

О. А. ПЕТРИЙ

**ОБ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ СМЕШАННЫХ ОСАДКОВ
ПЛАТИНЫ И РУТЕНИЯ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ
МЕТАНОЛА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 6 VIII 1964)

В последнее время выполнен ряд работ по сопоставлению активности металлов платиновой группы в реакциях электроокисления (^{1, 2}). Нам казалось целесообразным испытать в этих целях электролитически смешанные осадки (э.с.о.) различных платиновых металлов, так как в некоторых случаях активность смешанных катализаторов оказывается выше активности компонентов (см., например, (³)).

Первоначально были изучены э.с.о. платины и палладия (⁴)*. При малом содержании палладия в осадке активность электродов в реакции электроокисления этанола была близка к активности платины, а при большом содержании палладия перенапряжение электроокисления спирта заметно увеличивалось.

Значительно более интересные результаты были получены при исследовании платино-рутениевых катализаторов. Подробное изучение системы платина — рутений было предпринято в связи с тем, что в литературе имеются указания на высокую каталитическую активность сплавов платины и рутения с небольшим процентным содержанием рутения в некоторых каталитических процессах (^{5, 6}). Адсорбционные и каталитические свойства рутениевого электрода изучены электрохимическим методом в работах (⁷).

Э.с.о. платины и рутения были получены электроосаждением из растворов 1% ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{K}_2\text{RuNOCl}_5$) с различным отношением Pt : Ru при плотности тока 2 ма/см² на платиновую пластинку с видимой поверхностью 2 см². Определение состава осадков с помощью $\text{K}_2\text{RuNOCl}_5$, содержащего Ru¹⁰⁶, показало приближенное совпадение весового процентного содержания рутения в растворе и на электроде **.

Были приготовлены электроды с содержанием 5; 10; 23 и 30% рутения по весу. Рутениевый электрод был получен электроосаждением из 1% $\text{K}_2\text{RuNOCl}_5$.

Методика измерений аналогична использованной в (⁸). Потенциалы приведены по отношению к обратимому водородному электроду в том же растворе, плотности тока — в расчете на 1 см² видимой поверхности. Измерения проводились при комнатной температуре $20 \pm 2^\circ$.

На рис. 1 сопоставлены кривые заряжения электродов из платинированной платины (Pt/Pt), рутения и э.с.о. платины и рутения при Pt : Ru = 9 : 1. Кривая заряжения э.с.о. Pt : Ru = 9 : 1 практически совпадает с кривой заряжения Pt/Pt-электрода, а ход кривой заряжения э.с.о. при Pt : Ru = 77 : 23 аналогичен ходу кривой заряжения э.с.о. при Pt : Ru = 9 : 1. Введение рутения в осадок уменьшает энергию связи ад-

* Работа выполнена совместно с индийским стажером Хира Лалом. Результаты ее будут подробно изложены в специальном сообщении.

** Измерения с радиоактивным изотопом рутения выполнены совместно с В. Казариновым. Результаты этих опытов, а также изучения свойств э.с.о. платины и рутения готовятся к печати.

сорбированного водорода с поверхностью электрода. Ход кривой заряжения в средней части становится более пологим, что свидетельствует, по-видимому, о присутствии в «двойнослойной» области адсорбированных газов и более раннем окислении поверхности. В отличие от Pt/Pt-электрода, кривые заряжения э.с.о. (Pt : Ru = 9 : 1) в 1 н H_2SO_4 и в 1 н KOH оказываются близкими. На рутениевом электроде количество адсорбированного водорода в щелочи больше, чем в кислоте, в согласии с (7). Переход

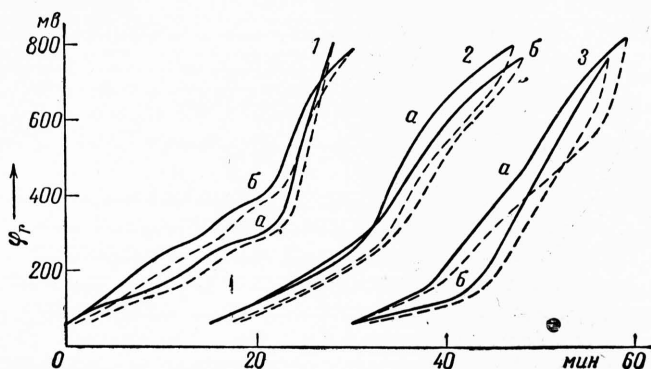


Рис. 1. Кривые заряжения (пунктир — катодный ход) на платинированном платиновом электроде (1), электролитически смешанном осадке платины и рутения при Pt : Ru = 9 : 1 (2) и на рутениевом электроде (3) в 1 н H_2SO_4 (а) и 1 н KOH (б). Плотность тока 10^{-4} а/см²

от водородной области к «двойнослойной» более резко выражен в щелочном растворе, в противоположность платине.

Нами была изучена активность э.с.о. платины и рутения в реакции электроокисления метанола по измерениям кривых смещения потенциала при введении спирта в контакт с электродом, стабилизированным при 500 мВ, стационарных поляризационных кривых и кривых электроокисления веществ, хемосорбирующихся при контакте электрода с раствором метанола. Исследование показало, что активность осадков в реакции электроокисления в зависимости от содержания рутения в осадке проходит через максимум и превышает заметно активность платинированной платины. Переход к электродам с наиболее высокой активностью происходит при содержании рутения в осадке между 5 и 10%, что согласуется с результатами изучения активности сплавов платины и рутения в других работах (5). Измерения были выполнены при содержании метанола в растворе 0,6 М.

Кривые смещения потенциала при введении спирта в контакт с электродом характеризуют скорость электроокисления метанола на поверхности, свободной от хемосорбированных веществ. На электроде с 5% рутения смещение потенциала в катодную сторону лишь несколько быстрее, чем на Pt/Pt-электроде. При содержании Ru 10% изменение потенциала значительно быстрее, через ~1 час ϕ_r достигает значений ~30—40 мВ и продолжает изменяться в катодную сторону со скоростью около 0,1 мВ/мин, тогда как на Pt/Pt-электроде через 1 час ϕ_r достигает только ~80—100 мВ (9). При переходе к электроду с 23% Ru скорость смещения потенциала изменяется незначительно, тогда как при 30% Ru потенциал лишь медленно смещается в катодную сторону и достигает через 1 час ~200 мВ. На рутениевом электроде практически не наблюдается смещения потенциала при введении метанола ни в кислоту, ни в щелочном растворе, т. е. на рутении в изученной области потенциалов метанол практически не окисляется. К аналогичному выводу приводит измерение поляризационных кривых в растворах метанола на рутениевом электроде.

Стационарные поляризационные кривые характеризуют скорость электроокисления на поверхности, покрытие которой хемосорбированным веществом практически не изменяется во времени. Результаты измерения стационарных поляризационных кривых на Pt/Pt-электроде и э.с.о. при Pt : Ru = 9 : 1 показаны на рис. 2. В 1 н H₂SO₄ перенапряжение электроокисления на э.с.о. примерно на 150 мВ ниже, чем на Pt/Pt-электроде. Наклон тафелевских прямых составляет ~60 мВ в случае Pt и ~50 мВ на э.с.о. Поляризационные кривые на э.с.о. в отличие от Pt/Pt-электрода практически совпадают в 1 н H₂SO₄ и 1 н KOH, тогда как на Pt/Pt-электроде перенапряжение в щелочи заметно ниже, а наклон тафелевской зависимости составляет ~85—100 мВ. На э.с.о. в 1 н KOH перенапряжение электроокисления метанола на 60—70 мВ ниже, чем на Pt/Pt, при плотности тока 2,5 ма/см².

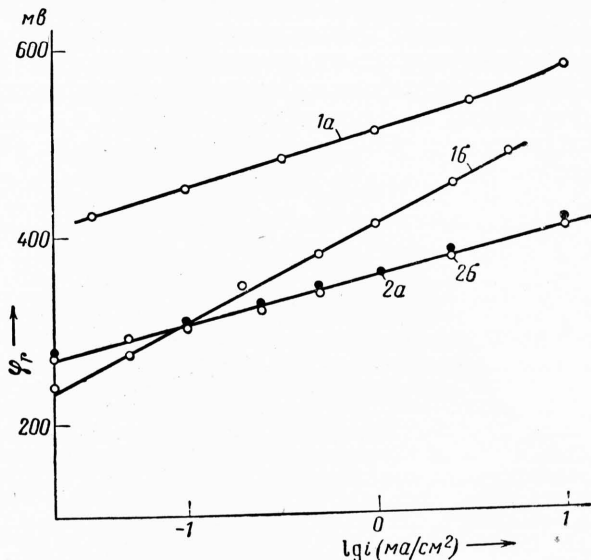


Рис. 2. Поляризационные кривые электроокисления метанола в стационарных условиях на платине (1) и на электролитически смешанном осадке платины и рутения (2) в 1 н H₂SO₄ (а) и 1 н KOH (б)

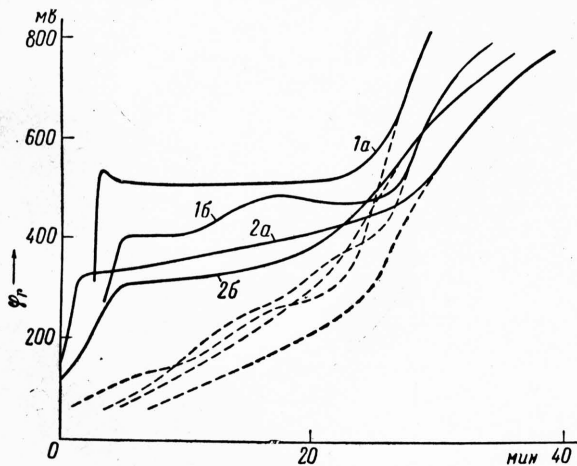


Рис. 3. Кривые электроокисления веществ, хемосорбирующихся при поляризации электродов в растворах метанола, на платинированной платине (1) и на электролитически смешанном осадке платины и рутения (2) при Pt : Ru = 9 : 1 в 1 н H₂SO₄ (а) и 1 н KOH (б). Плотность тока 10⁻⁴ а/см². Пунктир — прямой ход кривых заряжения

На рис. 3 приведены кривые электроокисления веществ, хемосорбирующихся при поляризации электрода в растворах метанола, на э.с.о. при Pt : Ru = 9 : 1 и сопоставлены с соответствующими кривыми для Pt/Pt-электрода. Как видно из рисунка, наблюдаются заметные различия в потенциалах начала окисления, характере окисления и потенциалах полного окисления хемосорбирующихся веществ на платине и э.с.о. Перенапряжение окисления хемосорбированных веществ в случае э.с.о. ниже на 200 мВ, чем на Pt/Pt-электроде в 1 н H₂SO₄. Кривые электроокисления на э.с.о. в кислом и щелочном растворе

близки друг к другу. Характерно, что перенапряжение окисления хемосорбированного вещества и процесса окисления в стационарных условиях на э.с.о. в присутствии метанола в растворе практически совпадают. Это

означает, что скорость процесса определяется скоростью удаления хемосорбированных веществ.

На основании полученных в настоящей работе данных можно сделать вывод о том, что электроокисление метанола на э.с.о. платины и рутения при $Pt:Ru = 9:1$ подчиняется более простым кинетическим закономерностям, чем на платинированной платине.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую признательность академику А. Н. Фрумкину за предложение темы, постоянный интерес к работе и ценные советы при обсуждении экспериментальных данных.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 VII 1964

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. W. Breiter, *Electrochim. acta*, 8, 973 (1963). ² H. Dahms, J. O.' M. Voskris, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 728 (1964). ³ Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах. Алма-Ата, 1962. ⁴ А. И. Стеценко, И. П. Твердовский, *ЖФХ*, 26, 645 (1952). ⁵ T. J. Gray, N. G. Masse, H. G. Oswin, *Congr. Intern. Catalyse*, 2, Paris, 2, 1697 (1960). ⁶ D. W. McKee, F. J. Norton, *J. Phys. Chem.*, 68, 481 (1964). ⁷ Т. Н. Стояновская, Г. П. Хомченко, Г. Д. Вовченко, *Вестн. Моск. ун-в., сер. хим.*, № 5, 30 (1962), № 2, 20 (1963); Каталитические реакции в жидкой фазе, тез. докл., Алма-Ата, 1962, стр. 93. ⁸ А. Н. Фрумкин, Б. И. Подловченко, *ДАН*, 150, 349 (1963). ⁹ Б. И. Подловченко, Е. П. Горгонова, *ДАН*, 156, № 3 (1964).