

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

О ПРИРОДЕ АКТИВАЦИИ ПАЛЛАДИЯ ГРЕМУЧИМ ГАЗОМ

Недавно нами было показано, что увеличение рельефа платины при окислении водорода является побочным процессом, вызываемым катализируемой реакцией, а основное автокаталитическое повышение активности вызвано поглощением кислорода (1, 2). Ввиду важности этого вывода для теории активной поверхности благородных металлов представлялось интересным проверить его справедливость для палладия.

Опыты проводились с пластинками металлического палладия, подвергавшимися различной предварительной обработке. Под влиянием каталитической реакции разрыхление поверхности у палладия происходит при температурах более низких, чем у платины, и при длительной работе может приводить к образованию образцов с настолько развитым рельефом, что снятие реплики для электронной микроскопии делается затруднительным. Пример изменения поверхности палладия при работе в реагирующей смеси состава: H_2 38%, O_2 19%, N_2 43% при $T = 250^\circ$ и $P_{O_2} = 0,1$ мм приводит показан на рис. 1. Обработка кислородом к весьма сильной активации поверхности. При этом поверхностный рельеф, как видно из рис. 2, остается практически неизменным. Следовательно, и для палладия основной причиной активации является изменение химического состава поверхности (захват кислорода), а не разрыхление металла. Последнее может приводит к заметной активации, что видно из сравнения каталитической активности разрыхленных и неразрыхленных образцов после стандартного нагревания в кислороде. Однако, как показывает рис. 3, рост активности связан не с уменьшением E , а с увеличением предэкспоненциального множителя. Связанный с этим рост K больше, чем у платины, и достигает 10-кратного. Ввиду значительного разрыхления поверхности палладия не исключена возможность, что рост K_0 в основном обусловлен увеличением удельной поверхности. Электронограмма, снятая с палладиевого катализатора после длительной работы (рис. 4), не обнаруживает появления на поверхности новых фаз.

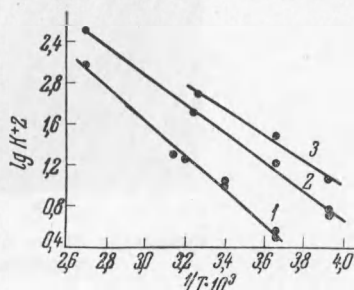


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры.
1 — на полированном палладии,
2 — на палладии, работавшем 1 час, 3 — на палладии, работавшем 20 час

Приведенные данные показывают, что закономерности, найденные ранее для платины, наблюдаются и для палладия. И в этом случае основной причиной активации является глубокое качественное изменение поверхности, обусловленное изменением химического состава поверх-

ности, причем захваченный кислород играет роль модифицирующей примеси. Можно думать, что, как и в случае платины, оптимум активности соответствуют количества кислорода, близкие к монослою. По отношению к общему объемному составу это — микропримесь порядка десятитысячных долей атомных процентов.

На модифицирование кислородом накладывается более слабый эффект роста активности, связанный с увеличением абсолютной величины поверхности при разрыхлении. Большое сходство поведения палладия и платины дает основание считать наблюдаемую картину типичной для благородных металлов.

Поступило
30 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. В. Крылов, С. З. Рогинский, ДАН, 88, 293, (1953). ² О. В. Крылов, С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, ДАН, 91, № 6 (1953).



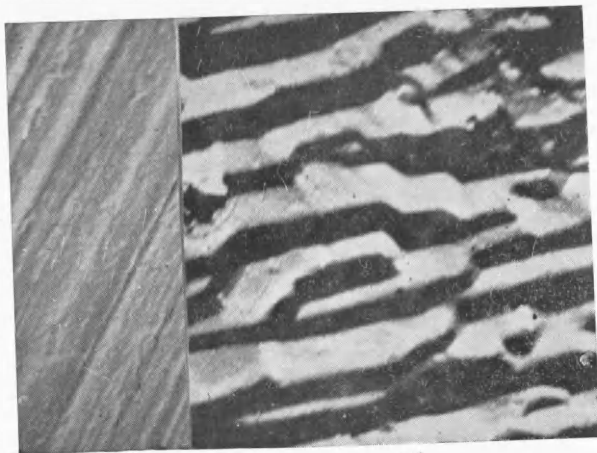


Рис. 1. Палладиевый катализатор. *a* — до работы, *б* — после 20 час. работы

M
┌──────────┐

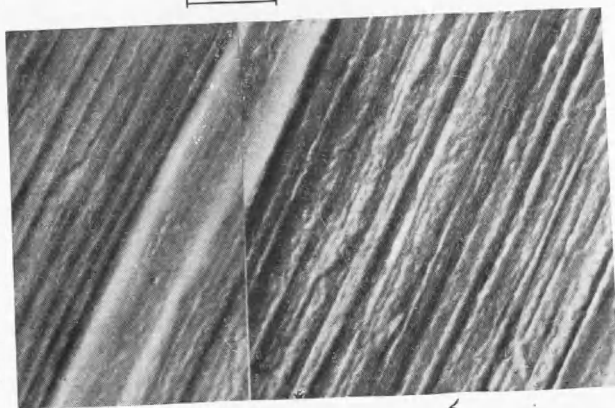


Рис. 2. Палладиевый катализатор. *a* — до активации, *б* — после активации кислородом



Рис. 4. Электронограмма с поверхности палладиевой пластинки, работавшей 10 час.