

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^{a,*}, А. Н. Харланов^{a,**}, П. А. Чернавский^a

^aМосковский 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 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 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 C_2 – C_4 — алкенов, 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 высококислотные соли нитратов кобальта, что обеспечивает высокое содержание прекурсора в катализаторе [4, 5]. Известно, что соосаждение нитратов кобальта с хелатообра-

зующими реагентами также существенно уменьшает размер частиц металлического кобальта [6–8]. Проводят замену лиганда H_2O 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 Co(II) — глицин на свойства катализатора 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 Co(3gly)/SiO_2 , причем, независимо от методики приготовления катализатора. Однако, для комплекса Co(3gly)/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 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 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 CO .

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Носителем Co -содержащих катализаторов, промотированных глюкозой $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (GL) послужила стехиометрическая алюмо-магниевого шпинель MgAl_2O_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 шпинеля $S_{\text{уд}} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$, 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°C в течение 3 ч в температурно-программированном режиме (скорость нагрева 7 К/мин) в атмосфере азота (скорость потока газа составляла 10 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. % 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 MgAl_2O_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 $(\text{Co1GL})/\text{S}$, $(\text{Co5GL})/\text{S}$ и $(\text{Co10GL})/\text{S}$, соответственно.

Расчет показал, что мольное соотношение кобальта и углерода Co/C составляет 16.5 для образцов $\text{Co}/(1)\text{GLS}$ и $(\text{Co1GL})/\text{S}$, 3.2 — для образцов $\text{Co}/(5)\text{GLS}$ и $(\text{Co5GL})/\text{S}$, 1.6 — для образцов $\text{Co}/(10)\text{GLS}$ и $(\text{Co10GL})/\text{S}$.

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 CaF_2 и прокаливали при температуре 400°C (1 ч на воздухе и 2 ч под вакуумом не ниже $5 \times 10^{-5} \text{ Торр}$). Газообразный CO очищали перепусканием через ловушку с жидким азотом и длительно выдерживали над прокаленным цеолитом. Дифференциальные спектры адсорбированного 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 см^3 , позволяющий изучать топахимические 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.

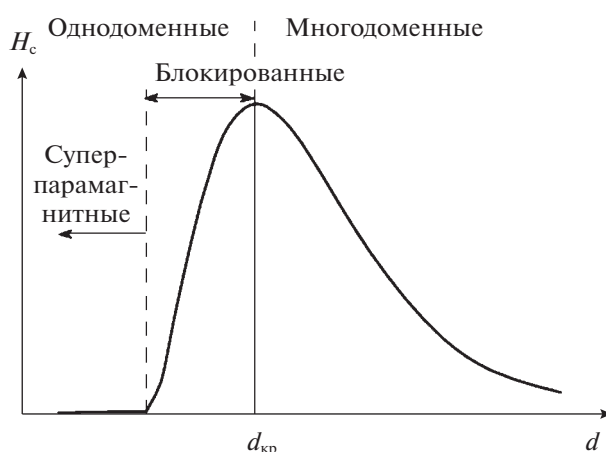


Рис. 1. Модельная зависимость коэрцитивной силы от размера частиц (d , нм) [16].

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 ± 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 γ – 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 , м²/г) и удельного объема (V , см³/г) Co и Co₃O₄

Катализатор	Co, мас. %	d_{Co}	S_{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 лог-нормальным [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 Co₃O₄ рассчитывали по формуле:

$$S_{\text{уд}} = 6M/\rho d,$$

где M — соответствующая масса (г/г катализатора), ρ — плотности Co и Co₃O₄ соответственно, d — средние размеры частиц Co и Co₃O₄. В предположении о сферической форме частиц Co и Co₃O₄ 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 Co₃O₄. 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^{−1} относится к карбонильным комплексам на катионах Co²⁺ в различном координационном окружении [17], а пп 2180–2181 см^{−1} — к комплексам с катионами Co³⁺ [18–21]. При этом согласно [18], пп 2152 см^{−1} соответствует комплексам СО с катионами Co²⁺, в координационную сферу которых входит кислородная вакансия. Интенсивная асимметричная пп 2070 см^{−1} может быть отнесена к комплексам СО с катионами Co^{δ+} ($\delta < 1$) [18–21]. Асимметрия этой пп указывает на то, что она соответствует неразрешенной суперпозиции с более низкочастотными полосами поглощения. Поглощение в области 1983–1995 см^{−1} относится к карбонильным комплексам с атомами Co⁰ [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-

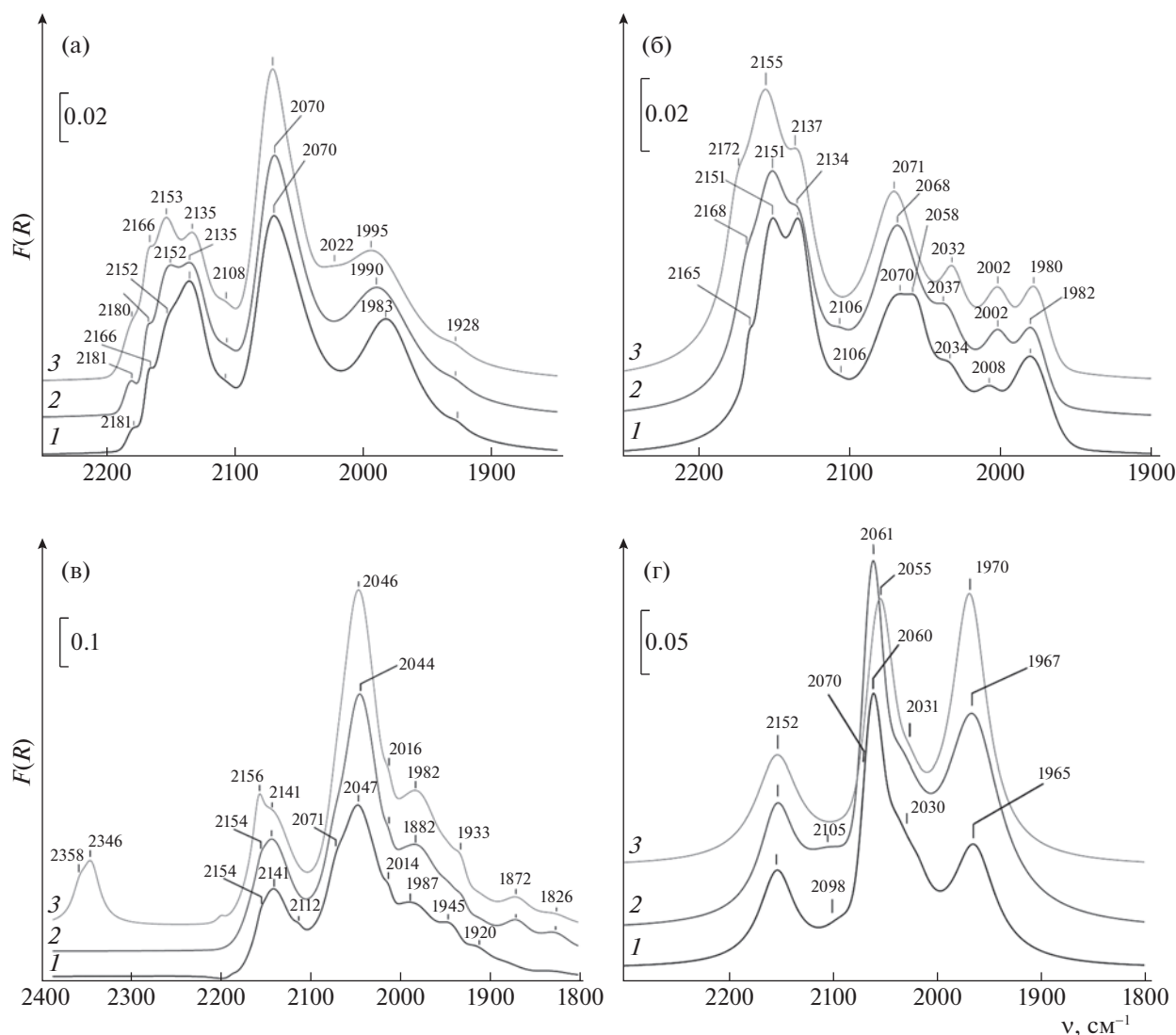


Рис. 2. Разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах: а – Co/MA, б – Co/(1)GLS, в – Co/(5)GLS, г – Co/(10)GLS; давление CO: 1 – 5, 2 – 20, 3 – 50 Торр.

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

кобальта для Co/S составляет 8.4 нм и 15 нм – для Co/(1)GLS.

Природа пп 2032–2037 cm^{-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 2100–2170 cm^{-1} . При этом из спектра исчезают пп 2168–2172 и 2134–2137 cm^{-1} . Наблюдаемая суперпозиция образована преимущественно пп 2141 и 2154–2156 cm^{-1} с небольшим вкладом пп 2112 cm^{-1} . Доминирующей в спектре становится суперпозиция

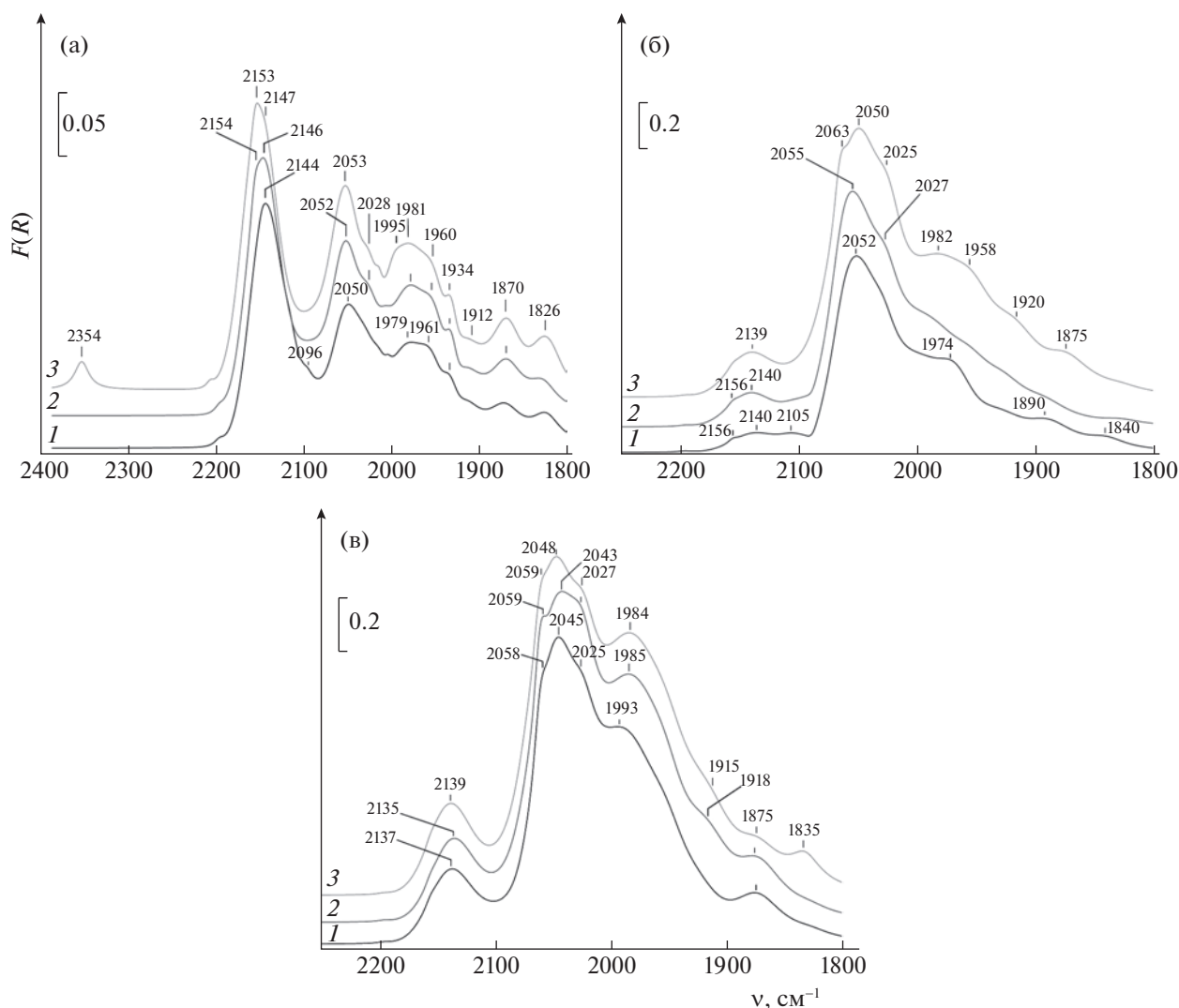


Рис. 3. Разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах: а – (Co1GL)/S, б – (Co5GL)/S, в – (Co10GL)/S; давление CO: 1 – 5, 2 – 20, 3 – 50 Торр.

пп 2044–2047 и 2071 см^{-1} , соответствующих комплексам CO с катионами $\text{Co}^{\delta+}$. В низкочастотной части спектра на эту интенсивную сложную пп накладываются пп с частотами 2014–2016 см^{-1} , соответствующая комплексам CO с изолированными атомами Co, а также пп 1982–1987 см^{-1} и новые пп 1933–1945, 1920, 1872, 1826 см^{-1} . Подобные полосы наблюдались авторами [17, 22, 23] при длительной выдержке Co_3O_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 Co^{2+} (пп 2152 см^{-1}) и с $\text{Co}^{\delta+}$ (пп 2055–2061 см^{-1}) сравнимо с образцом Co/(5)GLS. Однако существенно возрастает вклад комплексов с атомами Co^0 на поверхности частиц металлического кобальта (пп 1965–1970 см^{-1}). Отмечается также вклад пп 2030 см^{-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 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 см^{-1} не отмечено. Максимум пп комплексов CO с $\text{Co}^{\delta+}$ отмечен при пп 2050–2053 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 см^{-1} с доминированием пп 2070 см^{-1} при высоких давлениях CO, то в данном спектре пп при 2070 см^{-1} отсутствует. Таким образом, в спектре отсутствуют высокочастотные компоненты комплексов CO как с 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 см^{-1} . Полосу при 1995 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 см^{-1} , аналогично спектру адсорбированного CO на образце Co/(5)GLS последовательного синтеза, т.е. центры адсорбции, связанные с Co^{2+} и $\text{Co}^{\delta+}$, структурно более однородны, чем связанные с атомами Co^0 .

В спектре CO, адсорбированном на (Co5GL)/S (рис. 3б) вклад пп комплексов с катионами Co^{2+} (суперпозиция полос 2156, 2139–2140 и 2105 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 см^{-1} комплексов CO с $\text{Co}^{\delta+}$. При этом вклад комплексов CO с 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 см^{-1} увеличивается вклад пп 1984 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 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 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 Co^{2+} и росту вкладов комплексов с катионами 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 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 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 Co^{3+} мы объясняем восстановлением в условиях термовакуумной обработки Co_3O_4 в приповерхностном слое до CoO с образованием 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^{2+} и $\text{Co}^{\delta+}$, как правило, более однородны, а связанные с Co^0 – 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., Лукин 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.