

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Бродский Олег Романович

КУРСОВАЯ РАБОТА

Применение электронно-парамагнитного резонанса для исследования активных центров катализатора

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №18304

Научный руководитель:

Якушкин С. С.

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

Вячеславов Л. Н.

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума

Симонов А. А.

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Аннотация

Методом ЭПР, в том числе в режиме in-situ, исследован образец дисульфида молибдена. В результате проделанной работы можно заключить, что в образце после сульфидирования наблюдается два неэквивалентных соединения молибдена. Исследования ЭПР в режиме in-situ показало, что в условиях реакции сульфидирования преимущественно наблюдается только одно из этих соединений. Сделан вывод о том, что наблюдаемый сигнал можно отнести к активной фазе катализатора.

Оглавление

1. Введение	4
2. Теоретическая часть	5
2.1 Молибден-сульфидный катализатор	5
2.2 Электронно-парамагнитный резонанс	6
3. Экспериментальная часть	9
3.1 Описание установки	9
3.2 Образцы	10
4 Результаты и обсуждение	11
5. Основные результаты и выводы	16
Список используемой литературы	16

1. Введение

Огромное количество реакций в промышленности проводятся с использованием катализаторов. Катализатор — это вещество или материал, увеличивающий скорость протекания реакции, которое само в реакции не расходуется. В промышленности предпочтительны гетерогенные катализаторы, так как они позволяют проводить химический процесс в непрерывном режиме, когда реагенты пропускают через реактор, наполненный твёрдым катализатором. Использование же гомогенных катализаторов (обычно это растворы каталитически активных соединений) вынуждает технологов проводить химический процесс в периодическом режиме, включающем дополнительную стадию отделения продуктов реакции от катализатора. В случае применения гетерогенных катализаторов этого не требуется.

Современная теория гетерогенных катализаторов основана на понятии активных центров (это атомы ионы или группа атомов, выемки и горки на поверхности катализатора), которые непосредственно участвуют в процессе реакции. Массивная (объемная) часть гетерогенного катализатора не принимает участия в реакции и выполняет роль основания или подложки, на которой закреплены активные центры. Строение и структура активного центра определяют реакционную способность и каталитические свойства гетерогенного катализатора.

Большое количество современных гетерогенных катализаторов представляют собой соединения переходных металлов (d-элементов), например никелевые катализаторы гидрирования, Fe- и Co-содержащие катализаторы процесса Фишера-Тропша, катализаторы на основе соединений меди и др. Активным центром этих катализаторов являются ионы переходных металлов.

Электронно-парамагнитный резонанс (ЭПР) мощный метод исследования структуры, и строения, который отличают высокая чувствительность, возможность проведения экспериментов непосредственно в условиях химической реакции (in-situ). Метод ЭПР применяется в том числе для исследования твердых гетерогенных катализаторов и их взаимодействия с молекулами реагента. Из принципа своей работы он может работать только с парамагнетиками, веществами, в которых есть атомы с ненулевым магнитным моментом электронной оболочки. Многие d-элементы как Ni, Cu, Fe, Cr, V, Mo, Mn встречаются в составе парамагнитных соединений. Для d-элементов характерно наличие нескольких степеней окисления, то есть конфигураций

ионов с различным числом электронов в электронной оболочке, с различным магнитным моментом.[1]

Современные подходы к изучению гетерогенных катализаторов и их активных центров подразумевают исследование непосредственно в ходе реакции. В условиях повышенной температуры, в контакте с реакционной средой активный центр, например ион d-элемента, может изменять свои свойства, часто встречается изменение степени окисления иона. Таким образом, для понимания механизмов работы катализатора необходимо изучать их в условиях приближенных к реальным, так как после охлаждения и извлечения из реакции структура активного центра может измениться.

2. Теоретическая часть

2.1 Молибден-сульфидный катализатор

Ископаемые углеводороды являются важным ресурсом для современной экономики, не только как топлива, но и как источник органических субстратов для химической промышленности. Так как ископаемые углеводороды являются невозобновляемым ресурсом, все важнее становится вопрос переработки тяжелых фракций нефти, шельфовых нефтей, продуктов крекинга и биотоплива. Важную роль в этих процессах играет катализ, например катализаторы гидроочистки [2]. Обычно в роли катализаторов гидроочистки используют слоистые наночастицы дисульфида молибдена, с включенными атомами кобальта или никеля на боковых гранях [3].

Важную роль в приготовлении таких молибден-сульфидных катализаторов играют распределение активного металла, степень сульфидирования, количество атомов кобальта или никеля расположенных на гранях образующихся наночастиц [3].

Важным свойством молибден-сульфидных катализаторов является низкая стабильность сульфидных наночастиц. При хранении на воздухе происходит их окисление, с образованием оксидной фазы. Одним из решений данной проблемы является сульфидирование катализатора непосредственно перед началом его использования в реакции гидроочистки при помощи нагревания, например в токе сероводорода [4]. В этом случае очевидным становится то, что для понимания механизма работы катализатора и структуры его активных центров необходимо применять физико-химические методы в режиме in-situ.

2.2 Электронно-парамагнитный резонанс

Магнитные свойства атомов и молекул определяются магнитными моментами электронов, а также протонов и нейтронов, входящих в состав атомных ядер. Магнитные моменты атомных ядер существенно меньше магнитных моментов электронов, поэтому магнитные свойства вещества определяются главным образом магнитными моментами электронов. Магнитные свойства электронов в атомах обусловлены их орбитальным движением вокруг ядра (орбитальный механический момент), а также существованием собственного механического момента электрона, получившего название спина.

Рассмотрим магнитные свойства свободного парамагнитного атома. Согласно законам квантовой механики, орбитальный механический момент

$p_l = \hbar\sqrt{l(l+1)}$, где l - орбитальное квантовое число. Орбитальный магнитный момент электрона $\mu_l = \mu_B\sqrt{l(l+1)}$, где $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ – магнетон Бора. Электрон также обладает собственным механическим моментом (спином) и, соответственно, собственным магнитным моментом. В случае чисто спинового магнетизма механический и магнитный моменты электрона

$$p_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}, \mu_s = 2\mu_B\sqrt{s(s+1)},$$

где s - спиновое квантовое число электрона, равное $\frac{1}{2}$. Отношение магнитного момента к механическому моменту электрона $\gamma = -g\frac{e}{2mc}$ называется гиромагнитным соотношением. Множитель g называется фактором Ланде и для случая магнетизма, обусловленного орбитальным движением электрона равен $g=1$, и $g=2$ в случае чисто спинового магнетизма. [5]

Важно отметить, что в выражение для связи магнитного и механического моментов электрона не входит постоянная Планка. Это позволяет рассмотреть задачу о движении магнитного момента парамагнитного атома в классическом приближении, пренебрегая, до определенной степени квантовой природой магнетизма.

Магнитный момент $\mathbf{M}$ парамагнитного образца складывается из магнитных моментов μ_i входящих в него парамагнитных частиц, $\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \mu_i$ где N – число парамагнитных частиц. При отсутствии внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$ хаотическое тепловое движение парамагнитных частиц приводит к усреднению до нуля суммарного магнитного момента ($\mathbf{M} = 0$). Если поместить образец в постоянное магнитное поле $\mathbf{H}$, магнитные моменты парамагнитных частиц ориентируются вдоль направления вектора $\mathbf{H}$, поэтому возникает отличный от нуля суммарный магнитный момент, то есть образец намагничивается. Чем больше напряженность магнитного поля, тем сильнее намагничивается образец. В сравнительно слабых магнитных полях величина индуцируемого магнитного

момента $\mathbf{M}$ пропорциональна напряженности поля: $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$, где χ – магнитная восприимчивость (для типичных парамагнетиков обычно $\chi \cong 10^{-3} - 10^{-6}$).

Допустим, что парамагнитные свойства образца определяются магнитными моментами μ_i входящих в него частиц, например магнитных моментов неспаренных электронов парамагнитных атомов или молекул. При отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты отдельных парамагнитных частиц ориентированы хаотически, поэтому суммарный магнитный момент образца равен нулю. Во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}_0$ образец намагничивается, то есть возникает неравный нулю суммарный магнитный момент $\mathbf{M}$, ориентированный по направлению поля.

Поведение магнитного момента $\mathbf{M}$ во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}_0$ можно уподобить движению магнитного волчка, имеющего механический момент количества движения $\mathbf{J}$. Магнитный момент волчка пропорционален его механическому моменту: $\mathbf{M} = \gamma \mathbf{J}$ (в случае электрона векторы $\mathbf{M}$ и $\mathbf{J}$ ориентированы в противоположные стороны, то есть $\gamma < 0$). В магнитном поле $\mathbf{H}_0$ на волчок действует вращательный момент, определяемый векторным произведением $[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_0]$. Уравнение движения магнитного момента $\mathbf{M}$ в постоянном магнитном поле $\mathbf{H}_0$ имеет вид

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \gamma [\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_0]$$

Из этого уравнения следует, что магнитный момент $\mathbf{M}$ будет прецессировать (совершать круговые вращения) вокруг вектора $\mathbf{H}_0$ с круговой частотой

$$\omega_L = -\gamma \cdot H_0.$$

Это явление называется ларморовской прецессией (рис. 1)

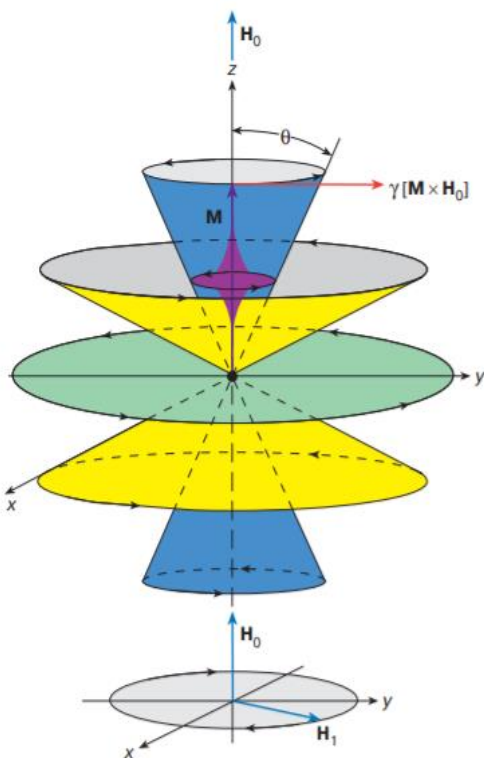


Рис.1
Прецессия магнитного момента $\mathbf{M}$ парамагнетика в постоянном магнитном поле $\mathbf{H}_0$

Допустим теперь, что помещенный в постоянное магнитное поле $\mathbf{H}_0$ образец облучается сравнительно слабым переменным электромагнитным полем, у которого вектор магнитного поля $\mathbf{H}_1(t)$ перпендикулярен постоянному магнитному полю $\mathbf{H}_0$ ($\mathbf{H}_1 \perp \mathbf{H}_0$ и $|\mathbf{H}_1| \ll |\mathbf{H}_0|$). Допустим также, что переменное поле $\mathbf{H}_1(t)$ поляризовано по кругу, то есть вектор $\mathbf{H}_1(t)$ вращается в плоскости xy с круговой частотой $\omega_1 = 2\pi\nu_1$ (рис. 1). Это значит, что

теперь на магнитный момент $\mathbf{M}$ будет действовать дополнительный вращательный момент $[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_1(t)]$, создаваемый переменным магнитным полем. Если частота электромагнитного излучения ω_1 сильно отличается от частоты ларморовской прецессии ω_L , то переменное поле $\mathbf{H}_1(t)$ не будет оказывать существенного влияния на прецессию вектора $\mathbf{M}$ (желтый конус на рис.1). В этом случае разность фаз между векторами $\mathbf{M}(t)$ и $\mathbf{H}_1(t)$ непостоянна, поэтому среднее по времени значение дополнительного вращательного момента $[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_1(t)]$ будет равно нулю. Однако по мере приближения частоты переменного электромагнитного поля ω_1 к частоте ларморовской прецессии ω_L влияние переменного поля $\mathbf{H}_1(t)$ на движение вектора $\mathbf{M}$ будет становиться заметнее. При совпадении частот ω_1 и ω_L векторы $\mathbf{M}(t)$ и $\mathbf{H}_1(t)$ будут вращаться синхронно. Это значит, что в условиях резонанса ($\omega_1 = \omega_L$) абсолютная величина дополнительного вращательного момента $[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_1(t)]$ будет постоянна и всегда отлична от нуля. Поэтому даже слабое переменное поле $\mathbf{H}_1(t)$ может существенно влиять на прецессию вектора намагниченности $\mathbf{M}(t)$. Под действием переменного поля $\mathbf{H}_1(t)$ угол прецессии θ станет периодически изменяться: вектор намагниченности $\mathbf{M}(t)$ будет то приближаться к плоскости xy , то удаляться от нее (рис. 1) [6].

Энергия магнитного момента $\mathbf{M}$ во внешнем магнитном поле зависит от его ориентации, $E = -(\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}) = -|\mathbf{M}| \cdot |\mathbf{H}| \cdot \cos\theta$. Отклонение вектора намагниченности $\mathbf{M}(t)$ от оси z (увеличение угла прецессии θ) отвечает увеличению энергии парамагнетика, которое происходит за счет поглощения энергии переменного магнитного поля $\mathbf{H}_1(t)$. Приближение вектора $\mathbf{M}(t)$ к оси z (уменьшение угла θ) сопровождается понижением энергии магнитного момента $\mathbf{M}$, которая будет выделяться в форме электромагнитного излучения с резонансной частотой $\omega_{\text{рез}} = \omega_L$. Таким образом, если отвлечься от процессов магнитной релаксации, то оказывается, что в течение полупериода, когда вектор $\mathbf{M}(t)$ приближается по направлению к вектору внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0$, энергия переменного магнитного поля будет излучаться образцом, а во время следующего полупериода – поглощаться. Поэтому, казалось бы, в целом парамагнитный образец не должен поглощать энергию электромагнитного излучения. Однако спины могут безызлучательно (в виде тепла) отдавать поглощаемую ими энергию решетке, в результате чего резонансное поглощение энергии будет преобладать над излучением. Так можно объяснить явление ЭПР в рамках классической (неквантовой) физики [7].

3. Экспериментальная часть

3.1 Описание установки

Для регистрации спектров ЭПР использовали радиоспектрометр Bruker ELEXSYS 500. Образцы помещали в центр прямоугольного низкотемпературного TE102 с магнитной компонентой СВЧ поля перпендикулярной направлению внешнего магнитного поля, позволяющего работать при температурах 100-500 К. Спектрометр позволял проводить регистрацию спектров поглощения при частотах СВЧ излучения ~ 10 ГГц (X-band). Полученный спектр отображает не сам сигнал, а его производную.

Для исследования при повышенных температурах использовался высокотемпературный цилиндрический резонатор, оснащенный системой нагрева потоком газа (сжатый воздух или инертная смесь), позволяющий регистрировать спектры ЭПР при температурах вплоть до 1000°C.

Для in-situ экспериментов в условиях реакции сульфидирования образец в кварцевой ампуле соединялся с источником сероводорода гибким шлангом. Температура контролировалась при помощи внешней термопары. Принципиальная схема эксперимента изображена на рис. 2.

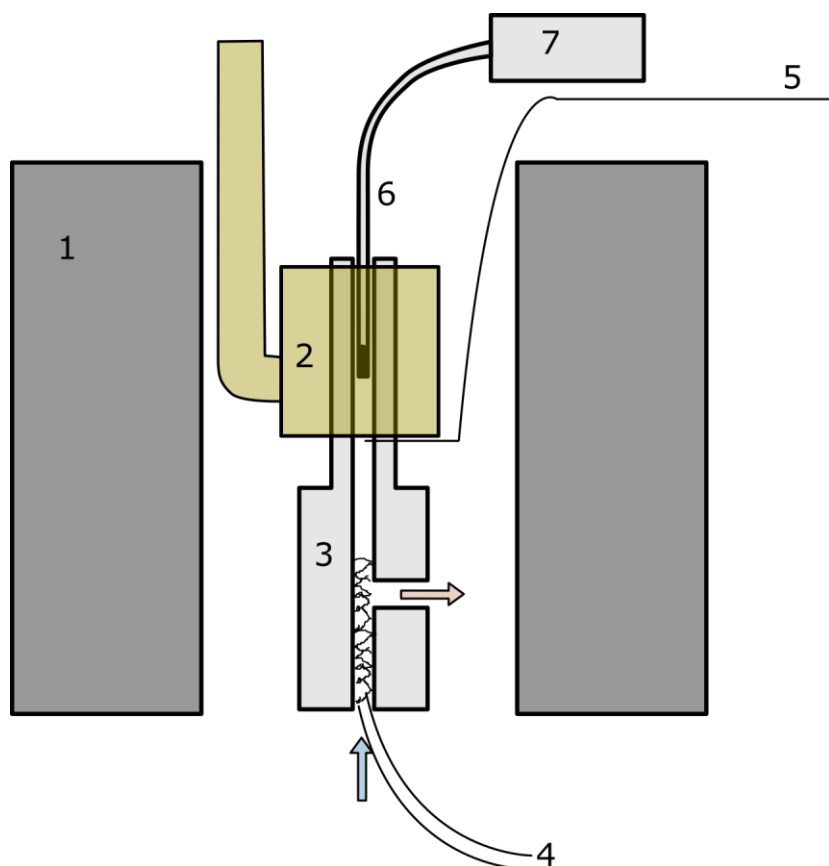


Рис. 2 Схема установки для эксперимента: 1-электромагнит, 2-резонатор с исследуемым образцом, 3-сосуд Дьюара, 4-нагревательная система, стрелками обозначено направление потока газа, 5-термопара, 6-гибкий шланге, 7- источник сероводорода.

3.2 Образцы

Исследовался образец молибден-сульфидного катализатора с атома никеля. Изначально раствором, содержащем ионы молибдена и никеля, пропитывалась матрица носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Далее образец сушился при температуре 383 K на протяжении 4 часов. Из работы [4] следует, что в этом образце после сушки образуются частицы фосфатов молибдена и никеля.

Для получения молибден-сульфидного катализатора образец обрабатывали в атмосфере сероводорода при температуре 613 K в течение 6 часов. [4]

В данной работе исследовались образцы после сушки и после сульфидирования.

4 Результаты и обсуждение

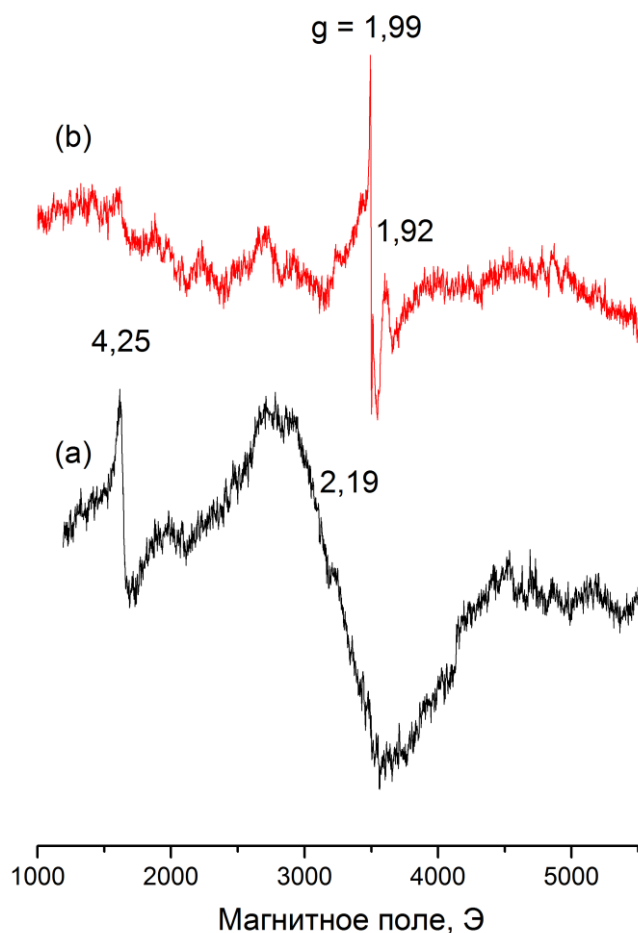


Рис. 3 Спектры ЭПР образца COSMO211 а) до сульфидирования б) после сульфидирования

(1) обычно а выше, чем б; 2) увеличить размер шрифта)

На рисунке 3 представлены спектры ЭПР для образца COSMO211 полученного после стадии прокалки (а) и после сульфидирования (б). После прокалки в спектре образца наблюдаются два сигнала с g -фактором (до этого не найдено объяснение g -фактора и непонятно, почему пички так истолкльваются) 4,25 и 2,19. Характерный сигнал $g=4,25$ можно отнести к примесным ионам Fe(III) в матрице оксида алюминия (подложки). Сигнал с g равным 2,19 имеет большую ширину (это невозможно заметить на рисунке) и однозначно соотнести его с каким-либо конкретным ионом затруднительно. Можно утверждать, что в образце имеются парамагнитные центры с широким распределением параметров локального окружения.

После сульфидирования наблюдается уменьшение интенсивности сигнала $g=4,25$. Это может свидетельствовать о сульфидировании ионов железа в матрице Al_2O_3 . В районе $g=2$ возникает сигнал сложной формы, можно выделить несколько компонент, узкую и широкую линии с $g=1,99$ и еще одну

линию с $g=1,92$. Параметры этого сигнала схожи с данными статьи [8] для сигнала ионов молибдена в структуре аморфного MoS_2 . (какие параметры схожи и откуда получен вывод об образовании сульфида молибдена в следующем предложении?) Можно заключить, что в ходе обработки образца сероводородом происходит образование сульфида молибдена. Остается вопрос о том, относятся ли эти сигналы к одному сорту локального окружения иона молибдена или в образце наблюдается несколько неэквивалентных позиций для молибдена.

Для проверки этого можно измерить температурную зависимость сигнала поглощения ЭПР этого образца.

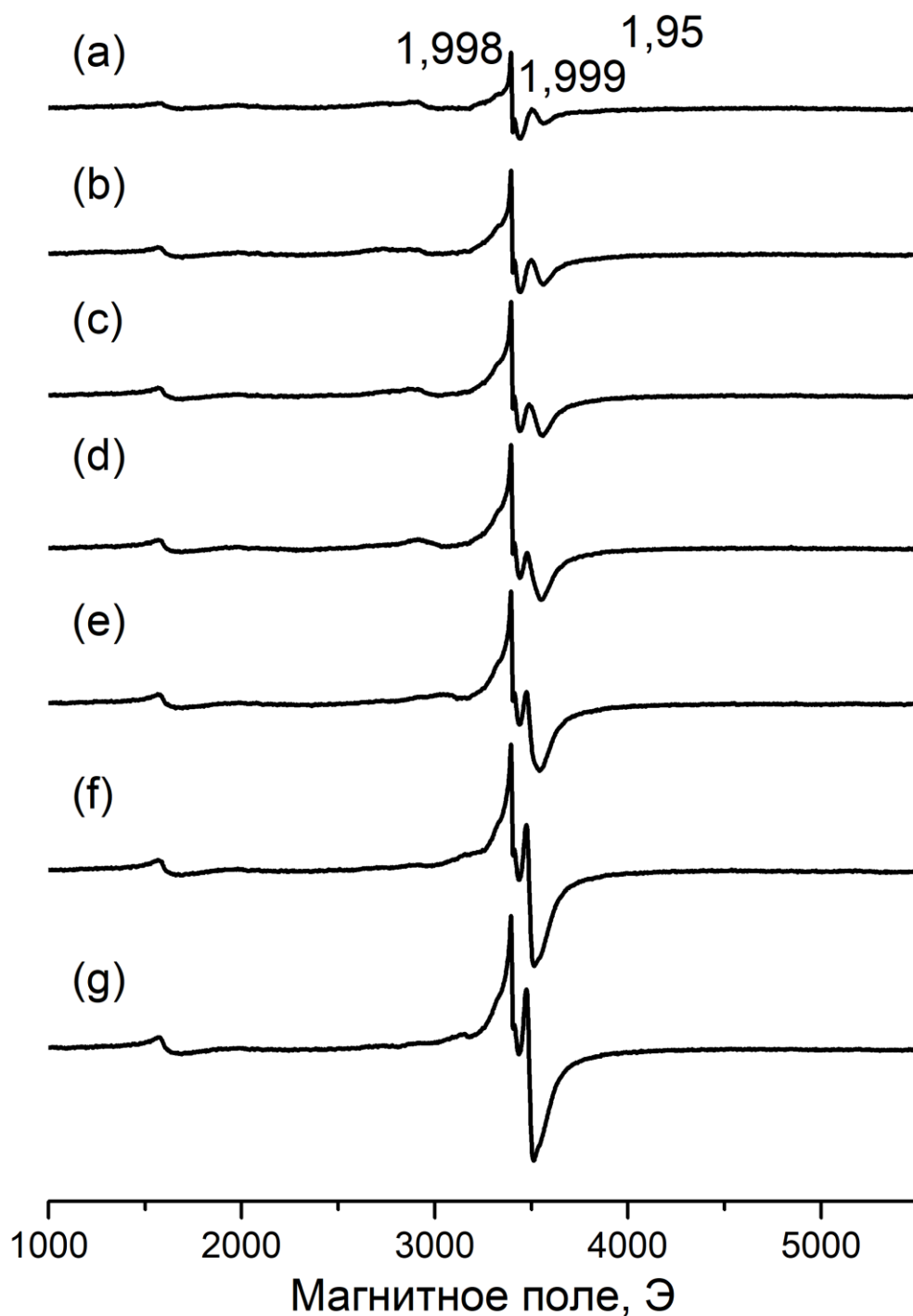


Рис. 4 Спектры ЭПР образца COSMO211 после реакции при температуре а) 273 К; б) 200 К; в) 180 К; д) 160 К; е) 140 К; ф) 120 К; г) 110 К

На рис.4 представлены спектры, полученные в результате охлаждения образца COSMO211 после реакции. При понижении температуры интенсивность сигнала с g-фактором 1,92 повышается быстрее, чем для сигнала с $g=1,99$. (где какой сигнал и какой повышается быстрее не ясно, а 1.92 вообще не отмечен)

Также наблюдается изменение ширины этого сигнала (рис.5). Это указывает на различную природу этих сигналов, то есть в образце имеются по крайней мере 2 неэквивалентные позиции молибдена. (изменение ширины трудно заметить по спектрам производных сигнала. Как они определяются для рисунка 5? Может для наглядности проинтегрировать спектры?)

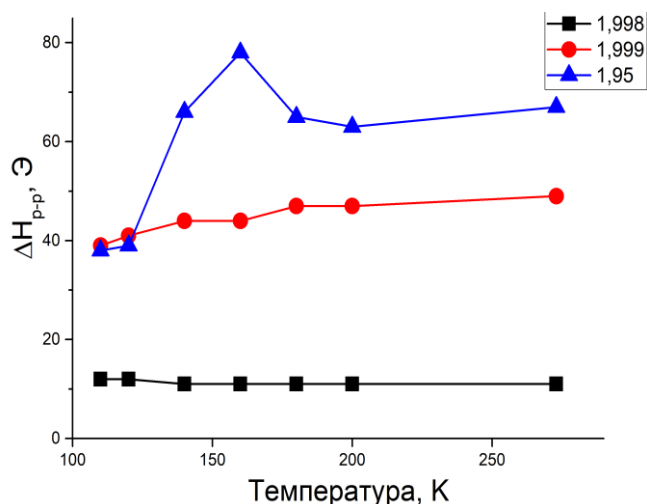


Рис. 5 Зависимость пиковой ширины от температуры для образца COSMO211 после сульфидирования

На рис. 5 представлена зависимость ширины компонент сигнала ЭПР образца COSMO211 после сульфидирования от температуры. График правого сигнала имеет заметный скачок в пределах температур 160(d)-120(f), в результате допущения того, мы рассматриваем этот сигнал как один, но, на самом деле, он представляет собой суперпозицию 2 линий: узкой и широкой. (Это предположение или

есть доказательства?)

Наличие в спектрах образца двух сигналов различной природы затрудняет исследование активных центров катализатора. Мы не можем с уверенностью сказать, какой из этих сигналов относится к активной фазе. Не исключена возможность, что один из этих сигналов соответствует оксиду молибдена, образовавшемуся после извлечения образца из сероводорода. В эксперименте in-situ ЭПР исследовался образец COSMO211 непосредственно в ходе нагревания в атмосфере сероводорода (рис.6).

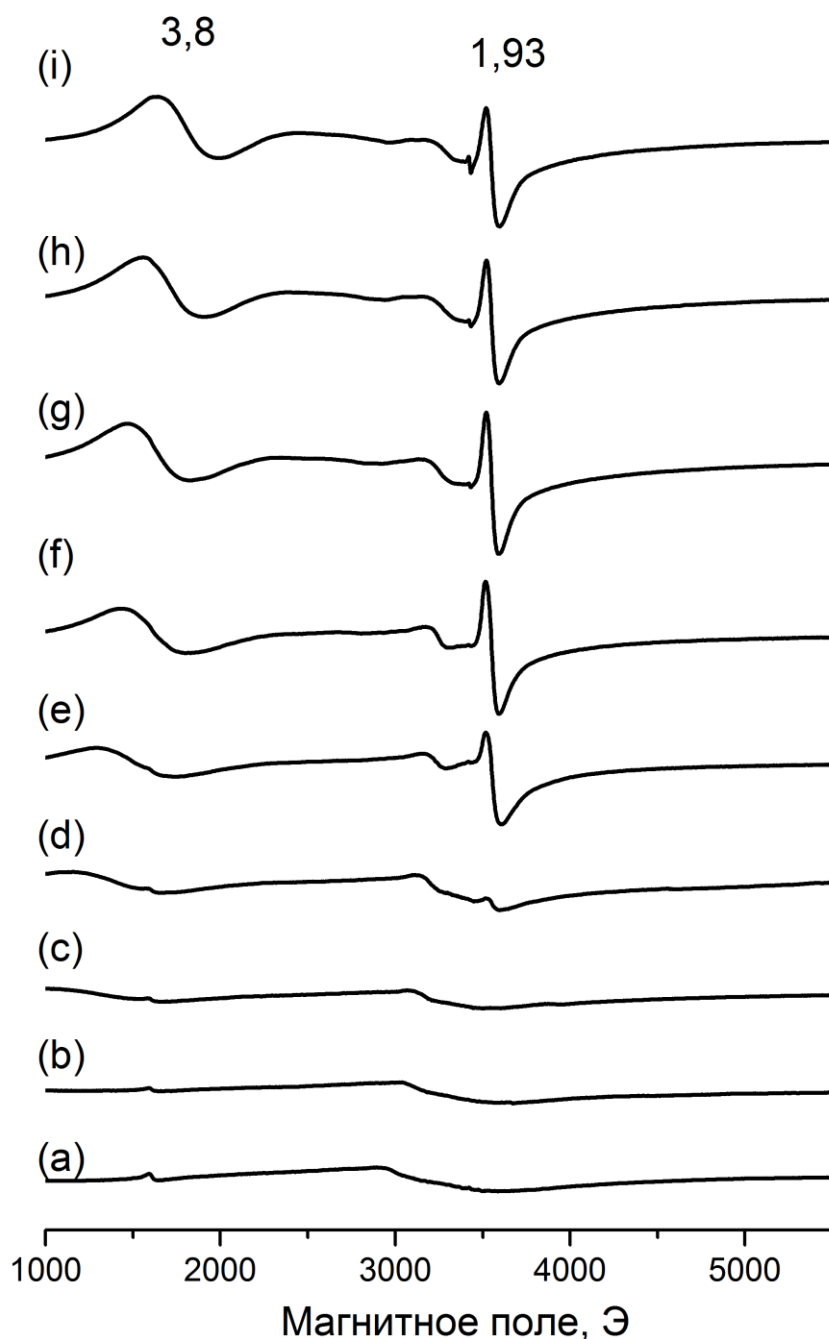


Рис. 6 Спектры ЭПР *in-situ* эксперимента по сульфидированию образца COSMO211, полученные при различной температуре в атмосфере H_2S . Показания внешней термодары: а) 295 К; б) 350 К; в) 400 К; д) 450 К; е) 500 К; ф) 600 К; г) 650 К; з) 700 К; и) 750 К.

В спектре ЭПР образца на момент начала сульфидирования ($T=295$ К) (рис.6 (а)) наблюдается широкая бесструктурная линия. При повышении температуры вплоть до ($T=450$ К) (рис.6 (д)) значительных изменений в спектре не происходит. При этой температуре наблюдается изменение сигнала поглощения в области $g=2$, в спектре можно выделить несколько различных линий. Кроме-того в области низких полей наблюдается появление широкого сигнала. При повышении до (ф) в области в $g=1,93$ легко выделить одиночную линию, кроме-того наблюдается уширенная линия в области $g=2,3$, а низкополевой сигнал становится более различимым и сдвигается в область

больших полей. Дальнейшее повышение температуры приводит к еще большему сдвигу этого сигнала вплоть до $g=3,8$. В то же время в спектре проявляется узкий сигнал $g=1,99$ малой интенсивности.

Сигнал около $g=3,8$ можно отнести к высокоспиновым комплексам металлического никеля. Обращает на себя внимание, что соотношение интенсивностей сигналов $g=1,99$ и $g=1,93$ не такое как в случае эксперимента ex-situ (рис.4). Если предположить, что сигнал $g=1,93$ соответствует соединению молибдена с серой, которое быстро окисляется в атмосфере, то можно предположить, что это и есть активная фаза катализатора. (Прекрасная иллюстрация, как нельзя строить научные выводы) Таким образом, эксперимент in-situ ЭПР позволяет изучать состояния активных центров.

5. Основные результаты и выводы

1. Методом ЭПР были исследованы образцы катализатора гидроочистки COSMO211, было показано, что в ходе сульфидирования происходит изменение локального окружения молибдена в активной фазе катализатора
2. Изучение температурной зависимости сигнала ЭПР сульфидированного катализатора показало, что в образце наблюдается два неэквивалентных соединения молибдена
3. В ходе эксперимента ЭПР in-situ сульфидирования катализатора COSMO211 удалось показать, что только одна из этих позиций может быть в активной фазе катализатора

(Не понятно, как из приведённых спектров получены выводы из п.5. Их получение должно быть подробно обсуждено в тексте в предыдущем разделе п.4, а в разделе п.5 нужно только кратко повторить выводы для удобства чтения основных результатов всех сразу)

Список используемой литературы

1. Brückner A. In situ electron paramagnetic resonance: a unique tool for analyzing structure–reactivity relationships in heterogeneous catalysis // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39, № 12. P. 4673.
2. A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // Catal. Today. 2010. V. 153. P. 1-68.
3. PECORARO T. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides // J. Catal. 1981. Vol. 67, № 2. P. 430–445.
4. Nuzhdin A. et al. Effect of Mono-, Di-, and Triethylene Glycol on the Activity of Phosphate-Doped NiMo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts // Catalysts. 2019. Vol. 9, № 1. P. 96.

5. Мешков О. И., Лабораторная работа 2.2. Электронно-парамагнитный резонанс, Новосибирск, 61 с.
6. Блюменфельд Л. А., Тихонов А. Н. Электронный парамагнитный резонанс // Соросовский образовательный журнал. 1997. No 9. С. 91–99.
7. Дзюба С. А. Основы магнитного резонанса: Учеб. пособие. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1994.
8. Berger R., Haddad M. Computer Simulations of ESR Spectra of Amorphous Thiomolybdates // Phys. Status Solidi. 1991. Vol. 163, № 2. P. 463–471.