

Академик В. И. СПИЦЫН, академик АН БССР Б. В. ЕРОФЕЕВ,  
И. Е. МИХАЙЛЕНКО, В. В. ЧИХЛАДЗЕ

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОБЛУЧЕННЫХ И НЕОБЛУЧЕННЫХ ОКИСНЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗНЫХ ПРОМОТИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Под влиянием ионизирующего излучения окисные формы железных катализаторов меняют активность после восстановления в процессе Фишера — Тропша. Это впервые было обнаружено Кларком и Гибсоном (<sup>1, 2</sup>) при исследовании сравнительно мало активных катализаторов, полученных из технической железной окалины. Последующие их опыты показали, что более активные катализаторы, полученные осаждением, практически не изменяют своей активности после облучения. Эти авторы установили также, что в то время как облучение  $\gamma$ -лучами ( $2 \cdot 10^{21}$  эв/г) повышает активность, воздействие  $\alpha$ -частиц радона ( $5 \cdot 10^{20}$  эв/г) не оказывает заметного влияния. Механизм установленного ими влияния радиации не был выяснен.

Ввиду широкого технического значения железных катализаторов, применяемых не только в процессе Фишера — Тропша, но и в промышленном синтезе аммиака, исследование природы действия ионизирующего излучения на железные катализаторы имеет существенное значение для выяснения возможности повышения их каталитической активности. Ниже описываются результаты облучения окисных форм промотированных железных катализаторов синтеза аммиака и влияние радиации на их электрическую проводимость, изменение которой могло бы служить критерием степени дефектности кристаллической решетки магнетитовой фазы, составляющей основную часть окисных катализаторов. Следует заметить, что большинство авторов связывают изменение каталитических свойств, происходящее под действием облучения, с изменением числа дефектов в кристаллической решетке катализатора (<sup>3</sup>).

Результаты исследования электрической проводимости необлученных железных катализаторов синтеза аммиака опубликованы нами ранее (<sup>4</sup>). Исследование влияния облучения производилось на катализаторах  $E_2$  и  $F_1$ , состав и другие характеристики которых приведены в (<sup>4</sup>). Измерение электропроводности облученных катализаторов проводилось по той же методике, что и необлученных (<sup>4</sup>). Для более точного сравнения электропроводности облученных и необлученных катализаторов, в настоящей статье приводятся результаты измерения электропроводности тех необлученных образцов, которые затем подверглись воздействию радиации.

Облучение катализаторов проводилось в ядерном реакторе потоком нейтронов  $1,2 \cdot 10^{12}$  н·см<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup> в течение 5 суток. Активность образцов в момент измерения электропроводности составляла 0,5 мС/г катализатора по  $Fe^{59}$  ( $T_{1/2} = 45,6$  дней,  $F_{\beta} = 0,475$  и  $0,233$  Мэв,  $E_{\gamma} = 1,29$  и  $1,1$  Мэв). Кроме этого, активизируются также изотопы  $Fe^{55}$  ( $T_{1/2} = 2,6$  лет, К-захват с максимальной  $E_{\gamma} = 0,23$  Мэв),  $Ca^{45}$  ( $T_{1/2} = 161,5$  дней,  $E_{\beta} = 0,258$  Мэв),  $Si^{31}$  ( $T_{1/2} = 2,64$  часа,  $E_{\beta} = 1,48$  и  $E_{\gamma} = 1,26$  Мэв) и  $K^{42}$  ( $T_{1/2} = 12,358$  час.,  $E_{\beta} = 3,524$  и  $1,98$  Мэв,  $E_{\gamma} = 1,524$  Мэв). Довольно быстро в образцах остаются только долгоживущие изотопы  $Fe^{59}$ ,  $Fe^{55}$ ,  $Ca^{45}$ , а изотопы  $Si^{31}$  и  $K^{42}$  практически целиком распадаются. Таким образом, к моменту проведе-

ния эксперимента в исследуемых катализаторах образуются примесные атомы  $\text{Co}^{59} - 7,0 \cdot 10^{13}$ ,  $\text{Mn}^{55} - 4,0 \cdot 10^{14}$ ,  $\text{Sc}^{45} - 3 \cdot 10^{12}$ ,  $\text{P}^{31} \sim 1,5 \cdot 10^{10}$  и  $\text{Ca}^{42} \sim 7,5 \cdot 10^{10}$  на 1 г катализатора, что составляет в общем  $\sim 2 \cdot 10^{-5}\%$  от общего числа всех атомов.

Эта величина значительно ниже концентрации промоторов, содержащихся в катализаторах, так что можно пренебречь возможным их влиянием на степень дефектности кристаллической решетки. Результаты исследования электропроводности катализаторов до и после облучения представлены на рис. 1 в виде зависимости удельной электропроводности от

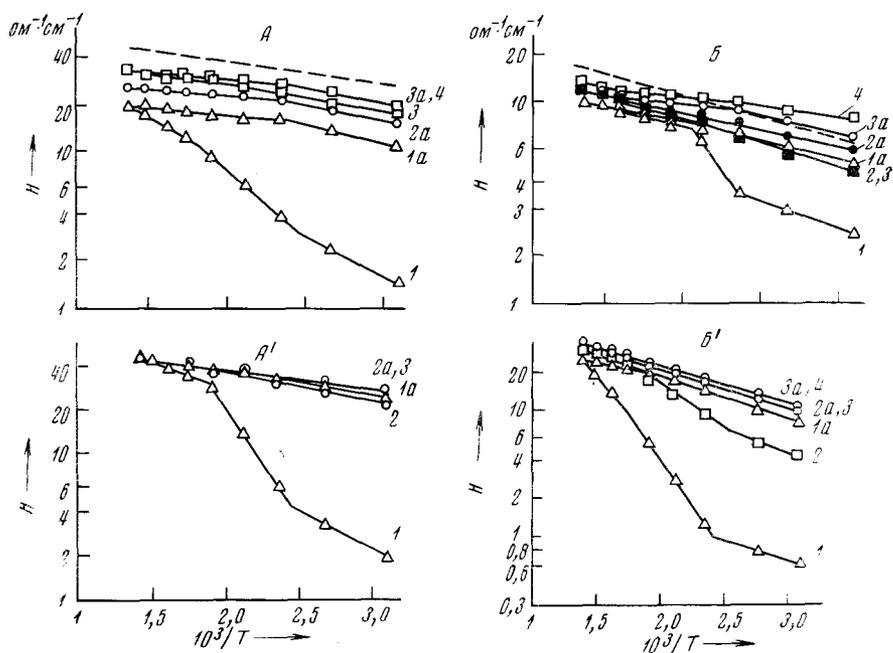


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности от обратной температуры для катализаторов  $F_1$  и  $E_2$  необлученных (A, B) и облученных (A', B')

величины обратной температуры. Кривые на рис. 1 A, B, A', B', показывают электропроводность для одного и того же катализатора в последовательных опытах. Результаты измерения электропроводности при возрастающей температуре обозначены цифрами 1, 2... После проведения измерений с повышением температуры в ряде опытов проводились измерения при ее понижении. Эти опыты обозначены 1a, 2a... Кривые 1, полученные при первом измерении, как и для необлученных катализаторов, состоят из 3 прямолинейных участков, из которых первый и третий имеют меньший наклон, а средний — больший. Такой ход электропроводности был объяснен как результат изменений в соотношении объемной — собственной и поверхностной — межкристаллитной, или примесной проводимостей. При этом объемная проводимость рассматривалась как идущая по дислокациям. Отжиг, происходящий в последовательных опытах при измерении электропроводности, ведет к диффузии дислокационных петель из объема к межкристаллитным поверхностям, увеличивая поверхностную и практически подавляя объемную проводимость.

Сравнение температурного хода проводимости облученных и необлученных катализаторов на рис. 1A, A' для катализатора  $F_1$  (содержание промоторов (%):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,6;  $\text{K}_2\text{O}$  0,55,  $\text{CaO}$  1,4;  $\text{SiO}_2$  0,3) показывает, что предельная кривая электропроводности, достигаемая после многократного измерения электропроводности и соответственно отжига, идет выше для

облученных катализаторов (пунктирная кривая на рис. 1А), чем для необлученных. Этот эффект повышения предельной электропроводности для катализатора E<sub>2</sub> (содержание промоторов (%): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,2; K<sub>2</sub>O 0,8; CaO 0,9; SiO<sub>2</sub> 0,15) проявляется при температурах выше 200° С,  $\tau^{-1} \sim 2,1 \cdot 10^{-3}$ . Это можно связать с меньшим содержанием структурообразующих промоторов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>) в катализаторе E<sub>2</sub> по сравнению с катализатором F<sub>1</sub>. Более высокая предельная проводимость катализатора F<sub>1</sub> может быть тогда объяснена повышением степени дефектности, в том числе дисперсности фаз, содержащих промоторы в окисной форме катализаторов, при отсутствии образования дефектов, устойчивых к отжигу в магнетитовой фазе. Этот вывод позволяет понять различие в результатах Кларка и Гибсона (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), полученных с одной стороны, на катализаторах из железной окалина и, с другой стороны, на катализаторах, приготовленных из чистых соединений железа. Техническая окалина, применявшаяся в их опытах, содержала примесь окиси алюминия и двуокиси кремния, их степень дефектности, очевидно, увеличивалась под действием излучения. В катализаторах, приготовленных из чистых соединений, промоторы отсутствовали, а поэтому дефектов, устойчивых к отжигу, в них не образовывалось.

В случае справедливости этих выводов, следует ожидать, что облучение специально промотированных железных катализаторов должно вести к повышению степени дефектности, а вместе с тем и дисперсности фаз, содержащих промоторы, что должно проявляться в повышении каталитической активности. Предварительные опыты, проведенные в нашей лаборатории, показали, что такое повышение каталитической активности имеет место в действительности.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
26 X 1971

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. W. Clarke, E. J. Gibson, *Nature*, **180**, 140 (1957). <sup>2</sup> E. J. Gibson, R. W. Clarke et al., *Proc. II U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses Atom. Energy*, **29**, № 4, 312 (1958). <sup>3</sup> E. H. Taylor, *Adv. in Catal.*, **18**, 111 (1968). <sup>4</sup> Викт. И. Спицын, Б. В. Ерофеев, И. Е. Михайленко, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, № 10 (1969).