

# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 1—1959

Г. А. БОГДАНОВСКИЙ и А. И. ШЛЫГИН

## РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ПРИМЕСЬ ПАЛЛАДИЯ

Изучению каталитического разложения перекиси водорода посвящено достаточно большое количество работ. Во многих из них в качестве катализатора применялась платина. Однако большинство исследователей использовало либо чистую платину, либо платину, отравленную различными ядами. Каталитическое действие промотированной платины изучалось лишь немногими авторами. Промотирование платинового катализатора проводилось медью, магнием и серебром [1]. Можно упомянуть также об изучении каталитической активности слоя платины, осажденного на золоте [2.]

В настоящем сообщении приводятся некоторые данные по разложению перекиси водорода на платине, содержащей примесь палладия.

Как известно, промотором может быть не только вещество, способное самостоятельно ускорять данную реакцию, но и вещество, которое само по себе не увеличивает скорость процесса. В связи с этим часто различают простую активацию одного вещества, играющего роль катализатора, другим веществом, не являющимся катализатором, и ко-активацию, наблюдаемую у некоторых катализаторов, когда каждый компонент катализатора, являющийся активным веществом, усиливает действие другого активного компонента. При этом активность каждого компонента, один из которых является промотором, может быть или аналогичной, что приведет к более полному протеканию реакции, или специфической, когда каждый компонент действует в качестве индивидуального катализатора в одной из последующих стадий, на которые распадается реакция. Кроме того, промотор может, не изменяя активности катализатора, продлить срок его действия, вследствие чего длительное время не потребуется реактивации поверхности катализатора.

Такое действие промотора проявляется, как это показано в настоящей работе, и в реакции разложения перекиси водорода на платине, содержащей примесь палладия.

Применявшийся нами катализатор приготавливался электроли-

тическим высаживанием на платиновой пластинке платиновой и палладиевой черни из раствора смеси их солей, взятых в определенных соотношениях. Специальных рентгенографических исследований мы не предпринимали, так как они проводились другими авторами [3], подтверждавшими факт одновременного высаживания платины и палладия во взятых соотношениях.

Приготовленный катализатор обладал истинной поверхностью, превышающей видимую в несколько тысяч раз.

Определение истинной поверхности производилось путем снятия кривых заряжения. Этим же методом определялись адсорбционная способность катализатора по отношению к водороду и кислороду, а также энергия связи последних с поверхностью катализатора [4, 5].

Каталитическая активность поверхности определялась количеством выделявшегося кислорода, причем в процессе реакции измерялся потенциал катализатора, что давало возможность судить о степени покрытия поверхности кислородом на различных стадиях процесса. Эти измерения показали, что во всех опытах потенциал колебался от 850 до 900\* мв.

Выход из диффузионной области в кинетическую достигался встряхиванием системы.

Предварительно было установлено, что скорость реакции практически не зависит от интенсивности перемешивания (встряхивания), иногда оно производится достаточно энергично (более 200 качаний в мин.).

При определении каталитической активности каждая серия измерений включала по три опыта, продолжавшихся по 30 мин. Промежутки между каждым опытом серии, необходимые для смены электролита, составляли 15 мин.

Константа скорости реакции рассчитывалась в предположении, что разложение перекиси водорода — реакция первого порядка.

Таблица 1

Константы скорости $\cdot 10^{-2}$		
первичная реакция	вторичная реакция	третичная реакция
5,6	3,5	3,1
4,7	3,4	2,4
4,5	3,2	2,3
3,3	2,8	2,0
3,3	2,7	1,9
$K_{\text{сред}} 4,1$	3,1	2,3

Исследования проводились на катализаторах, из которых один содержал палладий и платину в соотношении 1:10, другой — в соотношении 1:100.

На рис. 1 представлены кинетические кривые разложения перекиси водорода в 0,1 н. растворе серной кислоты на платинированной жести, содержащей 10% палладия.

\* Значение потенциала дается по обратимому водородному в том же растворе.

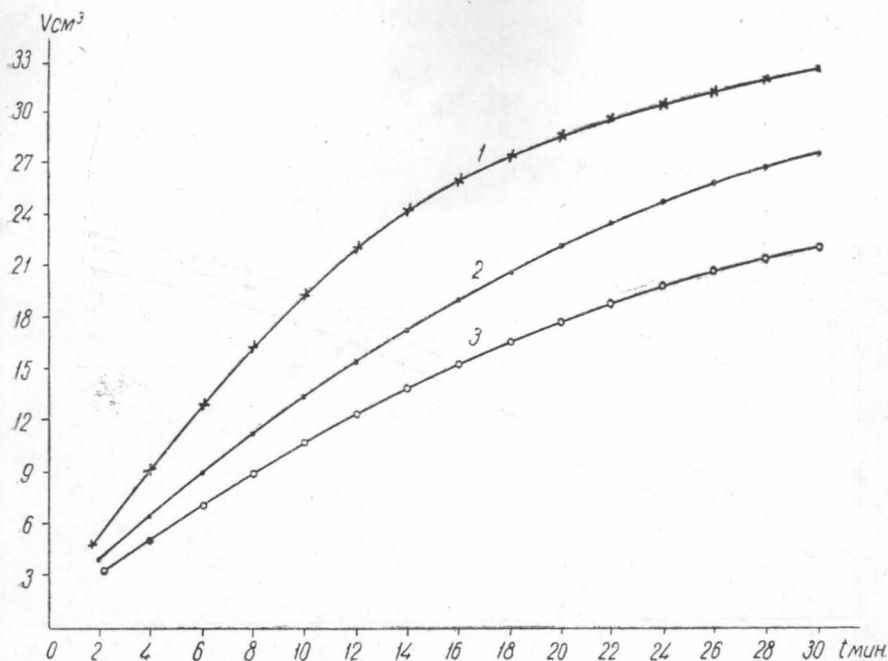


Рис. 1. Кинетические кривые разложения перекиси водорода в растворе серной кислоты на платине, содержащей 10% палладия: 1 — первичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 4,1 \cdot 10^{-2}$ ); 2 — вторичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 3,1 \cdot 10^{-2}$ ); 3 — третичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 2,3 \cdot 10^{-2}$ )

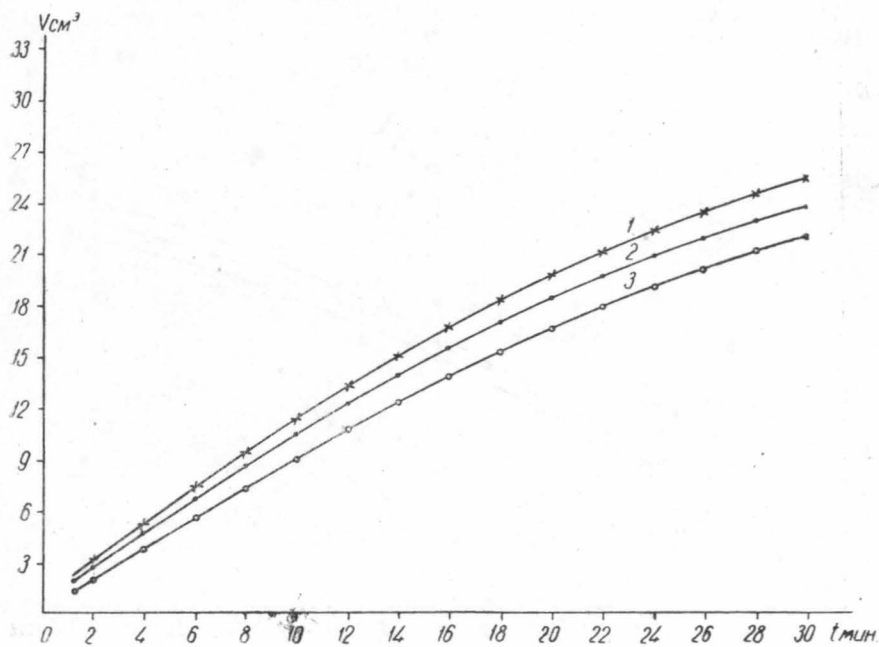


Рис. 2. Кинетические кривые разложения перекиси водорода в растворе серной кислоты после катодной обработки катализатора, содержащего 10% палладия: 1 — первичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 2,7 \cdot 10^{-2}$ ); 2 — вторичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ); 3 — третичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 2,3 \cdot 10^{-2}$ )

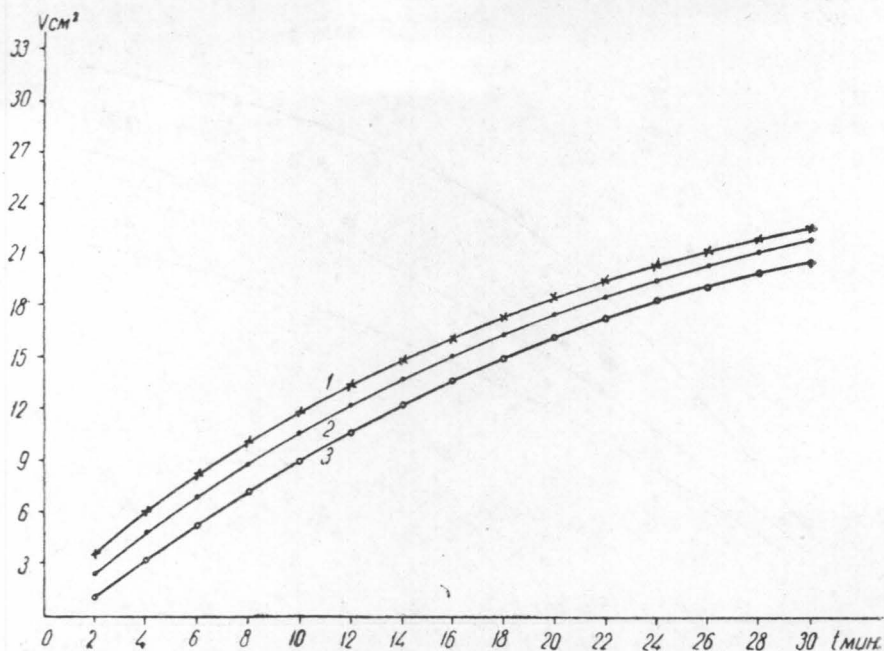


Рис. 3. Кинетические кривые разложения перекиси водорода в растворе серной кислоты после суточной работы катализатора, содержащего 10% палладия: 1 — первичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 2,6 \cdot 10^{-2}$ ); 2 — вторичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ ); 3 — третичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 2,2 \cdot 10^{-2}$ )

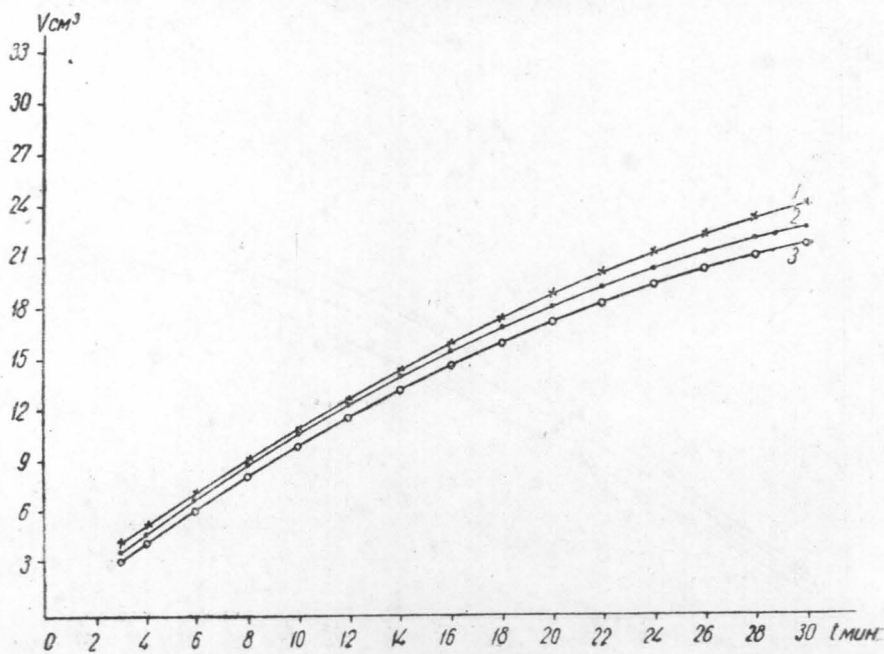


Рис. 4. Кинетические кривые разложения перекиси водорода в растворе серной кислоты после суточной работы катализатора, содержащего 10% палладия: 1 — первичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 2,7 \cdot 10^{-2}$ ); 2 — вторичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ ); 3 — третичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 2,3 \cdot 10^{-2}$ )

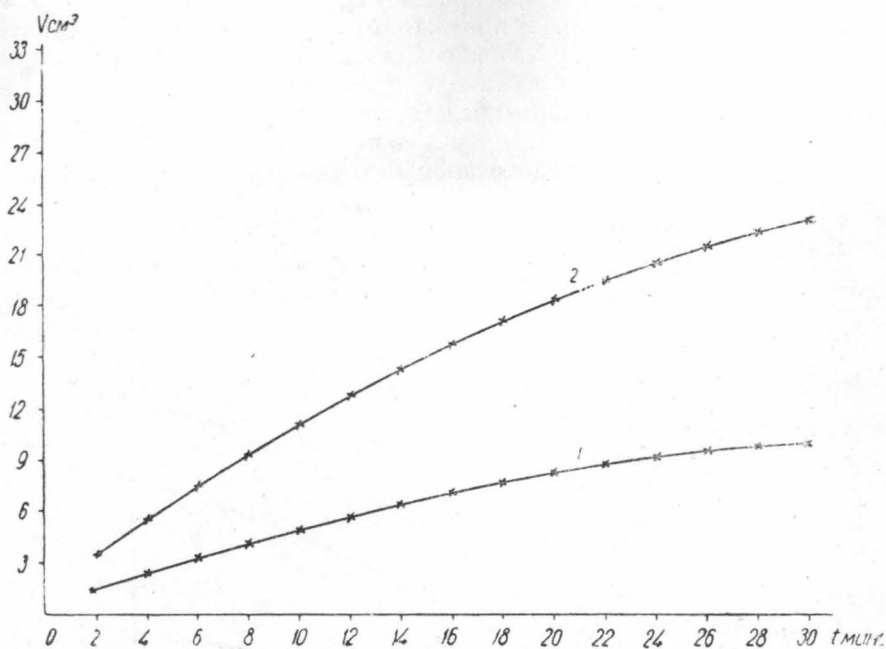


Рис. 5. Кинетические кривые разложения перекиси водорода в растворе серной кислоты на платине, содержащей 10% палладия: 1 — первичная реакция после анодной обработки ( $K_{\text{ср.}} = 9,1 \cdot 10^{-3}$ ); 2 — первичная реакция после четырехсуточной работы катализатора ( $K_{\text{ср.}} = 2,9 \cdot 10^{-2}$ )

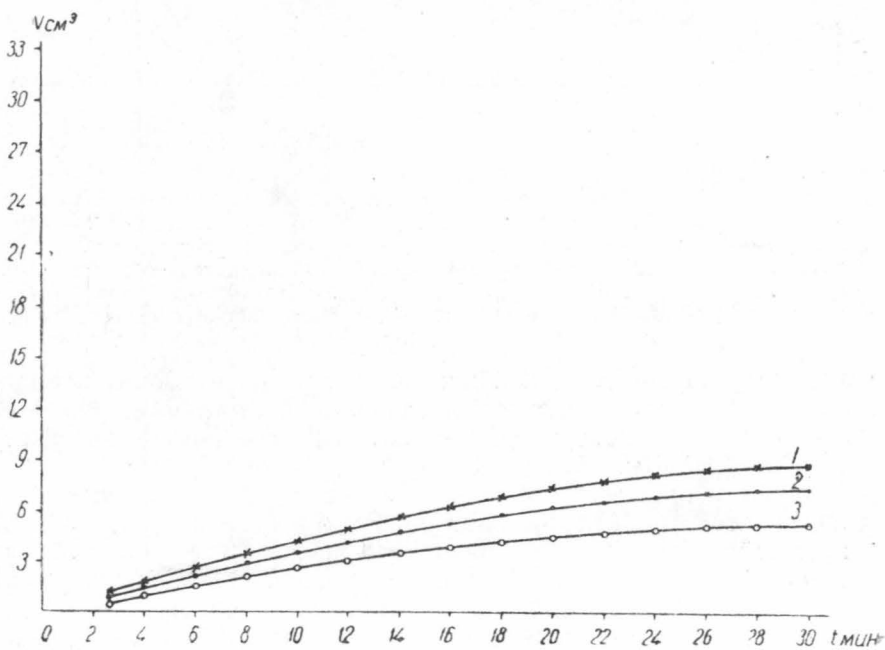


Рис. 6. Кинетические кривые разложения перекиси водорода в растворе соляной кислоты на платине, содержащей 10% палладия: 1 — первичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 10^{-4}$ ); 2 — вторичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 8,1 \cdot 10^{-5}$ ); 3 — третичная реакция ( $K_{\text{ср.}} = 6,7 \cdot 10^{-5}$ )

Как следует из рис. 1, переход от первичной реакции к вторичной или от вторичной к третичной сопровождается падением активности. Константа скорости реакции в течение каждого опыта непрерывно уменьшается (табл. 1); причем в начале последующего опыта она всегда несколько выше, чем в конце предыдущего.

После проведения первых трех опытов на свежеприготовленном катализаторе последний подвергался катодной обработке и его активность вновь проверялась.

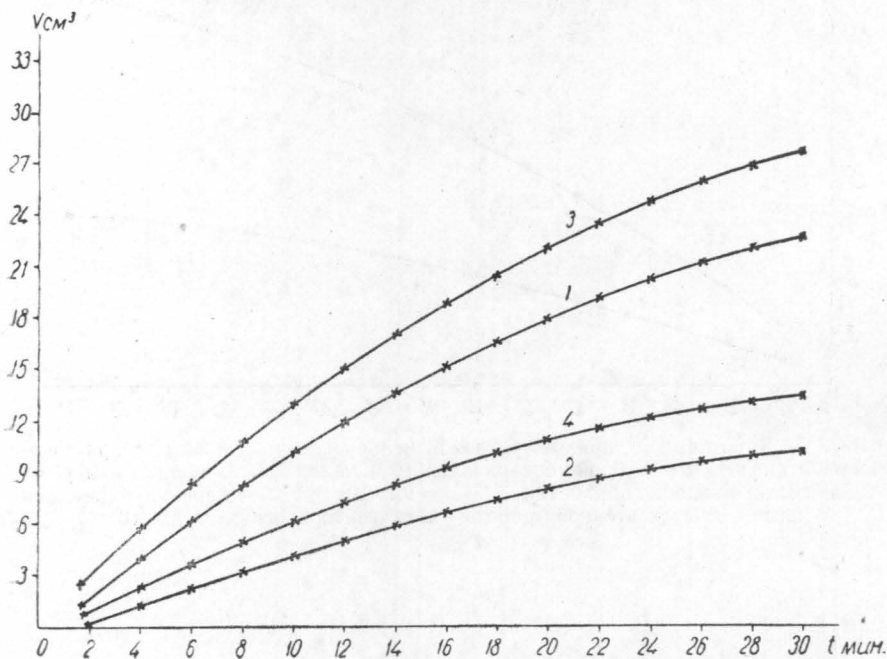


Рис. 7. Кинетические кривые разложения перекиси водорода на платине, содержащей 1% палладия: 1 — первичная реакция на катоднообработанном катализаторе в растворе серной кислоты ( $K_{\text{ср.}} = 1,7 \cdot 10^{-2}$ ); 2 — первичная реакция на аноднообработанном катализаторе в растворе серной кислоты ( $K_{\text{ср.}} = 6,2 \cdot 10^{-3}$ ); 3 — первичная реакция на катоднообработанном катализаторе в растворе едкого натра ( $K_{\text{ср.}} = 2,3 \cdot 10^{-2}$ ); 4 — первичная реакция на аноднообработанном катализаторе в растворе едкого натра ( $K_{\text{ср.}} = 10^{-2}$ )

Катодная обработка, как видно из рис. 2, не приводит к полному восстановлению первоначальной активности. По-видимому, изменения, происшедшие на поверхности свежеприготовленного катализатора, частично необратимы.

Анодная обработка, как показывает рис. 3, совершенно не угнетает поверхность, и активность сохраняет прежнее значение. Сохранение прежней активности наблюдается и после длительной работы катализатора, который совершенно не терял активности после разложения на нем перекиси водорода в течение суток (рис. 4).

Несколько иная картина наблюдается, когда разложение производится не в растворе серной кислоты, а в растворе щелочи. Переход к щелочи сопровождается незначительным возрастанием активности, что по-видимому, связано с тем, что в этом случае увеличивается энергия связи адсорбированного кислорода. Анодная обработка оказывает

здесь заметное влияние на активность, угнетая поверхность сильнее, чем длительная непрерывная работа катализатора (рис. 5).

Последнее обстоятельство указывает на то, что кислород, высаженный электрохимически отравляет катализатор в большей степени, чем кислород, образующийся при разложении перекиси. Такое же явление наблюдается и на платине, содержащей примеси золота.

В соляной кислоте активность катализатора падает вследствие специфической адсорбции хлор-иона. Константа скорости разложения перекиси водорода в растворе соляной кислоты на несколько порядков меньше, чем в растворах серной кислоты и едкого натра (рис. 6).

Вторая серия опытов проводилась на катализаторе, содержащем 1% палладия. Как следует из рис. 7, анодная обработка такого катализатора угнетает поверхность не только в растворе щелочи, но и в серной кислоте, а переход от кислоты к щелочи сопровождается большим возрастанием активности, чем в предыдущем случае. Для выяснения тех изменений, которые вносит палладий в поведение платины, полученные данные сопоставляли с результатами В. И. Илющенко [6] для чистой платины, поскольку автор пользовался аналогичной методикой исследования.

В табл. 2 приведены удельные активности (в реакции разложения  $H_2O_2$ ) чистой платины и платины, содержащей примеси палладия.

Таблица 2

Катализатор	Удельная активность
Pt	$9 \cdot 10^{-7}$
Pt (Pd), 10:1	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Pt (Pd), 100:1	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Pt (Au), 20:1	$7,5 \cdot 10^{-6}$

Из табл. 2 следует, что при прибавлении палладия к платине существенного возрастания активности не наблюдается, что находится в соответствии с влиянием палладия на кривую заряжения.

Сравнение кривых заряжения чистой платины и платины, содержащей примесь палладия, показывает, что в последнем случае увеличивается лишь энергия связи водорода, в то время как энергия связи кислорода остается без изменения.

Если признать, что разложение перекиси водорода протекает преимущественно на центрах с высоким адсорбционным потенциалом, то прибавление палладия к платине действительно не должно приводить к сколь-либо значительному промотирующему действию. В реакциях же гидрирования, протекающих на центрах с низким адсорбционным потенциалом, можно ожидать даже отрицательного эффекта. В связи с этим уместно отметить, что на платине, содержащей примеси золота\*, наблюдается обратное явление. Сравнение кривых заряжения чистой платины и платины, содержащей добавки золота, показывает, что в присутствии золота энергия связи водорода не меняется, в то время как энергия связи кислорода возрастает. Вследствие этого разложение перекиси водорода на платине с примесью золота происходит намного быстрее, чем на чистой платине (табл. 2).

\* Данные по разложению перекиси водорода на платине, содержащей примеси золота, получены Ю. М. Гофманом.

Энергия активации разложения перекиси водорода на платине, содержащей примеси палладия, уменьшается. Так, энергия активации в интервале температур 2—20° оказывается равной 580 кал, в то время как на чистой платине в этом же интервале она равна 5800 кал. Согласно классическим представлениям, уменьшение энергии активации должно сопровождаться увеличением константы скорости реакции. Однако в полученных нами экспериментальных данных эта закономерность не наблюдается: уменьшение энергии активации в 10 раз не приводит к значительному возрастанию активности.

Возможно, уменьшение энергии активации в данном случае сопровождается уменьшением в уравнении Вант-Гоффа—Аррениуса предэкспоненциального множителя, который, как показали исследования С. З. Рогинского [7], не является постоянной величиной, а может изменяться в зависимости от условий.

Несмотря на то что палладий не оказывает значительного промотирующего эффекта в реакции разложения перекиси, его добавление к платине оказывается полезным, поскольку, как показывают измерения, в присутствии палладия катализатор предохраняется от вредного процесса самоотравления.

Если сравнить падение константы скорости разложения перекиси на чистой платине и на платине, содержащей палладий, то нетрудно убедиться, что при наличии палладия такое падение быстро затухает и в дальнейшем катализатор может длительно работать без заметного изменения активности.

Как показано выше, катализатор непрерывно разлагал перекись в течение нескольких суток (рис. 5) и после этого его активность мало чем отличалась от исходной. Кроме того, установлено, что при работе с чистым платиновым катализатором анодная обработка сильно угнетает поверхность. Активность после анодной обработки падает в 20 раз. С другой стороны, константа скорости в процессе первичной реакции на такой пассивной поверхности увеличивается (за 30 мин. на 30%). На платине, содержащей добавки палладия, такого угнетающего влияния анодной обработки не обнаружено, не наблюдалось также и заметного роста константы скорости реакции, хотя тенденция к ее повышению имеет место при переходе от первичных реакций к последующим, что, возможно, связано с восстановлением некоторого числа активных центров. Дальнейший анализ результатов показывает, что на чистой платине переход от серной кислоты к щелочи сопровождается более существенным возрастанием активности, чем на платино-палладиевом катализаторе. В связи с этим необходимо отметить, что при работе на платине, содержащей примеси золота, замена сернокислого раствора щелочным вызывает уменьшение скорости реакции, несмотря на то что чистое металлическое золото в щелочной среде гораздо энергичнее разлагает перекись, чем в кислоте.

Платиновый катализатор с добавкой палладия, в противоположность катализатору из чистой платины, резко изменяет активность в первых опытах, после чего его поверхность стабилизируется и он приобретает практически постоянную и достаточно большую активность, что характеризует его с положительной стороны при длительной работе.

Все эти факты приводят к заключению, что промотирующее действие палладия в реакции разложения перекиси водорода связано не столько с увеличением скорости, сколько с предохранением катализатора от быстрого самоотравления.



Наблюдаемые особенности работы платино-палладиевого катализатора четко выражены в случае катализаторов, содержащих 10% палладия. Когда же в катализаторе содержится меньше 1% палладия, такая специфика хотя и сохраняется, но выражена менее резко, и по характеру работы такой катализатор более близок к чистой платине.

### Выводы

1. Добавка палладия к платине не вызывает заметного промотирующего эффекта в реакции разложения перекиси водорода.

2. Платина, содержащая примесь палладия, способна разлагать перекись водорода в течение длительного времени без существенной потери активности.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Беркман С., Дморрелл Д., Эглофф Г. Катализ в неорганической и органической химии. ИЛ, М., 1949.
2. Жуков И. И., Глаголева А. А., Струкова В. И. ЖОХ, 4, 9, 1934.
3. Стеценко А. И., Твердовский И. П. ЖФХ, 26, 648, 1952.
4. Шлыгин А. И. и Фрумкин А. Н. Acta Phys. Chim URSS, 3, 791, 1935.
5. Шлыгин А. И. Диссертация. Алма-Ата, 1947.
6. Илющенко В. И. Диссертация, Алма-Ата, 1949.
7. Рогинский С. З. Теория процессов на неоднородных поверхностях. Изд-во АН СССР, М., 1948.

Поступила в редакцию  
21. 1 1958 г.

Кафедра  
электрохимии