

Академик А. Н. ФРУМКИН, А. А. КОРОБАНОВ, В. С. ВИЛИНСКАЯ,
Р. Х. БУРШТЕИН

ИССЛЕДОВАНИЕ УГОЛЬНЫХ АДсорбЕНТОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ В ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Для изучения адсорбционных свойств угольных адсорбентов был применен метод потенциометрического титрования при постоянном полном заряде поверхности Q , разработанный А. Н. Фрумкиным и О. А. Петрием и экспериментально проверенный для металлов Pt-группы (^{1, 2}). Этот метод представляет собой дальнейшее усовершенствование метода изоэлектрических сдвигов потенциала (^{3, 4}) и дает возможность проводить детальное исследование влияния рН раствора на строение двойного электрического слоя на твердых электродах.

В данной работе исследована возможность применимости метода потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях для получения зависимости потенциала нулевого полного заряда от рН раствора в случае угольных электродов.

Более ранние исследования (⁵) изоэлектрических сдвигов потенциала угольных электродов были проведены только в растворе H_2SO_4 (рН 2) и в растворе КОН (рН 12).

Опыты проводились в 0,1 N K_2SO_4 на активированном сахарном угле с поверхностью $S=500$ м²/г и саже с $S=350$ м²/г. Методика приготовления адсорбентов изложена в работе (⁶). Поверхность определялась по методу БЭТ. Оба адсорбента содержали 0,2% Pt. Методика потенциометрического титрования и конструкция ячейки практически не отличалась от описанных в (¹). Навеску активированного угля (0,06–0,07 г) или сажи (0,1–0,12 г) помещали в золоченую платиновую сетку. Исходным раствором являлся 0,1 N K_2SO_4 , подкисленный H_2SO_4 (10^{-2} N) до рН 2,4. Для контроля изменения рН в процессе титрования в ячейку был введен стеклянный электрод. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод. Раствор перемешивался пропусканием аргона. Предварительно исследуемый электрод подвергали катодной поляризации до потенциала $\varphi = -0,05$ в*, а затем анодной до определенного значения потенциала φ_r . При этом потенциале электрод выдерживался до тех пор, пока ток не падал до нуля. При помощи системы бюреток в рабочую часть ячейки добавляли определенное количество раствора 0,1 N $K_2SO_4 + 10^{-2}$ N КОН (рН 11,8) и фиксировали изменение рН раствора и потенциала рабочего электрода. Необходимо отметить, что для установления равновесного значения потенциала электрода требуется длительное время, для электродов из активированного угля до 4–6 час. при изменении рН на единицу в интервале рН 2,4–4. При переходе в область нейтральных и щелочных рН время установления еще более возрастает (до 10–12 час.).

Первоначально была исследована обратимость кривых потенциометрического титрования в широком интервале рН 2,4–11,8. С этой целью рН исходного раствора доводили последовательно до значения рН 3; 4; 5 и т. д., а затем проводили обратное титрование раствором 0,1 N $K_2SO_4 +$

* Все потенциалы приведены по отношению к обратимому водородному электроду φ_r в том же растворе.

+ 10^{-2} N H_2SO_4 . Было найдено, что обратимость соблюдается в узком интервале значений pH, до 4,5 в случае активированного угля и 6,5 в случае сажи. При более высоких значениях pH кривые потенциометрического титрования становились необратимыми, несмотря на длительную (до 16–24 час.) выдержку электрода в каждой точке при обратном титровании.

Аналогичное явление ранее было отмечено и для Pt-электродов (1). Удовлетворительной обратимости в нейтральной и слабощелочной области pH удалось добиться при введении в раствор буферирующей добавки.

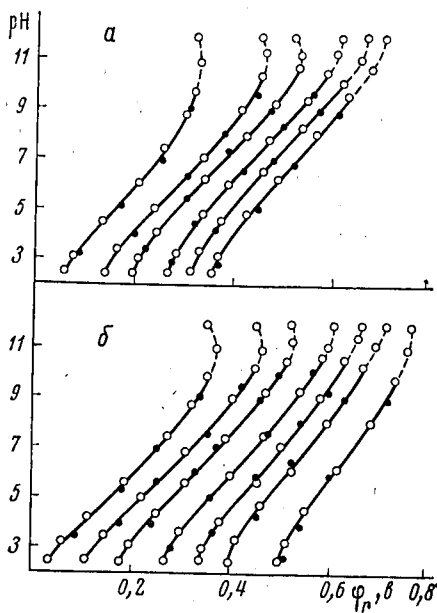


Рис. 1

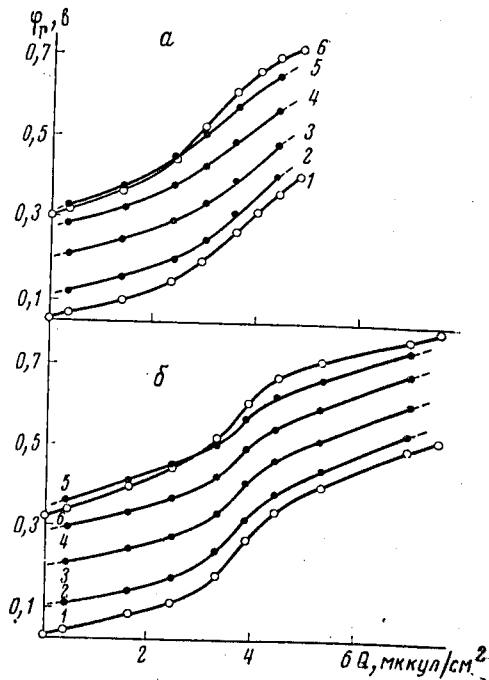


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость потенциалов угольного (а) и сажевого (б) электродов от pH при постоянном полном заряде поверхности в 0,1 N K_2SO_4

Рис. 2. Кривые заряжения угольного (а) и сажевого (б) электродов в растворе 0,1 N K_2SO_4 с pH 2,4 (1), 4 (2), 6 (4), 10 (5), 11,8 (6)

10^{-3} N H_3PO_4 , как это было ранее использовано для Pt-электродов (1). Так как кривые заряжения, измеренные в подкисленных растворах 0,1 N K_2SO_4 на угольных электродах с добавкой и без добавки фосфорной кислоты, полностью совпадают, то, по-видимому, введение 10^{-3} N H_3PO_4 не оказывает влияния на сам процесс адсорбции, а лишь обеспечивает выравнивание pH между различными точками поверхности при титровании. Таким образом были получены обратимые кривые потенциометрического титрования в области pH 2,4–10, при более высоких pH обратимости добиться не удалось, что указывает на медленность самого адсорбционного процесса.

При определении интервала потенциалов, в котором pH – φ_r-кривые обратимы, обнаружено некоторое различие в поведении угольных и сажевых электродов. На угле обратимость соблюдается в интервале φ_r 0,06–0,36 в, а в случае сажи интервал φ_r значительно шире, от 0,04 до 0,5 в, т. е. захватывает не только водородную и «двойнослойную» область потенциалов, но и начальный участок области адсорбции кислорода на электроде. Такое различие обусловлено, очевидно, различной структурой угля и сажи, а именно влиянием микропористости угольных электродов на ад-

сорбционные процессы при более высоких положительных потенциалах. Полученные кривые потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях при различных исходных φ_r приведены на рис. 1.

Из кривой зарядания, измеренной в растворе $0,1 N K_2SO_4 + 10^{-2} N H_2SO_4$ (рН 2,4), и изоэлектрических сдвигов потенциала при различных исходных φ_r были рассчитаны кривые зарядания первого рода, отвечающие различным значениям рН от 2,4 до 11,8 (рис. 2). Кривая с рН 10, рассчитанная таким способом, практически совпала с кривой зарядания, измеренной непосредственно в растворе $0,1 N K_2SO_4 + 10^{-2} N KOH$ с рН 11,8, что подтверждает правильность проведенных измерений.

Проведенные исследования дают возможность найти зависимость потенциала Филлза ($\varphi_{\varphi=0}$), отвечающего нулю полного заряда поверхности от рН раствора. Согласно (7), потенциал нулевого полного заряда $\varphi_{\varphi=0}$ должен устанавливаться при погружении в раствор электрода, предварительно полностью обезгаженного в вакууме. По данным (8), на угле в кислом растворе $\varphi_{\varphi=0}$ составляет +0,16 в (отн. н.в.э.). Если принять эту величину за потенциал нулевого полного заряда и для подкисленного раствора $0,1 N K_2SO_4$, то можно рассчитать кривую, характеризующую зависимость $\varphi_{\text{Филлза}}$ от рН раствора (рис. 3). Среднее значение сдвига $\varphi_{\text{Филлза}}$ в интервале рН 2,4–10 составляет около 20 мв при изменении рН на единицу. Из данных, приведенных в работе (8), полученных в растворе H_2SO_4 рН 2 при $\varphi=0,22$ в (н.в.э.) и в растворе КОН рН 12, что соответствует потенциалу $-0,05$ в, изменение потенциала составляет 27 мв при изменении рН на единицу.

Полученные результаты показывают, что метод потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях, ранее примененный для Pt- и Rh-электродов, может быть применен и для изучения влияния рН раствора на строение двойного электрического слоя угольных электродов.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Т. Я. Колотыркина, Электрохимия, т. 10, 11 (1974).
² А. Н. Фрумкин, там же, т. 2, 387 (1966). ³ О. А. Петрий, Т. Я. Колотыркина, там же, т. 9, 254 (1973). ⁴ О. А. Петрий, Р. В. Марвет, А. Н. Фрумкин, там же, т. 3, 116 (1967). ⁵ Е. А. Пономаренко, А. Н. Фрумкин, Р. Х. Бурштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., № 9, 1549 (1963); ДАН, т. 149, 1123 (1963). ⁶ Р. Х. Бурштейн, В. С. Вилинская и др., Электрохимия, т. 12, 1882 (1975). ⁷ А. Frumkin, O. Petril, V. Damaskin, J. Electroanal. Chem., v. 27, 81 (1970).

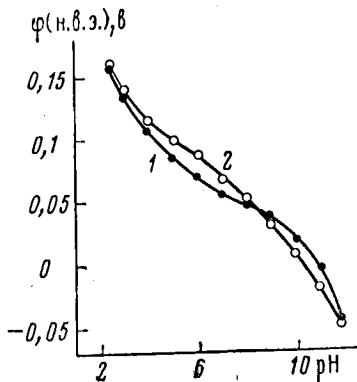


Рис. 3. Зависимости потенциала нулевого полного заряда от рН раствора на угольном (1) и саженом (2) электродах