

УДК 537.534:535.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. ПЛАВНИК, Б. ПАРЛИЦ, академик М. М. ДУБИНИН

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ОСАЖДЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ

Обширная литература, посвященная металлическим катализаторам, осажденным на пористых носителях, ограничивается преимущественно описанием их каталитических и адсорбционных свойств. Литературные данные о размерах и форме частиц металлических катализаторов весьма скудны. Последнее, очевидно, связано с тем, что вследствие высокой дисперсности частиц катализатора применение наиболее распространенных методов — электронной микроскопии и рентгенографии на больших углах рассеяния — ограничено. В случае электронной микроскопии возникают технические трудности в приготовлении подходящих для съемки препаратов, в случае рентгенографии осложнения вызваны нечеткостью дифракционной картины — интерференционные линии на рентгенограммах размыты и трудно отделимы от фона.

В этой связи несомненные преимущества представляет использование метода рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (р.м.у.). О первой попытке применения метода для определения размеров частиц платинового катализатора, осажденного на активном угле, кратко упоминается в работе (1). В этой работе, по-видимому, был использован сравнительно узкий интервал углов рассеяния — наименьший радиус пор, который был обнаружен авторами в активных углях $R = 34 \text{ \AA}$. Между тем известно, что радиусы микропор активных углей около $10 \text{ \AA}$ и менее (2, 3). Эти поры легко обнаруживаются методом р.м.у., если увеличить область измерений до углов рассеяния $3\text{--}5^\circ$ (4, 5). Поэтому неудивительно, что авторы (1) выявили только сравнительно крупные частицы платины с $R = 29\text{--}36 \text{ \AA}$. Более мелкие частицы остались вне поля зрения.

Отметим еще одну работу (6), в которой также был применен метод р.м.у. для определения размеров частиц платины, осажденной на Al_2O_3 . Авторы ограничились определением средних (завышенных, по их словам) размеров частиц платины. Учитывая специфику расчета, а также ограниченное разрешение использованной установки — $R_{\text{min}} \geq 40 \text{ \AA}$, трудно судить, в какой мере полно полученные данные отражают истинное распределение частиц по размерам. Перечисленные работы, по-видимому, исчерпывают литературные данные по применению р.м.у. для такого рода исследований.

Целью настоящего исследования было изучение на основе развитых за последние годы методов обработки данных малоуглового рассеяния (7),

Таблица 1

Объемы микропор углей и параметры дисперсной структуры частиц платины

Носитель	Объем микропор, см ³ /г	$R_{\text{и ср}}$	$\bar{R}_{\text{и}}^*$, А
Березовый уголь	0,290	11,7	7,9
	0,290	23,0	19,3
Сарановый уголь	0,330	12,3	7,0
Сажа		24,7	18,4

* $R_{\text{и}}$ определялось по методу (8, 10).

дисперсной структуры платиновых катализаторов, осажденных на различных углеродных адсорбентах.

В качестве носителей использовались березовый и сарановый активные угли (данные о пористой структуре в табл. 1) и ацетиленовая сажа, предварительно прокаленные при эвакуировании до 10^{-3} тор и температуре 1000°C . Пропитка образцов производилась интенсивным перемешиванием порошка носителя в водном растворе гексахлорплатиновой кислоты. Восстановление кислоты водородом производилось при температуре 400° в течение 2 час. Катализаторы содержали 5 вес. % платины.

Рентгеновская съемка на больших углах производилась на фильтрованном FeK_α -излучении. Съемка на малых углах осуществлялась в 4-щелевой камере с ионизационной регистрацией⁽⁸⁾. Использовалось фильтрованное CuK_α -излучение. Измерения проводились в угловом интервале от $3'$ до 10° . Рассеяние частиц платины определялось по разности интенсивностей рассеяния образцов носителя с катализатором и без катализатора*.

Вычисленные значения интенсивности рассеяния катализатора были использованы для нахождения дифференциальных кривых распределения частиц платины по размерам (рис. 1А). Для расчетов использовались полученные в работе⁽⁷⁾ соотношения, модифицированные применительно к условиям щелевой коллимации. Из приведенных на рис. 1 кривых следует, что при осаждении на активированных углях распределение частиц платины по размерам

$$f(R) = N(R) V(R)$$

($N(R)$ — число частиц данного размера, $V(R)$ — объем такой частицы) весьма однородно и близко к монодисперсному; основную массу объема занимают частицы с радиусом инерции $R_{\text{и}} = 4\text{--}14 \text{ \AA}$

$$R_{\text{и}}^2 = \int_V R^2 dV/V.$$

Кривая распределения по размерам частиц, осажденных на непористом адсорбенте — ацетиленовой саже, значительно более размыта; существенно возрастает доля более крупных частиц (кривая 4).

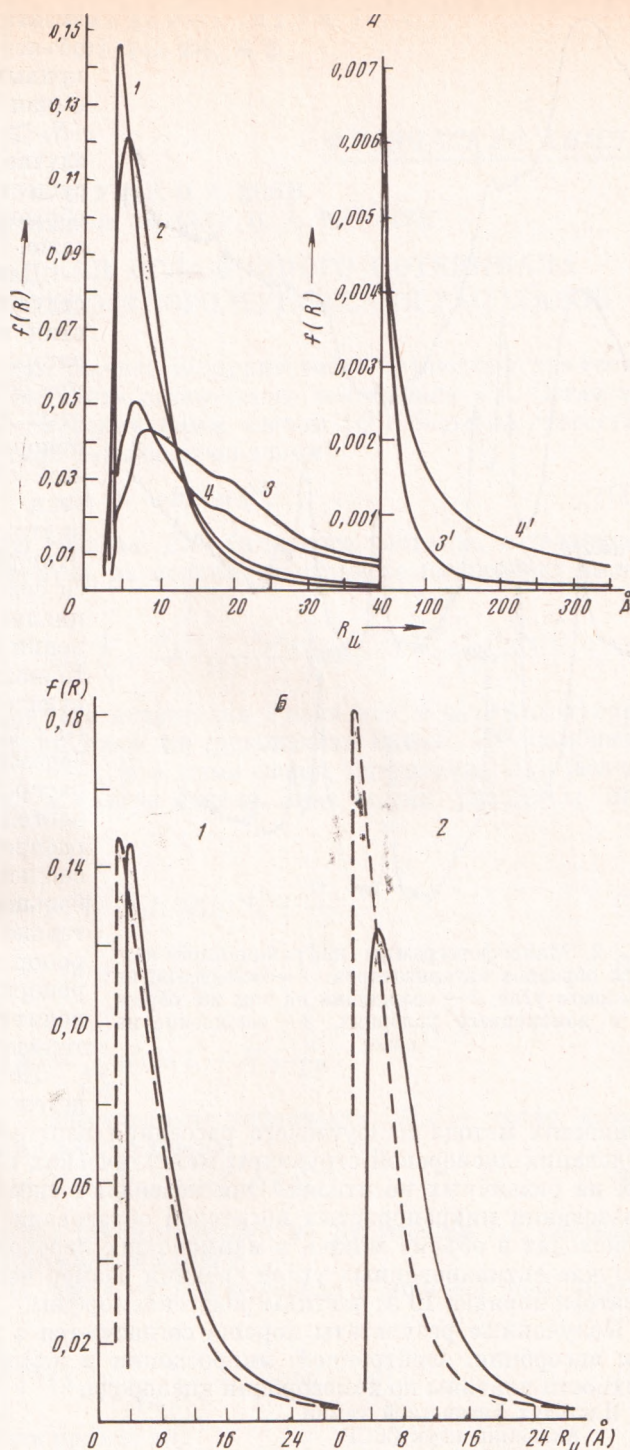
Следует отметить высокую чувствительность метода малоуглового рассеяния к различным измерениям дисперсной структуры частиц катализатора. На рис. 1 показано распределение по размерам частиц платины, полученное на том же образце березового активированного угля, но при изменении условий осаждения (кривая 3). В этом случае распределение аналогично тому, что наблюдалось при осаждении на непористом адсорбенте (кривая 4). По графикам рис. 1 были определены средние радиусы инерции частиц катализатора

$$R_{\text{ср}} = \int_0^\infty f(R) R dR.$$

Эти данные представлены в табл. 1. Там же приведены средние размеры, вычисленные по методу Хоземанна^(9, 10). Последние рассчитывались графически по кривым $I\varphi^2 = f(\varphi)$, где I — интенсивность, φ — угол рассеяния. Средние радиусы инерции $\bar{R}_{\text{и}}$, вычисленные по методу Хоземанна, оказались несколько меньше значений $R_{\text{и ср}}$. Это расхождение объясняется различием в методах оценки средних значений. В методе Хоземанна определение проводится по ограниченному интервалу углов рассеяния, т. е. участку, где кривая $I\varphi^2$ — φ образует максимум. $R_{\text{и ср}}$ определялось по всей области углов рассеяния характеризующей интервал радиусов $R_{\text{и}} = 3\text{--}100 \text{ \AA}$. Поэтому, естественно, что значения $R_{\text{и ср}} > \bar{R}_{\text{и}}$.

* Это означает, что мы предполагаем простое сложение интенсивностей волн, рассеянных частицами Pt и порами угля, и пренебрегаем интерференционными эффектами. В данном случае это не приводит к существенным погрешностям.

Данные малоуглового рассеяния четко коррелируют с рентгеновской дифракционной картиной на больших углах, представленной на рис. 2. На рентгенограмме образца катализатора, осажденного на березовом угле, интерференционные максимумы, соответствующие кристаллической платине, практически отсутствуют. Это является следствием очень малых размеров частиц (кривая 1, рис. 1) и сильно искаженной структуры. Агрегатное состояние металла следует характеризовать как рентгеноаморфное. Аналогичная картина наблюдалась и для образцов, осажденных на сарановом угле. На рентгенограммах катализаторов с сажевым носителем, а также образцов, где осаждение в березовом угле велось в измененных условиях, видны четкие дифракционные максимумы кристаллической платины. Причем, интерференционные линии платины угольного образца более размыты, чем у образца с сажевым носителем*. Этот ре-



* Линия (002), соответствующая отражению от углеродных слоев, на рентгенограмме сажи также менее размыта, так как степень графитации у последней значительно выше, чем у образцов углей.

Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц Pt (А) и микропор угля и частиц Pt (Б) по размерам. 1 — Pt на березовом угле, 2 — на сарановом угле, 3 — Pt на березовом угле, при измененных условиях осаждения, 4 — на саже; 3', 4' — распределение крупных частиц $R_u > 40$ Å в увеличенном масштабе. Пунктиром схематично показано распределение микропор угля

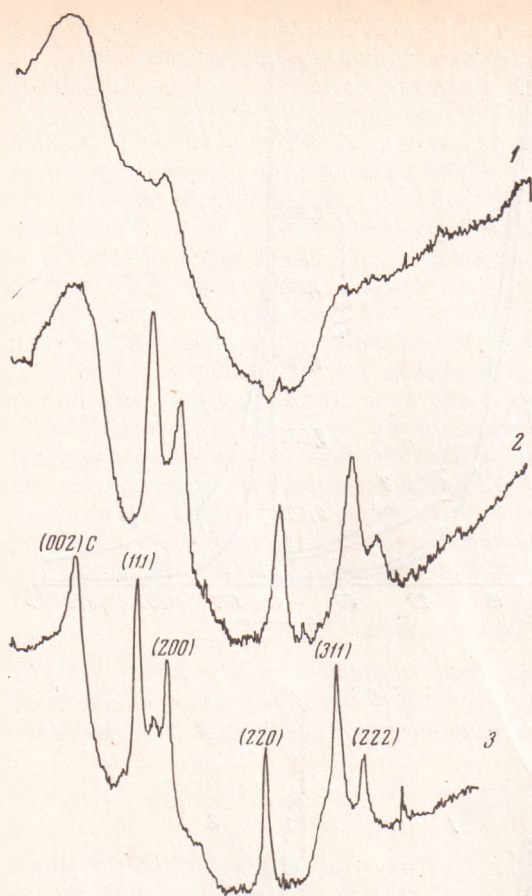


Рис. 2. Микрофотограммы дифракционной картины образцов катализаторов: 1 — осаждение на березовом угле, 2 — осаждение на том же образце в измененных условиях, 3 — осаждение на саже

зультат легко может быть объяснен при сопоставлении кривых 3' и 4' рис. 1А — объемная доля крупных частиц ($R_n \geq 45 \text{ \AA}$) катализатора в случае угольного носителя существенно меньше, чем у образца, осажденного на саже.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что размеры частиц металлического катализатора значительно меньше при осаждении на микропористых носителях, чем в случае непористых. Очевидно, в первом случае образование частиц платины происходит внутри объема микропор. Этот результат подтверждается сопоставлением дифференциальных кривых распределения по размерам частиц катализатора и пор соответствующего носителя (рис. 1Б). Как для саранового, так и для березового углей кривые распределения микропор и частиц подобны. Вместе с тем распределения частиц несколько сдвинуты в сторону больших размеров, сравнительно с распределением микропор — в самых мелких микропорах, очевидно, не происходит образования частиц катализатора.

Полученные данные свидетельствуют о больших возможностях метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, при исследовании дисперсной структуры металлических катализаторов, осажденных на различных носителях. Они позволяют сделать вывод, что при использовании микропористых носителей образование частиц катализатора происходит в объеме микро- и наименьших переходных пор. В частности, в случае активированных углей средний размер частиц платинового катализатора порядка $10 \text{ \AA}$; частицы рентгеноаморфны.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными других методов: адсорбции, электронной микроскопии и измерениями удельной поверхности платины по хемосорбции кислорода.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Turkevich, H. N. Hubbell, J. Hilier, Disc. Farad. Soc., № 8, 348 (1950).
- ² М. М. Дубинин, Chemistry and Physics of Carbon, 2, N. Y., 1966, p. 51. ³ М. М. Дубинин, Усп. хим., 24, № 1, 3 (1955).
- ⁴ Г. М. Плавник, М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, сер. химич., № 4, 628 (1966).
- ⁵ М. М. Дубинин, Г. М. Плавник, Carbon, 6, 183 (1968).
- ⁶ G. A. Somorjai, R. E. Powell et al., Small-Angle X-Ray Scattering, N. Y., 1967, p. 449.
- ⁷ Ю. А. Кузин, Е. Н. Сыромолотов и др., ДАН, 182, № 5, 1114 (1968).
- ⁸ Г. М. Плавник, Кандидатская диссертация, М., 1967.
- ⁹ R. Hosemann, S. N. Bagchi, Direct. Analysis of Diffraction by Matter, Amsterdam, 1962.
- ¹⁰ Г. М. Плавник, Л. А. Фейгин, ДАН, 161, № 2, 395 (1965).