

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. ШЕХТЕР и И. И. ТРЕТЬЯКОВ

**«ЗОНАЛЬНЫЙ» ХАРАКТЕР РАЗРАБОТКИ ПАЛЛАДИЕВОГО
КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ВОДОРОДА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 III 1950)

Ранее (^{1, 2}) было показано, что под действием катализируемой реакции окисления водорода структура поверхности массивного металлического палладия претерпевает далеко идущие изменения. При этих изменениях бросалась в глаза большая неоднородность поверхности работавшего палладия.

Использованная нами ранее методика экспериментов не позволяла установить какую бы то ни было закономерность в распределении участков с различными типами разработки на поверхности работавшего палладия.

В настоящей работе методика была усовершенствована в следующих направлениях.

а) Было налажено точное измерение температуры пластинки палладия во время работы по приваренной к ней (закранированной стеклом) платино-платинородиевой термопаре.

б) Опыты велись не на свежем палладии, на поверхности которого всегда видны следы механической обработки, а на полированном образце.

в) Наряду с электронно-микроскопической методикой, для изучения структуры поверхности работавшего палладия была применена и световая микроскопия.

г) С помощью специально разработанной методики (³) электронно-микроскопические снимки делались повторно с одних и тех же субмикроскопических участков работавшего катализатора на разных стадиях его разработки.

В остальном методика работы была аналогична описанной ранее (^{1, 2}).

Оказалось, что полированная пластинка палладия, помещенная в струю неразбавленной гремучей смеси, гораздо быстрее, чем неполированная, приобретает высокую каталитическую активность, причем температура ее достигает $\sim 700^\circ$ (при температуре внешней печи 160°).

В связи с этим в случае полированного палладия пришлось отказаться от работы в неразбавленной гремучей смеси. Путем разбавления гремучей смеси азотом (от 15 до 90% азота) удалось найти условия (при $\sim 40\%$ азота), при которых температура катализатора не превышала 450° , и в то же время за 3 часа работы пластинка оказывалась заметно измененной при наблюдении ее в электронном микроскопе. При повышении содержания азота в смеси реакция окисления водорода сильно замедлялась. Так например, при 70% азота в смеси реакция шла настолько медленно, что температура палладия не

поднималась выше 350° и при этих условиях даже после 20-часовой работы нельзя было обнаружить изменений в структуре поверхности палладия.

Специально проведенные опыты с нагреванием палладия в вакууме, в водороде, в кислороде и в парах воды до $500\text{--}600^{\circ}$ показали, что

изменения структуры, наблюдавшиеся при работе катализатора, нельзя отнести за счет воздействия высокой температуры или отдельных компонентов реакции.

При описанных кинетических условиях с помощью электронно-микроскопической методики были изучены последовательные стадии разработки свыше 50 субмикроскопических участков палладиевого катализатора (площадью $\sim 50 \mu^2$ каждый), причем электронно-микроскопические снимки делались повторно с одного и того же субмикроскопического участка поверхности палладия после 5, 6, 8, 12, 16 и 20 часов работы.

Мы приведем здесь две

электронных микрофотографии, снятые с одного из изученных субмикроскопических участков после 6 (рис. 1а) и 20 (рис. 1б) часов работы.

Эти снимки иллюстрируют возможности примененной методики при изучении постепенного изменения структуры поверхности работающего катализатора.

Рассмотрение полученного таким образом обширного материала подтвердило наблюдаемую ранее (¹, ²) сильную структурную неоднородность поверхности работавшего палладиевого катализатора. На каждом этапе работы пластинки отдельные участки ее поверхности резко отличны друг от друга как по типу разработки, так и по количеству и глубине структурных нарушений.

Распределение разных типов структурных нарушений на поверхности работавшего контакта, естественно, нельзя уловить на электронных микрофотографиях с большим увеличением.

Для этой цели были сняты световые микрофотографии работавшей палладиевой пластинки с увеличением ~ 250 раз.

Эти световые микрофотографии показали наличие на поверхности работавшего массивного палладия отдельных «зон» ($\sim 0,05$ мм в попе-

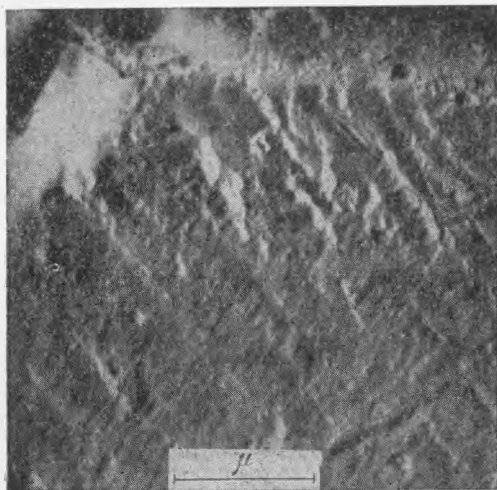


Рис. 1а

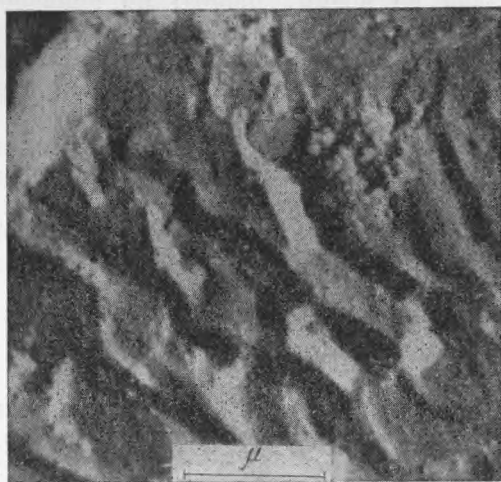


Рис. 1б

речнике), резко отличающихся друг от друга своей структурой и имеющих полигональные очертания (рис. 2).

Повторные снимки в световом микроскопе с одной и той же пластинки палладия, работавшей разное время, показали, что границы «зон» остаются неизменными при работе пластинки; в то же время на электронно-микроскопических снимках видно, что внутри каждой «зоны» структура поверхности постепенно изменяется, приобретая все более и более ясно выраженный кристаллический характер (см., например, рис. 1а и 1б. Оказалось, далее, что внутри каждой «зоны» все субмикроскопические участки обладают примерно одним и тем же типом структуры поверхности и ведут себя одинаково при разработке реакцией. Структуры же отдельных «зон» резко отличны друг от друга.

На электронно-микроскопических снимках нельзя рассмотреть всю «зону» целиком; удается увидеть только границы между двумя зонами. На рис. 3 ясно видно различие в структуре поверхности в «зонах» а и б.

Размеры и угловатые очертания «зон» на световых микрофотографиях очень похожи на очертание «зон», появляющихся на гладкой поверхности палладия при травлении. Это заставляет думать, что «зоны», появляющиеся на поверхности палладия при работе его в качестве катализатора, совпадают с отдельными гранями кристаллов на поверхности палладия.

В пользу этого предположения говорит также и то, что при работе в качестве катализатора предварительно протравленного азотной кислотой палладия границы «зон» разработки катализируемой реакцией совпадают с границами кристаллов, проявившимися при травлении.

На рис. 4а приведена микрофотография участка протравленного азотной кислотой палладия до работы, на рис. 4б микрофотография того же участка этой же пластинки после 8 часов работы в качестве катализатора окисления водорода.

Сравнение рис. 4а и 4б показывает, что границы зон разработки катализатора, действительно, в точности совпадают с границами кристаллических зерен, проявившимися при травлении.

Это заставляет думать, что разные грани кристаллов на поверхности катализатора претерпевают различные структурные изменения при работе контакта.

Пока нет еще возможности установить, связана ли эта различная разработка с различной каталитической активностью отдельных граней или с их устойчивостью к структурным изменениям, связанным с латеральной подвижностью атомов палладия под действием катализируемой реакции (¹, ²).

Оказалось, что описанные особенности разработки поверхности контакта при работе характерны не только для одного палладия; так

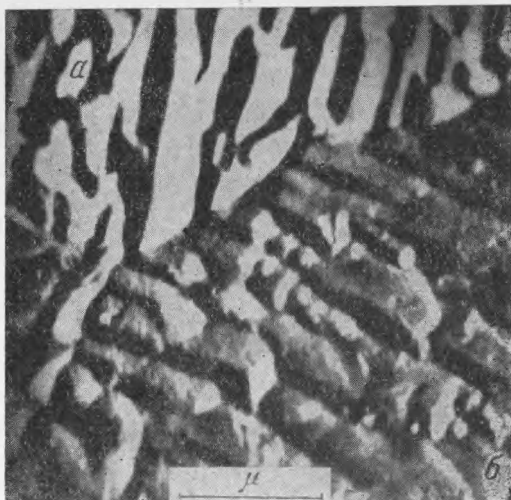


Рис. 3

например, при окислении водорода на массивных платиновых катализаторах наблюдается очень сходная картина, а именно, образование резко очерченных «зон», отличающихся типом разработки поверхности.

Поступило
4 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Рогинский, И. Третьяков и А. Шехтер, ЖФХ, 23, 50 (1949).
- ² С. Рогинский, И. Третьяков и А. Шехтер, ЖФХ, 23, 1152 (1949).
- ³ И. Третьяков и А. Шехтер, ДАН, 64, 231 (1949).



Рис. 2

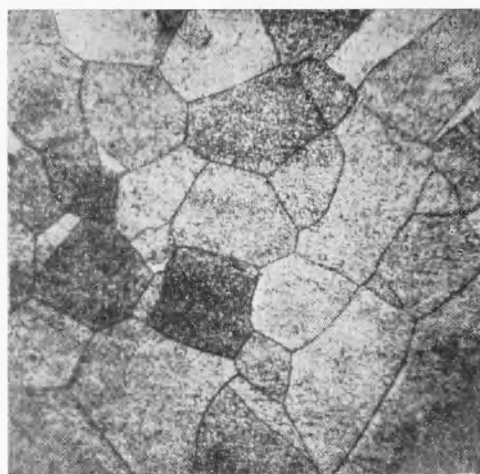


Рис. 4а

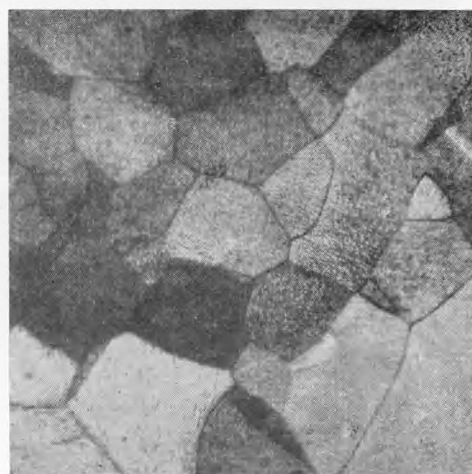


Рис. 4б