

ВЗАИМОСВЯЗЬ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА С ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА(I)

© 2020 г. К. О. Денисова, А. А. Ильин*, Р. Н. Румянцев, А. П. Ильин

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия
**e-mail: ilyin@isuct.ru*

Поступило в Редакцию 10 декабря 2019 г.
После доработки 3 февраля 2020 г.
Принято к печати 6 февраля 2020 г.

Установлена взаимосвязь количества кислотных и основных центров феррита кобальта с его каталитическими свойствами в реакции разложения оксида азота(I). Методами индикаторов Гаммета и термодесорбции аммиака выявлено распределение кислотно-основных центров в зависимости от соотношения компонентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$. Увеличение количества основных центров позволяет понизить температуру разложения N_2O на 122°C . Методом ИК спектроскопии идентифицирована природа кислотных и основных центров на поверхности CoFe_2O_4 .

Ключевые слова: феррит кобальта, оксид азота(I), кислотно-основные свойства, каталитическая активность

DOI: 10.31857/S0044460X20060169

Для понимания природы и механизма процессов, протекающих на поверхности катализатора, необходимо изучение его физико-химических свойств. Активность и селективность существующих гетерогенных катализаторов и многокомпонентных систем во многом зависят от электронодонорных и электроноакцепторных свойств их поверхности [1]. Согласно современным представлениям [2], поверхность катализаторов бифункциональна, так как на ней располагаются основные и кислотные центры Бренстеда и Льюиса [3]. Определение типа и количества активных центров позволяет прогнозировать реакцию и сорбционную способность поверхности, механизм работы катализатора в зависимости от условий синтеза, влияние модифицирующих добавок и ряд других факторов [4].

Индикаторный метод – один из наиболее простых способов определения кислотно-основных центров на поверхности твердых тел. В основе метода лежит адсорбция индикаторов, pK_a которых

в каждом отдельном случае характеризует кислотно-основной центр на поверхности [5]. К достоинствам метода относится простота, доступность и возможность изучения всего комплекса характеристик катализатора, составляющих кислотно-основный параметр поверхности, и его изменение под влиянием разного рода воздействий [6]. Применение индикаторного метода позволяет оценить изменение кислотности поверхности катализаторов до и после модифицирования как проявление суммарного эффекта взаимодействия с водой кислотных и основных центров Льюиса и Бренстеда [7]. Наиболее полную и достоверную информацию о природе поверхности сорбционных материалов получают при исследовании распределения активных центров в широком энергетическом интервале с шагом 0.5–1.0 ед. контролируемого параметра, это позволяет определить наличие или отсутствие кислотно-основных центров адсорбции [8]. Распределение активных центров по величине pK_a на поверхности твердых тел – один из основных

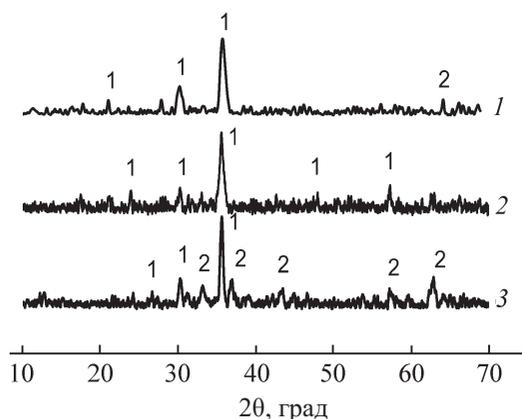


Рис. 1. Рентгенограммы системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$ с соотношением 74:26 (1), 66:34 (2), 56:44 (3). Индексируемые фазы: 1 – CoFe_2O_4 , 2 – Co_3O_4 .

параметров, по которому можно контролировать поверхность и изменять ее каталитическую активность в различных процессах.

Соединения со структурой шпинели обладают уникальными физико-химическими свойствами. Эта уникальность обусловлена, прежде всего, существованием широкой области нестехиометрии по кислороду. Ферриты со структурой шпинели проявляют высокую каталитическую активность во многих химических процессах, таких как среднетемпературная конверсия монооксида углерода водяным паром, окисление аммиака и разложение N_2O .

Нами исследованы кислотно-основные характеристики феррита кобальта со структурой шпинели с различными соотношениями исходных компонентов ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$) и выявлена их взаимосвязь с каталитической активностью в реакции разложения N_2O . Из оксалатов железа ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и кобальта ($\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) были приготовлены три образца катализатора на основе оксидов кобальта и железа с соотношением $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$ 0.26:0.74 (А), 0.66:0.34 (В), 0.56:0.44 (С). На рентгенограммах образцов А и С наблюдаются рефлексы, характерные для фазы феррита кобальта CoFe_2O_4 и оксида кобальта Co_3O_4 (рис. 1). По-видимому, оксид железа в составе образцов находится в мелкодисперсном рентгеноаморфном состоянии. Образец В однофазный, и на рентгенограмме индексируется только фаза феррита кобальта CoFe_2O_4 .

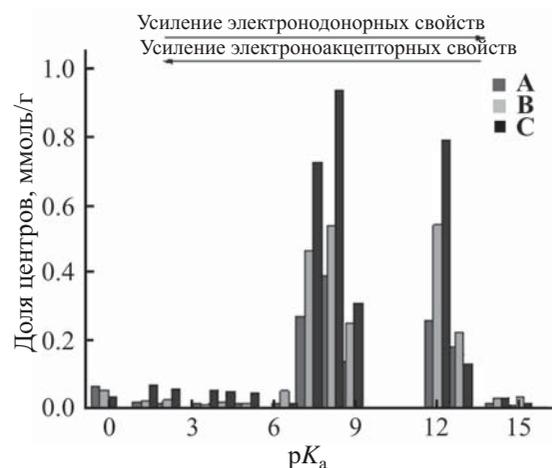


Рис. 2. Диаграмма распределения кислотно-основных центров на поверхности феррита кобальта для образцов А–С.

Кислотно-основные свойства поверхности образцов катализатора изучали индикаторным методом Гаммета [9]. Заключение о природе и силе кислотно-основных центров делали на основании данных адсорбции индикаторов Гаммета из водной среды [9]. Сила кислотно-основных центров поверхности катализатора определяется величиной pK_a индикатора, адсорбирующегося в сопряженной форме, а количество индикатора отражает количество центров данной силы на поверхности. Долю активных центров (q_{pK_a} , моль/г) с данным значением pK_a рассчитывали по формуле (1).

$$q_{pK_a} = \frac{c_{\text{инд}} V_{\text{инд}}}{D_0} \left(\left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \right| \pm \left| \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \right). \quad (1)$$

Здесь $c_{\text{инд}}$ и $V_{\text{инд}}$ – концентрация и объем раствора индикатора, m_1 и m_2 – масса катализатора при измерении оптической плотности D_1 и D_2 ; знак « \leftrightarrow » соответствует однонаправленному изменению величин D_1 и D_2 относительно D_0 , а знак « \leftarrow » – разнонаправленному.

На рис. 2 приведены диаграммы распределения кислотно-основных центров на поверхности образцов А–С феррита кобальта. На поверхности чистого феррита кобальта CoFe_2O_4 присутствуют как кислотные, так и основные центры Бренстеда и Льюиса. Информация о их распределении и количестве имеет важное значение при разработке катализаторов с заданными свойствами, так как от дифференциальной кислотности феррита кобальта, которая напрямую связана с соотношением

Кислотно-основные характеристики и каталитические свойства образцов А–С модифицированного феррита кобальта

Образец	Состав катализатора Co ₃ O ₄ :Fe ₂ O ₃ (%)	T ₅₀ , °C ^a	T ₁₀₀ , °C	S _{уд} , м ² /г	ТПД _{NH₃} , ммоль/г ^b	Индикаторный метод, ммоль/г	
						кислотные центры	основные центры
А	26:74	423	580	89.5	0.105	0.105	1.05
В	34:66	478	540	117	0.14	0.16	1.84
С	44:56	387	458	197	0.315	0.318	2.78

^a T₅₀ и T₁₀₀ – температуры, при которых достигается 50- и 100%-ная степень разложения N₂O соответственно.

^b ТПД_{NH₃} – метод термопрограммированной десорбции аммиака.

ем числа центров Бренстеда и Льюиса, зависит их каталитическая активность во многих процессах [10, 11].

Индикаторы с наиболее низкими значениями рK_a селективно адсорбируются на активных центрах поверхности CoFe₂O₄ льюисовского основного типа. Данные активные центры способны к захвату протона при гидролитической диссоциации молекулы воды. По мере роста величины рK_a индикаторов их селективная адсорбция происходит на бренстедовских кислотных центрах (рK_a = 0–7), которые могут быть идентифицированы, как функциональные группы Co–ОН и Fe–ОН. Протонодонорные свойства этих групп близки, поскольку близки значения ионных и октаэдрических ковалентных радиусов. Бренстедовские основные центры (рK_a = 7.4, 8.1, 8.9, 12, 13) представлены группами CoO–ОН, а льюисовские кислотные центры (рK_a = –0.2, 1.4, 2, 3, > 14) – группами, способными к захвату гидроксильной группы при диссоциативной адсорбции воды [10]. На поверхности образца феррита кобальта стехиометрического состава преобладают кислотные центры средней и слабой силы (рK_a = 4.1–7.3).

Как видно из рис. 2, при снижении доли оксида кобальта (образец А) уменьшается сила кислотных центров, которая оценивается по величине рK_a индикатора. Количество кислотных центров также уменьшается, и на поверхности наблюдается преобладание основных центров, рK_a = 7.26, 8.75 и 12.5. На поверхности образца С происходит симбатное возрастание кислотных и основных центров, рK_a = 2.6, 7.3 и 8.75. Таким образом, можно утверждать, что на поверхности всех образцов, независимо от соотношения компонентов Fe₂O₃–Co₃O₄, присутствуют основные центры, рK_a = 7.3–12.8.

Кислотные центры Льюиса – это координационно-ненасыщенные центры поверхности, которые в случае феррита кобальта и оксида кобальта

представлены катионами Со(II). Эти центры способны взаимодействовать по донорно-акцепторному механизму с молекулами, включающими атомы с не поделенной электронной парой или несущие отрицательный заряд [12]. Основные центры Льюиса образованы атомами кислорода с двухэлектронными орбиталями, способными вступать в химические взаимодействия с передачей электронов на энергетический уровень адсорбированной молекулы.

Для идентификации природы кислотных и основных центров на поверхности катализатора был использован метод ИК спектроскопии [13]. Слабые кислотные центры обнаруживаются при волновых числах около 629 и 971 см^{–1}, соответствующих колебаниям связей O^{2–}–Fe³⁺ и Fe³⁺–Fe³⁺ в октаэдрическом окружении. Интенсивная полоса поглощения при 1649 см^{–1} относится к группе С=О бидентатного карбонатного иона. Кроме того, проявляются слабые полосы поглощения некоординированного карбонатного иона CO₃^{2–}. В спектре присутствуют валентная асимметричная полоса молекулы H₂O и полоса валентного колебания O–Н молекулы НДО в диапазоне 3680–2997 см^{–1} (максимум 3469 см^{–1}) [14]. Сильная полоса при 713 см^{–1} обусловлена растяжением связи Со–О в ферритовой фазе.

Таким образом, методы индикаторов Гаммета, термодесорбции аммиака и ИК спектроскопии эффективны и дополняют друг друга при исследовании распределения кислотно-основных центров на поверхности катализатора. Полученные данные позволяют предвидеть каталитические свойства поверхности, прогнозировать эффективность использования системы Fe₂O₃–Co₃O₄ при формировании и стабилизации активной фазы катализатора разложения N₂O. Метод термопрограммированной десорбции аммиака менее информативен, чем индикаторный. Он позволяет оценить суммарную кислотность по Льюису и Бренстеду, что позволяет более точно определить общую кислотность

поверхности катализатора. Увеличение количества основных центров свидетельствует об усилении электронодонорных, а уменьшение их доли – о возрастании электроноакцепторных свойств. Сравнение общей кислотности образцов, оцененной методом термодесорбции аммиака и индикаторным методом, показывает хорошую воспроизводимость результатов (см. таблицу).

Существенное влияние на температуру полного разложения N_2O (T_{100}) оказывает присутствующий в катализаторе оксид кобальта. Такой катализатор способен адсорбировать N_2O на кислотно-активных центрах поверхности феррита кобальта.

Нами было высказано предположение, что увеличение кислотных центров на поверхности ферритных катализаторов позволяет повысить их активность при разложении N_2O . В таблице сопоставлены данные о количестве и силе поверхностных активных центров образцов катализатора с различными соотношениями компонентов.

Как следует из представленных данных (см. таблицу, рис. 3), наиболее активным катализатором в реакции разложения N_2O является образец, полученный путем прокаливания механоактивированной смеси оксалатов кобальта и железа в соотношении 44% Co_3O_4 и 56% Fe_2O_3 при 300°C. 100%-ная степень разложения N_2O образца **С** достигается при температуре 458°C. Для образца феррита кобальта **В** 100%-ная степень разложения N_2O наблюдается при 540°C, количество кислотных центров по сравнению с образцом **А** в структуре феррита кобальта **В** увеличивается. Наибольшее количество кислотных центров имеет образец катализатора с избытком Co_3O_4 (**С**).

Каталитическая активность феррита кобальта, в котором оксиды Fe_2O_3 были частично замещены оксидом кобальта Co_3O_4 , значительно выше. Существование Co_3O_4 в структуре феррита кобальта приводит к более полному взаимодействию с Fe_2O_3 и увеличению числа как кислотных, так и основных активных центров (см. таблицу). Кроме того, Co_3O_4 является более активным в реакции каталитического разложения N_2O .

Все вышесказанное доказывает, что набор кислотных и основных центров, силы и концентрации формирует индивидуальный дискретно-локальный кислотно-основной спектр для поверхности

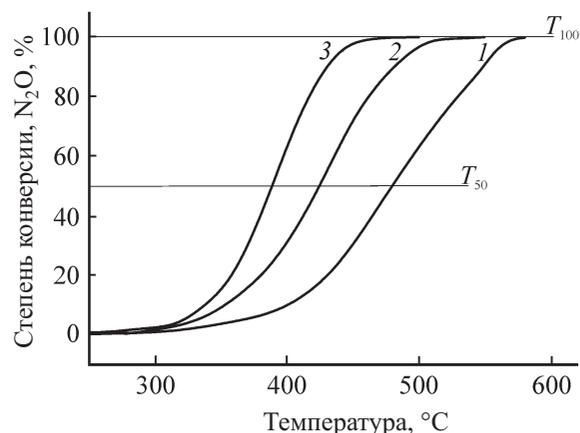


Рис. 3. Каталитическая активность образцов А–С модифицированного феррита кобальта в реакции разложения N_2O . 1 – образец А; 2 – образец В; 3 – образец С.

феррита кобальта. Возможность управлять донорно-акцепторными свойствами поверхности феррита кобальта представляет несомненный интерес для создания эффективных катализаторов, так как наличие сильных кислотных центров определяет его каталитическую активность в процессах разложения N_2O , а присутствие основных центров необходимо учитывать при прогнозировании способности образовывать адсорбционные комплексы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Удельную поверхность синтезированных образцов катализатора определяли многоточечным методом Брунауэра–Эммета–Теллера по низкотемпературной адсорбции N_2 с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора Sorbi-MS. Кислотные свойства образцов определяли на ИК спектрометре TENSOR II (Bruker AXS Gmbb).

Образцы катализатора готовили активацией компонентов – оксалатов железа ($FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$) и кобальта ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$), взятых в соотношениях 0.26:0.74, 0.66:0.34, 0.56:0.44 (в пересчете на оксиды $Fe_2O_3-Co_3O_4$). Оксалаты гомогенизировали 30 мин в роliko-кольцевой вибрационной мельнице VM-4, после чего полученную смесь прокаливали 6 ч в муфельной печи при 300°C.

Каталитическую активность образцов исследовали на установке проточного типа ПКУ-2 в реакции разложения N_2O в интервале температур 150–500°C. Состав реакционной газовой смеси: 1 об% N_2O , остальное – N_2 . Кислотно-основные свойства поверхности образцов катализатора изучали инди-

каторным методом Гаммета [9]. Интенсивность окраски измеряли на фотоэлектрическом концентратном колориметре КФК-2МП.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № FZZW-2020-0010). Практическая часть работы выполнена в рамках плана работ Лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (созданной при поддержке Министерства образования и науки РФ на 2012–2022 гг.). Теоретическая часть работы выполнена при стипендиальной поддержке Президента РФ (СП-3800.2019.1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захарова Н.В., Сычев М.М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 13. № 1. С. 56.
2. Yuan M., Su Y., Deng W., Zhou H. // Chem. Eng. J. 2019. N 375. P. 13035. doi 10.1016/j.cej.2019.122091
3. Антошкина Е.Г., Смолко В.А. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Математика, физика, химия. 2008. Т. 10. № 7. С. 65.
4. Рязанов М.А. // Изв. Коми научного центра УрО РАН. 2011. Т. 6. № 2. С. 25.
5. Кузнецов М.В. Современные методы исследования поверхности твердых тел. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН. 2010. С. 43.
6. Екимова И.А. // Ползуновский вестник. 2013. № 1. С. 67.
7. Пахнутова Е.А., Слижов Ю.Г. // Неорг. матер. 2015. Т. 51. № 6. С. 634. doi 10.7868/S0002337X15050127; Pakhnutova E.A., Slizhov Y.G. // Inorg. Mater. 2015. Vol. 51. N 6. P. 572. doi 10.1134/S002016851505012X
8. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Томск: ТомГУ, 2007. 284 с.
9. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб: Химиздат, 2016. 276 с.
10. Кустов Л.М. // Рос. хим. ж. 1998. № 1–2. С. 163.
11. Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А., Федоров Л.Ю., Шайхадиев А.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 1. С. 105; Ushakov A.V., Karpov I.V., Lepeshev A.A., Fedorov L.Yu., Shaikhadinov A.A. // J. Tech. Phys. 2016. Vol. 86. N 1. P. 103. doi 10.1134/S1063784216010230
12. Карпова С.С., Мошников В.А., Максимов А.И., Мякин С.В., Казанцева Н.Е. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 48. № 8. С. 1022; Karpova C.C., Moshnikov V.A., Maksimov A.I., Myakin S.V., Kazantseva N.E. // Semiconductors. 2013. Vol. 47. N 8. P. 1026. doi 10.1134/S1063782613080095
13. Паукитис Е.А. ИК спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. С. 256.
14. Davydov A. A. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. Chichester: Wiley, 2003. 684 p.

Relationship of Acid-Basic Surface Properties with Catalytic Activity

K. O. Denisova, A. A. Ilyin*, R. N. Rumyantsev, and A. P. Ilyin

Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, 153000 Russia

**e-mail: ilyin@isuct.ru*

Received December 10, 2019; revised February 3, 2020; accepted February 6, 2020

A relationship between the number of acidic and basic centers of cobalt ferrite and catalytic properties in the decomposition of nitric oxide(I) was established. The methods of Hammett's indicators and thermal desorption of ammonia revealed the distribution of acid-base centers depending on the ratio of the components $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$. It was shown that an increase in the number of main centers allows one to lower the decomposition temperature of N_2O by 122°C . Using IR spectroscopy, the nature of the acidic and basic centers of the CoFe_2O_4 surface was identified. The ability to control the catalytic properties of cobalt ferrite by directionally controlling the acid-base state of the surface was demonstrated.

Keywords: cobalt ferrite, nitrous oxide, acid-base properties, catalytic activity