

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. КРАСИЛЬЩИКОВ и Л. Г. АНТОНОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 23 IV 1953)

Л. В. Писаржевский впервые высказал предположение о том, что в газовых реакциях, протекающих на поверхности металлического катализатора, помимо молекул газа, принимают участие также и свободные электроны.

Например, для случая каталитического соединения кислорода с водородом на поверхности платины предполагалось, что катализатор — платина принимает на себя роль переносчика электронов от водорода к кислороду (1).

Аналогичные представления в последнее время часто высказываются в литературе, однако они основываются, главным образом, на косвенных соображениях и предположениях.

С этой точки зрения представляет большой интерес постановка таких опытов, в которых поверхность металла подвергалась бы поляризации наложением электрического поля с одновременным измерением скорости протекающей на поверхности каталитической газовой реакции и с установлением наличия и знака зависимости между поляризацией и скоростью реакции. Такая зависимость должна иметь место в случае электрохимического характера замедленной стадии процесса.

Настоящая работа посвящена созданию методики, необходимой для постановки опытов такого рода, и производству соответствующих измерений применительно к случаю каталитического соединения газообразных кислорода и водорода.

Теоретического значения электродвижущей силы кислородо-водородной ячейки при обычных температурах не удается достигнуть вследствие необратимости кислородного электрода. Однако обратимую кислородо-водородную ячейку удалось осуществить при температурах выше 300° с использованием твердых электролитов. На стеклянных или фарфоровых трубках, покрытых пористыми пленками из платины или золота и помещенных с одной стороны в атмосферу кислорода и с другой стороны в атмосферу водорода, возникали равновесные кислородный и водородный электроды. При этом устанавливалось равновесие одновременно между тремя фазами системы, т. е. между газом, стеклом и металлом (2).

Мы решили воспользоваться способностью стекла проводить электрический ток в нагретом состоянии и способностью пористых металлических пленок на стекле давать равновесные значения потенциала кислородного электрода при достаточно высоких температурах.

Устройство примененной нами ячейки показано на рис. 1.

На внутренний и внешний пористые электроды налагался поляризующий ток. В результате поляризации рабочего электрода смещался равновесный скачок потенциала между стеклом и металлом. Внутренний рабо-

чий электрод служил одновременно также и катализатором для газовой реакции, протекавшей внутри ячейки. Скорость этой реакции измерялась.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 2.

Рабочим газом служил кислород с содержанием 1—2% водорода. Содержание водорода после реакции непрерывно указывалось газоанализатором по теплопроводности газовой смеси.

В качестве катализаторов применялись пленки из серебра, платины и палладия. Опыты на серебре были проведены при 600°, а на платине и палладии при 300°. Константа скорости реакции вычислялась по уравнению реакции первого порядка.

Во всех случаях анодная поляризация металла вызывала увеличение

константы скорости реакции. Катодная поляризация в случае серебра не оказывала практически никакого действия, а в случае платины и палладия приводила к незначительному уменьшению константы скорости реакции.

Увеличение константы скорости при анодной поляризации было особенно заметным на серебре и составляло 50—70%. На палладии и в особенности на платине эффект был несколько меньше, чем на серебре. Обнаруженный эффект во всех случаях отличался хорошей воспроизводимостью при повторных включениях и выключениях тока.

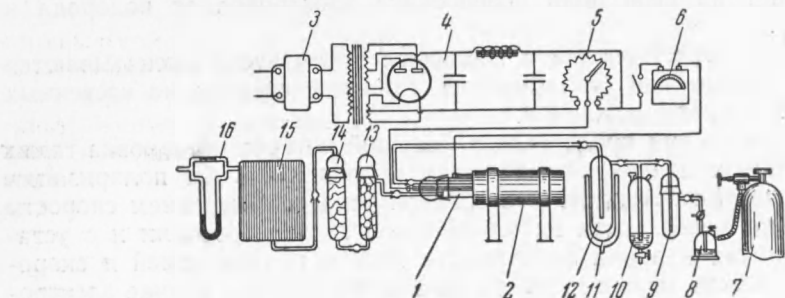


Рис. 2. 1 — реакционная трубка; 2 — печь электрическая; 3 — стабилизатор; 4 — выпрямитель; 5 — реостат; 6 — микроамперметр; 7 — баллон газовый; 8 — склянка; 9 — ловушка; 10 — маностат; 11 — дюар; 12 — сосуд для вымораживания; 13 — колонка с CaCl_2 ; 14 — колонка со стеклянной ватой; 15 — газоанализатор; 16 — реометр

В качестве примера в табл. 1 приведены некоторые экспериментальные данные. Под степенью превращения a понимается доля прореагировавшего водорода. В последней графе показано отношение констант скорости при данной поляризации и в отсутствие поляризации.

Опыты проводились в условиях кратковременного контактирования газа с катализатором. Кроме того, при поляризации активировались, по видимому, лишь те участки металла, которые непосредственно примыкали к стеклу. Поэтому можно думать, что истинное влияние поляризации на константу скорости было более значительным, чем наблюдаемое.

Для полного истолкования полученных результатов имеющийся экспериментальный материал, конечно, еще недостаточен. Однако обнаруженное влияние электрического поля на скорость каталитической реакции позволяет сделать предположение о том, что в процессе реакции имеет место обмен электронами между металлом-катализатором и молекулами реагирующих газов. Возможно, что речь в данном случае идет не о полной, а лишь о частичной ионизации (3).

Таблица 1

Скорость газа v , л/мин	Содерж. водорода α в ходе C_0 , %	Поляризация	Плотность тока i , ма/см ²	Степень преарания a , %	K ($-2,3 v \lg \frac{C}{C_0}$)	K/K_0
Серебро, $t = 600^\circ$						
0,2	2,00	Без поляриз.	0	56,0	0,164	1,00
		Анодная	+25,0	70,0	0,241	1,47
0,2	2,00	Без поляриз.	0	53,0	0,151	1,00
		Анодная	+24,0	69,5	0,238	1,58
0,2	2,00	Без поляриз.	0	56,0	0,164	1,00
		Катодная	-25,0	56,0	0,164	1,00
0,6	2,00	Без поляриз.	0	20,0	0,134	1,00
		Анодная	+31,0	31,5	0,228	1,70
0,2	2,00	Без поляриз.	0	54,5	0,158	1,00
		Анодная	+24,0	69,5	0,238	1,51
Платина, $t = 300^\circ$						
0,4	1,41	Без поляриз.	0	80,0	0,643	1,00
		Катодная	-17	79,0	0,623	0,97
		Анодная	+15	82,0	0,685	1,07
0,4	1,41	Без поляриз.	0	80,0	0,643	1,00
		Анодная	+15	82,0	0,685	1,07
Палладий, $t = 300^\circ$						
0,4	1,85	Без поляриз.	0	71,8	0,506	1,00
		Анодная	+40	77,5	0,596	1,18
0,4	1,85	Без поляриз.	0	72,4	0,514	1,00
		Анодная	+104	80,0	0,643	1,25
		Катодная	-136	71,9	0,508	0,99
0,4	1,85	Без поляриз.	0	71,8	0,506	1,00
		Анодная	+120	76,7	0,582	1,15

По знаку обнаруженного эффекта можно также заключить, что переход электронов к кислороду на всех трех исследованных металлах происходит относительно быстро. Что же касается замедленной стадии реакции, то она, повидимому, связана с переходом электронов от молекул или атомов водорода к металлу.

Таким образом, можно предположить, что в исследованной реакции металл-катализатор принимает на себя роль переносчика электронов от водорода к кислороду.

Поступило
6 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. В. Писаржевский, Избр. тр., изд. АН УССР, 1936. ² F. Haber, Z. anorg. Chem., 51, 245, 289 (1906). ³ С. З. Рогинский, Ф. Ф. Волькенштейн, Сборн. Катализ, Киев, 1950.