

А. Б. ШЕХТЕР и Ю. Ш. МОШКОВСКИЙ

ФИЗИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСИ ЦИНКА

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

Вопрос о существовании однозначной зависимости между структурными особенностями катализаторов и их каталитическими свойствами, неоднократно поднимавшийся в литературе, не получил до сих пор окончательного разрешения. Основная трудность исследования этого вопроса вызвана тем, что, как правило, разные образцы катализатора различаются одновременно несколькими параметрами, и трудно выделить роль каждого из них.

Мы предприняли комплексное изучение физической структуры и каталитических свойств серии образцов чистой окиси цинка, приготовленных различным образом, с применением рентгеноструктурных, электронно-микроскопических и адсорбционных методов исследования. Исходными препаратами служили изучавшиеся нами ранее ⁽¹⁾ образцы окиси цинка, полученные пиролизом карбоната цинка в вакууме при 350° (образец К) и окислением паров цинка кислородом воздуха в вольтовой дуге (образец Д). Каждый из этих препаратов подвергался двухчасовому прокаливанию в вакууме при температурах от 350 до 1000°. Ниже препараты К и Д, прокаленные при определенной температуре t , обозначаются через K_t и D_t .

Сравнение дебаеграмм * этих препаратов и сопоставление результатов их фотометрирования показало, что прогревание образцов К и Д до 1000° не изменяет ни типа, ни значения параметров их кристаллической решетки.

Степень отклонения решетки от идеальности, рассчитанная (по Фрике) по соотношению интенсивностей линий разных порядков на дебаеграммах, и рентгеновская дисперсность (т. е. средняя величина кристалликов по направлению обеих кристаллографических осей), рассчитанная по формуле Брилля, для образца Д не меняются при прокаливании его до 1000°, в то время как у образца К происходит монотонное увеличение средней величины кристалликов и уменьшение степени нарушения решетки по мере повышения температуры прокаливания (см. табл. 1).

Электронно-микроскопические снимки изученных образцов показывают, что вторичная структура всех препаратов серии Д ⁽¹⁾ при прогревании вплоть до 800° не претерпевает заметных изменений (см. рис. 1 а, образец Д, рис. 1 б, образец D_{800}). При нагревании выше 800° образец Д несколько уплотняется, сохраняя, однако, неизменными основные особенности структуры: даже в препарате D_{1000} (рис. 1 в), наряду с появившимися более крупными, плотными агрегатами, часто встречаются и отдельные игольчатые кристаллики.

Образец К состоит из очень мелких кристалликов, образующих воздушную, губчатую структуру (рис. 2 а) ⁽¹⁾. Уже при нагревании до 500—600° в препарате К появляются первые признаки спекания в виде

* Дебаеграммы снимались М. Я. Кушнеревым.

увеличения плотности отдельных участков. Структура препаратов K_{700} (рис. 2 б) свидетельствует о далеко зашедшем спекании: исчезли мелкие кристаллические частички, появились крупные агрегаты с округлыми, как бы «оплавленными» краями. Наконец, на рис. 2 в показан препарат K_{1000} , состоящий из крупных сплошных округлых зерен.

Удельная поверхность препарата К, измерявшаяся по изотермам адсорбции азота при температуре жидкого азота, при прокаливании падает от $\sim 80 \text{ м}^2/\text{г}$ для K_{350} до $< 4 \text{ м}^2/\text{г}$ для K_{700} (см. табл. 1), т. е. приблизительно в 20 раз.

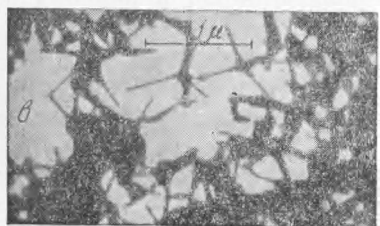
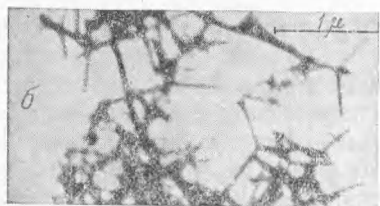
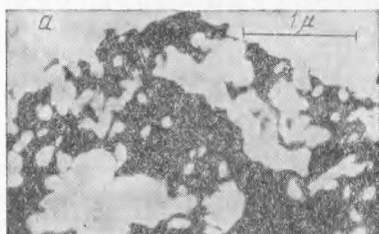
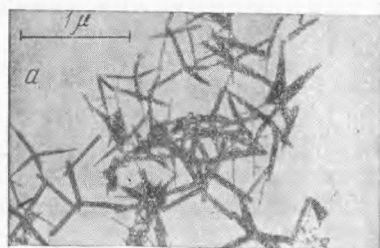


Рис. 1

Рис. 2

Удельная поверхность всех образцов Д (от D_{350} до D_{1000}) равна $\sim 13\text{--}14 \text{ м}^2/\text{г}$, т. е. практически не изменяется.

Отметим, наконец, что при освещении изученных образцов ультрафиолетовым излучением ртутной лампы ПРК-4 визуальная окраска люминесценции при переходе от исходного образца к прогретым препаратам К постепенно меняется от кирпичного, розового, желтого до желто-зеленого. Все препараты серии Д светятся желто-зеленым светом (см. табл. 1). Изменение цвета свечения люминесценции, как и следовало ожидать, тесно связано с изменением степени совершенства кристаллической решетки, а также с изменением рентгеновской дисперсности (см. табл. 1). Образцы, относящиеся к разным сериям, у которых эти параметры одинаковы (например, K_{700} и D_{350}), характеризуются и одинаковым цветом люминесценции.

В серии Д все образцы обладают одинаковой рентгеновской структурой и, соответственно, одинаковым цветом свечения люминесценции.

Интересно сопоставить с полученными данными о структуре контактов их каталитические свойства по отношению к реакции разложения метанола. Методика измерения каталитической активности была аналогична описанной ранее (1). Опыты, проделанные при различных темпе-

ратурах, позволили рассчитать энергию активации E и логарифмы предэкспоненциальных множителей $\log k_0$ для различных образцов (см. табл. 1).

Каталитические свойства контактов (величины E и $\log k_0$), как показывает табл. 1, отнюдь не определяются рентгеновской структурой или цветом люминесценции. Например, на образце K_{700} энергия активации равна 11000 кал/моль, а на образце D_{350} , обладающем такой же рентгеновской структурой и тем же цветом люминесценции, энергия активации равна 50 000 кал/моль; весьма велико также и различие в логарифмах предэкспоненциальных множителей на этих образцах (3,5 и 18,4), т. е. сами предэкспоненциальные множители различаются в 10^{15} раз, что никак нельзя объяснить разницей в величинах удельной поверхности препаратов K_{700} и D_{350} (см. табл. 1).

Различие в энергиях активаций на контактах K_{700} и D_{350} с несомненностью указывает на различие в качестве их активной поверхности.

При рассмотрении свойств контактов серии Д мы видим, что они обладают одинаковой рентгеновской структурой, между тем как энергия активации на D_{1000} ниже, чем на D_{350} .

Таким образом, сопоставление приведенных выше данных показывает, что не существует однозначного соответствия между каталитическими свойствами изученных здесь контактов и их объемной (рентгеновской) структурой.

С другой стороны, можно установить некоторый параллелизм между каталитическими свойствами контактов и их электронно-микроскопической структурой.

Таблица 1

Препарат	Средние размеры кристалликов в Å по оси		Средняя степень нарушения решетки $\sqrt{I/I_0}$ (по Фрике)	Цвет люминесценции (визуально)	Энергия активации E в кал/моль	Логарифмы десятич. предэкспоненц. множителя $\log k_0$	Удельная поверхность в м ² /г	Выход реакции разложения метанола при 323° в см ³ /г·мин.
	a	c						
K_{350}	117	78	0,17	Кирпичный	28000	10,5	>80	140
K_{500}	151	88	—	Розовый	23000	8,3	26	80
K_{600}	—	—	—	Желтый	13000	4,2	8	60
K_{700}	187	119	0,13	Желто-зеленый . . .	11000	3,5	<4	30
K_{800}	202	130	0,10	—	—	—	—	10
K_{1000}	251	140	0,00	—	—	—	—	5
D_{350}	180	125	0,13	Желто-зеленый . . .	50000	18,4	13	100
D_{500}	177	115	—	—	—	—	15	105
D_{700}	180	125	0,13	Желто-зеленый . . .	48000	17,7	—	105
D_{800}	183	115	—	" " . . .	—	—	—	100
D_{900}	—	—	—	" " . . .	—	—	—	60
D_{1000}	183	130	0,13	" " . . .	45000	16,2	14	30
Среднее для Д	180	122	—	—	—	—	—	—

Резкому различию электронно-микроскопической структуры образцов K_{350} и D_{350} соответствуют сильные различия в величинах E и $\log k_0$; при спекании образца К его структура делается все более отличной от структуры образца Д; соответственно с этим растет и различие в величинах E и $\log k_0$ для препаратов К и Д.

У образца Д вторичная электронно-микроскопическая структура начинает изменяться (и притом, как показывает рис. 2 в, не очень сильно) только при нагревании его до 900—1000°; рентгеновская структура и цвет флуоресценции при этом остаются неизменившимися; соответственно с этим значения E и $\log k_0$ у образца Д₁₀₀₀ несколько ниже, чем у препарата Д₃₅₀ *.

Повидимому, электронно-микроскопические снимки, сделанные путем просвечивания очень тонких препаратов (с толщиной $< 0,1 \mu$), обладающих громадной величиной поверхности на 1 см³, правильно передают характер поверхности контактов, в основном и определяющей их каталитические свойства.

Изменения структуры поверхности при спекании и соответствующее изменение каталитических свойств могут наступить ранее, чем появятся заметные изменения объемной рентгеновской структуры, как это, например, и имеет место для препарата Д₁₀₀₀.

Поскольку образование устойчивых каталитически активных структур для окислительно-восстановительных реакций обычно связано с наличием примесей и отклонением от стехиометрии, не исключена возможность, что ничтожные различия в химическом или стехиометрическом составе контактов К и Д, связанные с их приготовлением различными способами и из различных исходных веществ, усиливают различие в их каталитических свойствах.

Имеющая место линейная зависимость между значениями E и $\log k_0$ для разных контактов изученной серии (см. табл. 1) приводит к ряду интересных выводов. Так, при изменении температуры проведения реакции отдельные контакты могут обмениваться местами в ряду катализаторов, расположенных по убывающей «активности», аналогично тому, как это имеет место для так называемых «модифицированных» контактов (2).

Отметим, наконец, что полученные данные по спеканию двух порошкообразных препаратов окиси цинка (К и Д) показали, что образец Д обладает весьма высокой термостойкостью, не уступающей термостойкости нанесенных контактов. Спекание его начинается около 1000°, т. е. приблизительно на 400° выше, чем в другом изученном препарате окиси цинка (К).

Этот результат показывает, что известное правило Бочвара—Таммана, связывающее температуру начала спекания порошка с его температурой плавления, нуждается в уточнении и дополнении, с учетом вторичной структуры препарата. Как было показано с помощью электронно-микроскопической методики, в общих чертах это правило удовлетворительно соблюдается и для очень мелкодисперсных препаратов (дымовые налеты серебра, золота, окиси магния, окиси цинка (3)).

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
4 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Б. Шехтер и Ю. Ш. Мошковский, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 354 (1949). ² С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, изд. АН СССР, 1948. ³ А. И. Ечейстова и А. Б. Шехтер, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 13 (1949).

* Частично уменьшение значений E и $\log k_0$ в этом случае могло происходить за счет возможного снятия отравления при нагревании образца Д.