

УДК 537.722+541.128

ХИМИЯ

А. А. ДУЛОВ, Л. А. АБРАМОВА, И. Ш. ГЕРШЕНЗОН,
А. М. РУБИНШТЕЙН

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ СИСТЕМЫ $\text{NiO} - \text{TiO}_2$

(Представлено академиком Б. А. Казанским 30 X 1972)

Бинарные окисные системы на основе закиси никеля успешно используются в качестве катализаторов. Изучение электрических свойств таких систем, обладающих полупроводниковыми свойствами, дает сведения о характере электропных взаимодействий в твердом теле, которые оказывают существенное влияние на механизм многих каталитических реакций ⁽¹⁾. Однако основное внимание исследователей полупроводниковых окислов было привлечено к эффектам малых (от долей до нескольких процентов) добавок посторонних катионов ⁽²⁾; наблюдавшиеся при этом явления хорошо объясняются в рамках зонной теории твердого тела принципом контролируемой валентности, согласно Вервею ⁽³⁾. Что же касается изменений электрических свойств в двухкомпонентных системах со сравнимыми концентрациями окислов (как это обычно бывает в случае катализаторов), то работ в этой области немного и наблюдаемые зависимости зачастую не получают объяснения ⁽⁴⁻⁶⁾. В некоторых случаях удается все же распространить представления зонной теории и на такие объекты и объяснить обнаруженные эффекты смещением уровня Ферми ⁽⁷⁾. Для ряда бинарных систем была сделана попытка связать изменение электропроводности с соотношением электроотрицательностей атомов компонентов ⁽⁸⁾. Большой интерес представляют работы, в которых наблюдаемые изменения электрических свойств обсуждаемых систем в области средних составов объясняют фазовыми превращениями — особыми свойствами фазовых границ или образованием химических соединений ⁽⁹⁻¹³⁾. Но пока в этом вопросе нет достаточной ясности, и поэтому представляется важным исследование каждой системы.

Задача настоящей работы — выяснить природу зависимости электрических свойств системы $\text{NiO} - \text{TiO}_2$ от соотношения компонентов во всем интервале составов, основываясь на сопоставлении изменений как объемных (электропроводность), так и поверхностных (работа выхода электрона) электрических свойств с рентгенофазовыми и некоторыми другими физическими характеристиками объектов. При этом имелось в виду использовать полученные сведения для объяснения необычного поведения системы $\text{NiO} - \text{TiO}_2$ в качестве катализатора: активность в реакции разложения N_2O даже при довольно высоком содержании никеля в образцах (вплоть до 35 мол. %) не увеличивается заметно по сравнению с малоактивной двуокисью титана, хотя в образце с 35 мол. % NiO рентгенографически доказано присутствие свободной фазы закиси никеля ⁽¹⁴⁾, являющейся хорошим катализатором этой реакции ⁽²⁾.

Образцы $\text{NiO} - \text{TiO}_2$ (0—100% NiO) получены путем соосаждения аммиаком из растворов нитратов с последующим прокаливанием при 430° ⁽¹⁴⁾. Методики измерения электропроводности на постоянном токе в вакууме и проведения рентгенофазового анализа описаны ранее ⁽¹⁴⁾. Работа выхода

электрона определена по к.р.п. методом динамического конденсатора с использованием остеклованного молибденового электрода *.

Наблюдающийся ход зависимости электропроводности σ и энергии активации проводимости E_σ от состава системы $\text{NiO} - \text{TiO}_2$ (рис. 1) свидетельствует о закономерном изменении электрических свойств (¹⁴). Резкое ухудшение электропроводности при введении малых добавок каждого из компонентов согласуется с принципом контролируемой валентности и, следовательно, может указывать на образование твердых растворов. Однако в системе $\text{NiO} - \text{TiO}_2$ образования твердых растворов не наблюдается (^{9, 14},

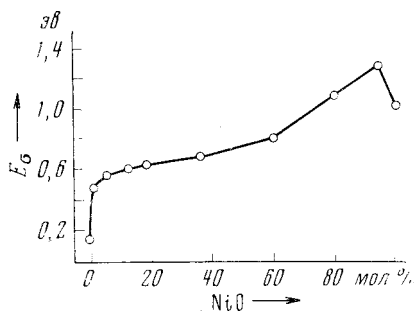


Рис. 1

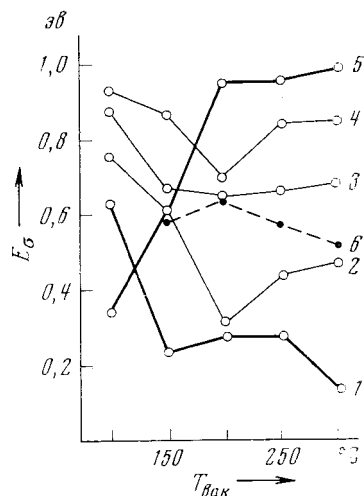


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость энергии активации электропроводности E_σ от состава системы $\text{NiO} - \text{TiO}_2$ (образцы серии 430°, оттеренированные в вакууме при 300° C)

Рис. 2. Зависимость E_σ от температуры термической обработки в вакууме $T_{\text{вак}}$ для образцов $\text{NiO} - \text{TiO}_2$ с разным содержанием NiO : 1 — 0 (100% TiO_2); 2 — 1,0; 3 — 23,5; 4 — 60,5; 5 — 100 мол. % NiO ; 6 — эквимолекулярная механическая смесь $\text{NiO} + \text{TiO}_2$

¹⁵). Другой причиной указанного скачкообразного изменения электропроводности может быть возникновение в образцах $\text{NiO} - \text{TiO}_2$ (прогретых при 430°) нового химического соединения. Единственное химическое соединение, возникающее в системе $\text{NiO} - \text{TiO}_2$, — титанат никеля (NiTiO_3), но его образование ранее наблюдалось лишь при высоких температурах (^{9, 15}). В наших образцах $\text{NiO} - \text{TiO}_2$, полученных соосаждением, NiTiO_3 образуется легче и его удастся обнаружить рентгенографически после прогрета объектов при 500° (¹⁴). Более того, использованные нами методики измерений позволили показать, что NiTiO_3 в рентгеноаморфном состоянии присутствует уже в образцах, прогретых при 430°, и что действительно именно он определяет характер электропроводности всех бинарных составов $\text{NiO} - \text{TiO}_2$.

В самом деле, сопоставляя кривые зависимости энергии активации проводимости E_σ от температуры вакуумной обработки $T_{\text{вак}}$ (рис. 2), можно выделить всего три типа таких зависимостей: первый — для чистой закиси никеля (рост), второй — для чистой TiO_2 (падение) и третий — для всех остальных, т. е. для бинарных составов (с характерным минимумом при 200°). Поскольку для бинарных составов кривые имеют совсем иной вид,

* Подробные данные будут опубликованы в журнале «Кинетика и катализ» в 1973 г.

чем для NiO , для TiO_2 и для их механической смеси (пунктирная кривая), то отсюда можно сделать вывод, что электрические свойства всех бинарных составов определяют новое образовавшееся в системе соединение. О том, что этим соединением является именно титанат никеля, можно судить на основании следующего. При сопоставлении рассмотренных кривых рис. 2, полученных для серии 430° , с аналогичными кривыми для образцов, предварительно прогретых при более высоких температурах (600 и 770°), оказалось, что для каждого состава электропроводность «низкотемпературного» образца практически не отличается от электропроводности соответствующего «высокотемпературного».

Объяснить это можно только тем, что титанат никеля, который обнаруживается рентгенографически в высокотемпературных образцах, содержится уже и в низкотемпературных и что именно он определяет электропроводность как тех, так и других бинарных составов. На рентгенограммах же низкотемпературных образцов титанат не проявляется из-за того, что возникает он в форме слоя, покрывающего поверхность частиц, и в низкотемпературных образцах (т. е. до спекания) слой этот столь неупорядочен, что недоступен еще для рентгенографического обнаружения. К такому выводу о структуре титаната мы пришли на основании того, что добавки уже одного процента NiO в TiO_2 , т. е. присутствия не более чем одного процента титаната, достаточно, чтобы изменить характер электропроводности всего вещества до титанатного типа (см. рис. 2). Это возможно только в случае, если один процент титаната «размазан» слоем по поверхности частиц.

Присутствие титаната в форме приповерхностного слоя сильнее всего сказывается на электронных свойствах поверхности катализатора, поэтому изучение изменений работы выхода позволило получить дополнительную информацию о распределении слоя титаната в системе $\text{NiO} - \text{TiO}_2$. Оказалось, что работа выхода с ростом содержания NiO изменяется экстремально (рис. 3): сначала линейное возрастание ($0-23\%$ NiO), затем максимум ($23-35\%$ NiO) и, наконец, линейное падение ($35-100\%$ NiO). Учитывая, что работа выхода в двухфазной системе является линейной функцией концентрации каждой из фаз на поверхности, из обнаруженной зависимости сделан вывод, что с ростом содержания Ni в области от 0 до 23% (фазы $\text{TiO}_2 - \text{NiTiO}_3$, свободной NiO нет) доля поверхности, занятая титанатом никеля, постепенно возрастает от 0 до 1 . Следовательно, у частиц катализаторов с малым содержанием никеля лишь некоторая доля поверхности занята титанатом (и тем не менее, даже в случае 1% -го образца количества NiTiO_3 на поверхности достаточно, как мы видели, для создания во всей массе вещества контактов с повышенным сопротивлением, обеспечивающих проводимость титанатного типа). На поверхности образцов с 23 и 35% NiO содержится только титанат. При дальнейшем увеличении содержания никеля в системе на поверхности наряду с титанатом, покрывающим частицы катализатора, появляется свободная фаза NiO , с ростом концентрации которой работа выхода линейно падает.

Появляющаяся свободная NiO обуславливает высокую каталитическую активность образцов с содержанием NiO более 35% , однако не вносит определяющего вклада в характер электропроводности этих образцов, по-

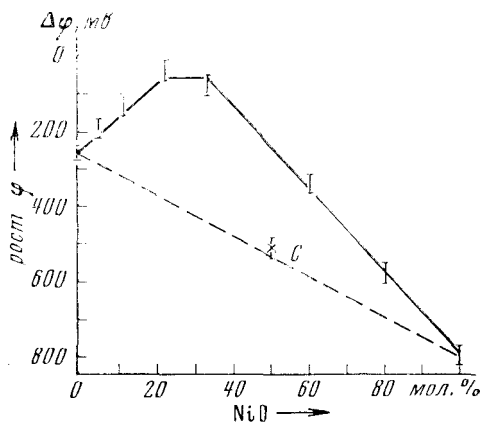


Рис. 3. Изменения работы выхода ϕ в зависимости от состава системы $\text{NiO} - \text{TiO}_2$ при 300°C . Точка C — для эквимолекулярной механической смеси $\text{NiO} + \text{TiO}_2$

сколько частицы NiO отделены друг от друга высокодисперсной фазой NiTiO₃. Наихудшая проводимость образца с 94% NiO, по-видимому, соответствует максимуму взаимной нейтрализации носителей тока противоположного знака (дырки NiO и электроны титаната никеля).

Таким образом, подробное исследование особенностей электрических свойств системы NiO — TiO₂ выявило, что зависимость электропроводности и работы выхода от состава в данном случае определяется образованием в системе химического соединения — титаната никеля (а не электронным влиянием катиона иной валентности, как можно было бы заключить на том основании, что направление изменений электропроводности при добавке второго компонента в изученной системе формально совпадает с ожидаемым по Вервею). Тем самым показано, что электрические методы можно использовать в фазово-структурных исследованиях и при определенных условиях получать сведения о таких особенностях структуры, которые оказываются недоступными для рентгенографического наблюдения (в изученной системе NiO — TiO₂ — это образование NiTiO₃ в форме рентгеноаморфных приповерхностных слоев).

Сделанные выводы позволяют объяснить отмеченные вначале особенности каталитического поведения системы NiO — TiO₂ тем, что приповерхностные слои образующегося малоактивного титаната экранируют активную фазу NiO (в частности, в образце с 35% NiO). Комплексное исследование системы NiO — TiO₂ с использованием, помимо указанных методов, п.-к. спектроскопии ⁽¹⁶⁾, э.п.р. и магнитной восприимчивости ⁽¹⁷⁾, д.т.а., адсорбции и электронной микроскопии ⁽¹⁸⁾, приводит к таким же выводам относительно структуры и каталитической активности изученных образцов и позволяет нарисовать общую картину формирования этих катализаторов.

Институт органической химии
им. П. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках, п/р Ф. Ф. Волькенштейна, М., 1969. ² K. Hauffe, *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Berlin — Heidelberg — N. Y., 1966. ³ E. J. W. Verwey, *Bull. Soc. chim. France*, **D**, 1949, 94. ⁴ J. Schulz, J. Scheve, G. Reinäcker, *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, **352**, 231 (1967). ⁵ Ю. Шевер, А. В. Крылова, *Кинетика и катализ*, **11**, 259 (1970). ⁶ К. В. Топчиева, И. Ф. Московская, В. Я. Стеценко, *Кинетика и катализ*, **5**, 1028 (1964). ⁷ J. V. Nicolescu, A. Popescu et al., *Rev. roum. chim.*, **11**, 357 (1966); G. Gáti, L. Fáty, B. Jónér, *Chem. Ztg.*, **95**, 907 (1971). ⁸ Л. Я. Марголис, А. В. Крылова, А. С. Александрова, *Кинетика и катализ*, **7**, 69 (1966); Л. Я. Марголис, А. В. Крылова и др., там же, **3**, 181 (1962). ⁹ В. Н. Еремenco, А. М. Бейнш, *ЖНХ*, **1**, 2119 (1956). ¹⁰ З. И. Ежкова, И. И. Иоффе и др., *Кинетика и катализ*, **5**, 861 (1964). ¹¹ И. Бата, Ф. Шольмош, З. Г. Сабо, *Кинетика и катализ*, **5**, 842 (1964). ¹² Б. И. Попов, Е. А. Артамолов и др., *Кинетика и катализ*, **9**, 278 (1968). ¹³ A. Popescu, E. Segal et al., *Rev. roum. chim.*, **14**, 79 (1969). ¹⁴ А. А. Дулов, Л. А. Абрамова и др., *Кинетика и катализ*, **13**, 180 (1972). ¹⁵ C. G. Măcarovici, M. Zaharescu, *Rev. roum. chim.*, **16**, 577 (1971). ¹⁶ В. Я. Данюшевский, Л. И. Лафер и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1971**, 1927. ¹⁷ А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1971**, 1831. ¹⁸ А. А. Дулов, М. И. Дашевский и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 2156.