

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Ю. А. Баловнев, С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, О природе каталитической активности платины при окислении водорода,
Докл. АН СССР, 1964, том 158, номер 4, 929–931

<https://www.mathnet.ru/dan30201>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.173

15 мая 2025 г., 03:09:13



Ю. А. БАЛОВНЕВ, член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ,
И. И. ТРЕТЬЯКОВ

О ПРИРОДЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЛАТИНЫ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ВОДОРОДА

Каталитическое действие платины на взаимодействие водорода с кислородом было открыто Доберейнером⁽¹⁾ свыше 140 лет назад и с тех пор изучалось многими исследователями. Однако полученные ими данные, относящиеся как к природе катализирующей поверхности, так и к кинетике самого процесса, весьма противоречивы. В отличие от Фарадея⁽²⁾, пришедшего к выводу о том, что высокая каталитическая активность — это свойство чистой поверхности платины, более поздние исследователи приписали ее платине, активированной поглощенными газами⁽³⁻⁵⁾. Поскольку во всех проводившихся до сих пор опытах не могло быть полностью исключено загрязнение поверхности посторонними веществами (примесями в газах, парами смазки, ртути), мы попытались изучить каталитические свойства предельно обезгаженной поверхности платины.

Опыты проводились в ультравакуумной установке, в которой тренировка массивных образцов и испарение металла при получении пленок осуществлялись при давлении остаточных газов порядка $1-2 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст. и полностью отсутствовали пары смазки и ртути. Ультравакуум получался после тренировки всей установки при 450°C с помощью титановых электро-разрядных насосов и лампы Баярда — Альперта. Последняя служила также в качестве манометра при давлениях, меньших 10^{-4} мм рт. ст. Давления реагирующих газов от 10^{-1} до 10^{-4} мм рт. ст. измерялись манометрами Пирани. Вместо кранов использовались затворы с жидким сплавом на основе галлия. Напуск чистых водорода и кислорода производился диффузией через нагретые капилляры соответственно из палладия и серебра. Кинетика реакции изучалась в статистических условиях при давлении от 10^{-1} до 10^{-3} мм рт. ст.

Изучение хемосорбционных свойств чистых пленок платины показало, что уже при -196° они практически мгновенно взаимодействуют с водородом и с кислородом с прочным покрытием почти всей поверхности (близко к монослою) при давлениях, меньших 10^{-4} мм рт. ст. Измерения контактной разности потенциалов, проведенные во время адсорбции, указывают на то, что кислород образует на поверхности отрицательный дипольный слой, а водород в начале адсорбции (до $\theta = 0,1-0,2$) также дает отрицательный слой, а затем при больших покрытиях положительный дипольный слой.

Взаимодействие водорода с кислородом на чистых пленках платины, не подвергавшихся предварительной активации газами, при комнатной температуре протекает с очень высокой скоростью независимо от того, выпускаются ли оба газа одновременно или поочередно в любой последовательности.

Вследствие высокой активности пленок изучение кинетики реакции проводили на платиновых проволочках с поверхностью $0,1-1 \text{ см}^2$. Их очищали прокаливанием при 1000° в ультравакууме до прекращения выделения газов, последующим прогревом в кислороде для снятия с поверхности возможных органических загрязнений и углерода, прогревом в водороде для полного удаления кислорода и, наконец, повторным прокаливанием в ультравакууме. Приготовленные таким путем проволочки обладали воспроизводимой высокой активностью, которая почти не изменялась после прогрева в водороде или кислороде.

Параллельно с опытами в ультравакуумной установке исследования проводили и в обычной вакуумной установке, в которой достигался вакуум при тренировке образцов $2-3 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Катализатор в виде проволоочки подвешивали на металлических вводах через стекло, и его можно было сильно прогревать электрическим током при сохранении стенок реактора холодными. Последние тренировали до 450° перед каждой серией опытов. В этих условиях длительный прогрев платины в водороде или вакууме приводил к снижению ее активности, которая, однако, возвращалась к преж-

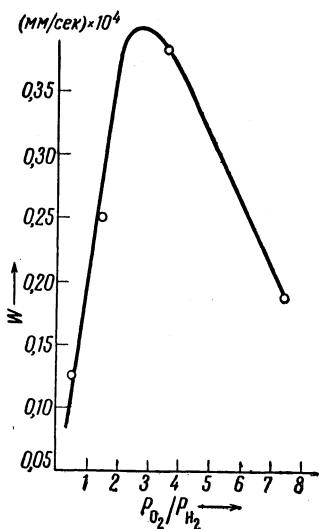


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от соотношения давлений реагентов. Начальное давление смеси $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

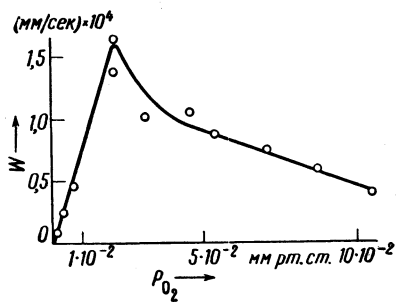


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от давления O_2 при $P_{H_2} = 7,2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

нему значению после прокаливания в кислороде. Это может указывать на активацию сжиганием органических загрязнений, образующихся на поверхности катализатора.

При изучении влияния парциальных давлений компонентов реакции на ее кинетику обнаружилось существование оптимальных соотношений между кислородом и водородом. На рис. 1 приведена полученная в ультравакуум-

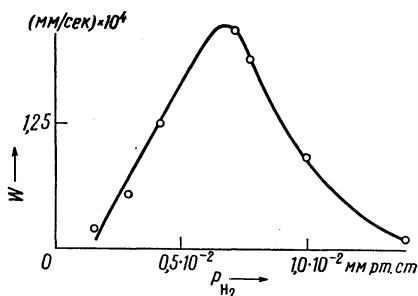


Рис. 3. Зависимость скорости реакции от давления H_2 при $P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

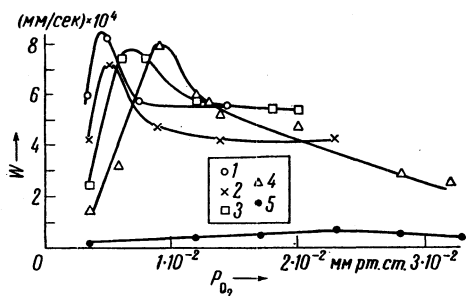


Рис. 4. Зависимость скорости реакции от давления O_2 при разных температурах. $P_{H_2} = 7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. 1 — 1000° , 2 — 500° , 3 — 220° , 4 — 140° , 5 — -78° С

ной установке при 20° зависимость начальных скоростей реакции от этого соотношения. Ясно виден максимум скорости около 3 : 1. На рис. 2 и 3 изображены аналогичные зависимости, снятые в обычной установке при варьировании в широком интервале парциальных давлений одного из компонентов и сохранении постоянства парциального давления другого компонента. Как видно из этих графиков, скорости реакции сильно зависят от соотношения между давлениями водорода и кислорода и также проходят через максимум вблизи $P_{O_2}/P_{H_2} \sim 3$. При других температурах, как видно из рис. 4, максимум скорости сохраняется, но с повышением температуры он смещает-

ся в сторону меньших значений отношения p_{O_2}/p_{H_2} . Наличие максимума скорости реакции при определенном соотношении между парциальными давлениями компонентов реагирующей смеси обнаружено нами также при окислении водорода на палладии.

Если учесть, что максимум скорости окисления водорода на платине наблюдается при шестикратном избытке кислорода против стехиометрии, становится понятным, почему он не был отмечен для данной системы другими авторами и почему одни из них приходят к выводу об ускорении реакции кислородом (³⁻⁵), другие — водородом (^{6,7}). Действительно, поскольку ни в одной из известных нам работ при варьировании соотношения между водородом и кислородом не доходили до шестикратного избытка кислорода, этот эффект и не мог наблюдаться, и выводы о влиянии компонентов реакции на ее скорость делались в работах разных авторов на основании опытов, относящихся, по-видимому, либо к восходящей, либо к ниспадающей ветви кривой. Наблюдавшееся нами явление может объяснить также обнаруженный рядом авторов (³) эффект «недогорания» реакционной смеси при избытке кислорода, так как в этом случае в ходе реакции избыток кислорода увеличивается и наступает резкое замедление скорости взаимодействия водорода с кислородом, что может создать ложное впечатление об окончании реакции до полного израсходования водорода.

Интересно отметить, что по данным Г. К. Борескова с сотр. (⁷) скорость окисления водорода на платине при больших избытках водорода пропорциональна парциальному давлению кислорода, а при больших избытках кислорода она растет с давлением водорода. При промежуточных соотношениях водорода и кислорода естественно было бы ожидать максимума скорости, но эта область авторами не исследовалась. В другой работе Г. К. Борескова (⁸) обнаружен максимум скорости окисления водорода на железе, кобальте и никеле при малых содержаниях кислорода в водороде. Максимум скорости реакции при определенном соотношении между компонентами реакции наблюдали также Хиншельвуд и Причард для взаимодействия водорода с углекислым газом на платине (⁹).

Приведенные данные не дают прямых указаний на происхождение наблюдаемого максимума. Их можно было бы формально объяснить уравнением лэнгмюровской кинетики типа

$$\omega = \frac{ka_{O_2}p_{O_2}^m a_{H_2}p_{H_2}^n}{(1 + a_{O_2}p_{O_2} + a_{H_2}p_{H_2})^{m+n}},$$

из которого следует, в согласии с экспериментальными результатами, что при больших значениях адсорбционных коэффициентов скорость реакции проходит через максимум, который должен иметь место при постоянной величине отношения парциальных давлений кислорода и водорода

$$\frac{p_{O_2}}{p_{H_2}} = \frac{m}{n} \frac{a_{H_2}}{a_{O_2}}.$$

Однако это объяснение находится в некотором противоречии с данными по кинетике и кинетическим изотопным эффектам, полученным в несколько иных условиях (⁴). Поэтому для выбора между этим и другими объяснениями требуется дополнительное исследование.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
23 V 1964

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. W. Döbereiner, Ann. Chem., 24, 94 (1823). ² М. Фарадей, Экспериментальные исследования по электричеству, 1, Изд. АН СССР, 1947, стр. 227. ³ С. З. Рогинский, В. С. Розинг, Сборн. реф. н.-и. инст. АН СССР за 1940 г., Л., 1941, стр. 116. ⁴ О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, № 2, 145. ⁵ D. L. Charman, P. W. Reynolds, Proc. Roy. Soc., A 156, 284 (1936). ⁶ Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, В. С. Чесалова, ЖФХ, 30, 2787 (1956). ⁷ Е. Н. Харьковская, Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, ДАН, 127, 145 (1959). ⁸ Г. К. Боресков, ЖФХ, 31, 937 (1957). ⁹ Hinshelwood, Prichard, J. Chem. Soc., 1925, 806.