Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, И. И. ТРЕТЬЯКОВ
и А. Б. ШЕХТЕР

КАТАЛИЗ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ

СРАВНЕНИЕ АКТИВНОСТИ ГРАНЕЙ МЕДНОГО КРИСТАЛЛА РАЗНЫХ ИНДЕКСОВ

В теориях катализа, считающих необходимым условием для осуществления каталитического процесса строго определенное расположение реагирующих молекул по отношению к атомам поверхностной решетки, грани разных индексов одного и того же кристалла, как правило, должны обладать различной каталитической активностью по отношению к одним и тем же реакциям ([1,2]).

Мы встретились с этим вопросом при попытках объяснения неравномерной разработки различных зон на поверхности массивных металлических пластинок при каталитической коррозии ([3]). Представлялось возможным, что одной из причин наблюдаемых эффектов является различная каталитическая активность граней разных индексов, выходящих на поверхность поликристаллического катализатора.

Прямые экспериментальные данные по активности граней разных индексов весьма ограничены ([4–6]) и недостаточны для ответа на сформулированный выше вопрос. В связи с этим представлялось интересным исследовать этот вопрос заново с использованием возможностей детального контроля за состоянием поверхности, открывшихся благодаря электронной микроскопии.

В качестве объекта исследования были выбраны монокристаллы металлической меди вследствие доступности чистой меди, хорошей разработанности методики получения ее монокристаллов и способности меди ускорять разнообразные каталитические реакции.

Монокристаллы меди приготовлялись по обычному методу из расплава, содержащего менее 0,01% примесей. Грани куба и октаэдра выявлялись травлением в соответствующих реактивах ([4]). Срезание монокристаллов по заданным направлениям производилось механическим путем. Благодаря электрополировке получалась гладкая поверхность, на которой отсутствовали неровности, видимые в электронном микроскопе. Истинная величина полученной таким путем поверхности, как показывают опыты Родина ([7]), в 1,2—1,5 раза больше геометрической.

Основные опыты проводились в приборе, изображенном на рис. 1. Монокристалл прижимался соответствующей гранью к раструбу центральной трубки, сквозь которую параллельно поверхности грани проходила реагирующая газовая смесь. В таких условиях было исследовано окисление водорода, окисление метанола, разложение изопропилового спирта и разложение метанола. Во избежание осложняющего разрыхления поверхности первые две реакции проводились при большом избытке окисляемого вещества. Для всех реакций сравнивались активности граней куба, октаэдра и ромбического доде-

каэдра. Во всех случаях процент превращения был невелик. В этих условиях, как показывает электронно-микроскопический контроль, каталитическая коррозия весьма незначительна и не оказывает заметного влияния на каталитическую активность.

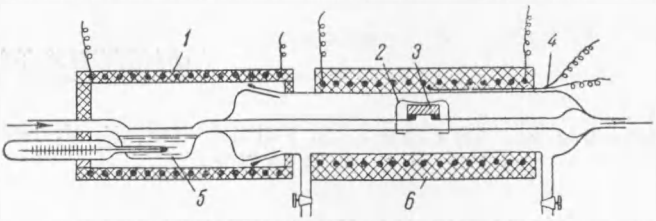


Рис. 1. *1*— подогреватель, *2*— пружина, *3*— монокристалл, *4*— термопара, *5*— спирт, *6* — печь

Результаты, полученные для разных реакций, сопоставлены в табл. 1.

Таблица 1

Каталитические активности граней медного монокристалла разных индексов в условных единицах (при $T = 400°$)*

Реакции	Грани		
	100	111	110
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	1	0,5	1
$CH_3OH + O_2 \rightarrow$ HCHO	1	0,65	0,5
$CH_3OH + O_2 \rightarrow$ CO	0,36	0,2	1,7
$CH_3OH + O_2 \rightarrow$ CO_2	0,45	0,25	0,8
$C_3H_7OH \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2$ . . .	1	1,3	1,2
$CH_3OH \rightarrow$ CO	1	0,7	2,8
$CH_3OH \rightarrow$ CO_2	2,2	1,3	1

* Каталитическая активность грани куба принята за единицу. В случае сложных реакций за единицу принята активность грани куба для одной из параллельных реакций.

Начнем рассмотрение табл. 1 с окисления водорода, не дающего побочных продуктов. В этом случае активности граней куба и ромбического додекаэдра приблизительно равны между собой и превышают в 2 раза активность грани октаэдра.

Практически в одном направлении протекает также разложение изопропилового спирта с преимущественным образованием ацетона. При этой реакции грани разных индексов имеют практически одну и ту же активность.

Как окисление, так и разложение метанола представляют сложные реакции, дающие значительные количества побочных продуктов. Для разложения метанола нами приведены отдельно активности по выделению окиси углерода и углекислоты.

Из таблицы видна избирательность действия различных граней. Если для распада метанола до окиси углерода грань ромбического додекаэдра в 2,8 раза активнее грани куба и в 4 раза активнее грани октаэдра, то для образования углекислого газа в этих же условиях грань ромбического додекаэдра уступает грани куба по активности в 2,2 раза и грани октаэдра в 1,3 раза. В силу этого на грани куба в продуктах

реакции содержание углекислоты в 2 раза выше, чем содержание окиси углерода, а для грани ромбического додекаэдра количество углекислоты в продуктах в 3 раза ниже содержания окиси углерода.

Сходная картина наблюдается и для окисления метанола, которое мы характеризуем выходом углекислоты, выходом окиси углерода и выходом формальдегида. В этом случае наибольшее количество углекислоты образуется на грани ромбического додекаэдра, которая почти вдвое активнее грани куба и более чем в 3 раза активнее грани октаэдра. Сравнение абсолютных скоростей разложения метанола и его окисления показывает, что большая часть углекислоты образуется за счет глубокого окисления метанола, а не за счет его разложения. Последовательность активностей граней по выходу окиси углерода при окислении такая же, как и по выходу углекислоты, но различия для разных граней больше. Ромбический додекаэдр почти в 5 раз превышает по активности куб и более чем в 8 раз превышает октаэдр. И в этом случае основная часть окиси углерода образуется за счет неполного окисления. Иная последовательность активностей трех граней наблюдается для формальдегида. В этом случае грань куба примерно вдвое активнее грани ромбического додекаэдра и в 1,5 раза активнее грани октаэдра.

Таким образом, в ускорении различных направлений реакции три сравниваемые грани обладают определенной избирательностью. Грань ромбического додекаэдра сильнее всего катализирует образование окиси углерода, вдвое слабее образование углекислоты и в 3,5 раза слабее образование формальдегида. Напротив, на грани октаэдра преобладающим продуктом оказывается формальдегид. Выход окиси углерода на этой грани в 3 раза уступает выходу формальдегида, а выход углекислоты — в 2 раза. Близкая картина наблюдается и для грани куба, для которой абсолютный выход формальдегида выше, но доля разложения, падающая на окись углерода и углекислоту, несколько более значительна.

Приведенные данные делают невозможным получение единой зависимости между плотностью атомов и электронов на разных гранях и их каталитической активностью. Можно только отметить, что из 7 обследованных направлений реакций для 5 грань октаэдра с максимальной плотностью атомов является наименее активной. В этом отношении наши данные расходятся с данными Лайдхайзера и Гватмея ([4]), которые для единственной изученной ими реакции окисления водорода обнаружили меньшую активность грани куба, чем грани октаэдра. Это могло быть связано с проведением ими реакции при более интенсивном режиме.

Приведенных нами данных недостаточно для глубоких обобщений. Их недостатком является отсутствие данных по температурной зависимости изученных реакций на разных гранях и отсутствие полного баланса продуктов для двух сложных реакций, обусловленное трудностями анализа микроколичеств продуктов. Однако, несмотря на эти недостатки, приведенная таблица позволяет сделать интересные выводы.

Основные различия между гранями разных индексов проявляются не в величинах активностей по отношению к отдельной реакции или в общих процентах превращений, которые для граней куба, октаэдра и ромбического додекаэдра, например в случае окисления метанола относятся как 1,6 : 1,0 : 2,7. Общие проценты превращения метанола при окислении или разложении отличаются значительно меньше, чем селективности процессов. В результате этого при прочих равных условиях на различных гранях монокристалла оказываются преобладающими разные направления процесса. Этот результат может иметь принципиальное значение для понимания природы селективности.

При всех изучавшихся реакциях в реагирующей системе присутствовали либо молекулярный кислород, либо органические кислородные соединения. Благодаря большому избытку восстановителя во всех случаях при равновесии с твердой фазой можно считать невозможным образование фазовых окислов меди. Однако это не исключает полностью возможности образования двумерных окислов и, может быть, даже фазовых окислов в качестве лабильных промежуточных продуктов во время протекания реакции. Наблюденные нами закономерности вряд ли могут быть объяснены образованием окисной пленки, так как пришлось бы не только приписать этой пленке разные свойства на разных гранях, но и разное поведение при разных реакциях. Однако полное устранение влияния окисления или учет его величины для монокристаллов меди представляет нелегкую задачу, которая легче может быть разрешена для более благородных металлов.

Теоретическое рассмотрение вопроса о природе и величине различий каталитических свойств граней разных индексов не входит в задачу этого сообщения. Отметим только, что для окислительно-восстановительных реакций, к числу которых относятся все изучавшиеся нами реакции, кроме очевидных геометрических различий, при истолковании результатов следует учитывать также различия в работе выхода электронов на гранях разных индексов. Для гранецентрированных кубических решеток работа выхода тем выше, чем плотнее упакованы эти грани, т. е. для сравнивавшихся нами граней она наибольшая для грани октаэдра, которая во всех случаях имеет самое низкое значение активности.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
7 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Баландин, Юбил. сборн., посвящ. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции, Изд. АН СССР, ч. 1, 1947, стр. 637. [2] R. H. Griffith, Advances in Catalysis, **1**, 91 (1948). [3] С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, А. Б. Шехтер, ДАН, **91**, 881 (1953). [4] H. Leidheiser, A. T. Gwathmey, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1200, 1206 (1948). [5] H. Leidheiser, R. Meelheim, ibid., **71**, 1122 (1949). [6] O. Beeck, Disc. Farad. Soc., No. 8, 118 (1950). [7] T. N. Rhodin, Advances in Catalysis, **5**, 40 (1953).