

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. В. КРЫЛОВ и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

**ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА ПЛАТИНЕ,  
АКТИВИРОВАННОЙ КИСЛОРОДОМ**

По данным ряда исследователей (<sup>1-5</sup>), предварительная обработка платины кислородом или гремучим газом  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  значительно повышает ее каталитическую активность по отношению к окислению водорода и к некоторым другим реакциям. Детальное изучение окисления водорода на массивной платине было начато в 1937—1941 гг. В. С. Розингом в лаборатории катализа Института химической физики АН СССР. В. С. Розинг (<sup>1, 2</sup>) изучил кинетику реакции окисления водорода при низких температурах и окончательно доказал реальность явления активации платины при воздействии на нее кислорода и гремучей смеси\*.

Настоящая работа ставила целью изучить зависимость каталитической активности платины от количества захваченного кислорода. Особое внимание при этом было обращено на измерение энергии активации каталитического окисления водорода, так как в работах предшествующих авторов отсутствуют данные о зависимости константы скорости окисления водорода от температуры.

Кинетика окисления водорода на платине, активированной кислородом, изучалась в статических условиях при низких давлениях (от 0,01 до 0,2 мм рт. ст.) манометрическим методом. Платина употреблялась в виде гладкой фольги. Обезгаживание ее производилось путем прогрева в вакууме в электрической печи (800°) и токами высокой частоты (1200°). Наряду с кинетическими опытами производились измерения кинетики сорбции кислорода на платине.

Уже первые опыты показали резкое различие в скорости окисления водорода на фольге, оттренированной в вакууме при 800° и активированной кислородом при температуре 200—500°. Платина, активированная кислородом, сразу достигает устойчивой высокой активности, в то время как платина, не обработанная кислородом, лишь постепенно и медленно повышает свою активность. При этом получают S-образные кинетические кривые автокаталитического типа с периодом индукции.

Для большинства изучавшихся нами пластинок с видимой поверхностью порядка 1 см<sup>2</sup> скорость реакции без активации кислородом была неизмеримо малой, и гремучая смесь, оставленная в соприкосновении с ними при 0° в течение более одних суток, заметно не изменялась. После активации такой пластинки кислородом при температуре 200—500° окисление водорода при 0° практически завершалось в 10—30 мин. (реакционный объем около 600 мл, начальное давление гремучей смеси 0,1 мм). Кинетика окисления водорода на платине, активи-

\* Работа осталась незаконченной вследствие кончины В. С. Розинга, павшего смертью храбрых в Великой Отечественной войне.

рованной кислородом, в интервале температур от  $-60$  до  $+200^\circ$  и в интервале начальных давлений от  $0,03$  до  $0,2$  мм рт. ст. описывается уравнением:

$$-\frac{dp}{dt} = k \frac{p_{O_2}}{\sqrt{p_{H_2}}}. \quad (1)$$

На рис. 1 приведены результаты исследования влияния температуры активации платины кислородом на ее каталитическую активность. Поверхность платиновой пластинки  $1,264$  см<sup>2</sup>, давление кислорода при активации  $0,1$  мм рт. ст., продолжительность активации  $15$  мин., температура кинетического опыта  $0^\circ$ , начальное давление реакционной смеси  $0,1$  мм рт. ст. Константа скорости реакции  $k$  вычислялась по интегральной форме уравнения (1). С повышением температуры активации каталитическая активность платины растет почти линейно, достигает максимума при  $550^\circ$ , после которого начинается несколько более крутой спуск кривой. Максимум каталитической активности платины после обработки ее кислородом при  $550^\circ$  подтвердился и на других образцах платины.

На этом же рис. 1 изображена зависимость количества поглощенного платиной кислорода в течение  $15$  мин. от температуры (сорбция кисло-

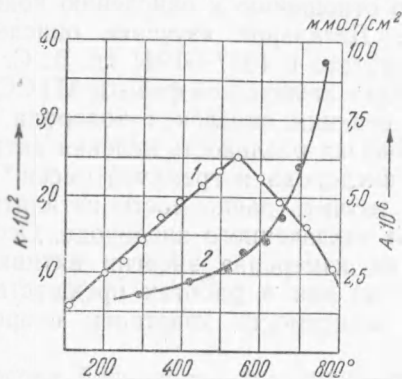


Рис. 1. 1 — зависимость константы скорости окисления водорода на платине  $k$  от температуры активации ее кислородом; 2 — зависимость количества поглощенного платиной кислорода  $A$  от температуры

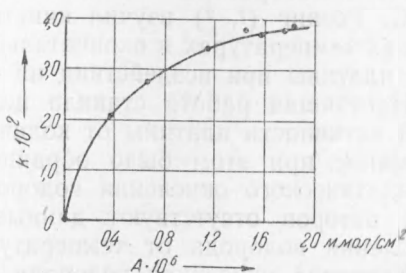


Рис. 2. Зависимость константы скорости окисления водорода на платине  $k$  при  $0^\circ$  от количества поглощенного платиной при  $300^\circ$  кислорода  $A$

рода на гладкой платине была подробно изучена нами в интервале температур от  $290$  до  $800^\circ$ ). С ростом температуры количество кислорода, поглощенного платиной за один и тот же период времени, растет и достигает при  $800^\circ$  нескольких десятков мономолекулярных слоев.

На рис. 2 приведен график зависимости константы скорости окисления водорода на платине от количества сорбированного при  $300^\circ$  кислорода. Содержание кислорода в платине для этого графика взято из кинетических изотерм сорбции кислорода. При более высокой температуре ( $700^\circ$ ) было обнаружено, что с ростом количества поглощенного кислорода каталитическая активность проходит через максимум. Таким образом, кислород, поглощенный платиной при высокой температуре и при высоком его содержании, соответствующем в пересчете на монослой  $6$  и более слоям, не участвует в создании каталитически активных центров.

Возможное объяснение падения активности платины, поглотившей большое количество кислорода, заключается в образовании неактивной окисной пленки или в диффузии кислорода с активных центров в глубь металла. По литературным данным (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>), оба предположения вероятны.

Рассмотрение рис. 2 показывает, что основная часть активных центров создается при поглощении платиной кислорода в количестве около одного мономолекулярного слоя. Чистая платина, не обработанная кислородом, по нашим опытам, была неактивна, т. е. константа скорости реакции  $k$ , соответственно точности наших измерений, была меньше  $3 \cdot 10^{-6}$ . По условиям опыта, нам не удалось вводить дозированно малые количества  $O_2$ , поэтому уже первые точки кривых на рис. 1 и 2 соответствуют очень большой активности, не менее, чем в 1000 раз превышающей активность чистой платины.

Интересно отметить, что активирующее действие гремучей смеси на платину не превосходит действия кислорода, взятого в отдельности в тех же условиях и в соответствующем количестве, и, таким образом, S-образные кинетические кривые при действии гремучей смеси на платину, не активированную ранее кислородом, можно объяснить внедрением в платину кислорода в процессе реакции.

Энергия активации окисления водорода на гладкой платине с неизменным микрорельефом в интервале температур от  $-116^\circ$  до  $+200^\circ$  постоянна и не зависит от количества кислорода, введенного в платину. Так например, на платине, активированной кислородом в течение 15 мин. при  $300^\circ$ , энергия активации равна 7800 кал/моль; на платине, активированной кислородом в тех же условиях при  $550^\circ$ , 7850 кал/моль; после активации при  $720^\circ$  7700 кал/моль.

Изменение каталитической активности платины с изменением содержания в ней кислорода в изученной нами части кривой промотирования у максимума обусловлено, таким образом, изменением предэкспоненциального множителя  $k_0$  в уравнении Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT},$$

а не изменением энергии активации  $E$ .

Если бы постоянство энергии активации  $E$  сохранилось для большей части кривой, то активация кислородом платины была бы редким случаем «чистого промотирования», отличного от «модифицирования» (7), при котором с увеличением количества добавки к катализатору изменяются одновременно  $k_0$  и  $E$ . При этом постоянство энергии активации реакции при резком росте количества поглощенного кислорода не могло бы служить основанием для вывода об однородности каталитической поверхности, так как относительная доля участков, на которых преимущественно идет реакция, может оставаться постоянной. Данные по кинетике поглощения кислорода дают прямые указания на сильную неоднородность поверхности. Так например, при поглощении кислорода от 1,6 до 15,0 ммол. на  $1 \text{ см}^2$  видимой поверхности платины энергия активации сорбции кислорода, вычисленная из кинетических изостер, изменяется от 10,7 до 60,5 ккал/моль.

Найденные закономерности на гладкой массивной платине подтверждаются в основных чертах и для дисперсной платины, нанесенной на силикагель и асбест, а также для массивного палладия.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
10 XI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. З. Рогинский, В. С. Розинг, Уч. зап. ЛГУ, сер. физ. наук, 38, в. 5, 67 (1939). <sup>2</sup> С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 361, 533, 570. <sup>3</sup> H. Reyschauer, Z. phys. Chem., B 26, 399 (1934). <sup>4</sup> D. L. Chapman, P. A. Reynolds, Proc. Roy. Soc., A 156, 284 (1936). <sup>5</sup> G. Bredig, R. Allolio, Z. phys. Chem., A 126, 41 (1927). <sup>6</sup> Т. В. Калиш, Р. Х. Бурштейн, ДАН, 81, 1093 (1951). <sup>7</sup> С. З. Рогинский, ЖФХ, 21, 1143 (1947).