

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

III. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА В АТМОСФЕРЕ АЗОТА

М. И. Николаева и А. И. Шлыгин

В предыдущих статьях [1,2] нами было показано существенное влияние на процесс спекания атмосферы газа (H_2 и O_2), в которой производилась термическая обработка.

В настоящей работе приводятся опытные данные, характеризующие процесс спекания в атмосфере азота. Методика эксперимента и описание реакционной ячейки были даны в [1]. Термическая обработка производилась при температурах 20, 100, 200, 300, 400, 500° С.

Влияние термической обработки на каталитическую активность платинированной платины по отношению реакции разложения перекиси водорода представлены в таблице.

Температура термической обработки, °С	Величина истинной поверхности, S , $\text{см}^2 \cdot 10^{-4}$	Адсорбционная способность в атомах водорода, $A \cdot 10^{-10}$	Наблюдаемая каталитическая активность, $k \cdot 10^3$	Истинная каталитическая активность, $\frac{k}{S} \cdot 10^7$
20	1,3	7,4	4,5	3,4
100	0,98	4,8	4,0	4,0
200	0,75	3,2	3,5	4,6
300	0,35	1,7	1,9	5,4
400	0,08	0,3	0,9	11
500	0,03	0,15	1,5	50

По обычным представлениям термическая обработка, приводящая к рекристаллизации поверхности, должна вызывать непрерывное уменьшение каталитической активности по мере повышения температуры. Однако зависимость оказывается более сложной. Нагревание при 100 и 200° мало влияет на каталитическую активность поверхности, и лишь термическая обработка при 300 и 400° приводит к резкому уменьшению активности, причем константа скорости составляет около 20% от первоначального значения. Однако нагревание при 500° вызывает значительное активирование контакта.

Формальное рассмотрение полученных данных может привести к выводу, что спекание в атмосфере азота аналогично спеканию в вакууме, так как в последнем случае, по данным Мекстеда и Муна [3], явное уменьшение активности наблюдалось при 250°, а при 400° С она составляла 2,6% от исходной.

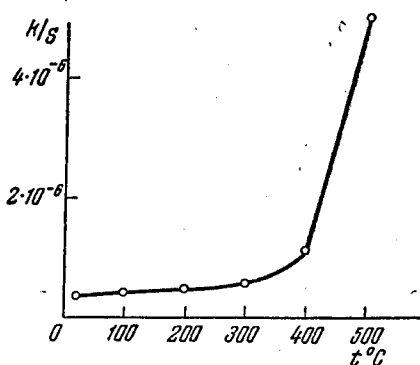
Хотя такое соответствие влияния термической обработки в вакууме и азоте кажется естественным, поскольку азот при обычной и несколько повышенной температурах на платине не адсорбируется, по нашему мнению, это сходство является кажущимся. Прежде всего необходимо от-

метить факт явного активирования поверхности при нагревании до 500° , что указанными авторами не наблюдалось.

Вскрытие истинного механизма спекания невозможно путем изучения только изменения суммарной активности контакта. Необходимо одновременное исследование изменения величины истинной поверхности и адсорбционной способности, что и производилось в настоящей работе электрохимическими методами при помощи снятия кривых заряжения после соответствующей термической обработки поверхности.

Оказывается, что величина истинной поверхности электрода-катализатора, определяемая по емкости двойного слоя, начинает заметно уменьшаться уже при 100° и при 400° составляет 6% от первоначального значения (столбец 2 таблицы).

Основываясь на этих данных, нами построена кривая зависимости истинной активности поверхности [наблюдаемой активности, отнесенной



к 1 см^2 истинной поверхности — $k/S_{\text{от}}$ температуры термической обработки, представленная на рисунке.

Как видно, при учете уменьшения поверхности вид зависимости активность — температура оказывается уже совершенно иным.

Нагревание до 300° приводит к относительно небольшому активированию поверхности, а при более высокой температуре имеет место резкое возрастание истинной активности, достигающей при 500° значения, в 15 раз превышающего первоначальное.

Из рассмотрения характера кривой можно сделать вывод, что до 300° азот на платине специфически не адсорбируется, и термическая обработка приводит к постепенной рекристаллизации, сопровождающейся уменьшением истинной поверхности, аналогично термической обработке в вакууме.

Одновременно имеет место некоторая термическая активация поверхности, которая резко возрастает при температурах свыше 300° , что, по нашему мнению, указывает на наличие активированной адсорбции азота, действие которого, по видимому, обусловлено увеличением параметров решетки катализатора.

Таким образом и при термической обработке поверхности в атмосфере азота правильное понимание процесса спекания требует учета как естественной рекристаллизации, приводящей к уменьшению величины истинной поверхности, так и наличия активирования поверхности.

Влияние термической обработки на адсорбционную способность платинированной платины отражено в таблице.

По мере возрастания температуры термической обработки адсорбционная способность поверхности по отношению к водороду непрерывно падает, причем при 500° уменьшается примерно в 50 раз. Это уменьшение адсорбции обусловлено главным образом уменьшением величины истинной поверхности (см. таблицу), и наблюдаемая термическая активация в отношении реакции разложения перекиси водорода не имеет места в отношении адсорбции.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние термической обработки платинированной платины в атмосфере азота на ее адсорбционные и каталитические свойства.
2. Адсорбционная способность платинированной платины уменьшает-

ся пропорционально температуре термической обработки за счет уменьшения величины истинной поверхности.

Скорость рекристаллизации в атмосфере азота гораздо меньше, чем в атмосфере водорода, но несколько больше, чем в атмосфере кислорода.

3. Показано, что термическая обработка в атмосфере азота приводит наряду с рекристаллизацией к активированию поверхности по отношению к реакции разложения перекиси водорода, особенно ярко выраженному при температурах свыше 300° , что, по нашему мнению, обусловлено началом активированной адсорбции азота, приводящей к деформации решетки катализатора.

4. Факт активирования поверхности нагретыми газами, установленный нами в случае H_2 , O_2 и N_2 , является, повидимому, общим явлением при спекании.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
5. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Николаева и А. И. Шлыгин, Журн. физ. химии, 24, 427, 1950.
2. М. И. Николаева и А. И. Шлыгин, Журн. физ. химии, 24, 534, 1950.
3. E. V. Maxted and C. H. Moon, Journ. Chem. Soc., 393, 1935.