

УДК 544

ОБРАЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ЦЕОЛИТАХ В ХОДЕ ТЕРМОКИСЛОРОДНОЙ АКТИВАЦИИ© 2008 **О.Н. Мартьянов***, **В.Ф. Юданов***Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 19 января 2007 г.*

Методом ферромагнитного резонанса исследованы образцы синтетических высококремнеземных цеолитов, прошедшие высокотемпературную кислородную активацию. Наблюдение тонкой структуры ферромагнитного резонанса (ТС ФМР) указывает на образование в ходе термокислородной обработки цеолитов магнитных наночастиц оксида железа. Обсуждаются особенности формирования дисперсной ферромагнитной фазы в цеолитах, геометрические и магнитные характеристики составляющих ее наночастиц.

Ключевые слова: цеолиты, термокислородная обработка, ферромагнитные наночастицы, ферромагнитный резонанс.

ВВЕДЕНИЕ

Принято считать, что высокая селективность и активность синтетических цеолитных катализаторов связаны с наличием кристаллической структуры и сильных окислительных центров, формирующихся в ходе предварительной обработки цеолитов [1—3]. Изучая влияние условий предварительной обработки, исследователи пытаются определить состав и структуру активного центра различных цеолитов [4—7]. Особое место в формировании активных центров во многих работах занимает изучение роли железа. Важно отметить, что данный вопрос актуален не только для цеолитов, в которых концентрация специально вводимого железа сопоставима с концентрацией каркасного алюминия, но и в случае образцов, содержащих железо в виде неизбежных неконтролируемых примесей. Это связано, прежде всего, с тем, что в большом количестве реакций лишь малая доля присутствующих атомов железа участвует в каталитических реакциях [8, 9]. При этом в подавляющем большинстве работ авторы указывают на необходимость предварительной высокотемпературной обработки цеолитных катализаторов. Стандартная процедура активации цеолита, которая заключается в отжиге при $T \sim 500$ °С в кислородной или воздушной атмосфере, приводит к окислению и полному удалению из цеолита оставшихся после синтеза алюмосиликатного каркаса органических веществ. Именно в ходе высокотемпературной кислородной обработки высококремнеземные синтетические цеолиты, как правило, приобретают высокую активность и уникальные свойства, к которым относится, например, способность ионизировать при комнатной температуре адсорбированные ароматические соединения с высоким потенциалом ионизации с образованием катион-радикалов [3, 6, 10]. В последние годы значительное внимание исследователей было уделено процессам формирования в цеолитах FeZSM-5 поверхностных форм кислорода, образующихся с участием мономерных комплексов железа [5]. К сожалению, до сих пор нет полной ясности, какова структура железосодержащих активных центров в высококремнеземных цеолитах и каким образом высокотемпературная предобработка способствует их созданию.

* E-mail: oleg@catalysis.ru

Для ответа на эти вопросы в мире выполнено большое количество работ по исследованию состояния железа в цеолитах методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (см., например, обзоры [6, 11, 12]). Благодаря высокой чувствительности и возможности исследовать ионы переходных металлов в цеолитах в режиме *in situ*, т.е. непосредственно в ходе физико-химического процесса, не разрушая алюмосиликатный каркас, метод ЭПР является адекватным инструментом исследования состояния железа в цеолитах, находящегося внутри пористой матрицы. В то же время серьезным препятствием для исследования дисперсных систем методами ЭПР и ФМР является зачастую слабая разрешенность спектров соединений железа, связанная с большим неоднородным уширением линий резонансного поглощения.

В данной работе использован оригинальный подход, позволяющий фактически увеличить разрешающую способность метода ферромагнитного резонанса более чем на порядок. Подход основан на регистрации и анализе ТС ФМР, состоящей из дополнительных узких линий поглощения малой интенсивности, которые обусловлены диполь-дипольными взаимодействиями между пространственно разделенными ферромагнитными областями [13—15]. Используя традиционный подход, как правило, не удастся зарегистрировать каких-либо изменений в спектрах ЭПР цеолитов до и после подобной термоокислородной обработки. В то же время тонкая структура ФМР наблюдается только в цеолитах, прошедших термоокислородную обработку, что указывает на образование в ходе отжига дисперсной магнитной фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

В работе исследованы поликристаллические образцы высококремнеземных цеолитов различных типов: ZSM-5, ZSM-12, морденит. Цеолиты синтезированы гидротермальным методом по стандартной методике [16]. Характерный размер отдельных микрокристаллических частиц по данным электронной микроскопии составлял 3—5 мкм. Степень кристаллическости по данным рентгеноструктурного анализа составляла не менее 95 %. Основная часть экспериментов выполнена на цеолите ZSM-5 (модуль $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{мольн}} = 32$). По данным химического анализа содержание основных примесей составляло: Na_2O — 0,005 вес.%, Fe_2O_3 — 0,043 вес.%.

Синтезированные цеолиты подвергались ионному обмену в насыщенном водном растворе NH_4Cl при температуре 373 К в течение 30 мин, после чего образцы проходили высокотемпературную обработку в атмосфере сухого кислорода при 773 К в течение часа.

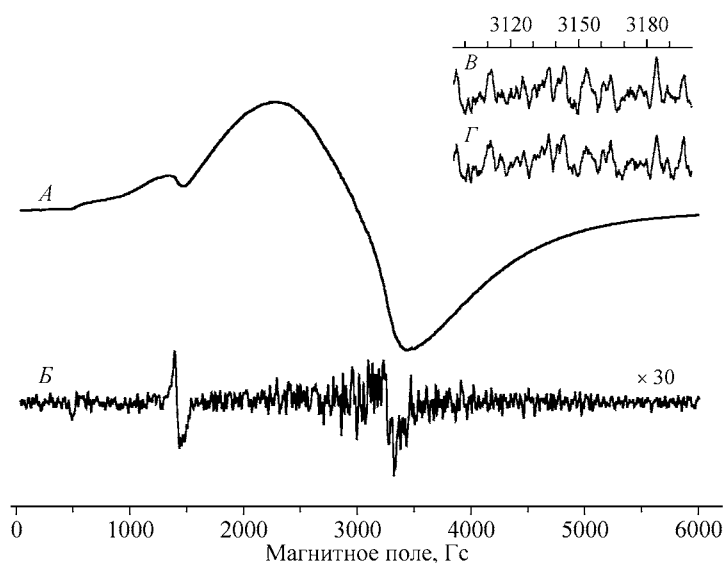
Для исследований использовали радиоспектрометр ЭПР "Bruker" ESP-300 3-сантиметрового диапазона. Образцы располагали в центре прямоугольного резонатора типа TE_{102} спектрометра (магнитная компонента СВЧ поля перпендикулярна направлению постоянного магнитного поля). Температурный диапазон экспериментов 77—550 К. Спектры ТС ФМР получены путем вычитания гладкой составляющей из экспериментального спектра по методике, описанной в работе [13].

Магнитную сепарацию образцов цеолитов проводили в сильно неоднородном магнитном поле ~2500 Гс/см, создаваемом постоянным магнитом SmCo_5 с индукцией 9000 Гс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании методами ЭПР и ФМР всех изученных образцов цеолитов до и после термоокислородной обработки наблюдаются хорошо известные интенсивные бесструктурные сигналы (рис. 1, А), которые, как правило, приписываются парамагнитным ионам Fe^{3+} , обычно присутствующим в цеолитах в виде неконтролируемых примесей. Используя метод, основанный на регистрации и анализе тонкой структуры ФМР [13—15] в образцах цеолитов, прошедших термоокислородную обработку, на фоне широкого спектра можно обнаружить весьма слабые и узкие линии поглощения (приведенные на вставке), которые наблюдаются в широком диапазоне значений магнитных полей — от близкого к нулевому до ~6000 Гс (см. рис. 1, Б). При однократном прохождении развертки магнитного поля эти линии практически теряются в шумах, и их надежная регистрация требует цифрового накопления ~ 10^2 сканирований. Харак-

Рис. 1. Спектр электронного магнитного резонанса цеолита ZSM-5 ($(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{мольн}} = 32,0$), прошедшего высокотемпературную кислородную обработку. Общий вид — *A*; спектр тонкой структуры, полученный после вычитания широкой гладкой фоновой составляющей — *B*. На вставке приведена последовательность спектров тонкой структуры, полученных в независимых сериях регистрации, $T_{\text{рег}} = 300 \text{ K}$



терная ширина линий составляет несколько Гаусс. Наблюдаемые линии формируют шумоподобный спектр, который, однако, отличается от шума строгой воспроизводимостью в независимых сериях регистрации (см. рис. 1, *B*, *Г*). Вместе со строгой воспроизводимостью наблюдаемый шумоподобный спектр имеет сильную ориентационную зависимость. Поворот ампулы с образцом на сотые доли градуса вокруг своей оси приводит к хорошо заметным изменениям в спектре, а при углах поворота $\sim 1^\circ$ спектральная картина меняется до неузнаваемости, оставаясь воспроизводимой для каждого нового положения образца.

Спектральные характеристики наблюдаемых узких линий, в частности, сочетание сильной ориентационной зависимости со строгой воспроизводимостью, позволяют идентифицировать их как тонкую структуру ферромагнитного резонанса, обнаруженную ранее в дисперсных магнетиках [13—15, 17]. В работах [13, 17] было показано, что физической причиной возникновения тонкой структуры ФМР является магнитное межчастичное взаимодействие между пространственно разделенными ферромагнитными частицами. Тонкая структура ФМР является характерным признаком дисперсности ферромагнитного образца. Вследствие диполь-дипольного взаимодействия между пространственно разделенными ферромагнитными областями намагничивание образца при некоторых значениях внешнего магнитного поля происходит скачкообразно. Это приводит к небольшим изменениям локального магнитного поля, в котором находится магнитная частица, и к изменениям резонансного поглощения микроволновой мощности, которые регистрируются на фоне обычного спектра ФМР в виде дополнительных узких линий. Положение "скачков" намагниченности в реальном дисперсном образце определяется конкуренцией различных вкладов в энергию системы: энергии магнитной анизотропии частицы, энергии Зеемана и магнитного межчастичного взаимодействия. С одной стороны, это приводит к существованию сильной ориентационной зависимости тонкой структуры, с другой — к появлению характерных областей магнитных полей, в которых наблюдается ТС ФМР. Важно отметить, что в отличие от эффекта Баркгаузена, скачкообразное намагничивание образца, вызванное диполь-дипольными межчастичными взаимодействиями, строго воспроизводимо при неизменных условиях эксперимента. Диапазон магнитных полей, в которых наблюдается тонкая структура, характеризует магнитные свойства дисперсной системы, а также геометрические характеристики составляющих ее частиц.

Существование тонкой структуры ферромагнитного резонанса позволяет сделать вывод о возникновении в образцах цеолитов в процессе высокотемпературной кислородной обработки дисперсной ферромагнитной фазы. Спектр цеолитов можно сопоставить со спектром ТС ФМР, наблюдаемым в дисперсном образце $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На рис. 2 приведен спектр модельного дисперсного образца, состоящего из частиц игольчатой формы с характерной длиной $\sim 0,1 \text{ мкм}$

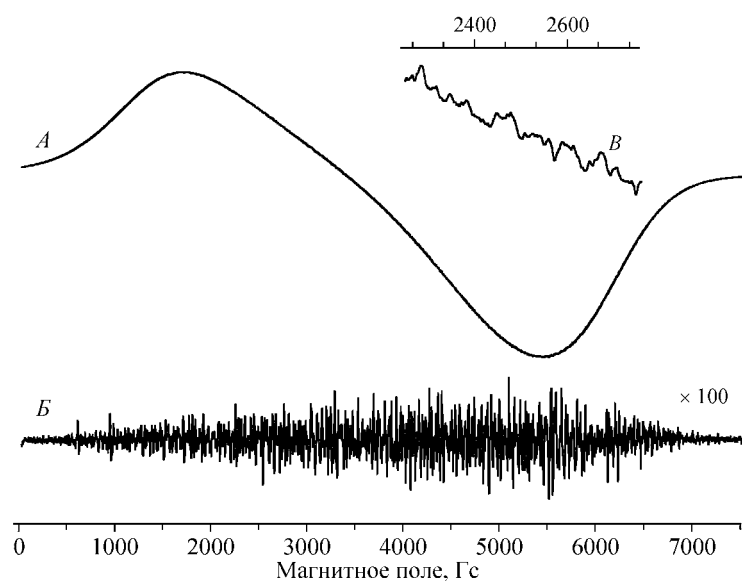


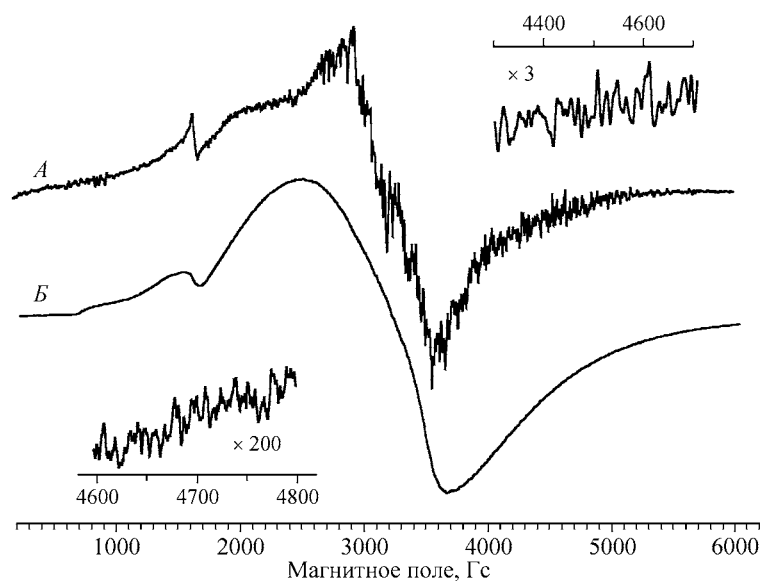
Рис. 2. Спектр ФМР образца γ - Fe_2O_3 , диспергированного в парафиновой матрице: общий вид — *A*; спектр тонкой структуры, полученный после вычитания широкой гладкой фоновой составляющей — *B*. На вставке приведен увеличенный фрагмент спектра *A*. Содержание γ - Fe_2O_3 в образце ~ 1 мас.%, $T_{\text{пер}} = 300$ К

и фактором анизотропии формы ≈ 5 . Содержание γ - Fe_2O_3 в модельном образце составляло $\sim 10^{-5}$ г. Видно, что основные характеристики (ширина индивидуальных линий, диапазон магнитных полей, интенсивность) тонкой структуры ФМР образца γ - Fe_2O_3 (см. рис. 2, *B*) и цеолита, прошедшего высокотемпературную кислородную обработку (см. рис. 1, *B*), близки. Можно предположить, что в процессе отжига цеолита происходит образование частиц ферромагнитного оксида железа. Характерный размер образующихся магнитных частиц превосходит размер, соответствующий суперпарамагнитному пределу для данного вещества, поскольку в противном случае тепловые флуктуации магнитных моментов частиц привели бы к эффективному усреднению диполь-дипольных взаимодействий и отсутствию тонкой структуры ферромагнитного резонанса. Таким образом, характерный размер образующихся ферромагнитных частиц может составлять от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров.

Необходимо отметить, что выход ионов железа из алюмосиликатного каркаса цеолита с образованием наночастиц наблюдался ранее [12]. Авторы исследовали железосодержащие цеолиты Fe-ZSM-5, при этом образование магнитных наночастиц из каркасного железа происходило при повышенных температурах отжига (до 1073 К) [12]. В данной работе нами исследованы синтетические цеолиты, в которых железо присутствует лишь в виде примесей. Так, по данным химического анализа содержание Fe_2O_3 составляло 0,043 мас.% или, соответственно, $4,3 \cdot 10^{-5}$ г в типичной пробе массой 0,1 г. Чувствительность метода ТС ФМР, как было показано ранее [18], превосходит стандартную чувствительность метода ФМР, что связано, прежде всего, с разницей в наблюдаемой ширине линий тонкой структуры и неоднородно уширенных линий ферромагнитного резонанса дисперсных магнетиков. Более того, анализ спектра ФМР модельного образца γ - Fe_2O_3 (см. рис. 2) свидетельствует о том, что для наблюдения тонкой структуры достаточно существенно меньшее (на несколько порядков) количество дисперсной ферромагнитной фазы по сравнению с присутствующим в исследуемом цеолите. Таким образом, лишь малая доля железа ($< 1\%$), присутствующего в цеолите в виде примеси, принимает участие в формировании тонкой структуры ФМР.

Действительно, высокотемпературная кислородная обработка при $T = 773$ К специально синтезированного образца цеолита ZSM-5 с меньшим на порядок содержанием железа: 0,004 мас. % Fe_2O_3 (0,04 мас.% Na_2O , модуль 91) также приводит к появлению в образце тонкой структуры ФМР (рис. 3, *A*), свидетельствуя о формировании дисперсной ферромагнитной фазы. При этом относительная интенсивность тонкой структуры оказывается даже существенно выше по сравнению с регистрируемой в стандартном цеолите ZSM-5 (см. рис. 3, *B*). Данный факт подтверждает предположение о том, что в цеолите лишь малая доля примесного железа участ-

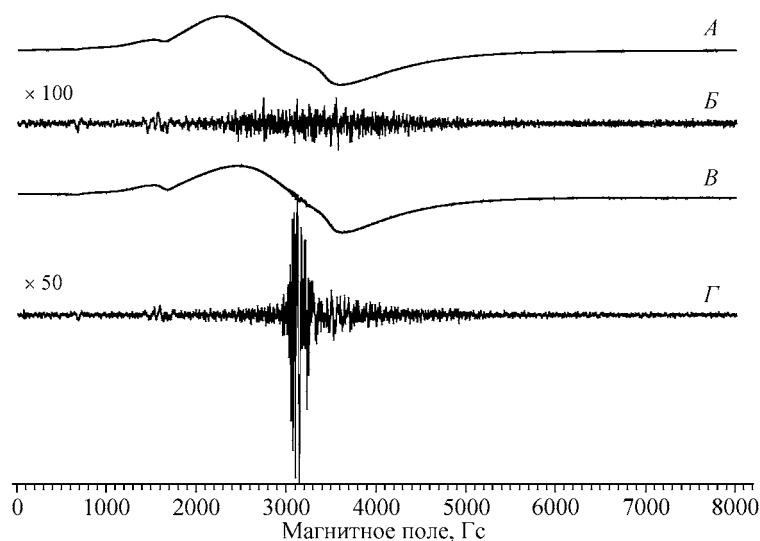
Рис. 3. Спектры ЭМР образцов цеолитов ZSM-5, прошедших высокотемпературную кислородную обработку при $T = 773$ К: стандартный образец цеолита с содержанием примеси Fe_2O_3 0,043 мас.% ($(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{мольн}} = 32$) — Б. Образец цеолита с пониженным содержанием примеси Fe_2O_3 — 0,004 мас.% ($(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{мольн}} = 91$) — А, $T_{\text{рег}} = 300$ К



вует в формировании дисперсной ферромагнитной фазы в процессе термокислородной обработки.

Достаточно сложно ответить на вопрос, в каком виде примеси железа присутствуют в исходном цеолите. Отсутствие ТС ФМР в исходном образце до термообработки свидетельствует о том, что примесные ионы железа могут находиться как в изолированном состоянии в каркасе исходного цеолита, так и формировать достаточно крупные агломераты вне алюмосиликатного каркаса, образуя самостоятельную ферромагнитную фазу. Так, магнитная сепарация свежеприготовленного образца цеолита после гидротермального синтеза приводит к удалению отдельных ферромагнитных микрочастиц железа с размером (по данным растровой электронной микроскопии) $\sim 1\div 10$ мкм. На рис. 4 приведены спектры ФМР и ТС ФМР образца цеолита ZSM-5, предварительно прошедшего магнитную сепарацию. Видно, что общий вид спектра ФМР (см. рис. 4, Б) обработанного цеолита немного отличается от исходного (см. рис. 4, А), что связано с удалением из образца при магнитной сепарации более крупных и анизотропных ферромагнитных частиц. В отличие от интенсивного широкого спектра тонкая структура ФМР изменяется более существенно. Как видно, наиболее важное различие в спектрах связано с изменением диапазона магнитных полей, где сконцентрированы линии тонкой структуры ФМР. Для обработанного образца он существенно уменьшился и находится вблизи g -фактора основного

Рис. 4. Спектр ЭМР образца цеолита ZSM-12, прошедшего высокотемпературную кислородную обработку при $T = 773$ К: общий вид — А, соответствующая тонкая структура — Б. Спектр образца цеолита ZSM-12, предварительно прошедшего магнитную сепарацию с последующей термокислородной обработкой: общий вид — В, соответствующая тонкая структура — Г, $T_{\text{рег}} = 300$ К



спектра ФМР. Этот результат свидетельствует о том, что наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которые формируются в ходе высокотемпературной кислородной обработки в образце после магнитной сепарации, имеют меньшую анизотропию формы и более узкое распределение частиц по размерам. Кроме этого, увеличилась интенсивность ТС в сравнении с широкой составляющей (см. рис. 4, Г), что свидетельствует о большей доле дисперсной ферромагнитной фазы, которая образуется в ходе термообработки из примесей железа. Последнее утверждение согласуется с уменьшением количества железосодержащих ферромагнитных агломератов в образце после магнитной сепарации.

Как было показано в работе [19], вид тонкой структуры ФМР весьма чувствителен к величине межчастичных взаимодействий в дисперсном ферромагнетике. Цеолит, прошедший высокотемпературную обработку, был диспергирован в диамагнитной матрице, при этом доля цеолита в приготовленном образце составляла $\sim 1\%$. Оказалось, что разбавление не приводит к существенным изменениям диапазона магнитных полей, в которых наблюдается тонкая структура, и характеристик ТС ФМР в целом. Этот факт свидетельствует о том, что на поверхности отдельных микрокристаллов цеолита образуется достаточно большое количество ферромагнитных наночастиц, достаточное для формирования тонкой структуры ферромагнитного резонанса за счет магнитных межчастичных взаимодействий между ними.

Таким образом, показано, что в ходе стандартной термокислородной обработки высококремнеземных цеолитов образуется дисперсная ферромагнитная фаза, состоящая из наночастиц оксида железа, которое присутствует в виде примесной фазы в исходно синтезированных образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах (грант № 5.1.6) и Фонда поддержки отечественной науки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Локтев М.И., Слинкин А.А. // Успехи химии. – 1976. – **45**, № 9. – С. 1594 – 1620.
2. Sagert N.H., Pouteau R.M.L., Balley M.G., Sagert F.P. // Canad. J. Chem. – 1972. – **50**. – P. 2041 – 2046.
3. Слинкин А.А., Кучеров А.В. // Успехи химии. – 1985. – **54**. – С. 61 – 85.
4. Voskoboynikov T.V., Chen H.Y., Sachtlar W.M.H. // Appl. Catal. B-Environmental. – 1998. – **19**, N 3-4. – P. 279 – 287.
5. Starokon E.V., Dubkov K.A., Pirutko L.V. et al. // Topics in Catal. – 2003. – **23**. – P. 137 – 143.
6. Hensen E.J.M., Zhu Q., Hendrix M. et al. // J. Catal. – 2004. – **221**. – P. 560 – 574.
7. Pirngruber G.D., Roy P.K., Prins R. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – **8**. – P. 3939 – 3950.
8. Perez-Ramirez J., Kapteijn F., Mul G., Moulijn J.A. // J. Catal. – 2002. – **208**. – P. 211 – 223.
9. Hensen E.J.M., Zhu Q., Hendrix M. et al. // Ibid. – 2004. – **221**. – P. 560 – 574.
10. Kurita Y., Sonoda T., Sato M. // Ibid. – 1970. – **19**. – P. 82 – 85.
11. Arieli D., Vaughan D.E.W., Strohmaier K.G. et al. // Magn. Res. Chem. – 1999. – **37**. – P. S43 – S54.
12. Fejes P., Nagy J.B., Lazar K., Halasz J. // J. Appl. Catal. A-General. – 2000. – **190**. – P. 117 – 135.
13. Мартыанов О.Н., Лу П.Н., Юданов В.Ф. // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – **75**. – С. 763 – 767.
14. Martyanov O.N., Lee R.N., Yudanov V.F. // J. Magn. Magn. Mater. – 2003. – **267**. – P. 13 – 18.
15. Martyanov O.N., Yudanov V.F., Lee R.N. et al. // Phys. Stat. Solidi (Rapid Research Letters). – 2007. – **1**. – P. R22 – R24.
16. Romannikov V.N., Mastikhin V.M., Hočevar S., Držaj B. // Zeolites. – 1983. – **3**. – P. 311 – 320.
17. Martyanov O.N., Trukhan S.N., Yudanov V.F. // Appl. Magn. Res. – 2008. – **33**. – P. 57 – 71.
18. Мартыанов О.Н., Юданов В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. – 1999. – **1**. – С. 76 – 79.
19. Yulikov M.M., Martyanov O.N., Yudanov V.F. // Appl. Magn. Res. – 2002. – **23**. – P. 105 – 112.