

УДК: 5444.41

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИНДИЕМ Fe/MgAl₂O₄ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ СО

© 2024 г. Г. В. Панкина^{a, b, *}, А. Н. Харланов^{a, **}, П. А. Чернавский^{a, b, c}, К. И. Маслаков^a,
А. В. Шумянцева^{a, d}

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва, 119991, Россия

^bИнститут нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия

^cИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, 119991, Россия

^dВсероссийский институт научной и технической информации РАН (ВИНТИ РАН), Москва, 125190, Россия

*e-mail: pankina5151@inbox.ru

**e-mail: kharl@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 05.02.2024 г.

После доработки 05.03.2024 г.

Принята к публикации 11.03.2024 г.

Катализаторы Fe/MgAl₂O₄, модифицированные In, приготовлены методом совместной пропитки алюмо-магниевого шпинели растворами солей нитратов металлов. Сопоставлены данные по адсорбционным и восстановительным свойствам катализаторов магнитным методом *in situ*, методом РФЭС, методом термолитиза и методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Установлено, что присутствие индия в катализаторе ингибирует процесс восстановления оксидов железа до магнетита, а также стадию удаления воды из катализаторов и процесс разложения нитратов металлов. Методом ИК-спектроскопии показано, что основными центрами адсорбции являются структуры, включающие в себя катионы Fe²⁺.

Ключевые слова: индий, Fe-нанесенные катализаторы, алюмо-магниевого шпинель, адсорбция, ингибирование, ИК-спектры адсорбированного СО, РФЭС, магнитный метод *in situ*

DOI: 10.31857/S0044453724110083, **EDN:** EZJSWU

Fe-содержащие катализаторы (КТ), нанесенные на высокопористые оксидные и сложные носители, традиционно применяют в процессе гидрирования СО или синтезе Фишера–Тропша (СФТ) для достижения высокой селективности по углеводородам и высокой каталитической активности [1–5]. С целью получения эффективного КТ при приготовлении используют различные подходы: подбирают оптимальную концентрацию прекурсора, варьируют состав инертного носителя (силикагеля, шпинели, оксида алюминия), модифицируют КТ незначительными количествами различных металлов [1, 6]. Что касается последнего подхода, то в зависимости от природы модификатора достигаются такие основные требования к свойствам катализаторов, как оптимальный размер частиц металла, развитая удельная поверхность и высокая способность к восстановлению. Многие металлы Периодической системы элементов выполняют роль модификаторов Fe-нанесенных катализаторов. Например, калий повышает активность и температуру начала восстановления Fe-содержащих

катализаторов, а марганец повышает адсорбционную способность СО, что способствует образованию таких активных центров реакции гидрирования СО, как χ -карбид Fe₃C₂ [6,7].

Оксид кремния и алюминия, а также их соединения наиболее часто используются в качестве носителей в металл-нанесенных катализаторах. Такие носители экологически безопасны и обладают достаточно низкой токсичностью по сравнению с другими переходными металлами [7]. Введение небольших количеств редкоземельных металлов, например, таких как La, Ce, Nd, Eu и Th, положительно сказывается на производительности Fe-содержащих катализаторов, тем не менее чрезмерное их количество может существенно понизить эффективность синтеза Фишера–Тропша [8,9].

Так, известно, что добавление La₂O₃ в состав Fe-содержащего катализатора повышает селективность по метану, подавляя при этом селективность по углеводородам C₅+[10]. В работе [11] изучали влияние La на конверсию и селективность биметаллического Fe-Co/SiO₂ катализатора

СФТ. Катализаторы состава 3.4–4.0%Fe&6.8–7.6%Co&0.63%La/SiO₂ были опробованы в лабораторном реакторе при 250°C, молярном отношении H₂/CO = 1.8 и давлении 16 бар изб. в течение 600 ч. ТПВ-анализ показал, что добавление La снижает температуру восстановления катализатора Fe-Co/SiO₂, благодаря чему практически исключается его спекание. В результате испытаний (около 4 дней) обнаружено, что катализатор, промотированный La, обладал более высокой селективностью по углеводородам и более низкой селективностью по отношению к CO₂ [11].

Способность индия в качестве химического модификатора Fe/SiO₂/K₂O-катализатора реакции СФТ сравнивали с влиянием модификатора меди [12]. Исследования проводили методами ТПВ, РФА и физической адсорбции N₂, которые показали, что индий проявляет аналогичную способность к восстановлению железа, как и медь. Однако, индий снижал степень восстановления Fe, активность и способность катализатора к адсорбции CO, эффект, который, как считается, связан с низкой температурой плавления индия, равной 321°C. Добавление индия подавляло восстановительные свойства катализатора при использовании в качестве восстановителя H₂. Примечательно, что при использовании CO в качестве восстановителя улучшилась селективность по тяжелым углеводородам. Добавление индия к мульти-промотированному катализатору уменьшило удельную площадь поверхности катализатора, что привело к снижению активности СФТ. Похоже, что и Cu, и In усиливают восстановление Fe, а низкая температура плавления In, равная 321°C, определяет низкую активность катализаторов СФТ [12].

Ряд исследований проведено с In в качестве промоторов Co- и Fe-содержащих катализаторов процесса гидрирования CO₂ в метанол и углеводороды как потенциальной технологии сокращения выбросов парниковых газов [13–15]. В этой связи требуются высокоселективные и производительные катализаторы, которые могут работать в широком диапазоне условий реакции. Например, In в тесном контакте с Co катализирует образование метанола из CO₂ с высокой селективностью (>80%) и производительностью (0.86 г CH₃O на 1г катализатора – 1ч⁻¹) при значениях величин конверсии, близких к термодинамическому равновесию, вплоть до температур 300°C и давлении 50 бар. Исследуемая система In@Co, полученная методом соосаждения, в условиях реакции претерпевает трансформацию с образованием активной фазы – активный катализатор состоит из смешанного карбида металлов (Co₃InC_{0.75}), оксида индия (In₂O₃) и металлического Co [13]. Показано, что присутствие In в количестве 3мас. % в железосодержащем катализаторе усиливает адсорбцию и повышает

конверсию CO₂ [13]. Причем, как отмечено в [15], процесс In₂O₃ → In → In₂O₃ оказывает существенное влияние на окисление и карбонизацию α-Fe в ходе предварительного восстановления и в процессе реакции гидрирования CO₂.

Стоит подчеркнуть, что на сегодняшний день отсутствует четкая классификация элементов, в частности, металлов, с позиции их промотирующего или ингибирующего действия на восстановление и реакцию гидрирования CO (СФТ). Кроме того, практически не обсуждаются возможные причины, по которым тот или иной модифицирующий элемент обладает либо промотирующим, либо ингибирующим действием.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния In на поверхностные, адсорбционные и магнитные свойства катализатора Fe/MgAl₂O₄ реакции гидрирования CO с применением метода магнитометрии *in situ*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы готовили методом совместной пропитки носителя смесью растворов Fe(NO₃)₃ × 9H₂O и In(NO₃)₃ · 4,5H₂O из расчета постоянной концентрации железа 15 мас. %. В качестве носителя использовали алюмо-магниевою шпинель вида Al_xMg_yO_z фирмы “SASOL Germany GmbH” марки Puralox MG 30, Spinel (S) с S_{уд.} = 23м²/г и фракции с размером частиц < 0.08 мм [16, 17]. Были приготовлены образцы с содержанием In 1 и 5 мас. %. Для сравнения был приготовлен образец, не содержащий индия.

Катализаторы сушили при температуре 80°C в течение 1 ч в роторном испарителе, а затем прокаливали в токе N₂ в программируемом режиме в течение 3 ч при 450°C (объемная скорость потока азота 1200 ч⁻¹, скорость нагрева 8°C/мин). Катализаторы обозначали как Fe/S, Fe&1In/S, Fe&5In/S соответственно (S – шпинель MgAl₂O₄). Все образцы тщательно измельчали в агатовой ступке до порошкообразного состояния и отбирали фракции с размером гранул < 0.08 мм.

Дифференциально-термический анализ (ДТА/ ТГА)

Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter (“Netzsch”, Германия) в проточной инертной среде. Для исследования методом термогравиметрии высушенные при 80°C катализаторы помещали в измерительную ячейку. Скорость нагрева до температуры 600°C в токе Ar составляла 10°C/мин, интервал рабочих температур – от 40 до 600°C. Скорость потока аргона – 80 мл/ мин. Выделяющиеся в процессе термического разложения

Таблица 1. Магнитные параметры исследованных катализаторов

Катализатор	T_0 , °C, нач. восст.	$T_{\max}$, °C, пика	J , отн. ед. при $T_{\max}$	$[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ при $T_{\max}$, %
Fe/S	325	365	4.2	100
Fe&1In/S	325	370	3.0	71
Fe&5In/S	325	—	0.7	16

газы анализировали на квадрупольном масс-спектрометре QMS403C (“Netzsch”, Германия). Диапазон сканирования — от 10 до 50 m/z . Регистрировали ионные токи, соответствующие выделению NO, NO₂, N₂O и N₂.

Низкотемпературная адсорбция азота

Структурные свойства носителей и Fe-содержащих катализаторов (удельная поверхность, удельная поверхность микропор, удельный объем микропор, средний размер пор в образцах) изучены методом низкотемпературной адсорбции азота на сорбтометре Autosorb⁻¹ (“Quantachrome”, США). Непосредственно перед проведением экспериментов образцы в количестве 0.3 г дегазировали в вакууме при 300 °C в течение 5 ч. Измерения проводили при 77 К. Расчет удельной поверхности, объема и среднего диаметра пор образцов проводили методами БЭТ и Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ, ВЖН) по изотермам адсорбции и десорбции азота с помощью программного обеспечения анализатора. Полученные результаты представлены в табл. 1, 2.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) получали на спектрометре Axis Ultra DLD (“Kratos Analytical”, Великобритания) с применением источника монохроматического излучения AlK_α ($h\nu = 1486.7$ эВ, 150 Вт). Энергия пропускания анализатора составляла 160 эВ для обзорных спектров и 40 эВ для спектров высокого разрешения. Образцы наносили на двустороннюю адгезионную ленту. Для компенсации заряда образцов использовали нейтрализатор, а энергетическую калибровку спектров проводили по линии $\text{Al}2p$, положение которой было принято равным 74.4 эВ. Спектры высокого разрешения разделяли на компоненты с помощью программного обеспечения CasaXPS2.3.25.

ИК-спектральное исследование

Инфракрасные спектры диффузного отражения (ИК ДО) регистрировали на ИК-фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker, Германия).

Таблица 2. Структурные свойства катализаторов

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{см}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$, нм
Fe/S	25	0.2	25.0
Fe&1In/S	39	0.2	6.2
Fe&5In/S	43	0.2	5.0

Порошкообразную фракцию исследуемого образца помещали в кварцевую ампулу с окошком из CaF_2 и прокаливали при температуре 400 °C (1 ч на воздухе и 2 ч под вакуумом не ниже 5×10^{-5} Торр). Газообразный СО очищали перепусканием через ловушку с жидким азотом и длительно выдерживали над прокаленным цеолитом. Дифференциальные спектры адсорбированного СО получали вычитанием фонового спектра из экспериментального спектра образца, содержащего адсорбированный СО, с последующей коррекцией базовой линии в программе OPUS6.0 (Bruker). Для улучшения качества малоинтенсивных спектров осуществляли цифровое вычитание шума.

Температурно-программируемое восстановление в 5% H_2/Ar (ТПВ)

Температурно-программируемое восстановление образцов водородом проводили на установке КЛ-1. Исследуемый образец помещали в кварцевую трубку (проточный кварцевый реактор), находящуюся в трубчатой печи, и нагревали в режиме ТПВ. В экспериментальной установке использовали детектор по теплопроводности. По изменению теплопроводности регистрировали изменение концентрации H_2 в потоке смеси 5% H_2/Ar , вызванное процессом восстановления, причем смесь первоначально очищали от H_2O и O_2 . Поток с постоянной скоростью 30 мл/мин пропускали через реактор с образцом массой 40 мг и скоростью нагрева 10 °C/мин. На выходе поток газа осушали. Изменение концентрации H_2 пропорционально скорости восстановления КТ, а $T_{\max}$ спектров чувствительны к малым изменениям химического состава, что определяет эффективность метода при исследовании роли добавок и промоторов.

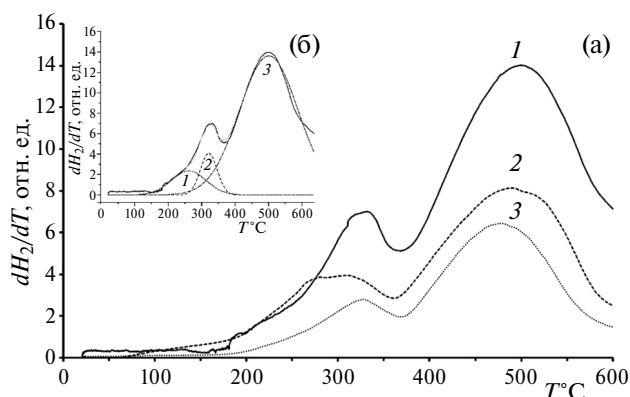


Рис. 1. Температурно-программируемое восстановление в газовой смеси 5% H_2/Ar и зависимости скорости поглощения водорода $d\text{H}_2/dT$ от температуры Fe-содержащих катализаторов (а): 1 – Fe/S, 2 – Fe&1In/S и 3 – Fe&5In/S, аппроксимация экспериментального профиля Гауссовыми пиками на примере образца Fe/S (б).

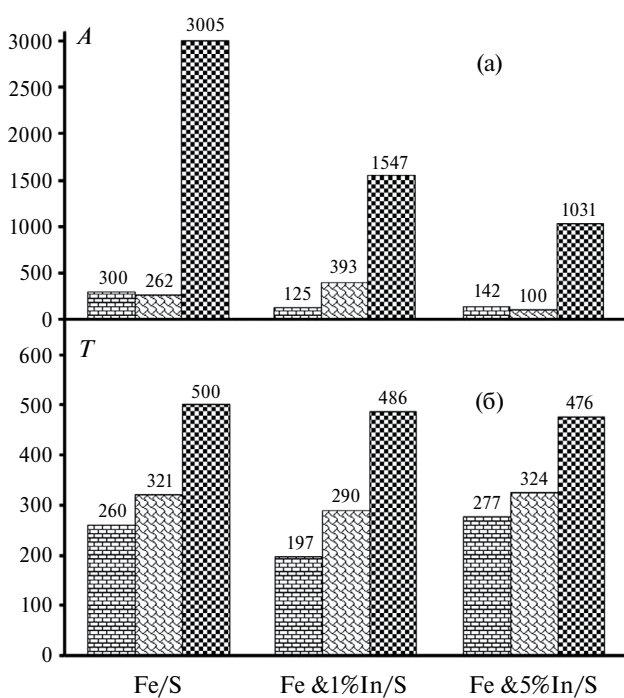


Рис. 2. Расчетные параметры Гауссовых составляющих в спектрах ТПВ в газовой смеси 5% H_2/Ar катализаторов Fe/S, Fe & 1In/S и Fe&5 In/S: а – площади 1–3 пиков А в отн. ед., б – температуры максимумов 1–3 пиков $T_{\max}$ в °С.

Магнитометрические измерения *in situ*

Одна из разновидностей магнитометрического метода – температурно-программируемое

восстановление в газовой смеси 5% H_2/Ar (ТПВ) с одновременной регистрацией намагниченности. Образцы исследовали на оригинальном вибрационном магнитометре в режиме *in situ*, что позволяло измерять намагниченность ферромагнитных компонентов, образующихся в ходе химических превращений [18].

Как известно, железо обладает значительным магнитным моментом, обуславливающим намагниченность образцов. В ходе восстановления при изменении температуры (Т) во времени намагниченность (J) изменяется, что позволяет следить за динамикой процесса восстановления во времени (dJ/dT) при линейной зависимости температуры от времени. При этом величина фиксируемой намагниченности пропорциональна концентрации ферромагнетика.

Катализаторы массой 20 мг восстанавливали в токе газовой смеси 5% H_2/Ar в измерительной ячейке вибрационного магнитометра при нагреве до температуры 600°C и скорости нагрева 10°C/мин. Предварительно проводили тонкую очистку водорода от следов воды и кислорода. Ячейка вибрационного магнитометра представляла собой проточный кварцевый микрореактор объемом 0.3 см³, позволяющий изучать топохимические превращения в условиях *in situ* [18]. Исследуемый образец неподвижно фиксировали между двумя мембранами из пористого кварца и при нагреве непрерывно с частотой 1 Гц регистрировали изменения намагниченности. Перед каждым экспериментом магнитометр калибровали по эталону – образцу железа марки “ос.ч.”. Образцы восстанавливали до постоянного значения намагниченности, что означало окончание процесса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены профили ТПВ, т.е. зависимости скорости поглощения водорода $d\text{H}_2/dT$ от температуры в токе газовой смеси 5% H_2/Ar для катализаторов Fe/S, Fe&1In/S и Fe&5In/S. Экспериментальная кривая образована суперпозицией пиков, отвечающих процессам восстановления по схеме для нанесенных систем: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ [18, 19]. С помощью аппроксимации экспериментальных кривых Гауссовыми пиками [20] показано присутствие трех пиков. Из этих данных были вычислены $T_{\max}$ пиков и соответствующие им интегральные интенсивности (площади), представленные на рис. 2. Моделирование показало, что в диапазоне температур 120°C – 300°C присутствует пик (рис. 1б), который не проявляется в явном виде на экспериментальных зависимостях (рис. 1а).

Из данных на рис. 2б видно, что введение индия приводит снижению $T_{\max}$ третьего пика на 14–24°C. Температуры максимумов первого и второго

пика для образца Fe&1In/S снижаются по отношению к $T_{\max}$ не модифицированного образца и остаются близкими в пределах ошибки моделирования для образца Fe&5In/S. Интегральная интенсивность основного третьего пика, пропорциональная количеству вступившего в реакцию водорода, для индий-содержащих образцов в 2–3 раза ниже по отношению к не модифицированному образцу. Сложная форма кривой ТПВ для образца Fe&1In/S в диапазоне температур 200–350°C неоднозначно аппроксимируется двумя гауссовыми составляющими, что могло привести к занижению интегральной интенсивности первого пика и завышению интегральной интенсивности второго. Если сравнивать данные для образцов Fe/S и Fe&5In/S, для которых задача аппроксимации имеет однозначное решение, видно, что введение индия приводит к уменьшению скорости поглощения водорода в температурном диапазоне первого и второго пиков.

Магнитометрический метод *in situ* применен для выявления влияния присутствия In на восстановительную способность железа. При помощи метода магнитометрии можно охарактеризовать процессы, протекающие как на поверхности, так и в объеме катализатора, а также определять количественное содержание магнитных фаз, так как намагниченность образца пропорциональна их массе. На рис. 3а приведены зависимости намагниченности J от температуры T при восстановлении катализаторов в газовой смеси того же состава 5% H_2/Ar . Сопоставление магнитометрических данных с зависимостями скорости поглощения водорода dH_2/dT от температуры (рис. 2б) показало, что в температурном интервале, соответствующем 1-му пику ТПВ (200–320°C), не наблюдается изменения намагниченности. В температурном интервале, соответствующем второму пику ТПВ (250–400°C) в области температур выше 320°C наблюдается рост намагниченности образца. В области третьего пика (350°C и выше) наблюдается выход намагниченности на максимум, падение намагниченности в интервале температур 390–420°C для образцов Fe/S и Fe&5In/S и последующий быстрый рост намагниченности в области более высоких температур. Как упоминалось выше [18,19], восстановление гематита в нанесенных системах происходит по схеме: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ (ферромагнетик) $\rightarrow$ $FeO \rightarrow Fe$ (ферромагнетик). Полученные нами данные позволяют сделать предположение, что первый пик соответствует появлению зародышей магнетита Fe_3O_4 в гематите Fe_2O_3 . Второй пик обусловлен ростом зародышей и образованием фазы магнетита. При накоплении достаточного количества магнетита и достижения его частицами определенного размера у образца появляется намагниченность, превышающая порог обнаружения прибора. Максимум намагниченности по температуре близок

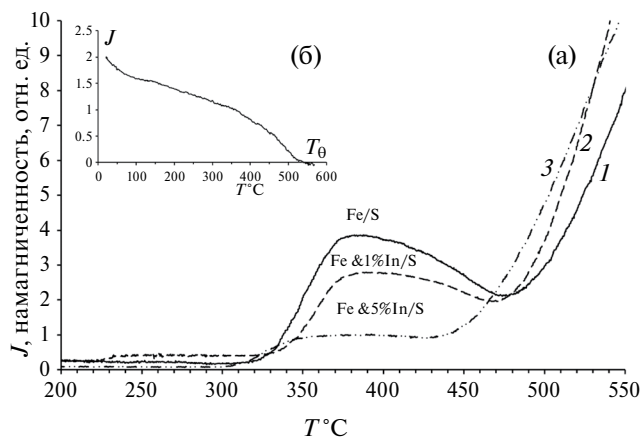


Рис. 3. Температурно-программируемое восстановление (а) в газовой смеси 5% H_2/Ar с регистрацией намагниченности *in situ*: 1 – Fe/S, 2 – Fe&1In/S и 3 – Fe&5In/S, б – термомагнитная кривая в аргоне для образца Fe&5In/S, предварительно восстановленного до 400°C в смеси 5% H_2/Ar .

к температуре окончания второго пика ТПВ. Третий пик ТПВ обусловлен несколькими процессами. Снижение намагниченности в диапазоне температур 390–470°C для образцов Fe/S и Fe&1In/S может быть обусловлено двумя процессами – распадом магнетита с образованием немагнитного вюстита FeO и снижением намагниченности при приближении температуры к температуре Кюри. В интервале температур выше 430°C наблюдается быстрый рост намагниченности, обусловленный накоплением металлического железа. Очевидно, что третий пик на кривой ТПВ является суперпозицией пиков, соответствующих распаду магнетита и образования железа, однако форма экспериментальных кривых не позволяет однозначно аппроксимировать этот диапазон температур более, чем одним модельным пиком.

Интересно, что для образца Fe&5In/S участка падения намагниченности не наблюдается, т.е. в интервале температур 350–430°C наблюдается плато. Для того, чтобы подтвердить присутствие фазы магнетита Fe_3O_4 в интервале температур 350°C – 450°C, образец Fe&5In/S нагревали до 400°C в смеси 5% H_2/Ar , затем охлаждали до комнатной температуры и, заменив смесь на чистый Ar, снимали термомагнитную кривую (ТМК) с целью определения температуры Кюри T_0 магнетита. Из кривой на рис. 3б следует, что T_0 составляет 553°C. Известно, что размеры магнитоупорядоченных наночастиц магнетита (дисперсность) влияют на величину температуры Кюри Fe_3O_4 , равную для массивного магнетита 572°C. При этом, чем меньше частицы по размеру, тем больше толщина поверхностного слоя, в котором имеются значительные нарушения регулярной структуры магнетита

и тем меньше температура Кюри [20–22]. Измеренная температура Кюри позволяет нам сделать заключение о присутствии магнетита в образце в мелкодисперсной форме. Очевидно, что при постоянной концентрации магнетита должно было бы наблюдаться падение намагниченности при приближении к температуре Кюри. Поэтому мы полагаем, что в системе продолжается образование магнетита, которое компенсирует распад магнетита с формированием вюстита и падение намагниченности при приближении к температуре Кюри. Таким образом, по нашему мнению, присутствие 5мас. % In тормозит образование магнетита, что расширяет диапазон температур, в котором происходит накопление магнетита, в сторону высоких температур.

С учетом массы навески 20 мг и величины удельной намагниченности магнетита, равной 80 (эл. магн. ед./г), по намагниченности насыщения рассчитано содержание магнетита в катализаторе Fe&5In/S. Оно составило 0.46 мг или 2.3%. Это подтверждает вывод, что присутствие индия в составе железосодержащего катализатора ингибирует процесс образования магнетита. Данные табл. 1, в которой приведены магнитные параметры изученных катализаторов, также подтверждают этот вывод. Намагниченность в присутствии индия при $T_{\max}$ падает с 4.3 до 0.7 отн. ед. и если допустить максимальную степень восстановления для Fe/S до магнетита, равную единице, то для Fe&5In/S она уменьшается почти в 6 раз (рис. 3а, табл. 1).

Хотя модифицирование индием заметно ингибирует процесс восстановления гематита до магнетита, но, судя по близким величинам намагниченности образцов при 550°C (рис. 2а), не оказывает влияние на степень восстановления до железа.

В табл. 2 приведены текстурные данные изученных КТ, полученные методом низкотемпературной адсорбции N_2 . Увеличение удельной поверхности более чем в 1.5 раза указывает на формирование развитой поверхности нанесенного оксида железа в присутствии индия. При этом рост $S_{\text{уд}}$ сопровождается уменьшением среднего размера пор носителя с 25 нм до 5 нм при переходе от Fe/S к Fe&5In/S. Модифицирование индием влияет на текстуру и удельную поверхность нетривиальным образом. Увеличение поверхности мы объясняем формированием “рыхлой” структуры, состоящей из агломератов оксида железа на поверхности шпинели. Естественным образом можно было бы ожидать закрытия части мелких пор нанесенной фазой и, следовательно, увеличения среднего размера пор, но в нашем случае происходит обратный эффект. При этом за счет нанесения железа сужаются устья пор. Другим механизмом может быть образование новых пор в нанесенном оксиде железа. Объем новых пор компенсирует в пределах ошибки убыль объема пор шпинели. Это, несомненно,

является интересным моментом для дальнейших исследований.

Для изучения динамики процессов, происходящих при приготовлении катализаторов, использовали метод термогравиметрии с масс-спектропическим анализом выделяющихся газов. Данные термического анализа представлены на рис. 4а и в табл. 3. Из этих данных следует, что при разложении образцов имеет место два характерных пика для всех катализаторов. По виду кривой ДСК в образцах первый ярко выраженный пик относится к эндотермическому эффекту, связанному с удалением адсорбированных и химически связанных молекул воды и сопутствующей потерей массы. Менее выраженный второй пик, относится к экзотермическому эффекту разложения нитратов железа и индия, сопровождающийся выделением NO_2 , N_2O , NO и N_2 . Из литературных данных [23] известно, что разложение чистого нитрата индия начинается в интервале температур 50°C – 195°C (разлагается только 15%) и далее процесс продолжается и завершается при температуре 500°C. По мере увеличения содержания In в образце наблюдается рост T окончания стадии удаления воды из катализаторов с 151 до 177°C. А температуры окончания разложения нитратов металлов также растут: для Fe/S – 340.7°C, Fe&1In/S – 375, 6°C и Fe&5In/S – 384.1°C (табл. 3.).

На рис. 4б–г представлены зависимости ионного тока от температуры для Fe/S, Fe&1In/S, и Fe&5In/S. Результаты, приведенные в табл. 4, показали, что при введении индия в КТ ионный ток N_2O +не изменяется и $T_{\max}$ незначительно, ток NO_2 +изменяется существенно и $T_{\max}$ заметно, а ток NO +– в 1.5–2 раза и при этом $T_{\max}$ смещается в сторону увеличения (табл. 4). По данным ДТГ (на рис. 4 не приведены) можно сделать вывод о том, что в нанесенных системах в присутствии индия наблюдается торможение процесса удаления химически связанной воды, а также стадии разложения нитратов индия и железа или их ингибирование. На основании ионных зависимостей от температуры отмечено некотором замедление выделения газов, хотя имеет место тенденция роста количеств выделяющихся газов, видимо, за счет большего первоначального количества нитрата индия. Остаточная масса образцов в результате процесса термоллиза падает с 78% для Fe/S до 73% для Fe&5In/S. (табл. 3).

Спектры РФЭС образцов приведены на рис. 5а–в. В обзорных спектрах индий содержащих катализаторов (рис. 5а) при энергии связи около 450 эВ наблюдается дублет 3d линий индия. Спектры высокого разрешения линий элементов приведены на рис. 5а, б. Fe2p- РФЭС-спектры образцов (рис. 5б) как по энергии связи, так и по присутствию характерных спутников, типичны для Fe^{3+} в составе оксидов железа. Однако, по

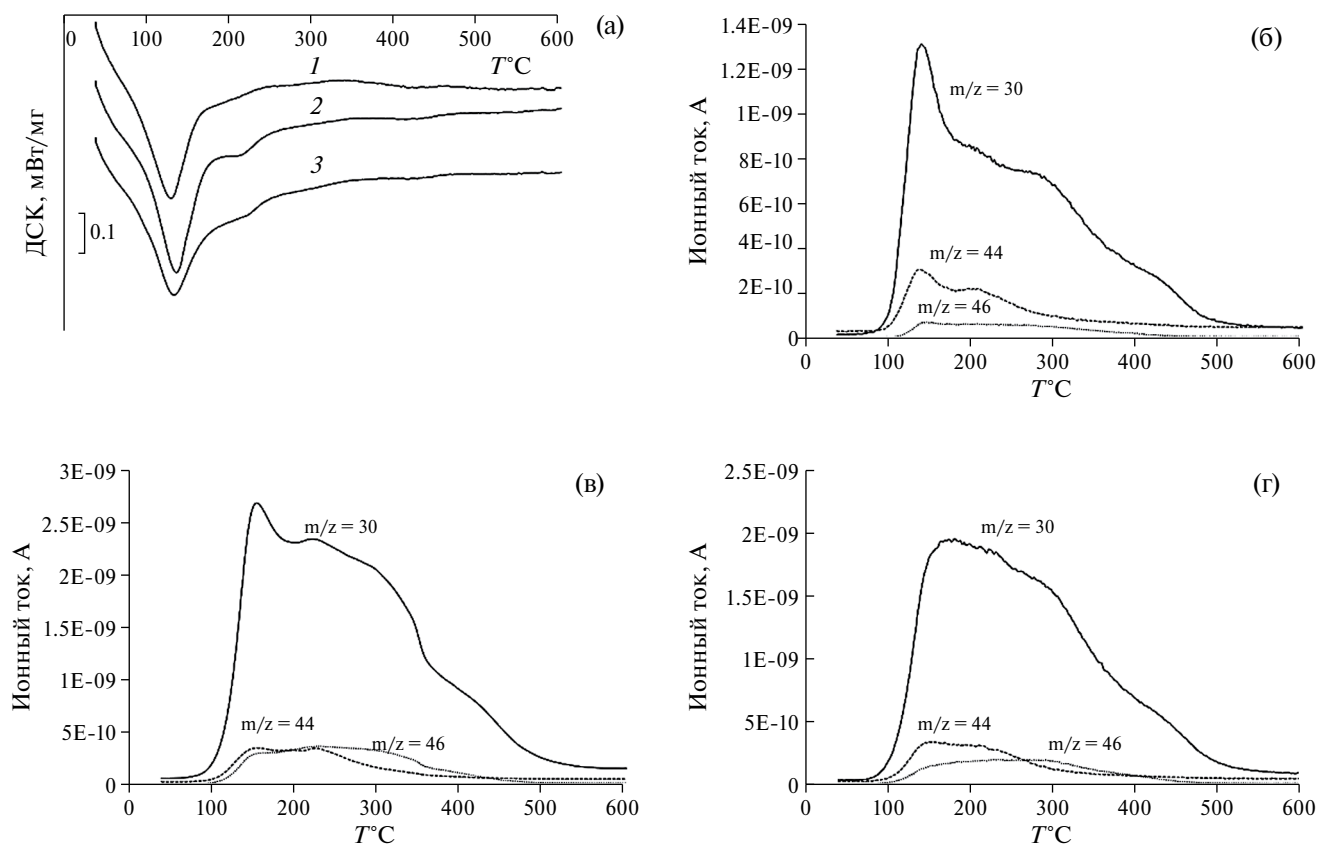


Рис. 4. Кривые ДСК (а) для образцов: 1 – Fe/S, 2 – Fe&1In/S, 3 – Fe&5In/S; ионные токи для $m/z = 30$ (NO^+), $m/z = 44$ (N_2O^+), $m/z = 46$ (NO_2^+), б – Fe/S, в – Fe&1In/S и г – Fe&5In/S.

Таблица 3. Данные термического анализа

Образец	Пик ДТА, °C	Пик 1 ДТГ, °C	Пик 2 ДТГ, °C	Δm , %	T_1 , °C	T_2 , °C	m , %
Fe/S	131.2	126.5	182.0	11.4 + (2.32)	151.0	340.7	78.33
Fe&1In/S	137.6	133.0	215.8	15.5 + (4.93)	155.4	375.6	74.88
Fe &5In/S	135.4	128.9	220.0	15.4 + (4.32)	177.0	384.1	73.12

Обозначения: T_1 – температура окончания удаления воды, T_2 – температура окончания разложения, Δm – потеря массы, m – остаточная масса.

Таблица 4. Ионные токи в максимумах пиков

Образец	$I(\text{NO}^+) \times 10^9$, А	T_{max} , °C	$I(\text{N}_2\text{O}^+) \times 10^{10}$, А	T_{max} , °C	$I(\text{NO}_2^+) \times 10^{10}$, А	T_{max} , °C
Fe /S	1.3	144	3.0	141	0.68	145
Fe&1In /S	2.7	158	3.6	159	3.58	160
Fe &5In/S	1.94	176	3.3	160	2.0	297

сравнению со спектрами In-содержащих образцов, в спектре не содержащего индия Fe/S наблюдается плечо со стороны меньших энергий связи, что указывает на присутствие Fe^{2+} . При значении энергии

связи 704 эВ в спектрах наблюдается линия $\text{In}3p_{3/2}$ (рис. 5в).

По предложенной в [24] методике для определения долей железа в различных степенях окисления

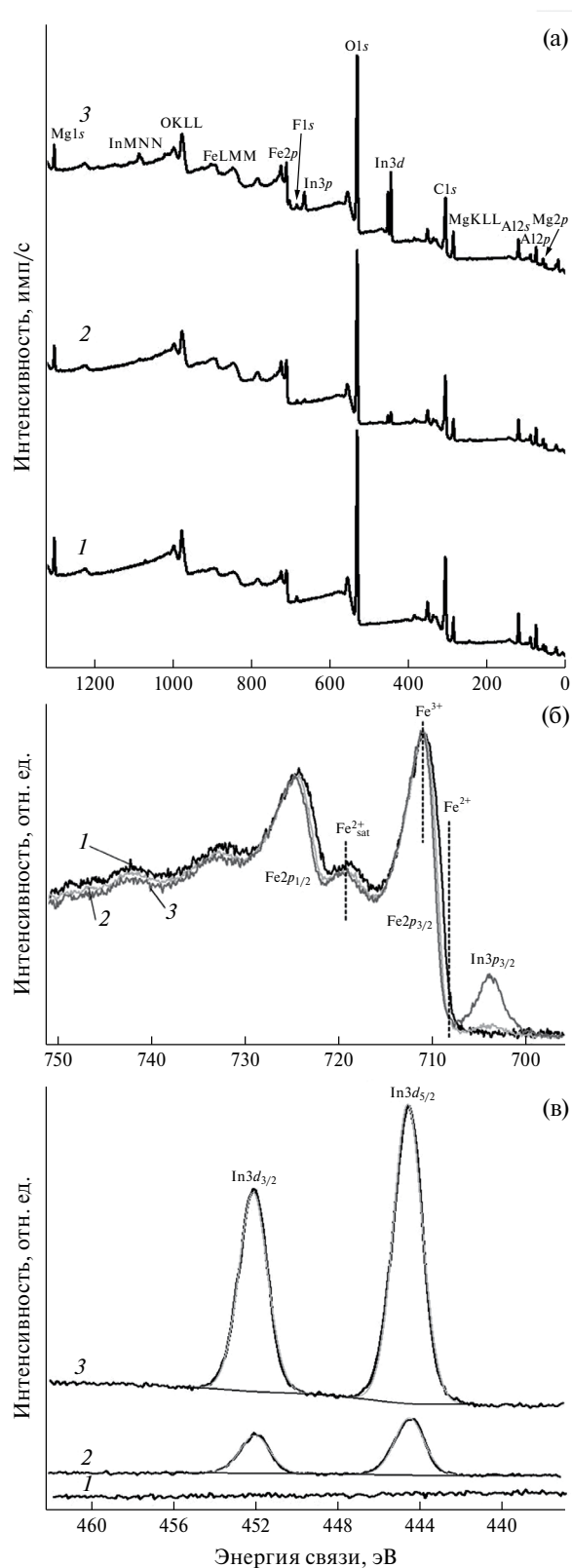


Рис. 5. Обзорные РФЭС-спектры (а), нормированные Fe2p-РФЭС-спектры (б), In3d-РФЭС- спектры (в) образцов: 1 – Fe/S, 2 – Fe&1%In/S, 3 – Fe&5%In/S.

Fe2p, РФЭС-спектры катализаторов были разложены на синтетические компоненты, соответствующие катионам Fe^{2+} и Fe^{3+} . Результаты этого анализа следующие: доли атомов Fe^{2+} составили 11, 1 и 0 ат. %, доли атомов Fe^{3+} составили 89, 99 и 100 ат. % для Fe/S, Fe&1In/S и Fe&5In/S соответственно, что подтверждает присутствие Fe^{2+} в образце Fe/S (табл. 5). Поскольку погрешность определения долей железа в различных окисленных состояниях оценивается приблизительно $\pm 5\%$, доля двухвалентного железа равная 1% в образце Fe&1In/S находится ниже достоверного предела обнаружения. Энергии связи РФЭС линий металлов приведены в табл. 5. Алюминий, магний и индий находятся на поверхности образцов в характерных для них степенях окисления +3, +2 и +3 соответственно.

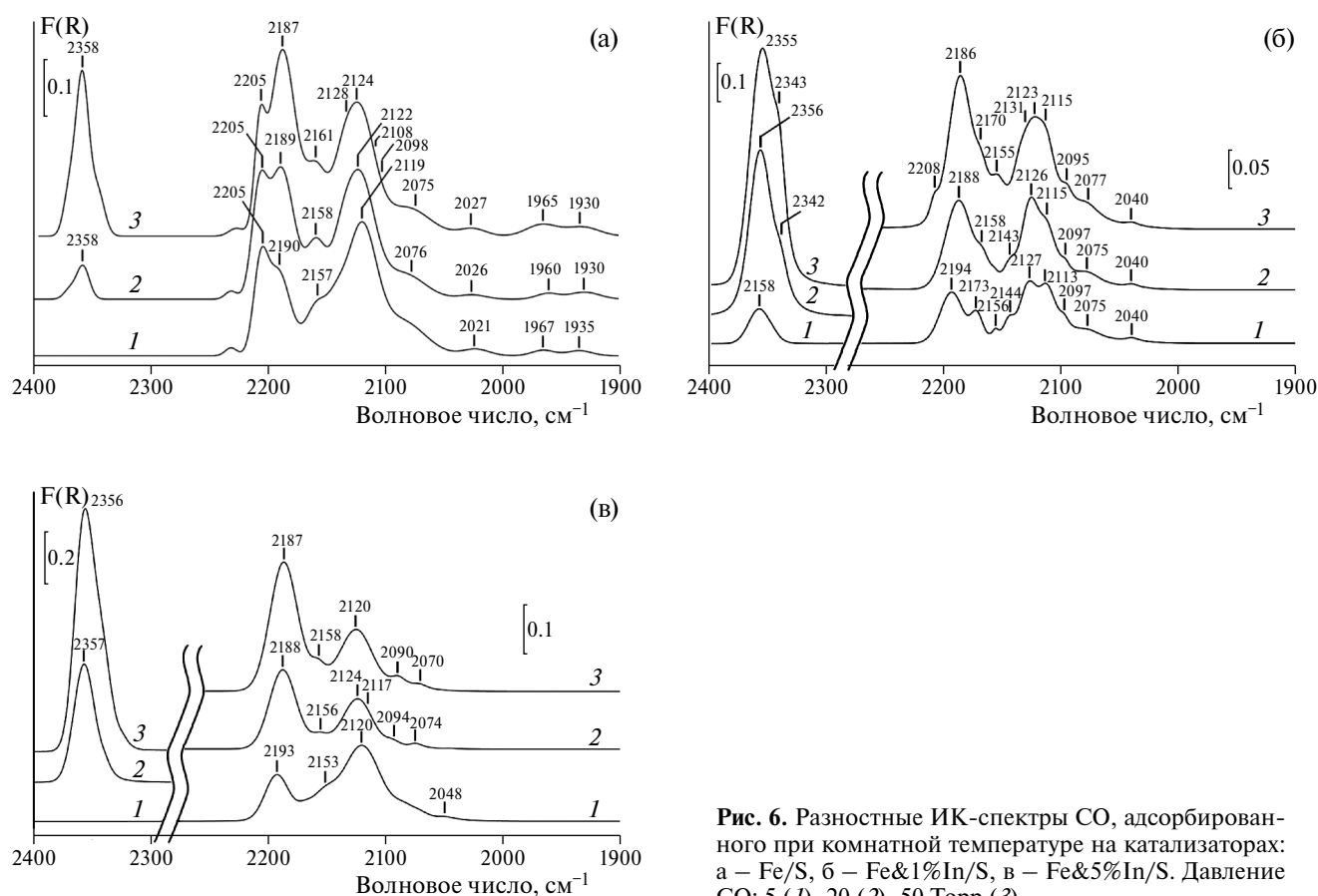
Таким образом, присутствие индия тормозит восстановление катионов железа Fe^{3+} до Fe^{2+} в условиях вакуума. Эти данные согласуются с данными ТПВ и магнитометрии о замедлении в присутствии индия процессов восстановления гематита до магнетита и далее до вюстита в более жестких условиях восстановления.

Для определения структурного и электронного состояния катионов и атомов железа на поверхности был использован метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Использование СО в качестве молекулы-зонда позволяет дифференцировать катионы в различной степени окисления, определять их электроноакцепторные свойства и оценивать их координационное окружение. После длительной экспозиции на воздухе основной железосодержащей фазой является оксид железа Fe_2O_3 . Однако, согласно данным литературных источников [25–27], катионы Fe^{3+} не образуют карбонильных комплексов, т.к. эти катионы находятся в координационно насыщенном состоянии и не способны образовывать устойчивых при комнатной температуре комплексов с молекулами со слабыми электронно-донорными свойствами. Поэтому наблюдаемые в высокочастотной области спектра полосы поглощения относятся к карбонильным комплексам с координационно ненасыщенными (КН) катионами Fe^{2+} .

На рис. 6а приведены разностные ИК-спектры СО, адсорбированного при комнатной температуре и давлениях 5, 20 и 50 Торр на поверхности катализатора Fe/S. Спектры образованы суперпозицией нескольких групп полос поглощения (ПП). В высокочастотной области спектра наблюдается суперпозиция, образованная ПП 2205 см^{-1} карбонильных комплексов с изолированными катионами Fe^{2+} [25], $2190\text{--}2187\text{ см}^{-1}$ отвечающая линейной форме адсорбции СО на структурах типа $[\text{FeOFe}]^{2+}$ [28]. Полоса $2157\text{--}2161\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к трикарбонильным формам адсорбции на катионах железа, входящих в алюминат железа [28, 29]. В низкочастотной области спектра наблюдается интенсивная суперпозиция нескольких ПП

Таблица 5. Энергии связи, соответствующие им степени окисления, и доли атомов железа в различных степенях окисления на поверхности образцов по данным РФЭС

Спектр	Энергия связи линий металлов, эВ / Доли атомов железа в различных степенях окисления на поверхности образцов по данным РФЭС, %			Степень окисления
	Fe/S	Fe&1In/S	Fe&5In/S	
Fe2p _{3/2}	709.2 / 11 710.7 / 89	709.3 / 1 710.8 / 99	0 / 0 711.0 / 100	Fe ²⁺ Fe ³⁺
In3d _{5/2}	—	444.5	444.6	In ³⁺
Al2p	74.4	74.4	74.4	Al ³⁺
Mg2p	50.0	50.0	50.1	Mg ²⁺

**Рис. 6.** Разностные ИК-спектры СО, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах: а – Fe/S, б – Fe&1%In/S, в – Fe&5%In/S. Давление СО: 5 (1), 20 (2), 50 Торр (3).

с максимумом при 2119–2124 см⁻¹. Полоса 2119–2124 см⁻¹ может быть отнесена к адсорбции СО на структурах типа Fe²⁺–О в окружении атомов металлического железа [29]. Одновременно можно выделить небольшой вклад ПП 2128–2130 см⁻¹, относимой к тетракарбонильным формам адсорбции на катионах Fe⁺, стабилизированных карбонильным окружением [30, 31]. На склоне интенсивной ПП 2119–2124 см⁻¹ может быть выделен слабый вклад ПП 2108 и 2098 см⁻¹, которые также могут быть отнесены к адсорбции на кластерах типа Fe²⁺–О

в окружении атомов Fe⁰, по-видимому, отличающихся локальным окружением [31]. Малоинтенсивная ПП при 2075 см⁻¹ соответствует адсорбции СО на структурах типа Fe⁰–О, а 2021–2027 см⁻¹ – к адсорбции на атомах Fe⁰ [29]. Наблюдается также вклад ПП субкарбонильных форм адсорбции СО с частотами 1960–1967 и 1930–1935 см⁻¹ [25].

Таким образом основной формой железа, образующего связь с СО, являются катионы Fe²⁺ как на поверхности оксида (ПП 2205–2187 см⁻¹) так

и на поверхности зародышей металлической фазы (ПП 2119–2098 см^{-1}). Вклад комплексов с атомами железа Fe^0 незначителен.

Согласно данным РФЭС на поверхности образцов $\text{Fe}\&1\text{In}/\text{S}$ и $\text{Fe}\&5\text{In}/\text{S}$ концентрация катионов Fe^{2+} крайне незначительна, поэтому можно было бы ожидать отсутствие центров адсорбции CO на этих системах. Однако в условиях термовакuumной обработки формируются электроноакцепторные центры, способные образовывать комплексы с CO .

Введение 1% индия способствует возникновению структурной неоднородности поверхности и появлению новых центров адсорбции CO и, как следствие, появлению новых ПП в спектре. Спектр адсорбированного на поверхности системы $\text{Fe}\&1\text{In}/\text{S}$ монооксида углерода в высокочастотной области образован суперпозицией полос 2208 см^{-1} комплексов с изолированными катионами Fe^{2+} , ПП 2184–2186 см^{-1} линейной формы адсорбции на кластерах $[\text{FeOFe}]^{2+}$, ПП 2170–2173 см^{-1} ди- или три-карбонильной формы адсорбции на структурах типа $[\text{FeO}]^{2+}$ [28] и 2156–2158 см^{-1} три-карбонильной формы адсорбции на катионах железа, входящих в состав алюмината. В низкочастотной области спектра наблюдается суперпозиция ПП, в которой наиболее интенсивной является ПП 2123–2127 см^{-1} , отвечающая адсорбции CO на структурах типа $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ в окружении атомов Fe^0 . В то же время существенный вклад, особенно при малых давлениях CO , вносит ПП 2113–2115 см^{-1} , в виде плеча проявляется ПП 2095–2097 см^{-1} . Эти две ПП мы также относим к адсорбции на структурах $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ в окружении атомов Fe^0 , отличающихся локальным окружением. Присутствуют также ПП 2075–2077 см^{-1} , отвечающая адсорбции на структурах типа Fe^{2+} в окружении атомов Fe^0 .

Природа ПП 2143–2144 и 2040 см^{-1} является дискуссионной. Полосу 2143–2144 см^{-1} мы относим к три-карбонильной форме адсорбции на катионах Fe^{2+} , аналогичной адсорбции на алюминате железа, тогда как ПП 2040 см^{-1} – к адсорбции CO на структурах вида Fe^0-O в окружении атомов Fe^0 [29].

В сравнении с немодифицированным образцом можно отметить, что интенсивность ПП примерно в 2 раза ниже, что обусловлено ингибирующим действием индия по отношению к восстановлению катионов железа Fe^{3+} до Fe^{2+} . Кроме этого, в спектре отсутствуют ПП субкарбонильных форм адсорбции с частотами ниже 2000 см^{-1} , характерных для адсорбции на металлических частицах. Одновременно наблюдается ПП 2040 см^{-1} комплексов с атомами железа в координационную сферу которых входит кислород, но, в то же время отсутствует наблюдавшаяся на не модифицированном образце ПП 2020 см^{-1} , характерная для адсорбции на атомах железа, в координационной сфере которых присутствуют только атомы железа.

На поверхности образца $\text{Fe}\&5\text{In}/\text{S}$ центры адсорбции значительно однороднее, чем на поверхности системы $\text{Fe}\&1\text{In}/\text{S}$. Спектр образован суперпозицией ПП 2193–2187 см^{-1} линейной формы адсорбции на кластерах $[\text{FeOFe}]^{2+}$, 2153–2158 см^{-1} три-карбонильной формы адсорбции на катионах железа, входящих в состав алюмината, суперпозиция ПП 2120–2124 и 2090–2094 см^{-1} с небольшим вкладом ПП 2117 см^{-1} отвечающая адсорбции CO на структурах типа $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ в окружении атомов Fe^0 и ПП 2048 см^{-1} адсорбции CO на структурах вида Fe^0-O в окружении атомов Fe^0 . Следует отметить форму ПП 2193–2187 и 2120–2124 см^{-1} близкую к симметричной, что указывает на незначительную интенсивность других пп с близкими частотами. Интересной особенностью является понижение интенсивности ПП 2120 см^{-1} при экспозиции в атмосфере CO со ступенчатым повышением давления с 5 до 50 Торр, при этом не наблюдается роста ПП, связанных формами адсорбции на металлическом железе. Очевидно, что происходит окисление поверхности и эволюция кластеров типа $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ в окружении атомов Fe^0 к структурам типа $[\text{FeOFe}]^{2+}$.

Таким образом, введение индия приводит к подавлению части центров адсорбции CO . При этом на поверхности индий-содержащих образцов практически полностью подавляются центры, связанные с атомами Fe^0 в окружении атомов Fe^0 на поверхности металлических частиц (или кластеров со структурой металла), однако присутствуют центры, связанные с катионами Fe^{2+} в окружении атомов Fe^0 и центры Fe^0 , в координационную сферу которых входят атомы кислорода. Косвенно это указывает на частичное восстановление железа в процессе термовакuumной обработки, но на поверхности формируются лишь небольшие кластеры со структурой металлической фазы. При этом в качестве центров адсорбции выступают или атомы, в координационной сфере которых присутствует кислород, или катионы железа Fe^{2+} . Формирования поверхности металлической фазы не происходит. В области 2342–2358 см^{-1} наблюдается полоса координированного поверхностью CO_2 , образовавшегося в результате реакции CO с кислородом поверхности. Согласно [25] образование CO_2 возможно в результате взаимодействия адсорбированного CO с кислородом гидроксильных групп. Введение In способствует росту окислительной способности поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные ТПВ и магнитометрии *in situ* показали, что индий выступает ингибитором процессов восстановления гематита до магнетита и последующего процесса образования вюститита. Концентрация магнетита в образце, содержащем 5мас. % In в 6

раз ниже, чем в образце в отсутствие индия. Однозначно вывод о ингибирующем действии индия на стадию восстановления до металлического железа сделать нельзя, поскольку наблюдаемые намагниченности всех КТ при температуре завершения процесса восстановления 550°C не сильно отличаются друг от друга (рис. 3а). Смещение профилей ТПВ в сторону меньших температур и, особенно, значительное уменьшение скорости поглощения H_2 (рис. 1а) при модифицировании КТ индием свидетельствует об изменении протекания процесса восстановления. Подтверждением этого вывода является появление плато в зависимости намагниченности от температуры для образца с 5мас. % In и существенное уменьшение количества фазы магнетита (рис. 3а, кривая 3). Мы предполагаем одновременное образование вюстита и магнетита в этой области температур, однако, присутствие вюстита, не обладающего намагниченностью, трудно установить из-за его термодинамической неустойчивости.

На основании результатов ДТА/ДТГ сделан вывод о том, что в Fe-нанесенных системах в присутствии In наблюдается торможение процесса удаления кристаллизационной и химически связанной воды, а также разложения нитратов индия и железа.

По данным РФЭС присутствие In препятствует восстановлению катионов Fe^{3+} на поверхности до Fe^{2+} в слабо восстановительных условиях (вакуум). В то же время в более жестких условиях восстановления (термовакuumная обработка) на поверхности In-содержащих систем формируются центры адсорбции, связанные с Fe^{2+} . Ингибирующее действие индия проявляется в том, что количество таких центров на In-содержащих системах 2 раза ниже по сравнению с не модифицированным образцом. Сопоставление данных метода РФЭС с результатами магнитометрии показало, что как по данным метода магнитометрии (объемного метода), так и метода РФЭС (поверхностного метода), для In-содержащих КТ происходит торможение процесса восстановления гематита до магнетита, а возможно и термодинамически неустойчивого в условиях эксперимента вюстита. Присутствие In также препятствует образованию металлических частиц на поверхности КТ.

Таким образом, результаты, полученные методом ТПВ, магнитным методом *in situ*, методом РФЭС и методом ИК-спектроскопии показали сопоставимые результаты по влиянию индия на восстановление активной фазы катализаторов. Модифицирование индием заметно ингибирует процесс восстановления гематита до магнетита, но не оказывает значимого влияния на процесс восстановления до железа.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы

развития Московского университета при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госбюджетной темы: “Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ” ААА-А21-121011990019-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692.
2. Qi Z.Y., Chen L.N., Zhang S.C. et al. // Appl. Catal. A Gen. 2020. V. 602. P. 117701.
3. Zhang Q., Kang J., Wang Y. // ChemCatChem. 2010. V. 2. P. 1030.
4. Liu Q.-Y., Shang C., Liu Z.-P. // J. Phys. Chem. Lett. 2022. V. 13. № 15. P. 3342.
5. Liu B., Li W., Zheng J. et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 5288.
6. Girardon J.S., Quinet G., Griboval-Cocstant A. et al. // J. Catal. 2007. V. 248. P. 143.
7. Fujimori S., Inoue S. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. № 5. P. 2034.
8. Zhou X.-L., Felcher G.P., Chen S.-H. // Phys. B. 1991. V. 173. № 1–2. P. 167.
9. Han W., Wang L., Li Z. et al. // Appl. Catal. A. 2019. V. 572. P. 158.
10. Zhao L., Liu G., Jinlin L.I. // Chin. J. Catal. 2009. V. 30. P. 637.
11. Abbasi A., Ghasemi M., Sadighi S. // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2014. V. 9. № 1. P. 23.
12. Hexana W.M., Coville N.J. // Appl. Catal. A: General. 2010. V. 377. № 1–2. P. 150.
13. Bavykina A., Yarulina I., Al Abdulghani A.J. et al. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 8. P. 6910.
14. Martin O., Martin A.J., Mondelli C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 6261.
15. Lin J., Li B., Cao J. et al. // J. of CO₂ Utilization. 2022. V. 65. P. 102243.
16. Панкина Г.В., Харланов А.Н., Чернавский П.А. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 3. С. 61.
17. Панкина Г.В., Шумянец А.В., Черняк С.А., Лунин В.В. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 665.
18. Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 605.
19. Chernavskii P.A., Kazak V.O., Pankina G.V. et al. // ChemCatChem. 2016. V. 8. N2. P. 390.
20. Kiatphuengporn S., Jantaratana P., Limtrakul J., Chareonpanich M. // Chem. Eng. J. 2016. V. 306. P. 866.
21. Николаев В.И., Шипилин А.М. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 6. С. 1029.
22. Dormann J.L., Fiorani D. Magnetic properties of fine particles. North-Holland, Amsterdam. 1992. P. 255.

23. *Sonsupap S., Swatsitang E., Maensiri S., Wongsaprom K.* // Chiang Mai J. Sci. 2015. V. 42. № 3. P. 752.
24. *Lokteva E.S., Shishova V.V., Maslakov K.I. et al.* // Applied Surface Science. 2023. V. 613. P. 156022.
25. *Davydov A.* Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. Wiley. 2003. 668 p.
26. *Angell C., Schaffer P.C.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 1413.
27. *Ballivet-Tkatchenko D., Coudurier G.* // Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 558.
28. *Couble J., Bianchi D.* // Applied Catalysis A: Gen. 2011. V. 409–410. P. 28.
29. *Wielers A.F.H., Kock A.J.H.M., Hop C.E.C.A. et al.* // J. Catal. 1989. V. 117. P. 1.
30. *Mihaylov M., Ivanova E., Chakarova K. et al.* // Applied Catalysis A: Gen. 2011. V. 391. P. 3.
31. *Fellah M.F.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 1940.