

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМО-Э.Д.С. И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОКИСНОЙ ФОРМЫ РАДИОАКТИВНЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА АММИАКА

Исследования электрофизических свойств катализаторов для синтеза аммиака, проводившиеся главным образом на восстановленной форме катализаторов, имеют значение для углубления представлений о механизме синтеза аммиака. К ним принадлежат, например, исследования зависимости работы выхода электрона от состава и способов приготовления катализаторов, а также от присутствия адсорбированных газов (<sup>1-8</sup>). Другое направление исследований — изучение электропроводности и термо-э.д.с. окисной формы катализаторов — способствует пониманию процессов формирования исходной структуры катализатора и распределения в ней промоторов (<sup>9-12</sup>). Эти процессы могут иметь существенное значение для каталитической активности получаемой затем восстановленной формы (<sup>13</sup>). Ранее было показано (<sup>11</sup>), что проводимость окисной формы промотированных катализаторов выше, чем технического магнетита, а кроме того увеличивается в 5—10 раз и более в области ниже 150—200° С после отжига, имеющего место уже в ходе измерений. Эти результаты были объяснены как следствие диффузии дислокаций из объема к поверхности кристаллитов.

Следует отметить, что сложность состава катализаторов для синтеза аммиака может затруднять интерпретацию результатов исследования их электрофизических свойств, так как промотированные катализаторы представляют собой многофазные системы, содержащие до десятка и более соединений (<sup>14</sup>). Представлялось целесообразным исследовать далее электрофизические свойства окисной формы катализаторов после действия на них излучения высокой энергии, имея в виду получение новых данных для понимания особенностей структуры промотированных катализаторов. Для некоторых других типов катализаторов уже показано, что исследование изменений электрофизических характеристик, происходящих под действием радиации, облегчает интерпретацию результатов каталитических экспериментов (<sup>15-17</sup>).

В настоящей статье описываются результаты исследования электропроводности и термо-э.д.с. технического магнетита и трех типов промышленных катализаторов до и после облучения в ядерном реакторе. Химический состав и размеры образцов приведены в табл. 1. Электрофизические измерения проводились по той же методике, что и в работе (<sup>11</sup>). Термо-э.д.с. измеряли параллельно с электропроводностью при помощи потенциометра УПЛ-60-2 (класс точн. 0,02). Образцы облучались при температуре ниже 70° С интегральным потоком медленных нейтронов  $10^{18}$  н/см<sup>2</sup> при этом наведенная удельная активность составляла ~0,1 мС/г катализатора по <sup>59</sup>Fe ( $E_{\gamma}$  = 1,1 и 1,3 Мэв).

Результаты измерений представлены в табл. 2, а данные по удельной электропроводности ( $\sigma$ ) магнетита и катализатора СА-1 представлены на рис. 1. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам образцов в таблицах, индексы внизу: н — начальные значения  $\sigma$  при первоначальном

Размеры и состав исследованных образцов (вес. %)

№№ п.п.	Образец катализатора	Размеры образцов катализаторов, мм	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>
1	E <sub>2</sub>	4,9×4,9×8,75	31,6	64	2,2	0,8	0,9	0,15
2	E <sub>2</sub>	4,6×4,6×10,0	31,6	64	2,2	0,8	0,9	0,15
3	F <sub>1</sub>	4,8×4,9×10,35	23,9	71	2,6	0,55	1,4	0,3
4	F <sub>1</sub>	4,9×4,9×10,26	23,9	71	2,6	0,55	1,4	0,3
5	CA-1	4,5×4,5×7,2	31,5	61,04	3,92	0,81	2,4	0,33
6	CA-1	4,5×4,5×7,9	31,5	61,04	3,92	0,81	2,4	0,33
7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,7×4,9×8,1	31,0	68,0				
8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,7×4,8×8,1	31,0	68,0				

Примечание. Образцы №№ 1 и 3 те же, что и в работе (12).

Таблица 2

Электропроводность и термо-э.д.с. исследованных образцов

№№ п.п.	Образец	Удельная электропроводность, Ом <sup>-1</sup> .см <sup>-1</sup>			Энергия активации σ <sub>к</sub> , эВ	Коэффициент термо-э.д.с. α, мкВ/°С	
		начальная σ <sub>50</sub>	конечная			при 50° С	при 450° С
			σ <sub>50</sub>	σ <sub>450</sub>			
1	E <sub>2</sub>	2,0	15,0	25,7	0,027	--53	--66
2*	E <sub>2</sub> *	1,4	17,0	30,5	0,030	--55	--69
3	F <sub>1</sub>	1,5	23,0	40,6	0,029	--54	--64
4*	F <sub>1</sub> *	1,4	27,0	45,8	0,027	--54	--70
5	CA-1	3,4	8,9	37,2	0,072	--53	--63
5*	CA-1*	2,2	9,8	40,7	0,072	--53	--66
6	CA-1	3,3				--53	
6*	CA-1*	2,2	10,2	40,2	0,070	--54	--63
7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,4	10,5	13,6	0,013	--45	--62
7*	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> *	3,5	16,0	20,4	0,013	--46	--64
8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,3				--46	
8*	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> *	3,8	16,8	21,7	0,013	--46	--66

Примечание. Образцы №№ 6 и 8 нагревались не выше 70° С.

нагреве,  $\kappa$  — конечные значения  $\sigma$ , относящиеся к многократно нагревавшимся образцам, у которых достигнуты максимальные значения  $\sigma$ . Радиоактивные образцы (помечены звездочкой) получались облучением нерадиоактивных после того, как в последних была достигнута  $\sigma_k$ . Для сравнения исследовались также облученные образцы №№ 6\* и 8\*, не доведенные до состояния максимальной электропроводности. Пары образцов катализаторов (№№ 5 и 6, 7 и 8) подбирались так, чтобы у них была примерно одинаковая электропроводность.

Общий ход кривых на рис. 1 совпадает с описанным ранее для катализаторов E и F (12). Кривая для исходных неотожженных образцов CA-1 имеет низко- и высокотемпературные участки с близкими энергиями активации ( $\epsilon$ ), разделенные средним переходным участком со значительно большей величиной  $\epsilon$ . После отжига, происходящего в ходе измерения температурных зависимостей термо-э.д.с. и  $\sigma$ , зависимость  $\sigma_k$  от  $1/T$  описывается прямой во всем исследованном интервале температур с характеристиками, близкими к таковым для высокотемпературного участка первоначальной кривой. Как видно, у протитированных катализаторов  $\sigma_k$  выше, а  $\sigma_n$  при низких температурах ниже, чем у магнетита.

Облучение мало сказывается на  $\epsilon$ , однако заметно понижает  $\sigma_n$  и повышает  $\sigma_k$ . Последнее особенно хорошо выражено для магнетита вследствие появления переходного участка.

Температурный коэффициент термо-э.д.с. ( $\alpha$ ) растет с температурой в небольших пределах, приведенных в табл. 2. Величина  $\alpha$  магнетита ниже, а ее изменение выражено сильнее, чем у промотированных катализаторов. Знак термо-э.д.с. указывает на проводимость  $n$ -типа у всех образцов. Облучение практически не влияет на  $\alpha$ .

Близкие значения  $\epsilon$  при низких ( $\sim$ до  $150^\circ\text{C}$ ) и высоких ( $\sim$ от  $250^\circ$ ) температурах показывают, что механизм проводимости идентичен, однако концентрация носителей тока выше при высоких температурах. Переход-

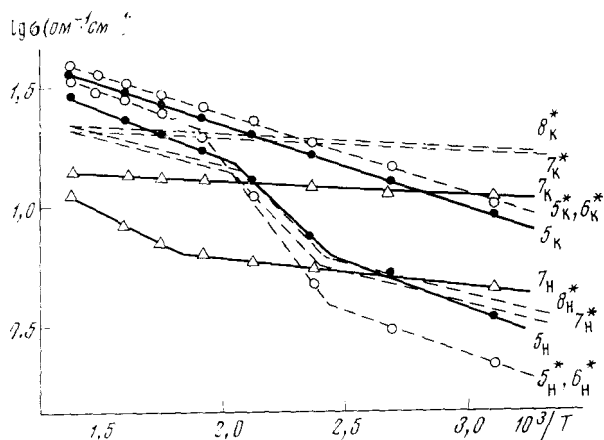


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности необлученных и облученных образцов магнетита и катализатора СА-1 от температуры

ный участок кривой  $\sigma_n$  обусловлен процессом, ведущим к увеличению числа носителей тока. При простой энергетической схеме электронных уровней в полупроводнике с заполненными запрещенной и свободной зонами, а также акцепторными и донорными уровнями, повышение проводимости  $n$ -типа должно быть связано с увеличением числа донорных уровней.

Другую возможную модель проводимости в решетке магнетита можно представить как процесс перескока электронов с краевой дислокации, состоящей из ионов  $\text{Fe(II)}$ , на дислокацию ионов  $\text{Fe(III)}$ . В магнетите, не содержащем специально вводимых примесей, дислокации не закреплены (или число закрепленных дислокаций меньше), а поэтому низкотемпературная  $\sigma_n$  выше, чем у промотированных катализаторов. Введение промоторов, а также возникновение радиационных дефектов ведет к закреплению дислокаций, уменьшению их подвижности, следовательно, понижению  $\sigma_n$ . Отжиг катализаторов, по-видимому, сопровождается осаждением примесей и уменьшением числа центров, на которых могут закрепляться концы дислокаций, что ведет к увеличению свободно движущихся дислокаций, а вместе с тем, и проводимости. Промежуточный участок на кривых  $\sigma$  характеризует в этом случае процесс осаждения примесных центров. В необлученном магнетите концентрация примесей мала, поэтому их осаждение начинается при более высоких температурах. Облучение в реакторе создает в магнетите дополнительные примесные центры (до  $2 \cdot 10^{-5}\%$ ), что ведет к сближению типов кривых  $\sigma$  катализаторов и облученного магнетита. Не исключено, однако, что при этом определенную роль играют и другие типы дефектов, образующихся при облучении. Так, увеличение  $\sigma_k$  облученных образцов можно объяснить тем, что создаются новые дислокации, становящиеся подвижными после отжига.

Рассмотренная модель согласуется с тем фактом, что при равной дозе облучения и, соответственно, равном числе первично введенных дефектов, их влияние на  $\sigma_k$  растет с уменьшением дефектности структуры исходных образцов. Можно отметить, что приращение  $\sigma_k$ , например, при 450°С повышается со снижением концентрации промоторов в образцах (см. табл. 2):

	СА-1 (7,5%)	F (4,8%)	B (4%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\Delta\sigma_k$	3,5	5,2	4,8	6,8

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
11 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Крылова, С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1271. <sup>2</sup> Э. Х. Еникеев, А. В. Крылова и др., ДАН, т. 131, 1126 (1960). <sup>3</sup> А. В. Крылова, Л. Д. Кузнецов, И. Н. Конохова, Кинетика и катализ, т. 5, 948 (1964). <sup>4</sup> Ю. Н. Артюх, Г. М. Козуб, Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, т. 3, Новосибирск, 1965, стр. 188. <sup>5</sup> Р. В. Чеснокова, И. С. Сазонова и др., Там же, стр. 158. <sup>6</sup> М. М. Иванов, Э. Х. Еникеев, Кинетика и катализ, т. 13, 1347 (1972). <sup>7</sup> Л. А. Рудницкий, М. Г. Беренгартен, Там же, т. 13, 115 (1972). <sup>8</sup> М. Г. Беренгартен, Л. А. Рудницкий и др., ДАН, т. 214, 601 (1974). <sup>9</sup> I. V. Nicolescu, M. Spinzi et al., Chem. Techn., v. 15 (4), 226 (1963); Rev. chim., v. 20 (6), 337 (1969). <sup>10</sup> B. D. Aleksič, A. Terlecki-Varičević, Rev. Roum. Chim., v. 18, 4, 575 (1973). <sup>11</sup> В. И. Спицын, Б. В. Ерофеев, И. Е. Михайленко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2117. <sup>12</sup> В. И. Спицын, Б. В. Ерофеев и др., ДАН, т. 204, 151 (1972). <sup>13</sup> Iriroishi Usida Todo, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 29, 20 (1956). <sup>14</sup> В. И. Спицын, Б. В. Ерофеев, А. П. Захаров и др., ДАН, т. 214, 875 (1974). <sup>15</sup> L. H. Gevaert, R. F. Jervis, J. Catal., v. 6, 200 (1966). <sup>16</sup> M. Beaumont, B. Claudel, M. Pretter, C. R., v. 267, 1648 (1968). <sup>17</sup> T. Takeuchi, D. Miytani et al., J. Phys. Chem., v. 76, 2625 (1972).