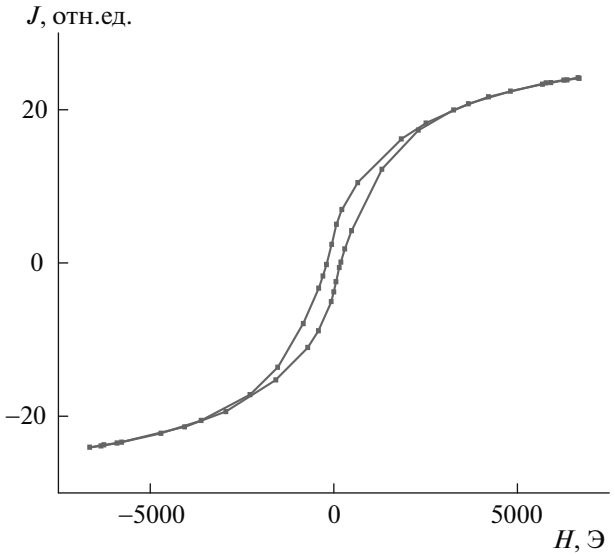

Рис. 3. Зависимость намагниченности (*J*, отн. ед.) от величины магнитного поля *H* для восстановленного катализатора 10% Co_3O_4/АсК при 20°С.

Анализ кривых показывает, что для Co_3O_4/АСК процесс восстановления Co_3O_4 завершается при 350°С, в то время как для Fe_2O_3/АСК процесс восстановления только начинается при этой температуре. Что касается Co_3O_4/ОР и Co_3O_4/Tsl, то для них температура начала восстановления оксида кобальта составляет порядка 250°С, а завершение процесса восстановления наблюдается при 310°С.

Магнитные характеристики восстановленных, а затем окисленных катализаторов представлены в таблице. Ранее было показано, что если после частичного окисления восстановленных катализаторов коэрцитивная сила Hc растет, то в системе преобладают многодоменные частицы; если Hc уменьшается, то система в основном состоит из однодоменных и суперпарамагнитных частиц, размер которых менее 20 нм [8]. Расчет на основе магнитных данных таблицы показал, что только для 10%Co_3O_4/ОР средний размер частиц кобальта меньше 20 нм и составляет порядка 9.5 нм.

Типичная полевая зависимость “намагниченность – величина магнитного поля” на примере восстановленного катализатора 10%Co_3O_4/АсК при 20°С приведена на рис. 3.

Метод построения распределений частиц по размерам (РЧР) по данным магнитной гранулометрии для одноосных и однодоменных ферромагнетиков подробно описан в обзоре [9]. Если предположить, что распределение частиц металла логнормальное, а плотность вероятности распределения выражается уравнением:

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

При условии $KV = 25k_BT$, где K – константа анизотропии для металлического Co, V – объем кристаллита, k_B – константа Больцмана, T – темпе-

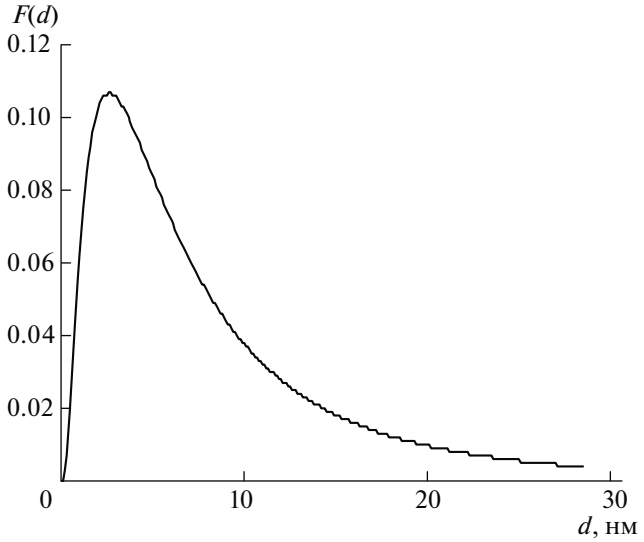

Рис. 4. Распределение частиц по размерам для катализатора 10% Co_3O_4/OP.

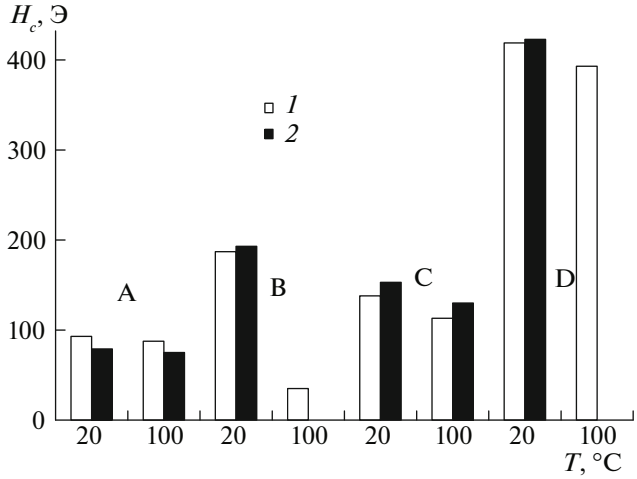

Рис. 5. Значения коэрцитивной силы H_c для восстановленных (*1*) Co_3O_4/OP (A), Fe_2O_3/ACK (B), Co_3O_4/ACK (C) и Co_3O_4/Tsl (D) катализаторов и окисленных (*2*) катализаторов.

ратура, из численного решения системы уравнений относительно μ – математическое ожидание и σ – дисперсия:

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

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

где $\gamma = 1 - 2Jr/(Js)$ – доля суперпарамагнитных частиц в системе, можно получить среднее значение и среднеквадратичное отклонение объема частиц:

$$\overline{V} = \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right)$$

и

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

Если предположить, что частицы металла имеют сферическую форму, то из полученных значений объема легко получить среднее значение и среднеквадратичное отклонение диаметра частиц металла. Это позволяет построить распределение частиц по размерам. На основании описанной методики распределение частиц по размерам для системы 10% Co_3O_4/OP представлено на рис. 4.

Как следует из данных, приведенных в таблице, для систем Co_3O_4/ACK и Co_3O_4/Tsl средний размер частиц ⩾20 нм, т.е. преобладают многодоменные частицы, и для расчета средних размеров вышеописанная методика неприменима. Характерно, что зависимости удельной намагниченности от температуры в процессе термопрограммируемого восстановления, представленные на рис. 2 для систем Co_3O_4/ACK, Fe_2O_3/ACK и Co_3O_4/Tsl не имеют четко выраженного плато, свидетельствующего о завершении процесса восстановления. Как видно из рис. 2 для Co_3O_4/OP и Co_3O_4/Tsl восстановление начинается при температуре на 50–60°C ниже, чем для Co_3O_4/ACK, Fe_2O_3/ACK. Очевидно, изначально восстанавливаются крупные частицы оксидов кобальта, а затем мелкие частицы, расположенные в порах носителя. Для Co_3O_4/OP достигается максимальная степень восстановления уже при 310°C, что можно объяснить относительно равномерным распределением оксида металла по порам носителя. Процесс восстановления Co_3O_4/ACK и Fe_2O_3/ACK затрудняют не полностью удаленные при прокаливании не содержащие углерод фрагменты кофейной гущи, а также расположенные в устьях и трещинах мелкие частицы оксида металла. Кроме того, при отжиге протекает процесс карбидизации (450–900°C) с образованием карбидов железа и кобальта, которые, как известно, сложнее восстанавливаются до металлов [10]. То же можно отметить для системы Co_3O_4/Tsl, для которой термическая деструкция с выделением CO, а также водорода, метана, спиртов наблюдается при 166°C. При 300°C происходит пиролиз с образованием монооксида углерода, который вступает в реакцию с оксидом металла [6]. Для наглядности на рис. 5 приведены значения Hc для изученных систем.

Таким образом, природа активированных углей, полученных из различных биомасс расти-

тельного происхождения, влияет на размер частиц в Ме-нанесенных системах. Показано, что прокаливание подобных систем на углеродных носителях предпочтительнее проводить в бескислородной атмосфере. Установлено, что для Со-содержащих систем носитель (ОР) на основе древесных опилок позволяет получить наивысшую по сравнению с другими носителями дисперсность кобальта. Полученный средний размер частиц кобальта в системе Co_3O_4/ОР порядка 8–9 нм является оптимальным в синтезе ФТ [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamagai S.* // Electrochemica Acta. 2013. V. 114. P. 617.
2. *Wei L., Yushin G.* // Nano Energy. 2012. V. 1. P. 552.
3. *Faug B.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. V. 182. P. 1.
4. *Чернавский П.А., Лунин В.В.* // КиК. 1993. Т. 34. С. 531.
5. *Mitani S.* // J. Power Sources. 2004. V. 133. P. 298.
6. *Evans M.J.B., Hilliop E., MacDonalds J.A.F.* // Carbon. 1999. V. 37. P. 269.
7. *Castro C.S., Guerreiro M.C., Oleveira L.C. et al.* // Appl. Catal. A: General. 2009. V. 367. P. 53.
8. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В.* // ПТЭ. 2014. № 1. С. 119.
9. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 6. С. 605.
10. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 1016.
11. *Andrei Y. Khodakov, Wei Chu, and Pascal Fongarland* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692.