

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  $\text{Co/MgAl}_2\text{O}_4$   
КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ СО

© 2023 г. Г. В. Панкина<sup>a,\*</sup>, А. Н. Харланов<sup>a,\*\*</sup>, П. А. Чернавский<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, 119992, Россия

\*e-mail: pankina5151@inbox.ru

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

Поступила в редакцию 25.07.2022 г.

После доработки 25.07.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

Исследованы катализаторы  $\text{Co/MgAl}_2\text{O}_4$ , промотированные глюкозой с мольным соотношением  $\text{Co/C}$ , равным 16.5, 3.2 и 1.6 последовательным и совместным способами введения. Магнитным методом и методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО установлено, что увеличение содержания углерода в катализаторе способствует восстановлению кобальта, независимо от методики его введения. Методом ИК-спектроскопии показано, что основные центры адсорбции – катионы кобальта и металлический Со. В системах, полученных совместным нанесением, выявлен существенный вклад центров адсорбции, характерных для крупных частиц Со, причем центры адсорбции, связанные с  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{\delta+}$  структурно более однородны, чем связанные с металлическим Со.

**Ключевые слова:** глюкоза, Со-нанесенные катализаторы, адсорбция, промотирование, алюмо-магнетитовая шпинель, ИК-спектры, магнитный метод *in situ*

DOI: 10.31857/S0044453723030214, EDN: DXWYXV

Кобальтовые катализаторы наряду с железосодержащими катализаторами, нанесенными на оксидные носители, в частности, на шпинели, традиционно применяются в процессе гидрирования СО или синтезе Фишера–Тропша (СФТ). Отмечается их высокая активность, незначительная скорость реакции водяного сдвига и достаточное сопротивление к реакции дезактивации [1, 2]. Кобальтсодержащие катализаторы, нанесенные на высокопористые инертные носители, используют при селективном получении  $\text{C}_2\text{--C}_4$  – алкенов,  $\text{C}^{5+}$  – углеводородов и жидких парафинов в процессе гидрирования СО (СФТ), где металлический кобальт выполняет роль активного центра [1–3]. Известно, что катализаторы СФТ должны отвечать основным требованиям, таким как оптимальный размер частиц кобальта, развитая удельная поверхность и высокая способность к восстановлению [1, 4].

Чтобы повысить дисперсность кобальта, используют различные приемы: например, оксид металла (прекурсор) осаждают на высокопористые носители со значительной удельной поверхностью, используя высокорастворимые соли нитратов кобальта, что обеспечивает высокое содержание прекурсора в катализаторе [4, 5]. Известно, что соосаждение нитратов кобальта с хелатообразующими реагентами также существенно уменьшает размер частиц металлического кобальта [6–8].

Проводят замену лиганда  $\text{H}_2\text{O}$  в комплексе  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]$  на органический лиганд, формирующий многообразие хелатообразующих ионов Со вида  $[\text{Co}(\text{ligand})(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+}$  посредством реакции комплексообразования с целью повышения дисперсности Со [6]. Китайские ученые изучали влияние координационных особенностей комплекса Со(II) – глицин на свойства катализатора  $\text{Co/SiO}_2$  [7]. Отмечено, что глицин, эффективный хелатообразующий реагент, улучшает дисперсность кобальта и активность в СФТ при молярном соотношении глицин/ $\text{Co}^{2+} = 3$  в комплексе  $\text{Co}(\text{3gly})/\text{SiO}_2$ , причем, независимо от методики приготовления катализатора. Однако, для комплекса  $\text{Co}(\text{3gly})/\text{SiO}_2$ , приготовленного взаимодействием глицина с гидроксидом кобальта, характерны гомогенные более мелкие и стабильные наночастицы кобальта по сравнению с полученными по методике, согласно которой, глицин смешивали с раствором нитрата кобальта, а затем пропитывали силикагель [7, 8].

Влияние предварительного углеродного покрытия на диоксиде кремния в управлении структурой и характеристиками кобальтовых катализаторов СФТ исследовано в работе [9]. Обнаруже-

но, что покрытие углеродом  $\text{SiO}_2$  привело к стабилизации высокодисперсного оксида кобальта с частичным восстановлением до металлического кобальта при термообработке в инертной атмосфере. Размер наночастиц оксида кобальта уменьшился с 10–15 до 5–6 нм по сравнению с обычным катализатором  $\text{Co/SiO}_2$ , приготовленным без предварительного покрытия углеродом. Прокаливание на воздухе образцов, приготовленных с использованием углеродного покрытия, привело лишь к частичному увеличению размера наночастиц оксида кобальта до 7–8 нм и равномерному распределению частиц по размерам. Высокие каталитические характеристики наблюдались у кобальтовых катализаторов с высоким содержанием углерода. Капсулирование наночастиц кобальта углеродом считается основной причиной низкой активности катализаторов, содержащих тонкий углеродный слой. Последующее удаление углеродного слоя привело к повышению активности [10, 11].

Поверхностные свойства, в частности, адсорбционная способность катализатора оказывает заметное влияние на способность к восстановлению активной фазы катализатора и, как следствие, на каталитическую активность в процессе гидрирования  $\text{CO}$ .

В настоящей работе изучено влияние на адсорбционные свойства способов послойного промотирования глюкозой, как источника углерода, кобальтсодержащего катализатора на алюмо-магниевого шпинели в качестве носителя. Сопоставлены данные по адсорбционным и восстановительным свойствам таких катализаторов, промотированных углеродом, магнитным методом *in situ* и методом ИК-спектроскопии адсорбированного  $\text{CO}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление катализаторов*

Носителем  $\text{Co}$ -содержащих катализаторов, промотированных глюкозой  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (GL) послужила стехиометрическая алюмо-магниевого шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  фирмы “SASOL Germany GmbH”, марки Puralox MG 30 Spinel (далее обозначаемая нами как S) с  $S_{\text{уд}} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$  фракции с размером частиц  $< 0.08 \text{ мкм}$  [12].

Пропитку носителей проводили водным раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Количественное содержание глюкозы в пропиточном растворе определяли из условия формирования  $x$  молекулярных слоев глюкозы GL ( $x = 0, 1, 5$  и  $10$ ) в составе катализатора. Расчет проводили с учетом шарообразной формы частицы глюкозы с заданным средним размером  $d_{\text{ср}} = 0.7 \text{ нм}$  и величиной удельной поверхности шпинели  $S_{\text{уд}} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$ , определяли

поверхность 1 моля глюкозы и рассчитывали необходимое количество глюкозы для получения заданного количества монослоев на поверхности катализатора.

Готовили две серии катализаторов, различающиеся способом введения глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (GL) в состав катализатора: последовательное нанесение и совместное нанесение.

Для первой серии катализаторов носитель готовили следующим образом. Предварительно алюмо-магниевого шпинель пропитывали водным раствором глюкозы заданной концентрации. Смесь сушили в роторном испарителе в течение 4–5 ч, затем высушенные образцы помещали в кварцевый реактор с целью разложения глюкозы до углерода. Прокаливание проводили в муфельной печи с использованием контроллера температуры при  $450^\circ\text{C}$  в течение 3 ч в температурно-программированном режиме (скорость нагрева  $7 \text{ К/мин}$ ) в атмосфере азота (скорость потока газа составляла  $10 \text{ мл/с}$ ). Приготовленные таким образом носители затем пропитывали раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из расчета 3 мас. %  $\text{Co}$  с последующими процедурами сушки и прокаливания в описанных выше условиях. Катализаторы первой серии обозначали как  $\text{Co}/(1)\text{GLS}$ ,  $\text{Co}/(5)\text{GLS}$  и  $\text{Co}/(10)\text{GLS}$ .

Для второй серии катализаторов носитель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  сначала пропитывали смесью водных растворов  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  заданной концентрации, сушили в роторном испарителе и прокаливали в описанном выше режиме. Катализаторы второй серии обозначали как  $(\text{Co}1\text{GL})/\text{S}$ ,  $(\text{Co}5\text{GL})/\text{S}$  и  $(\text{Co}10\text{GL})/\text{S}$ , соответственно.

Расчет показал, что мольное соотношение кобальта и углерода  $\text{Co}/\text{C}$  составляет 16.5 для образцов  $\text{Co}/(1)\text{GLS}$  и  $(\text{Co}1\text{GL})/\text{S}$ , 3.2 – для образцов  $\text{Co}/(5)\text{GLS}$  и  $(\text{Co}5\text{GL})/\text{S}$ , 1.6 – для образцов  $\text{Co}/(10)\text{GLS}$  и  $(\text{Co}10\text{GL})/\text{S}$ .

Образцы тщательно измельчали в агатовой ступке до порошкообразного состояния и отбирали фракции с размером гранул  $< 0.08 \text{ мм}$ .

### *ИК-спектральное исследование*

Инфракрасные спектры диффузного отражения (ИК ДО) регистрировали на ИК-фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker). Порошкообразную фракцию исследуемого образца помещали в кварцевую ампулу с окошком из  $\text{CaF}_2$  и прокаливали при температуре  $400^\circ\text{C}$  (1 ч на воздухе и 2 ч под вакуумом не ниже  $5 \times 10^{-5} \text{ Торр}$ ). Газообразный  $\text{CO}$  очищали перепусканием через ловушку с жидким азотом и длительно выдерживали над прокаленным цеолитом. Дифференциальные спектры адсорбированного  $\text{CO}$  получали вычитанием фонового спектра из экспериментального спектра образца, содержащего адсорби-

рованный СО, с последующей коррекцией базовой линии в программе OPUS 6.0 (Bruker). Для улучшения качества спектров осуществляли цифровое вычитание шума.

### Магнитометрические измерения *in situ*

Используемый магнитометрический метод включает температурно-программируемое восстановление в водороде (ТПВ) с одновременной регистрацией намагниченности (*in situ*) и магнитную гранулометрию (полевые зависимости). Образцы исследовали на оригинальном вибрационном магнитометре (лабораторная установка) в режиме *in situ* для измерения намагниченности ферромагнитных компонентов, образующихся в ходе химической реакции [13]. Кобальт обладает значительным магнитным моментом, что и обуславливает намагниченность образцов. В ходе протекающих процессов при изменении температуры во времени намагниченность ( $J$ ) изменяется, что позволяет следить за динамикой процесса восстановления во времени ( $dJ/dT$ ), где температура линейно зависит от времени.

Катализаторы массой 10–20 мг восстанавливали в токе  $H_2$  при нагреве до температуры  $600^\circ C$  и скорости нагрева 10 К/мин в измерительной ячейке вибрационного магнитометра. Ячейка вибрационного магнитометра представляла собой проточный кварцевый микрореактор объемом  $0.3 \text{ см}^3$ , позволяющий изучать топохимические превращения в условиях *in situ* [13]. Исследуемый образец неподвижно фиксировали между двумя мембранами из пористого кварца, и при нагреве непрерывно с частотой 1 Гц регистрировали изменение намагниченности. Перед каждым экспериментом магнитометр калибровали по эталону – образцу Со марки “ос.ч.”. По достижении заданной температуры катализатор выдерживали в изотермическом режиме до постоянного значения намагниченности, свидетельствующей об окончании процесса восстановления. После восстановления образцы охлаждали в токе газа-восстановителя  $H_2$  со скоростью 10 К/мин.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Магнитометрический метод *in situ* применяли для определения размеров металлического Со (после восстановления в  $H_2$ ), активного центра в реакции гидрирования СО, а также для выяснения влияния присутствия углерода на восстановительную способность кобальта. На основании этих данных рассчитывали размеры частиц прекурсора  $Co_3O_4$ . При помощи метода магнитометрии можно охарактеризовать совокупность процессов, протекающих как на поверхности, так и в объеме катализатора.

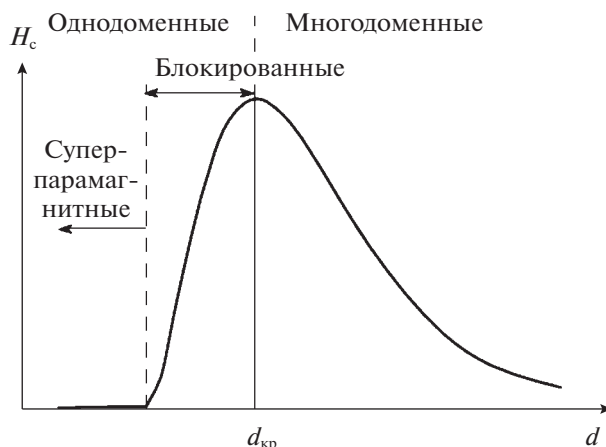


Рис. 1. Модельная зависимость коэрцитивной силы от размера частиц ( $d$ , нм) [16].

Метод гранулометрии применяли для определения магнитных характеристик систем. Для восстановленных катализаторов проводили измерения намагниченности  $J$  от  $H$  (величины магнитного поля) и определяли коэрцитивную силу  $H_c$  и остаточную намагниченность  $J_r$ . Величину магнитного поля  $H$  изменяли в диапазоне  $\pm 8$  кЭ. Намагниченность насыщения находили путем экстраполяции намагниченности к нулевому полю и, полагая намагниченность насыщения массивного Со равной 165 эл.магн.ед./г, рассчитывали концентрацию Со в восстановленном образце. Процедуру магнитной гранулометрии проводили по методике, приведенной в работе [13]. Предварительно проводили незначительное окисление исследуемого образца, после чего снова измеряли коэрцитивную силу. Коэрцитивная сила экстремально зависит от размера частиц Со [14], причем максимуму  $H_c$  отвечает  $d = 20$  нм. При окислении эффективный размер частицы металла уменьшается, и, следовательно, следует рассматривать два случая изменения  $H_c$ . Рост  $H_c$  соответствует правой ветви зависимости  $H_c$  от  $d$ , а уменьшение  $H_c$  с уменьшением  $d$  соответствует левой ветви зависимости  $H_c$  от  $d$  (рис. 1).

При  $d < 20$  нм частицы Со можно считать однодоменными [14], и для таких частиц справедливо отношение:  $\gamma = 2J_r/J_s$ , где  $J_r$  – остаточная намагниченность,  $J_s$  – намагниченность насыщения, а  $\gamma$  – доля не суперпарамагнитных частиц в системе [15]. Проведя измерения  $H_c$  при двух температурах, можно получить два значения  $\gamma(T)$ :

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

**Таблица 1.** Содержание, средние размеры частиц ( $d$ , нм) расчетные величины удельной поверхности ( $S$ , м<sup>2</sup>/г) и удельного объема ( $V$ , см<sup>3</sup>/г) Co и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Катализатор	Co, мас. %	$d_{\text{Co}}$	$S_{\text{Co}}$	$V_{\text{Co}} \times 10^3$	$V_{\text{Co}_3\text{O}_4} \times 10^3$	$d_{\text{Co}_3\text{O}_4}$	$S_{\text{Co}_3\text{O}_4}$
Co/S	2.3	8.4	1.8	2.6	5.1	10.5	2.9
Co/(1)GLS	1.6	15	0.7	1.8	3.6	19	1.1
Co/(5)GLS	1.2	7.6	1.1	1.3	2.7	9.5	1.7
Co/(10)GLS	3	>20	–	3.4	6.7	>25	–
(Co1GL)/S	2	7.4	1.8	2.2	4.4	9	2.9
(Co5GL)/S	0.6	6.3	0.64	0.7	1.3	8	1
(Co10GL)/S	0.4	>20	–	0.4	0.9	>25	–

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

и полагая распределение частиц по размерам логнормальным [16], найти распределение частиц по размерам:

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

Удельную площадь поверхности Co и оксида Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> рассчитывали по формуле:

$$S_{\text{уд}} = 6M/\rho d,$$

где  $M$  – соответствующая масса (г/г катализатора),  $\rho$  – плотности Co и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> соответственно,  $d$  – средние размеры частиц Co и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В предположении о сферической форме частиц Co и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> рассчитаны средние размеры частиц, величины удельной поверхности и удельного объема.

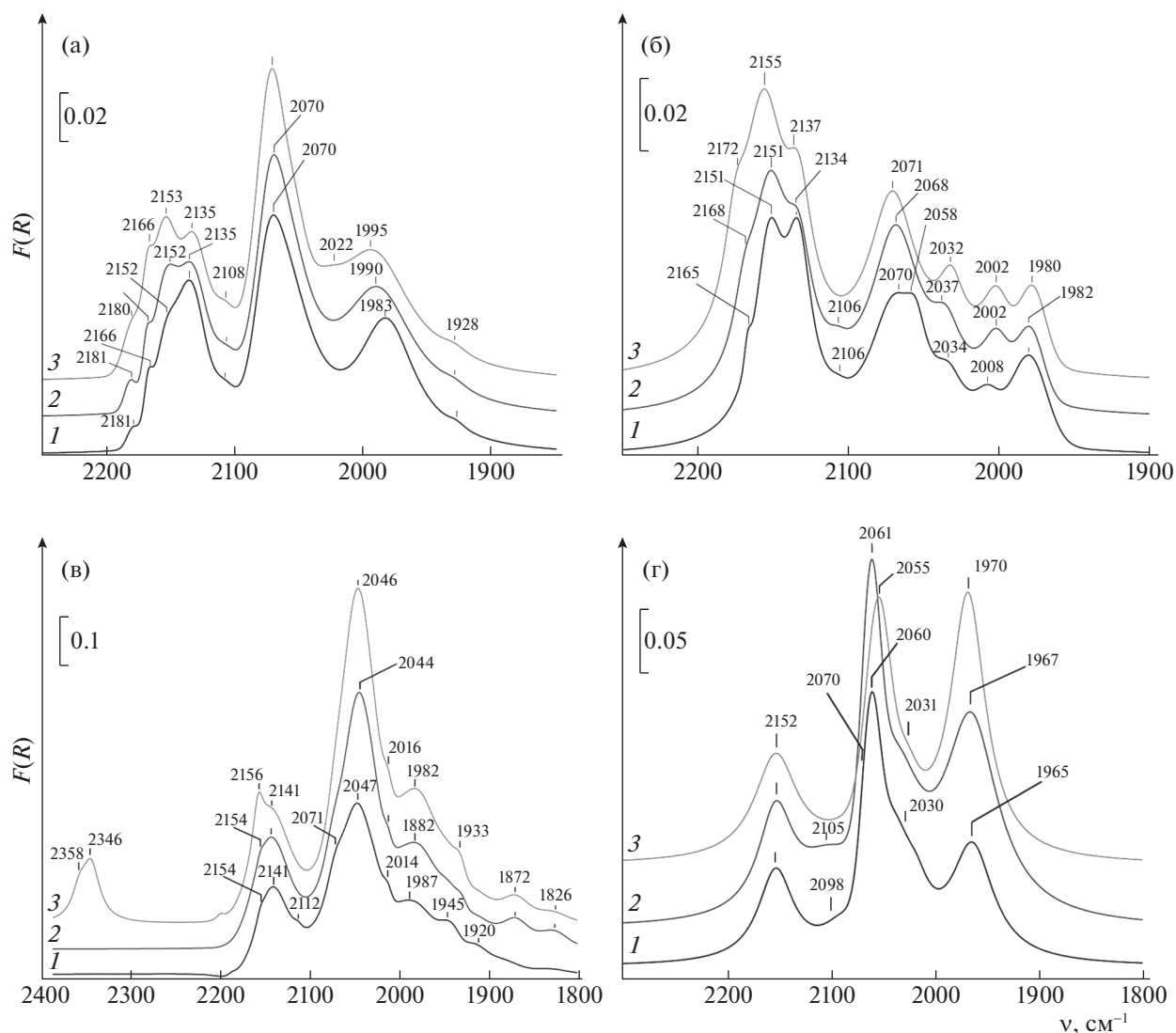
В табл. 1 приведены полученные на основании магнитных измерений значения содержания металлического Co и средние размеры частиц Co в исследуемых образцах, а также рассчитанные удельные поверхности и объемы Co и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Как видно из представленных данных, по мере повышения концентрации углерода сохраняется тенденция к уменьшению размера частиц как оксида кобальта, так и металлического кобальта. При этом их удельная поверхность увеличивается для способа последовательного нанесения, и, следовательно, можно ожидать увеличение и адсорбционной способности катализаторов. Для случая совместного нанесения, напротив, отмечено понижение значений удельной поверхности.

Для определения структурного и электронного состояния катионов и атомов кобальта на поверхности использовали метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО в качестве молекулы-зонда. К сожалению, после восстановления в водород образцы сильно темнели, что делало невозможным использование метода ИК-спектроско-

пии, поэтому мы сравнили с состоянием поверхности катализаторов после термовакuumной обработки. При термовакuumной обработке происходит частичное восстановление поверхности и приповерхностного слоя. Мы полагаем, что закономерности изменения состояния кобальта при глубоком восстановлении в атмосфере водорода и частичном восстановлении приповерхностного слоя в условиях термовакuumной обработки схожи, и термовакuumная обработка отражает начальный этап восстановления кобальта в объеме.

На рис. 2 приведены разностные ИК-спектры СО, адсорбированного при комнатной температуре и давлениях СО 5, 20 и 50 Торр на катализаторе Co/S и катализаторах, полученных последовательным осаждением углерода и кобальта на шпинели. Как следует из рис. 2а, спектры адсорбированного при комнатной температуре на поверхности образца Co/S монооксида углерода образованы суперпозицией нескольких полос поглощения (пп). Группа перекрывающихся пп 2135, 2152–2153 и 2166 см<sup>-1</sup> относится к карбонильным комплексам на катионах Co<sup>2+</sup> в различном координационном окружении [17], а пп 2180–2181 см<sup>-1</sup> – к комплексам с катионами Co<sup>3+</sup> [18–21]. При этом согласно [18], пп 2152 см<sup>-1</sup> соответствует комплексам СО с катионами Co<sup>2+</sup>, в координационную сферу которых входит кислородная вакансия. Интенсивная асимметричная пп 2070 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к комплексам СО с катионами Co<sup>δ+</sup> ( $\delta < 1$ ) [18–21]. Асимметрия этой пп указывает на то, что она соответствует неразрешенной суперпозиции с более низкочастотными полосами поглощения. Поглощение в области 1983–1995 см<sup>-1</sup> относится к карбонильным комплексам с атомами Co<sup>0</sup> [17].

Спектр СО, адсорбированного на образце Co/(1)GLS (рис. 3б), также образован суперпозицией трех групп полос поглощения. При этом заметим, что вклад пп, соответствующих комплек-



**Рис. 2.** Разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах: а – Co/MA, б – Co/(1)GLS, в – Co/(5)GLS, г – Co/(10)GLS; давление CO: 1 – 5, 2 – 20, 3 – 50 Торр.

сам с  $\text{Co}^{2+}$  ( $2165\text{--}2168$ ,  $2151\text{--}2155$  и  $2134\text{--}2137\text{ см}^{-1}$ ) существенно выше и по интенсивности превосходит суперпозицию пп  $2070$  и  $2058\text{ см}^{-1}$ , относимую к комплексам CO с  $\text{Co}^{\delta+}$ . В низкочастотной области спектра наблюдаются пп  $1980\text{--}1982$ ,  $2002\text{--}2008$  и  $2032\text{--}2037\text{ см}^{-1}$ . Как отмечено выше, пп  $1980\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к комплексам CO с атомами  $\text{Co}^0$ . При этом предполагается [21], что эта частота соответствует комплексам с атомами кобальта на поверхности крупных частиц, а более высокочастотная пп при  $2002\text{--}2008\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к адсорбции CO на изолированных атомах кобальта. Действительно, данные табл. 1 показывают, что на восстановленных в водород образцах размер частиц металлического

кобальта для Co/S составляет  $8.4\text{ нм}$  и  $15\text{ нм}$  – для Co/(1)GLS.

Природа пп  $2032\text{--}2037\text{ см}^{-1}$  может быть дискуссионной. Мы полагаем, что появление этой пп обусловлено присутствием углерода в составе катализатора, и она может соответствовать адсорбции CO на  $\text{Co}^{\delta+}$  в составе карбида кобальта.

При увеличении концентрации углерода до концентрации, соответствующей Co/C = 3.2 (образец Co/(5)GLS, рис. 2в) заметно снижается вклад высокочастотных полос в диапазоне  $2100\text{--}2170\text{ см}^{-1}$ . При этом из спектра исчезают пп  $2168\text{--}2172$  и  $2134\text{--}2137\text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемая суперпозиция образована преимущественно пп  $2141$  и  $2154\text{--}2156\text{ см}^{-1}$  с небольшим вкладом пп  $2112\text{ см}^{-1}$ . Доминирующей в спектре становится суперпозиция

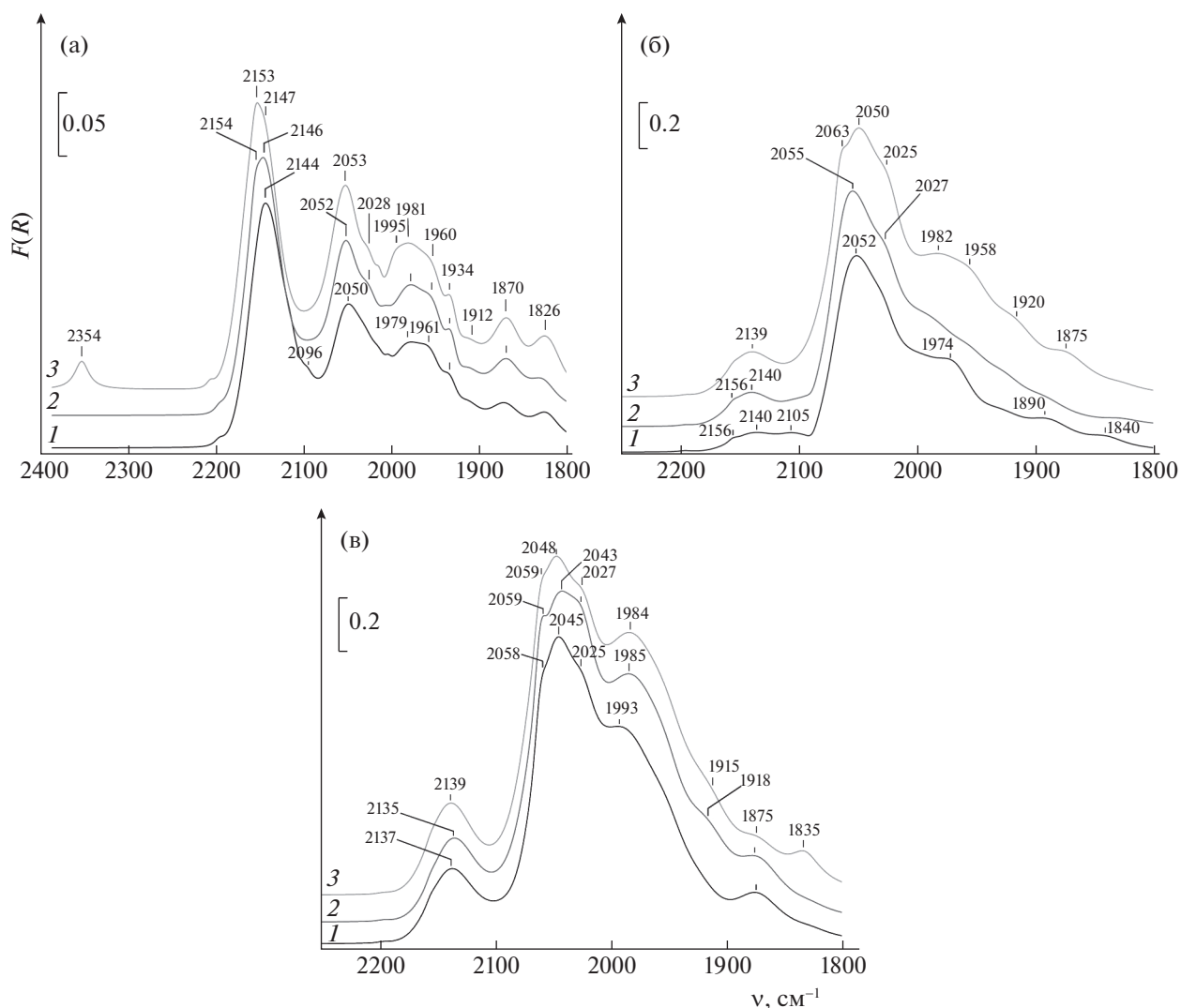


Рис. 3. Разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах: а – (Co1GL)/S, б – (Co5GL)/S, в – (Co10GL)/S; давление CO: 1 – 5, 2 – 20, 3 – 50 Торр.

пп 2044–2047 и 2071  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующих комплексам CO с катионами  $\text{Co}^{\delta+}$ . В низкочастотной части спектра на эту интенсивную сложную пп накладываются пп с частотами 2014–2016  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая комплексам CO с изолированными атомами Co, а также пп 1982–1987  $\text{cm}^{-1}$  и новые пп 1933–1945, 1920, 1872, 1826  $\text{cm}^{-1}$ . Подобные полосы наблюдались авторами [17, 22, 23] при длительной выдержке  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в атмосфере CO и соответствуют комплексам CO с атомами кобальта, находящимися на частицах металлического кобальта или кластерах со структурой металла.

При восстановлении в водороде размер частиц Co для этого образца уменьшается до 7.6 нм по сравнению с образцом Co/(1)GLS – 15 нм (табл. 1).

При увеличении концентрации углерода до  $\text{Co}/\text{C} = 1.6$  (образец Co/(10)GLS, рис. 2г) оптические характеристики образца существенно ухудшаются. Эксперимент показал, что, во-видимому, происходит “зауглероживание” поверхности образца, и поэтому после фильтрации шума информация о малоинтенсивных компонентах спектра оказывается утраченной. Видно, что соотношение вкладов комплексов CO с  $\text{Co}^{2+}$  (пп 2152  $\text{cm}^{-1}$ ) и с  $\text{Co}^{\delta+}$  (пп 2055–2061  $\text{cm}^{-1}$ ) сравнимо с образцом Co/(5)GLS. Однако существенно возрастает вклад комплексов с атомами  $\text{Co}^0$  на поверхности частиц металлического кобальта (пп 1965–1970  $\text{cm}^{-1}$ ). Отмечается также вклад пп 2030  $\text{cm}^{-1}$  комплексов CO с изолированными атомами кобальта. Магнитным методом (табл. 1) по-

сле восстановления в водороде отмечено возрастание размера частиц Co до значений  $>20$  нм.

Введение углерода в катализатор в концентрации, эквивалентной 1 монослою прекурсора (Co/C = 16.5), совместным нанесением с кобальтом (рис. 3а, образец (Co1GL)/S) также приводит к увеличению вклада комплексов CO с  $\text{Co}^{2+}$  по отношению к вкладу комплексов с  $\text{Co}^{\delta+}$  в сравнении с образцом Co/S. Однако в отличие от образца Co/(1)GLS вклада пп 2165 и 2172  $\text{см}^{-1}$  не отмечено. Максимум пп комплексов CO с  $\text{Co}^{\delta+}$  отмечен при пп 2050–2053  $\text{см}^{-1}$ , что ниже, чем для аналогичных пп образца, полученного последовательным нанесением Co/(1)GLS. Заметим также, что, если для образца Co/(1)GLS наблюдается суперпозиция пп 2058 и 2070  $\text{см}^{-1}$  с доминированием пп 2070  $\text{см}^{-1}$  при высоких давлениях CO, то в данном спектре пп при 2070  $\text{см}^{-1}$  отсутствует. Таким образом, в спектре отсутствуют высококачественные компоненты комплексов CO как с  $\text{Co}^{2+}$ , так и с  $\text{Co}^{\delta+}$ . В то же время в низкочастотной части спектра наблюдается больше полос, чем для аналогичного образца последовательного синтеза. Наблюдается суперпозиция пп 1995, 1979–1981 и 1960–1961  $\text{см}^{-1}$ . Полосу при 1995  $\text{см}^{-1}$  мы относим к комплексам CO с изолированными атомами Co, а все остальные из перечисленных – к взаимодействию с атомами на металлических частицах и кластерах со структурой металлической частицы. Кроме этого, заметен вклад пп 1934, 1912, 1870 и 1826  $\text{см}^{-1}$ , аналогично спектру адсорбированного CO на образце Co/(5)GLS последовательного синтеза, т.е. центры адсорбции, связанные с  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{\delta+}$ , структурно более однородны, чем связанные с атомами  $\text{Co}^0$ .

В спектре CO, адсорбированном на (Co5GL)/S (рис. 3б) вклад пп комплексов с катионами  $\text{Co}^{2+}$  (суперпозиция полос 2156, 2139–2140 и 2105  $\text{см}^{-1}$ ) существенно ниже, чем для образца (Co1GL)/S и ниже, чем для аналогичного Co/(1)GLS, полученного последовательным введением глюкозы и кобальта. Доминируют в спектре пп 2050–2055 и 2063  $\text{см}^{-1}$  комплексов CO с  $\text{Co}^{\delta+}$ . При этом вклад комплексов CO с  $\text{Co}^0$  также существенен.

При увеличении концентрации углерода Co/C = 1.6 (образец (Co10GL)/S) спектр адсорбированного CO (рис. 3в) сравним со спектром CO, адсорбированного на образце (Co5GL)/S, однако в области ниже 2000  $\text{см}^{-1}$  увеличивается вклад пп 1984  $\text{см}^{-1}$  и пп с меньшими частотами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами сопоставлены данные, полученные обоими методами, и показано, что введение углерода в состав катализатора в количестве, эквивалентном 1 монослою прекурсора

(Co/C = 16.5), независимо от метода введения, приводит к существенно большему вкладу в спектр комплексов на катионах  $\text{Co}^{2+}$  по отношению к вкладу комплексов с катионами  $\text{Co}^{\delta+}$ . Следовательно, в присутствии углерода в таком малом количестве кобальт восстанавливается незначительно. Кроме того, наличие в спектре образца Co/(1)GLS пп 2002–2008  $\text{см}^{-1}$  указывает на присутствие заметного количества изолированных атомов кобальта, тогда как в спектре образца (Co1GL)/S, полученного совместным нанесением, присутствуют преимущественно пп, характерные для комплексов с атомами кобальта в составе кластеров со структурой металла.

Увеличение концентрации углерода до эквивалентной пяти монослоям прекурсора (Co/C = 3.2), независимо от метода приготовления, приводит к существенному уменьшению вклада комплексов с катионами  $\text{Co}^{2+}$  и росту вкладов комплексов с катионами  $\text{Co}^+$  и металлическим кобальтом. Следовательно, в этих системах кобальт восстанавливается легче, чем в случае системы без углерода и систем, содержащих углерод в концентрации 1 монослой прекурсора.

Отметим, что вклад комплексов с  $\text{Co}^0$  в составе кластеров и металлической фазы на образце (Co5GL)/S больше, чем на системе Co/(5)GLS. Возможно, что кобальт в системе, полученной совместным введением с углеродом, обладает более высокой способностью к восстановлению.

При концентрации углерода, эквивалентной 10 монослоям прекурсора (Co/C = 1.6), вклад комплексов с металлическим кобальтом возрастает, что указывает на еще большую способность кобальта к восстановлению. Однако в системе Co/10GLS снижается вклад пп в диапазоне 2010–2030  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих комплексам CO с изолированными атомами кобальта. Вероятно, в данной системе произошла сегрегация кобальта в крупные частицы. Относительно малую интенсивность пп комплексов CO с катионами  $\text{Co}^{3+}$  мы объясняем восстановлением в условиях термовакuumной обработки  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в приповерхностном слое до CoO с образованием  $\text{CO}_2$  [23–25].

Согласно полученным данным (как магнитным методом *in situ*, так и методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO), увеличение содержания углерода способствует восстановлению кобальта независимо от способа его введения. Однако, из данных табл. 1 следует, что восстановление КТ, полученных последовательным промотированием углерода, эффективнее за счет процесса адсорбции.

Основными центрами адсорбции CO – катионы кобальта и металлический Co. В системах, полученных совместным нанесением, наблюдается существенный вклад центров адсорбции, харак-

терных для крупных частиц металлического Co. При этом центры адсорбции, связанные с Co<sup>2+</sup> и Co<sup>δ+</sup>, как правило, более однородны, а связанные с Co<sup>0</sup> – разнородны. Магнитометрические данные в основном подтвердили результаты метода ИК-спектроскопии. Однако, следует учитывать, что полученные методом ИК-спектроскопии данные соответствуют начальному этапу восстановления в мягких условиях термовакuumной обработки и отражают процессы исключительно на поверхности и в приповерхностном слое катализаторов, в то время как данные метода магнитометрии способны отражать процессы, происходящие и в объеме системы.

## 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. *Girardon J.S., Quinet G., Griboval-Cocstant A. et al.* // J. Catal. 2007. V. 248. P. 143.
5. *Shi L., Zeng C.Y., Lin Q.H. et al.* // Catal. Today. 2014. V. 228. P. 206.
6. *Jos van Dillen A., Terörde R.J.A.M., Lensveld D.J. et al.* // J. Catal. 2003. V. 216. P. 257.
7. *Qing-Qing Hao, Min Hu, Zhi-Xia Xie et al.* // Catalysts. 2020. V. 10. P. 1295.
8. *Machizuki T., Hara T., Koizumi N., Yamada M.* // Appl. Catal. A. Gen. 2007. V. 317. P. 97.
9. *Kang Cheng, Vijayanand Subramanianb, Alexandre Carvalho et al.* // J. Catal. 2016. V. 337. P. 260.
10. *Munnik P., de Jough P.E., de Jong K.P.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 7333.
11. *den Breejen J.P., Sietsma J.R.A., Friedrich H. et al.* // J. Catal. 2010. V. 270. P. 146.
12. *Панкина Г.В., Харланов А.Н., Чернавский П.А.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 651.
13. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 6. С. 605.
14. *Sort J., Surinach S., Munoz J.S.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1997. V. 68. P. 014421.
15. *Barbier A., Tuel A., Arcon I. et al.* // J. Catal. 2001. V. 200. P. 106.
16. *Chernavskii P.A., Vei Chu, Khodakov A.Yu. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 6. P. 951.
17. *Davydov A.* Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces. Wiley, 2003. 668 p.
18. *Jansson J., Palmqvist A.E.C., Fridell E. et al.* // J. Catal. 2002. V. 211. P. 387.
19. *Todorova S., Zhelyazkov V., Kadinov G.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1996. V. 57. № 1. P. 105.
20. *Mergler Y.J., van Aalst A., van Delft J., and Nieuwenhuys B.E.* // J. Catal. 1996. V. 161. P. 310.
21. *Busca G., Guidetti R., Lorenzelli V.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. № 6. P. 989
22. *Чуонг Т.Т., Давыдов А.А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 271.
23. *Mergler Y.J., van Aalst A., van Delft J., Nieuwenhuys B.E.* // J. Catal. 1996. V. 161. P. 310.
24. *Busca G., Guidetti R., Lorenzelli V.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. № 6. P. 989.
25. *Schonnenbeck M., Cappus D., Klinkmann J. et al.* // Surf. Sci. 1996. V. 347. P. 337