

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ
ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА**

А. Н. Саланов

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия, 630090, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: salanov@catalysis.ru

CATALYTIC ETCHING OF PLATINUM CATALYSTS USED IN AMMONIA OXIDATION

A.N. Salanov

Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia

E-mail: salanov@catalysis.ru

***Annotation.** SEM study of the platinum catalyst gauzes treated in the NH₃-air mixture at 1133 K for 50 h demonstrates deep structural rearrangement of the surface layers (catalytic etching). The surface of the gauzes is covered by a continuous corrosion layer consisting of crystalline agglomerates with the sizes 5–15 μm separated by deep voids with the width 1–10 μm. The agglomerates have different shapes, crystalline faceting and contain through pores with the diameter 1–5 μm. Catalytic etching is initiated by the reaction of ammonia molecules with oxygen atoms absorbed at the grain boundaries, dislocations and other surface defects. This reaction results in local overheating of the surface initiating the release of metal atoms to the surface. Intense release of metal atoms from grain boundaries forms extended voids between the grains. So, the grains are gradually reconstructed into faceted crystalline agglomerates forming a corrosion layer.*

Методами РФА, РЭМ, ЭДС и РФЭС были детально исследованы структура, морфология и химический состав поверхности проволоки платиноидных сеток, содержащих Pt (81 % вес.), Pd (15 % вес.), Rh (3,5 % вес.) и Ru (0,5 % вес.) после обработки при $T = 1133$ К в разных средах - на воздухе, в аммиаке и после окисления NH₃ воздухом. Экспериментально установлено существенное влияние каталитической реакции окисления NH₃ кислородом воздуха на микроструктуру поверхностного слоя проволоки платиноидных сеток по сравнению с влиянием отдельных реагентов - O₂ и NH₃. Показано, что отжиг на воздухе приводит к частичному удалению поверхностной графитообразной пленки и формированию сетчатой структуры. Отжиг в NH₃ приводит к более значимым изменениям в микроструктуре, связанным с удалением поверхностных пленок, рекристаллизацией и увеличением размеров зерен от 5 до 30 мкм. Каталитическая реакция окисления NH₃ воздухом приводит к глубокой структурной перестройке поверхностного слоя проволоки, обусловленной формированием кристаллических агломератов металла размером 2–20 мкм со сквозными порами размером ≈ 1 мкм. В ходе протекания каталитической реакции окисления аммиака воздухом при 1133 К молекулы O₂ и NH₃ реагируют с углеродом и кислородом графитообразных и оксидных пленок. Это приводит к быстрому разрушению и удалению поверхностных пленок с поверхности зерен вследствие реакций с O₂ и NH₃ и с межзеренных границ в объеме из-за быстрой диффузии атомов по межзеренным границам. При высоких давлениях O₂ (~ 1 атм) и $T \leq 1000$ К взаимодействие кислорода с платиной приводит к образованию пленки поверхностного оксида PtO₂, а с ростом температуры ($T \geq 1000$ К) начинается испарение оксида PtO₂ в газовую фазу и структурная перестройка поверхности. Растворения кислорода в объеме и образования объемного оксида PtO₂ обнаружено не было. Однако атомы кислорода могут внедряться на

дефектах поверхности – дислокациях, межзеренных границах и др. и постепенно накапливаться в приповерхностной области металла. Особенно сильно эти процессы могут протекать на межзеренных границах, поскольку диффузия атомов по этим границам протекает значительно быстрее, чем на других дефектах и в решетке. Молекулы NH_3 активно реагируют с атомами кислорода на дефектах с образованием оксида NO . Эта реакция протекает очень интенсивно, поскольку образующиеся вакансии кислорода быстро заполняются диффундирующими атомами кислорода из приповерхностной области, которая постоянно пополняется за счет реакции O_2 с поверхностью. В ходе реакции NH_3 с внедренным кислородом выделяется достаточное количество тепла, приводящее к локальному повышению температуры в области дефектов. Рост температуры приводит к ускорению отрыва атомов металла от дефектов и выделению их на поверхность. Этот процесс ускоряет выделение атомов металла из межзеренных границ, дислокаций и других дефектов на поверхность. Выделение атомов металла на поверхность в ходе процесса самодиффузии атомов по межзеренным границам и отрыва атомов, инициированного реакцией окисления NH_3 , приводит к существенному росту концентрации атомов металла на поверхности. Мигрирующие по поверхности атомы металла встраиваются в энергетически выгодные места, образуя кристаллические грани, которые постепенно формируют кристаллы и агломераты. Средние размеры этих агломератов (~10 мкм) близки к размерам зерен, формирующимися при 1373 К на воздухе (~10 мкм) и в аммиаке при 1133 К (~10 мкм). Это указывает на процесс формирования кристаллических агломератов в ходе преимущественного выделения атомов металла из межзеренных границ и постепенного формирования кристаллических граней на исходных зернах. На рис. 1 отчетливо видно кристаллические агломераты, сформировавшиеся из исходных зерен и глубокие пустоты между этими агломератами, образовавшиеся при выделении атомов металла из межзеренных границ. Таким образом, глубокая структурная перестройка поверхностного слоя проволоки платиноидных сеток в ходе протекания каталитического окисления NH_3 с образованием микрокристаллов и пористых агломератов размером от 10 до 20 мкм (каталитическая коррозия), осуществляется преимущественно в ходе ускоренного выделения атомов металла из межзеренных границ, инициированного каталитической реакцией окисления NH_3 .

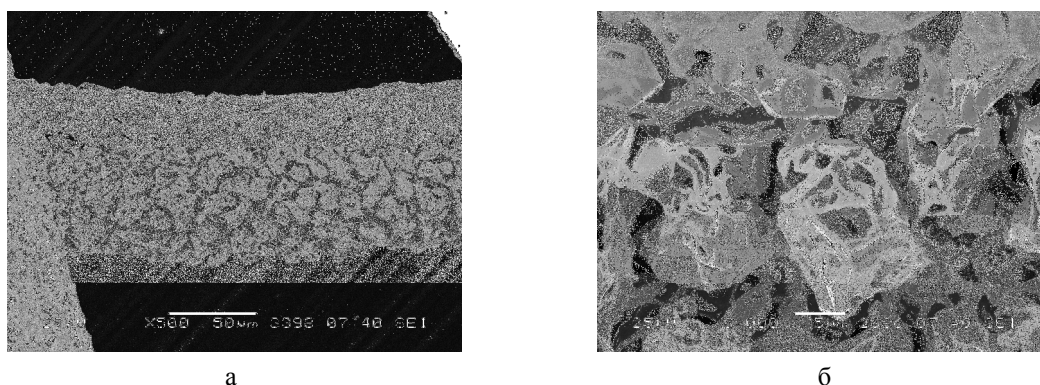


Рис. 1 Микрофотографии фрагмента платиноидной сетки (а) и поверхности проволоки этой сетки (б) после окисления NH_3 на воздухе (~10%об. NH_3 в воздухе) при $T = 1133 \text{ K}$ в течение 50-ти часов

Acknowledgement Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0002).