

В. А. УШАКОВ, Э. М. МОРОЗ, К. Г. РИХТЕР,
С. В. КЕТЧИК, Э. А. ЛЕВИЦКИЙ

**ОБ ИЗМЕНЕНИИ СТРУКТУРЫ ПЛАТИНЫ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ
В ВОДОРОДЕ**

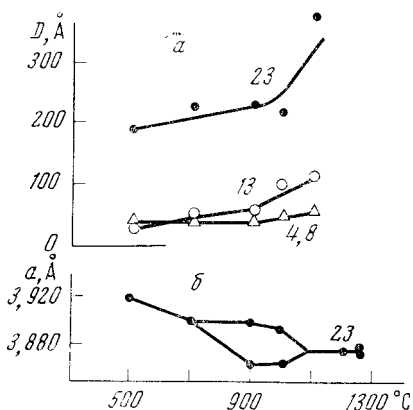
(Представлено академиком Г. К. Боресковым 29 VII 1974)

Исследование изменения дисперсности платины в нанесенных платиновых катализаторах при термообработке в различных газовых средах показало, что состав газовой среды является фактором, определяющим ход процесса спекания платины. Рентгенографическая картина от образцов, обработанных в средах воздуха, аргона, гелия характеризуется набором обычных для платины дифракционных максимумов, более узких, чем в исходных образцах. При термообработке в водородной среде поведение активного компонента иное. Целью данной работы явилось изучение изменений структурных и субструктурных характеристик платины при термообработке в водороде.

Образцы, содержащие от 2 до 23 вес. % Pt, нанесенной на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обрабатывались в течение 3–6 час. в токе водорода при температурах 500–1250°С, расходе газа 10–20 л/час. Рентгенографирование проводилось на воздухе при комнатной температуре на аппаратах ДРОН-1 с отфильтрованным медным и монохроматизированным молибденовым излучением.

1. Рентгенограммы образцов, обработанных в водородной среде, обнаруживают сдвиг дифракционных максимумов в сторону больших углов θ , что соответствует уменьшению параметра элементарной ячейки платины. При температурах 900° и 1000° сосуществуют две фазы с разным значением параметра. На рис. 1а приведен ход изменения параметра ячейки в зависимости от температуры обработки. Определение параметров проводилось по линиям 3.3.1 и 4.2.0 (съемки на медном излучении). Изменение a на порядок превышает ошибку определения и соответствует такому изменению параметра ячейки платины, которое наблюдается при статическом давлении 150–200 кбар.

Рис. 1. Изменение параметра элементарной ячейки платины (б) и размера области когерентного рассеяния (а) при термообработке в водороде. Цифры — содержание Pt в %



На рис. 1б представлены результаты измерения величины о.к.р. (области когерентного рассеяния) для образцов с различным содержанием платины, обработанных в водороде при температурах 500–1250°. Существенным фактором является неизменность дисперсности вплоть до 1000°. При более высокой температуре происходит спекание, интенсивность которого зависит от содержания в образце и фазового превращения в носитель: переход в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2. Для образцов, обработанных в водороде при температуре 900° и выше, на дифракционной картине появляются новые линии, не характер-

ные для платины. Все линии рентнограммы после исключения линий носителя индицируются в примитивной кубической ячейке с параметром $a=3.875 \text{ \AA}$. В табл. 1 приведены индексы h, k, l , межплоскостные расстояния d/n (эксп.), d/n (выч.), экспериментальные значения интенсивностей для Мо-монохроматизированного излучения $I_{\text{эксп}}$, данные для Pt (1). Только внедрением водорода в ячейку платины нельзя объяснить такие изменения в дифракционной картине, так как рассеивающая способность атомов водорода значительно меньше рассеивающей способности атомов платины.

Таблица 1

hkl	d/n , экп.	d/n , выч.	I , экп.	$ F $, экп.	$ F $, выч.	Данные для Pt(1)	
						d/n	I
1.0.0.	3,889	3,875	16	25	22		
1.1.0	2,744	2,740	16	26	21		
1.1.1.	2,2360	2,2373	100	100	100	2,265	100
2.0.0.	1,9380	1,9375	48	95	96	1,962	53
2.1.0.	1,7337	1,7330	8	22	18		
2.1.1.	1,5827	1,5823	6	22	18		
2.2.0.	1,3708	1,3702	31	88	83	1,387	31
2.2.1.	1,2920	1,2917	3	21	16		
3.0.0.	1,2920	1,2917	1	13	16		
3.1.0.	1,2258	1,2255	3	22	16		
3.1.1.	1,1681	1,1682	36	84	78	1,1826	33
2.2.2.	1,1190	1,1186	8	75	76	1,1325	12
3.2.0.	1,0740	1,0746	3	28	15		
3.2.1.	1,0360	1,0355	3	21	15		
4.0.0.	0,9680	0,9688	3	69	70	0,9808	6
4.1.0.	0,9392	0,9398	1	14	14		
3.2.2.	0,9392	0,9398	1	14	14		
4.1.1.	0,9135	0,9133	1	16	14		
3.3.0.	0,9135	0,9133	1	16	13		
3.3.1.	0,8890	0,8889	6	58	67	0,9000	22
4.2.0.	0,8667	0,8665	9	75	66	0,8778	20

Анализ соотношения интенсивностей дифракционных максимумов образовавшейся фазы показывает, что одной из возможных моделей структуры является ячейка, в которой половина атомов, центрирующих грани куба, отсутствует, либо занята атомами водорода. Тогда атомные отношения платины к водороду по рентгенографическим данным соответствуют соединению платины состава $PtH_{0,6}$. В табл. 1 приведены экспериментальные и рассчитанные для данной модели значения структурных факторов. Величина R -фактора составляет 10%.

3. Возникновение новой структуры в наших опытах наблюдалось для павсененных образцов любой дисперсности и с любым содержанием платины. Однако обнаружение на дифракционной картине сдвигов широких линий при малой их интенсивности весьма затруднительно.

Для изучения структурных характеристик таких образцов были сняты кривые интенсивности в интервале отражений от 1° до 160° по 2θ . По ним с использованием программы на машине БЭСМ-6 построены кривые радиального распределения атомов. На рис. 2 представлена кривая радиального распределения атомов для носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и одного из исходных образцов, содержащего 2,4% Pt. Пики кривой радиального распределения соответствуют стандартным значениям межатомных расстояний для Pt. Образец характеризуется величиной о.к.р. 30 \AA . Поскольку рассеивающая способность атомов Pt превосходит рассеивающую способность атомов носителя, пики кривой радиального распределения, соответствующие межатомным расстояниям платины, достаточно высоки и их положение фиксируется с хорошей точностью ($\pm 0,01 \text{ \AA}$).

Аналогично кривые радиального распределения атомов были построены для образцов, обработанных в водороде при температурах 700° и 1100° . На рис. 3 представлены отдельные пики кривой радиального распределения для образца, содержащего 7% Pt. Значения межатомных расстояний, полученные из кривых радиального распределения для образца, обработанного при 1100° , соответствуют рассчитанным для параметра элементарной ячейки $a=3,875 \text{ \AA}$, полученного из дифракционных данных для образцов с большим содержанием платины.

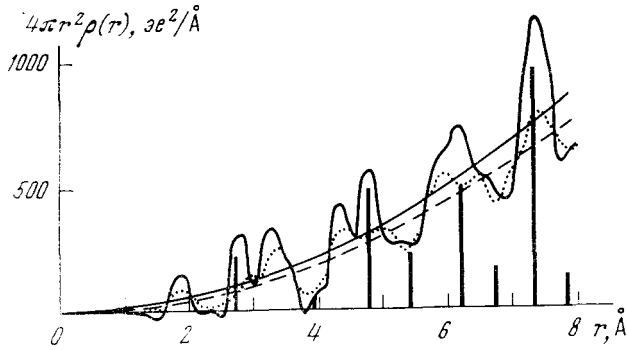


Рис. 2. Кривые радиального распределения атомов образца 2,4% Pt, нанесенной на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (сплошная линия), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (точки). Штрих-диаграммой отмечены положения и интенсивности максимумов Pt

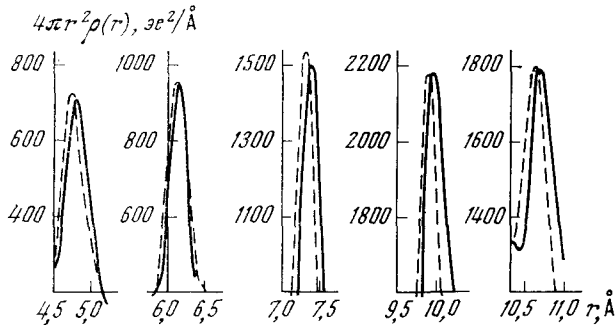


Рис. 3. Максимумы кривой радиального распределения атомов для образцов, содержащих 7% Pt, исходного (сплошные линии) и при 1100° C (пунктир)

4. С целью выявления роли носителя в образовании новой структуры были проделаны эксперименты по термообработке в водороде образцов, содержащих платину, нанесенную на сажу, а также монокристаллического образца. В обоих случаях происходит образование новой структуры. В случае углеродного носителя образование двух фаз наблюдается уже при 700° . Монокристаллический образец — это монокристалл, ориентированный по направлению 1.1.1., покрытый тонкой поликристаллической пленкой с размером о.к.р. 350 \AA . Рентгенографически он характеризуется сильным максимумом 1.1.1. и слабыми размытыми максимумами по другим направлениям. Лауэграмма такого образца содержит резко очерченные пятна.

При термообработке в водороде вплоть до температуры 1200° не наблюдалось изменения параметра элементарной ячейки, хотя происходило уменьшение интенсивности основного максимума, размытие пятен лауэграммы, т. е. разориентация блоков монокристалла. Возникновение новой структуры наблюдалось при температуре 1250° C . В этом случае образуются

ся две фазы с параметрами $a=3,86$ Å и $3,83$ Å. Очевидно, одним из необходимых условий образования новой структуры является высокая дисперсность металла. Об этом свидетельствует ход изменения дисперсности в водородной среде (рис. 1б) и образование новой фазы на пленке монокристалла.

5. Соединение платины, синтезированное в водородной среде, устойчиво при нормальной температуре на воздухе. Изменение рентгенографической картины образцов при хранении в течение года не замечено. После отжига на воздухе при температуре 500° в течение 3 час. образец характеризуется обычной для платины дифракционной картиной. Аналогичный отжиг, проведенный в среде аргона, лишь частично возвращает платину в исходное состояние. Таким образом, рентгеновские исследования как нанесенных платиновых катализаторов, так и монокристаллического образца платины, показали, что при термической обработке только в среде водорода образуется новое устойчивое соединение, характеризующееся кубической примитивной ячейкой с параметром « a », уменьшенным по сравнению с платиной на $0,05$ Å. Удаление водорода при отжиге в окислительной среде приводит к восстановлению структуры платины.

При сопоставлении результатов исследования гидридной фазы платины, синтезированной в настоящей работе, с известными гидридами металлов (², ³) выявляется ряд ее особенностей. В отличие от металлоподобных гидридов вхождение водорода в ячейку сопровождается уменьшением расстояний металл — металл без существенного изменения положения атомов. Образование гидридной фазы платины через систему твердых растворов с постепенно изменяющимся параметром ячейки происходит аналогично другим металлоподобным гидридам (например, палладия). Гидридная фаза платины с примитивной кубической ячейкой сходна с рядом известных интерметаллических соединений со структурой Cu_3Au .

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
2 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Американская картотека ASTM, 1946—1963. ² В. И. Михеева, Гидриды переходных металлов, Изд. АН СССР, 1960, стр. 160. ³ И. Нарай-Сабо, Неорганическая кристаллохимия, Будапешт, 1969, стр. 209.