

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

II. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НА ВОЗДУХЕ

М. И. Николаева и А. И. Шлыгин

Методика эксперимента и описание реакционной ячейки были даны в первом сообщении и по существу не изменялись. Различие заключалось лишь в том, что термическая обработка производилась не в атмосфере водорода, а на воздухе при температурах 50, 100, 200, 300 и 400° С также в течение одного часа.

Зависимость между температурой термической обработки и адсорбционной способностью поверхности по отношению к водороду

Опыты проводились следующим образом: после нагревания на воздухе электрод вносился в ячейку, наполненную раствором децинормальной серной кислоты, и пропускался водород до полного восстановления окисленной при повышенной температуре поверхности. Затем снимались обычные кривые заряжения, по которым определялась величина истинной поверхности и адсорбционная способность по отношению к водороду.

Кривые заряжения, соответствующие различным температурам термической обработки, даны на рис. 1. На оси ординат отложены значения потенциала электрода в вольтах по обратимому водородному в данном растворе; на оси абсцисс отложены количества пропущенного электричества в кул/см² видимой поверхности.

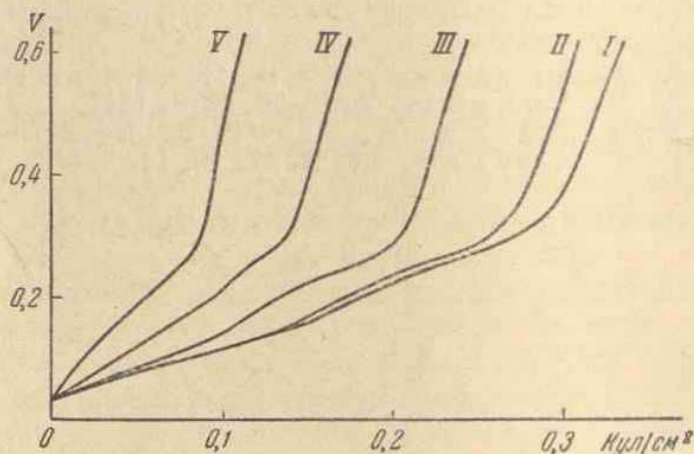


Рис. 1

Для более ясной трактовки

влияния спекания на адсорбцию эти данные целесообразно представить в виде кривой, откладывая на оси ординат адсорбционную способность в процентах, а по оси абсцисс температуру спекания (в °С).

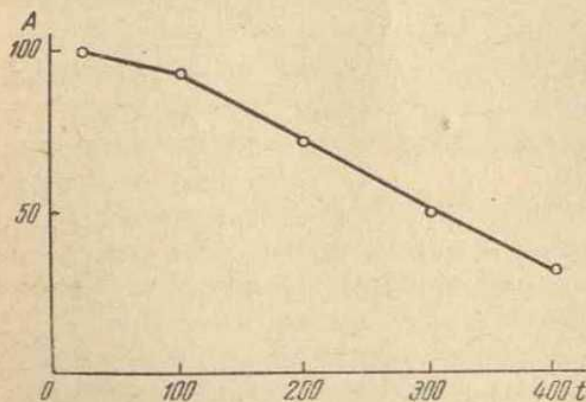


Рис. 2

Эффект спекания при нагревании в кислороде оказывается гораздо менее, чем при спекании в атмосфере водорода [1]. Нагревание при 100° уменьшает адсорбционную способность лишь на 7%, а термическая обработка при 300° приводит к уменьшению адсорбируемого количества водорода в 2 раза.

Характерно, что, начиная от 100°, кривая обладает почти линейным ходом, и если экстраполировать ее до пересечения с осью абсцисс, то практический нуль

адсорбции, указывающий на полное сглаживание рельефа, соответствует температуре порядка 600°.

Таким образом, понятие «температура спекания» при нагревании на воздухе, так же как и в случае спекания в атмосфере водорода, не имеет определенного физического смысла. Начиная от 100° , имеет место явная рекристаллизация поверхности пропорционально возрастанию температуры термической обработки.

Если совместить водородные участки кривых заряжения (изображенных на рис. 1), отнеся их к одинаковому количеству адсорбированного водорода путем соответствующего изменения масштаба оси абсцисс, то получается почти полное их совпадение. Отсюда мы приходим к довольно парадоксальному выводу: спекание на воздухе, сопровождающееся явной рекристаллизацией, не приводит к заметной дезактивации поверхности, так как относительное число точек с высоким адсорбционным потенциалом существенно не меняется.

Это обстоятельство указывает на то, что наряду с рекристаллизацией имеет место процесс активирования поверхности, связанный, по нашему мнению, с деформацией платиновой решетки адсорбированным при повышенной температуре кислородом, и постоянство энергии связи получается вследствие случайной взаимной компенсации двух факторов: рекристаллизации, приводящей к уменьшению энергии связи, и деформации решетки, приводящей к увеличению энергии связи адсорбированного водорода.

Влияние термической обработки на адсорбционную способность поверхности по отношению к кислороду

Данные по изменению адсорбции кислорода при спекании (адсорбция кислорода определялась непосредственно после определения адсорбции водорода) настолько близки к данным по адсорбции водорода, что нет необходимости их приводить.

Однако несомненный интерес представляет определение количества кислорода, адсорбируемого непосредственно при повышенной температуре, путем снятия кривых катодной поляризации сразу после нагревания поверхности.

Результаты эксперимента изображены в виде кривой на рис. 3, где по оси ординат отложена адсорбция кислорода в процентах*, по оси абсцисс — температура спекания в $^\circ\text{C}$.

Как видно, в интервале температур $20\text{--}200^\circ\text{C}$ наблюдается значительное увеличение адсорбционного эффекта и лишь при более интенсивном нагревании имеет место обычное падение адсорбционной способности с температурой: кривая проходит через ясно выраженный максимум.

Естественно было бы предположить, что это наблюдающееся при 100° , и особенно при 200° , явное увеличение адсорбционной способности платинированной платины по отношению к кислороду является следствием некоторого «разрыхления» поверхности за счет воздействия кислорода при повышенной температуре.

Но при этом условии увеличивалась бы величина истинной поверхности и электрическая емкость нашего катализатора, что не соответствует действительности, так как полученные нами соответствующие кривые заря-

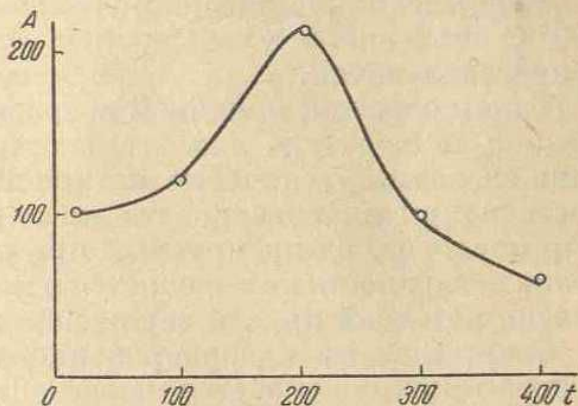


Рис. 3

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

жения показывают непрерывное уменьшение величины поверхности по мере увеличения температуры термической обработки. Вторым аргументом, опровергающим наличие «разрыхления», является и то обстоятельство, что адсорбция кислорода, определенная после восстановления водородом поверхности, предварительно подвергшейся термической обработке на воздухе при высокой температуре, оказывается даже менее исходной.

Увеличение количества адсорбируемого кислорода с температурой, повидимому, есть следствие увеличения скорости адсорбционного процесса. Из анализа кривых заряжения в кислородной области следует, что при комнатной температуре адсорбция кислорода на платине протекает медленно и равновесные адсорбционные состояния не реализуются полностью (неустойчивость потенциала при размыкании поляризующего тока, необратимость кривых катодной и анодной поляризации, влияние длительности пребывания в атмосфере кислорода на адсорбционный эффект и т. п.).

Очевидно, этот процесс требует энергии активации и протекает с достаточной скоростью лишь на наиболее активных центрах; по мере повышения температуры скорость адсорбции делается заметной и на менее активных (для адсорбции) центрах платины, что и приводит к возрастанию процента покрытия поверхности кислородом. Другими словами, установленный нами положительный температурный коэффициент адсорбции кислорода на платине (в интервале $20-200^{\circ}\text{C}$) мы связываем с восходящей ветвью изобары активированной адсорбции кислорода и частично с увеличением подвижности адсорбированного кислорода, облегчающей проникновение последнего к трудно доступным местам поверхности.

Уменьшение же адсорбируемого количества при температурах свыше 200°C объясняется уменьшением величины истинной поверхности за счет рекристаллизации.

Таким образом, причиной возрастания адсорбции кислорода при повышенной температуре является не «разрыхление» поверхности или, другими словами, увеличение истинной поверхности, а возрастание плотности покрытия поверхности кислородом. Интересно, что этот избыточный кислород, адсорбируемый при повышенной температуре, при охлаждении поверхности не выделяется и может быть легко определен при помощи снятия катодной кривой заряжения при комнатной температуре.

Энергия связи адсорбированного при повышенной температуре кислорода также оказывается максимальной при 200°C .

Влияние спекания на каталитическую активность поверхности по отношению реакции разложения перекиси водорода

Опытные данные представлены на рис. 4. На оси ординат отложены значения константы скорости реакции разложения перекиси водорода, а по оси абсцисс температура спекания.

Каталитическая активность определялась сразу после термической обработки поверхности на воздухе (после предварительного охлаждения до комнатной температуры).

Как видно из кривой, зависимость получается довольно сложная. Нагревание при 100° приводит к резкому уменьшению активности, причем константа скорости падает до 34% от первоначальной. Дальнейшая термическая обработка приводит к явному активированию поверхности — константа скорости достигает в максимуме 127,4% от исходного значения. Лишь нагревание при 400° приводит к некоторому снижению активности.

С качественной стороны кривая чрезвычайно напоминает приведенную нами в первом сообщении соответствующую кривую при спекании в атмосфере водорода; отличие заключается лишь в том, что максимум активности смещен в сторону большей температуры и выражен более ярко.

Отсюда следует, что процесс спекания в кислороде по существу протекает аналогично спеканию в атмосфере водорода.

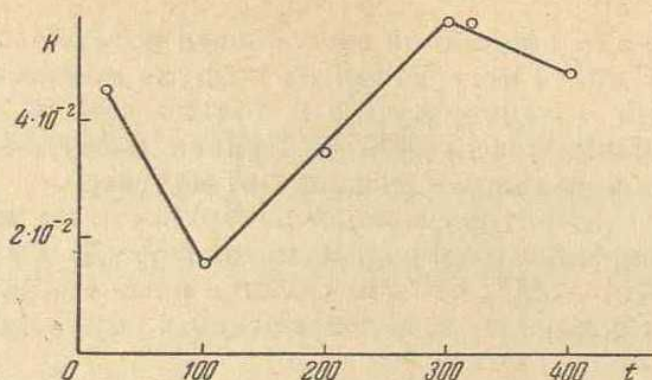


Рис. 4

При сравнительно слабом нагревании исчезает рентгеноаморфная фаза и различные дефекты решетки и кристаллов. Ранее нами было высказано и обосновано предположение, что именно эти места являются наиболее активными центрами для реакции разложения перекиси водорода, и естественно, что с их исчезновением активность резко падает. Увеличение же активности, повидимому, связано с тем, что при повышенной температуре поверхностная плотность покрытия и прочность связи кислорода с металлом увеличиваются, вследствие чего имеет место добавочная деформация решетки, а такая деформированная решетка для данной реакции более активна. Некоторое падение активности после термической обработки при температуре 400° является следствием явной рекристаллизации поверхности.

Результаты нашего эксперимента существенно отличаются от литературных данных, характеризующих влияние спекания платиновой черни в вакууме на скорость разложения перекиси водорода.

Эти данные говорят о том, что имеет место монотонное падение активности по мере спекания, причем резкое падение активности наступает при температуре свыше 300° , и при 400° , по данным Мэкстэда [2], скорость падает до 2,6% от первоначальной.

Как следует из вышеприведенных данных, в наших опытах зависимость между температурой спекания и каталитической активностью при термической обработке на воздухе гораздо сложнее: при 100° наблюдается резкое падение активности; затем имеет место явная активация поверхности, достигающая максимума при 300° , но даже и при 400° активность поверхности еще больше первоначальной.

Таким образом, правильное понимание процесса спекания при термической обработке в газовой атмосфере требует учета как естественной рекристаллизации, так и наличия своеобразного активирования поверхности нагретыми газами.

Выводы

1. Изучено влияние термической обработки в атмосфере кислорода поверхности платинированной платины на ее адсорбционные и каталитические свойства.

2. Адсорбционная способность поверхности по отношению к водороду и кислороду, начиная от 100°C , уменьшается пропорционально температуре предварительной термической обработки, если определение адсорбционной способности производить после восстановления поверхности.

3. Падение адсорбционной способности при спекании на воздухе гораздо меньше, чем при спекании в атмосфере водорода: если после термической обработки в водороде при 300°C адсорбционная способность падает примерно в 25 раз, то на воздухе адсорбция уменьшается лишь в 2 раза.

4. Величина истинной поверхности при спекании также уменьшается постепенно; понятие «температура спекания» не имеет определенного физического смысла.

5. Определение адсорбционной способности поверхности по отношению к кислороду сразу после нагревания на воздухе показывает сильное возрастание адсорбции с температурой и только выше 200° наблюдается уменьшение адсорбционного эффекта. Кривая адсорбции — температура спекания проходит через ясно выраженный максимум.

6. Установлен факт активирования поверхности по отношению к реакции разложения перекиси водорода в интервале предварительной термической обработки $100-300^{\circ}$, что связывается нами с деформацией решетки платины за счет кислорода, адсорбированного при повышенной температуре.

7. В противоположность спеканию в водороде нагревание на воздухе не приводит к падению адсорбционного потенциала.

8. С качественной стороны спекание на воздухе идентично спеканию в атмосфере водорода. Легкое нагревание приводит к исчезновению рентгено-аморфной фазы и различных нарушений решетки; в дальнейшем наряду с рекристаллизацией наблюдается явная термическая активация поверхности и только выше 300° С имеет место обычное падение адсорбционной и каталитической способности.

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

Поступила
3.VI.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Николаева и А. И. Шлыгин, Журн. физ. хим. 24, 427, 1950.
2. E. V. Maxted a. C. H. Moon, J. chem. Soc., 393, 1935.