

УДК 539.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. С. ЛИДОРЕНКО, Н. М. КАГАН,
С. П. ЧИЖИК, Р. М. МАРИНОВА, Ю. Н. ПИСАРЕВ, А. Б. ИВАНОВА

О МЕХАНИЗМЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ ПЛАТИНОВОЙ ЧЕРНИ

При исследовании термостойкости различных платиновых катализаторов на некоторых образцах, полученных по методу Адамса ⁽¹⁾, наблюдалось довольно редкое явление интенсивного спекания, начинающегося в вакууме при $\sim 100^\circ$ и на воздухе при $140\text{--}180^\circ\text{C}$. Аналогичное поведение наблюдалось ⁽²⁾ у Pt-черни, полученной восстановлением формальдегидом. Быстрое спекание в атмосфере кислорода начиналось при 180° , в азоте этот эффект отсутствовал. Причину такого спекания авторы

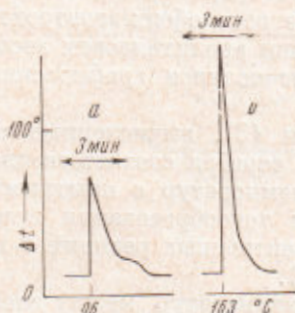


Рис. 1. Термограммы спекания порошков в вакууме (а) и на воздухе (б)

усматривали в накоплении деформаций в решетке из-за внедрения кислорода. Учитывая большой интерес к механизму начальных стадий спекания высокодисперсных порошков и термостойкости катализаторов мы приводим экспериментальные данные, позволяющие объяснить наблюдаемые явления на основе представлений интенсивно развивающейся теории спекания ⁽³⁻⁵⁾.

Экспериментальные результаты. Платиновая чернь получалась восстановлением высокодисперсного порошка PtO_2 , образующегося при сплавлении платинохлористоводородной кислоты и натриевой селитры при 520° . Навеска порошка (0,2—0,5 г) загружалась в стеклянную колбу и термообработывалась в вакууме

или на воздухе. В вакууме порошок сначала дегазировался до давления 10^{-2} тор; температура поднималась со скоростью 5 град/мин до начала экзотермического эффекта. На рис. 1 приведены примеры термограмм спекания, записанные дифференциальной термонарой на самописце типа ПСР. Один спай термопары погружали в порошок, второй находился рядом с колбой. В вакууме контакт термопары с порошком был хуже, чем на воздухе, из-за обеспечивающего герметичность стеклянного чехла. В табл. 1 приведены данные различных методов, характеризующие дисперсность и структуру исходных и спекшихся в вакууме порошков. Исходные частицы в основном одноблочные, так как их средний размер $100\text{--}130\text{ \AA}$, а средний размер блоков более $60\text{ \AA}$. После спекания на воздухе (рис. 2б) поверхность образца II снизилась с 30 до $6\text{ м}^2/\text{г}$. Спекание в вакууме привело (табл. 1) к еще большему уменьшению поверхности. Размер блоков после спекания более чем в три раза превышает размер исходных частиц. Это указывает на то, что, кроме процессов диффузии, приводящих к слипанию частиц и закрытию пор, протекают процессы типа рекристаллизационных.

$S_{\text{вэт}}$ определялась по низкотемпературной адсорбции аргона и криптона, $d_{\text{вэт}} = 6/\rho S$. Кривые зарядения снимались в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$, поверхность вычислялась по заряду водородной области. Размер исходных частиц определялся по малоугловому рассеянию CuK -излучения методом касательных. Размеры блоков определялись по уширению линии (111) без поправ-

ки на искажения и дефекты упаковки. Поэтому приведенные размеры блоков меньше истинных, но, естественно, не больше размера частиц.

Обсуждение результатов. Естественной причиной тепловыделения при спекании является избыточная поверхностная энергия. По данным (7), для платины $\sigma = 2,7 \cdot 10^3$ эрг/см². Отсюда, уменьше-

ние поверхности, например, на 20 м²/г должно сопровождаться выделением ~ 8 кал/г и саморазогревом порошка (максимально на 250°). Измеряемый скачок температуры порошка составлял в разных опытах от 50 до 130°, что существенно ниже величины, рассчитанной по изменению удельной поверхности. Основная причина такого различия лежит в быстрой теплопередаче от порошка к колбе и инерционности измерительного устройства.

С учетом экспериментальных и литературных данных ход спекания можно представить себе следующим образом. При достижении в вакууме $\sim 100^\circ$, а на воздухе 140—180° некоторые гранулы порошка разрушаются под действием сил тяжести, ван-дер-ваальса или по другим причинам, что приводит к более компактной укладке частиц. Предположение о легкости разрушения гранул согласуется с высокой микропористостью порошка (рис. 2б) и низким координационным числом (к.ч. < 4), вытекающим, согласно (6), из факта отсутствия для глобулярных структур гистерезиса на изотерме адсорбции (рис. 2а). Появление свежих контактов, не блокированных примесями или выходами дислокационных линий, препятствующих спеканию путем поверхностной диффузии ((4), стр. 82), ускоряет первый этап спекания — увеличение поверхности контакта. Выделяющееся при этом тепло приводит к заметному локальному разогреву, дополнительному ускорению процесса спекания и распространению его на весь объем порошка. Влияние тепловыделения на ход спекания подтверждается данными спекания платины в смеси с порошком никеля с размером частиц $\sim 5 \mu$ в соотношении 1:2, присутствие которого должно значи-

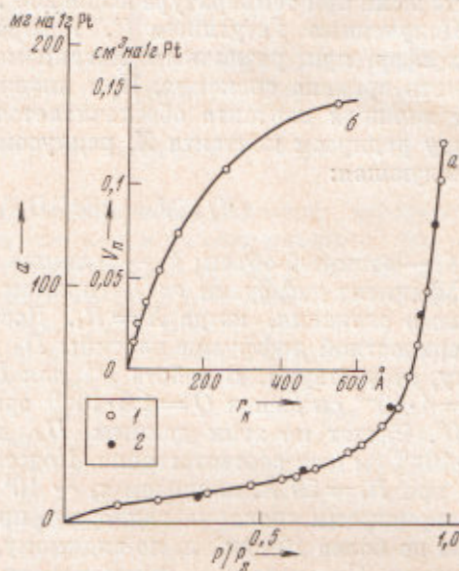


Рис. 2. Микропористость исходного порошка Pt-черни (образец I, насыпной вес $\rho \sim 1$ г/см³). а — изотерма адсорбции ацетона при 25° (1 — адсорбция, 2 — десорбция); б — зависимость объема пор (V_n) от радиуса (r_n), рассчитанная по изотерме адсорбции

Таблица 1

Дисперсность платиновой черни исходной и спеченной в вакууме

	Удельная поверхность S, м ² /г		Размер частиц и блоков d, Å		
	БЭТ	по кривым зарядения	БЭТ	рентгеновский метод	
				частицы	блоки
Образец I					
Исходный	26	25	120	100	64
Спеченный	2,5	0,7	1200	—	320
Образец II					
Исходный	30	28	100	130	74
Спеченный	3,5	3	830	—	300

весь объем порошка. Влияние тепловыделения на ход спекания подтверждается данными спекания платины в смеси с порошком никеля с размером частиц $\sim 5 \mu$ в соотношении 1:2, присутствие которого должно значи-

тов, не блокированных примесями или выходами дислокационных линий, препятствующих спеканию путем поверхностной диффузии ((4), стр. 82), ускоряет первый этап спекания — увеличение поверхности контакта. Выделяющееся при этом тепло приводит к заметному локальному разогреву, дополнительному ускорению процесса спекания и распространению его на

тельно снижать величину саморазогрева. После термообработки в вакууме при 100, 200 и 300° в течение 30 мин. удельная поверхность платины составляла 26; 18,5 и 5,5 м²/г соответственно. Это дает основание предположить, что интенсивное спекание чистого порошка платины происходило фактически при температуре выше 200°.

Полученные Гегузиным (⁴, ⁵) выражения для скорости припекания двух сфер при различных механизмах роста позволяют теоретически оценить времена спекания. При низких температурах наиболее быстрый рост площади контакта обеспечивается поверхностной диффузией. Связь между радиусом контакта X , радиусом частицы R_0 и временем спекания τ следующая:

$$(X/R_0)^2 = 28\sigma\Omega D_s \delta_s \tau / R_0^4 kT = \tau/\tau_0, \quad (1)$$

где Ω — атомный объем; δ_s — толщина приповерхностного слоя, в котором коэффициент диффузии $\approx D_s$ (примем $\delta_s = 10 \text{ \AA}$); τ_0 — характерное время полного спекания, когда $X = R_0$. Достоверные значения коэффициента поверхностной диффузии платины D_s при низкой температуре, по-видимому, отсутствуют. В работе (⁸) для $D_s = D_0 e^{-Q/kT}$ приведены значения $D_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $Q = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$, определенные в интервале 900—1300°. Расчет по этим данным D_s для 100 и 200° дает $4 \cdot 10^{-18}$ и $6,3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{сек}$ соответственно. Подставляя эти значения D_s в уравнение (1) при $R_0 = 50 \text{ \AA}$, получаем $\tau_0 \sim 10^4 \text{ сек.}$ для 100° и $\sim 7 \text{ сек.}$ для 200°. Из термограмм спекания видно, что продолжительность подъема температуры не более 10 сек., и, по-видимому, за это время протекает основное спекание. По порядку величины это время совпадает с теоретической оценкой характерного времени спекания для 200°, что подтверждает высказанные выше предположения о характере развития наблюдаемого процесса спекания.

Поступило
4 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Синтезы органических препаратов, Сборн. 4, М., 1953. ² Ю. М. Тюрин, Л. Г. Феоктистов, Кинетика и катализ, 4, в. 2, 221 (1963). ³ В. Д. Джонс, Прессование и спекание, М., 1965, стр. 179. ⁴ Я. Е. Гегузин, Физика спекания, М., 1967. ⁵ Я. Е. Гегузин, Матер. конфер., Поверхностная диффузия и растекание, М., 1969. ⁶ А. П. Карнаухов, Матер. конфер. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, М., 1958, стр. 71. ⁷ О. М. Полтораки, Лекции по теории гетерогенного катализа, М., 1968, стр. 118. ⁸ Д. М. Блейкли, Поверхностная диффузия, М., 1965.