

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

1. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА

М. И. Николаева и А. И. Шлыгин

В течение ряда лет с помощью специально разработанной методики одним из нас детально изучались свойства платинированного платинового электрода, в частности его адсорбционная способность по отношению к некоторым газам и влияние на последнюю различных отравителей [1—3]. Было показано, что электрохимические методы открывают возможности для комплексного изучения поверхности, и установленные закономерности могут представлять значительный интерес для катализа, поэтому возникла необходимость подойти с этой точки зрения к трактовке некоторых каталитических проблем принципиального характера. В настоящем исследовании мы поставили задачу изучить электрохимическими методами процесс спекания платинированной платины, надеясь получить новые сведения о механизме этого процесса и о влиянии его на адсорбционные и каталитические свойства поверхности.

Как правило, спекание изучалось в вакууме, а выводы распространялись и на процессы, протекающие в газовой атмосфере, что принципиально неправильно, так как заранее можно утверждать, что подвижность поверхностных атомов катализатора, определяющая интенсивность спекания, будет меняться в зависимости от наличия и характера соответствующей газовой атмосферы. Поэтому термическую обработку катализатора мы проводили в атмосфере различных газов, рассчитывая впоследствии проверить нашим методом и некоторые имеющиеся в литературе данные по спеканию в вакууме.

Методика

На рис. 1 изображена реакционная ячейка, которая позволяла на одном и том же объекте (платинированная платина), в стандартных условиях, исключаящих загрязнение, производить определение электрохимических, адсорбционных и каталитических свойств поверхности. Назначение отдельных частей ячейки ясно из рисунка.

Методика эксперимента сводилась к следующему: электрод (он же катализатор), содержащий определенное количество гальванически высаженной платиновой черни, свертывался в спираль и выносился в реакционную ячейку, после чего определялась его адсорбционная характеристика с помощью снятия так называемых кривых заряжения (приготовление электрода и методика снятия кривых заряжения детально описаны в одной из предыдущих работ) [1]. В ячейку вносилось определенное количество перекиси водорода, электрод приводился в сильное вращение и определялась каталитическая активность поверхности газометрическим способом.

Электрод после тщательного промывания в токе бидистиллата и водорода вносился в электропечь, нагретую до требуемой температуры, и подвергался термической обработке в атмосфере водорода в течение часа; по остывании электрод вносился в ячейку для получения адсорбционной и каталитической характеристики, соответствующей данной температуре спекания. Дальнейшие манипуляции аналогичны. Термическая обработка производилась при температурах: 40, 60, 80, 100, 120, 150, 200, 300° С.

В качестве реакции для характеристики каталитической активности мы остановились на разложении перекиси водорода, поскольку и изучавшаяся реакция катализа гремучего газа оказалась мало пригодной для исследования спекания, так как при ее протекании состояние катализатора чрезвычайно сильно меняется, что добавляется к изменениям поверхности, происходящим при термической обработке. При

протекании же реакции разложения перекиси водорода заметного изменения свойств поверхности не наблюдалось.

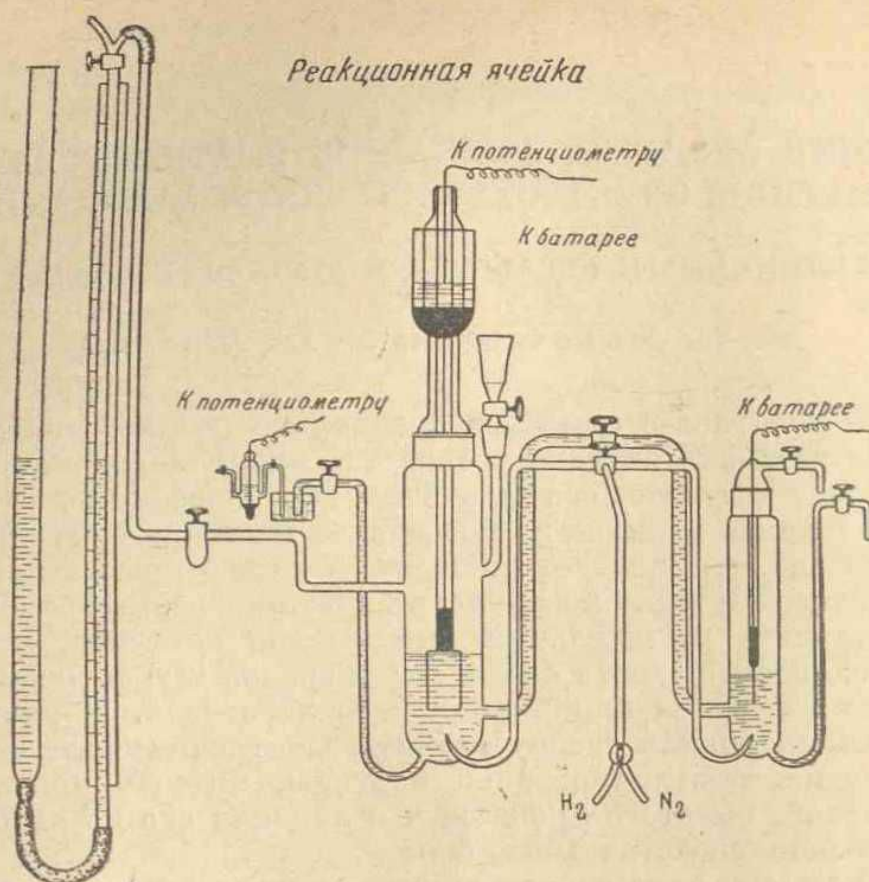


Рис. 1

В качестве электролита, как при снятии кривых заряжения, так и при определении активности, употреблялась децинормальная серная кислота, предварительно очищенная с помощью большого платинированного платинового электрода в атмосфере водорода. Все измерения производились при постоянной температуре 20° С.

Влияние спекания на адсорбционную способность платинированной платины

Кривые заряжения, характеризующие изменение адсорбционной способности платинированной платины по отношению к водороду по мере

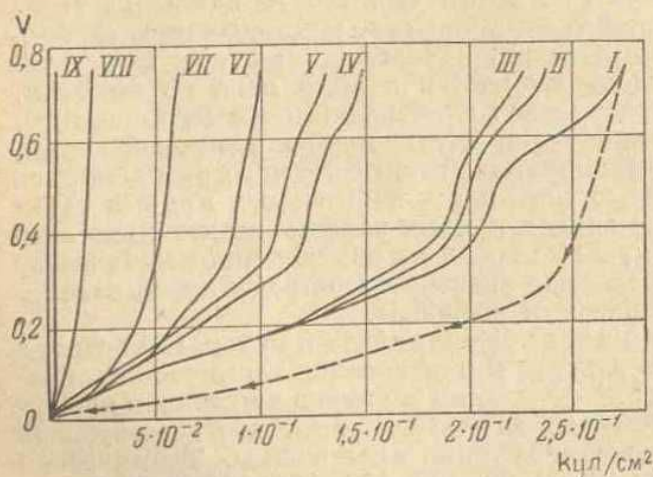


Рис. 2

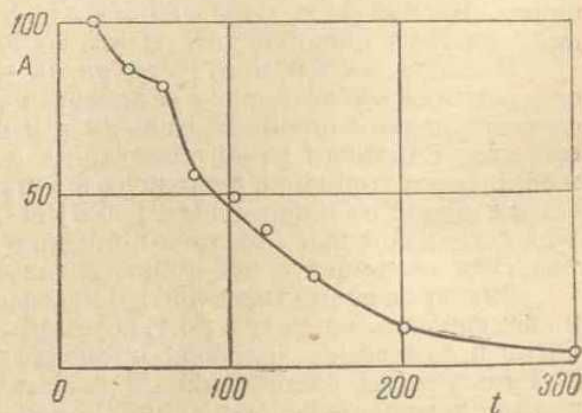


Рис. 3

спекания, приведены на рис. 2. По оси ординат отложены значения потенциала электрода в вольтах по обратимому водородному электроду

в данном растворе, а по оси абсцисс — количества электричества, пропущенные через электрод в кулонах на 1 см^2 видимой поверхности (рис. 2).

Кривая *I* — исходная, т. е. снятая сразу после платинирования; кривые *II* — *IX* снимались с электродом, подвергавшимся термической обработке соответственно при 40, 60, 80, 100, 120, 150, 200 и 300°C .

Эти данные эксперимента целесообразно представить в виде кривой (рис. 3), откладывая по оси ординат адсорбционную способность по отношению к водороду в процентах (A)*, а по оси абсцисс температуру спекания (t).

Как видно из этого рисунка, кривая показывает в основном монотонный ход, и понятие «температура спекания» по существу не имеет определенного физического смысла: уже при легком нагревании наблюдается заметное уменьшение адсорбционной способности, прогрессивно увеличивающееся по мере термической обработки, и при 300° адсорбция падает до 4% от первоначального значения. Наиболее резкое падение адсорбции наблюдается при 80°C .

Рассмотрение кривых рис. 2 позволяет сделать определенные выводы о механизме спекания.

Кривая *II*, полученная после нагревания при 40° , показывает, что относительно легкое нагревание приводит главным образом к исчезновению центров с высоким значением адсорбционного потенциала, что, по нашему мнению, связано с исчезновением атомов, не входящих в решетку, а также различных нарушений в кристаллах и дефектов решетки. Данный же процесс, хотя и менее интенсивно, протекает и при 60° . Величина истинной поверхности, определявшаяся по емкости двойного слоя (из кривых зарядов обратного хода), меняется очень мало. При 80° достигается температура явного перемещения атомов в кристаллической решетке, что приводит к началу процесса рекристаллизации в обычном смысле, к росту элементарных кристаллов, вследствие чего резко падает как адсорбционная способность, так и величина истинной поверхности электрода. При дальнейшей термической обработке наблюдается постепенное падение как адсорбционной способности, так и адсорбционного потенциала.

Влияние спекания на каталитическую активность платинированной платины

Данные эксперимента представлены на рис. 4; по оси ординат отложены константы скорости реакции разложения H_2O_2 (K), по оси абсцисс — температуры спекания (t).

По классическим представлениям спекание приводит к рекристаллизации, а следовательно, и дезактивации поверхности, что должно предопределять непрерывное падение каталитической активности по мере спекания.

Как видно из кривой, зависимость получается более сложная. В интервале 20 — 60°C наблюдается сильное падение активности. Как указано выше, на основании анализа соответствующих кривых зарядов, мы пришли к выводу, что при этом исчезают рентгено-аморфная фаза и различные дефекты решетки и кристаллов. Отсюда можно утверждать, что примерно 70% активности поверхности определяется именно этими центрами, характеризующимися относительно высоким значением адсорбционного потенциала. Термическая обработка при 80° приводит к явному активированию поверхности: каталитическая активность возрастает, несмотря на наличие заметной рекристаллизации. При дальнейшей термической обработке активность постепенно уменьшается и при 200° падает до 3% от первоначальной.

* За 100% принимается адсорбционная способность при 20°C , равная $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{атм}$ на 1 см^2 видимой поверхности.

Представляет несомненный интерес сопоставление результатов нашего эксперимента с литературными данными, полученными обычными методами. Эти данные довольно разноречивы. Смит [4] указывает, что температура спекания обычного порошка платиновой черни — порядка 500°C ,

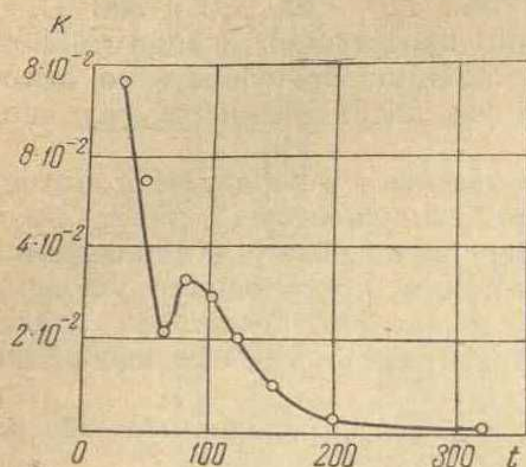


Рис. 4

в то время как для платиновой черни, осажденной на металлической платине, он приводит температуру спекания 700°C . Урих и Смит [5] утверждают, что заметное падение активности наблюдается лишь свыше 300°C . Детальное изучение влияния спекания на активность платиновой черни по отношению к реакции разложения перекиси водорода сравнительно недавно было проведено Мекстедом и Мооном [6], которые установили, что явное уменьшение активности имеет место при 250° , когда активность падает до 23% от первоначальной; при 400°C активность составляет лишь 2,3% от исходной. Значительный интерес представляют данные

Леви и Хаардта [7], которые установили зависимость между температурой спекания и соответствующим изменением дисперсности платиновой черни, а также влияние последнего процесса на скорость разложения перекиси водорода. Ими было показано, что величина частиц непрерывно возрастает по мере спекания, но уменьшение поверхности происходит сравнительно медленно, и даже 12-часовая обработка платиновой черни при 215°C приводит к уменьшению поверхности лишь в 4 раза. Авторы установили также монотонное и сравнительно слабое падение скорости разложения H_2O_2 по мере спекания; нагревание в интервале $60\text{--}215^{\circ}\text{C}$, приводящее к уменьшению дисперсности от 50 до $203\text{ \AA}$, вызывает снижение активности лишь до 0,8 от первоначального значения.

Результаты нашего эксперимента сильно отличаются от данных указанных авторов. Термическая обработка в течение часа при 80°C приводит к понижению адсорбционной способности и величины истинной поверхности примерно в 2 раза, а нагревание до 200°C приводит к уменьшению этих величин приблизительно в 9 раз.

Резкое падение каталитической активности наблюдалось нами при самом легком нагревании ($40\text{--}60^{\circ}$); при 80° имело место явное активирование контакта, после чего активность уменьшалась и при температуре 300° , когда спекание в вакууме только начинает оказывать свое действие, поверхность настолько сильно рекристаллизуется и дезактивируется, что разложение перекиси водорода почти совершенно прекращается.

Естественно было бы предположить, что установленный нами максимум активности соответствует максимуму на кривых активность — дисперсность, отмеченному в последнее время во многих случаях [8]. Однако по нашему мнению, причина его иного порядка. Из наших опытов следует, что реакция разложения перекиси водорода протекает на всех доступных атомах платины, причем с наибольшей скоростью на центрах с высоким адсорбционным потенциалом. Поэтому можно ожидать монотонного уменьшения скорости реакции по мере уменьшения дисперсности, что и наблюдали Леви и Хаардт [7] при спекании в вакууме. Отсюда наблюдаемое нами активирование может быть только следствием наличия водородной атмосферы при спекании. Для выяснения причин этой активации потребуются еще добавочные исследования. Возможно, что в этом своеобразном «промотировании» газом играет роль некоторая добавочная деформация решетки за счет водорода при повышенной температуре.

Таким образом, атмосфера газа, в которой производится термическая

обработка, оказывает решающее влияние на скорость и характер спекания: спекание в атмосфере водорода происходит гораздо интенсивнее, чем в вакууме, несмотря на то, что гальванически высаженный осадок платины безусловно стабильнее, платиновой черни, полученной обычным путем. Отсюда мы приходим к несколько неожиданному выводу: адсорбированный водород не только не стабилизирует поверхность, а наоборот, сильно ослабляет связи между атомами платины, способствуя тем самым спеканию. Создается впечатление, что адсорбированный водород образует с атомами платины состояние поверхностного раствора.

Выводы

1. Изучено влияние термической обработки поверхности платинированной платины в атмосфере водорода на ее адсорбционные и каталитические свойства и доказано, что скорость процесса спекания в водороде резко отличается от скорости спекания в вакууме, заметное изменение адсорбционных и каталитических свойств наблюдается при самом легком нагревании ($40-60^\circ$); при $200-300^\circ$, когда в вакууме эффект спекания только начинает проявляться, поверхность платинированной платины рекристаллизуется и дезактивируется почти полностью. Водород не только не стабилизирует поверхность при адсорбции, но, наоборот, ослабляет связи атомов в решетке, способствуя тем самым спеканию.

2. Установлен факт явной активации поверхности при термической обработке при 80°C .

3. Реакция разложения H_2O_2 протекает преимущественно на центрах с высоким адсорбционным потенциалом, в частности на долю рентгено-аморфной фазы и различных дефектов решетки и кристаллов падает примерно 70% каталитической активности.

4. Процесс спекания в водороде рисуется следующим образом. При легком нагревании наблюдается исчезновение различных нарушений нормальной структуры катализатора; при дальнейшем повышении температуры имеет место термическая активация, повидимому, за счет добавочной деформации решетки адсорбируемым водородом, и, наконец, наблюдается дезактивация поверхности, как следствие рекристаллизации обычного типа, сопровождающейся уменьшением величины истинной поверхности и адсорбционного потенциала.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
Алма-Ата

Поступила
3.VI.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, *Acta physicochim. URSS*, **3**, 701, 1935.
2. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, *Изв. АН СССР*, х. с. 773, 1936.
3. А. И. Шлыгин, Э. Разумовская и К. И. Розенталь, *Журн. физ. хим.*, **13**, 1079, 1939.
4. Smith, J. *Chem. Soc.*, **123**, 2008, 1923.
5. Wright a. Smith, J. *Chem. Soc.*, **119**, 1683, 1921.
6. E. B. Maxted a. C. H. Moon, *J. Chem. Soc.*, **393**, 1935.
7. Q. R. Levi, R. Haardt, *Gazz. Chim. Ital*, **56**, 424, 1926.
8. А. М. Рубинштейн, *Успехи химии*, **7**, 1144, 1938.