

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДсорБЕНТОВ МЕТОДОМ КРИВЫХ ЗАРЯЖЕНИЯ

Ю. А. Подвизкин и А. И. Шлыгин

Известный метод кривых заряжения в применении к компактным металлам получил признание и значительное распространение как метод, дающий характеристику поверхности, поскольку он позволяет рассчитать величину истинной поверхности, адсорбционную способность по отношению к водороду и кислороду и получить данные о величине энергии связи последних с поверхностью металла [1].

Однако ввиду того, что технические катализаторы и адсорбенты применяются, как правило, в порошкообразном виде, указанный метод в обычной форме не мог быть использован для их изучения.

Представляет несомненный интерес, как с теоретической, так и с практической стороны, распространение метода кривых заряжения и на порошкообразные катализаторы и адсорбенты [2], что и явилось целью настоящей работы. В связи с этим нами были разработаны и применены две, несколько отличные по характеру, методики эксперимента.

По первому методу исследуемый катализатор помещался в мешочек из частой платиновой сетки, который и являлся электродом. После насыщения последнего водородом в соответствующем растворе избыток водорода удалялся из раствора продуванием очищенного азота и при постоянной силе тока электрод подвергался анодной и затем катодной поляризации. Таким образом снималась кривая заряжения, т. е. устанавливалась зависимость между потенциалом и количеством электричества, сообщенным электроду [3].

Второй метод основан на возможности навязывания потенциала порошка большому платиновому электроду, путем бомбардировки последнего частицами порошка при интенсивном встряхивании системы.

В настоящей работе приводятся результаты исследования указанными методами платиновой черни, палладиевой черни и скелетного никеля.

КРИВЫЕ ЗАРЯЖЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ «МЕТОДОМ СЕТКИ»

Платиновая чернь. Платиновая чернь готовилась путем восстановления хлороплатината муравьинокислым натрием в нейтральном кипящем растворе. Опыты проводились в 0,1*N* растворах H_2SO_4 и $NaOH$. Соответствующие кривые заряжения, пересчитанные для навесок 0,1 г, приведены на рис. 1.

Как следует из рассмотрения рис. 1, кривые заряжения прямого и обратного хода принципиально не отличаются от соответствующих кривых заряжения платинированной платины [1]. Платиновая чернь адсорбирует водород в сравнимых количествах с осадками, приготовленными гальваническим путем; десорбция водорода в кислом растворе заканчивается при потенциале 0,38 В, в щелочном — при 0,43 В. Величина истинной поверхности, рассчитанная по кривой катодного заряжения, в области двойного слоя оказывается для разных навесок свежеприготовленного осадка порядка 40—45 m^2/g .

Для сравнения величина истинной поверхности нами была определена и другим путем, а именно, по отношению общего количества адсорбиро-

ванного водорода к количеству последнего, адсорбируемого 1 см^2 гладкой платины [4]. В этом случае получается величина поверхности $30\text{--}35 \text{ м}^2/\text{г}$.

Существенной особенностью платиновой черни по сравнению с платинированной платиной является довольно быстрое ее старение уже при

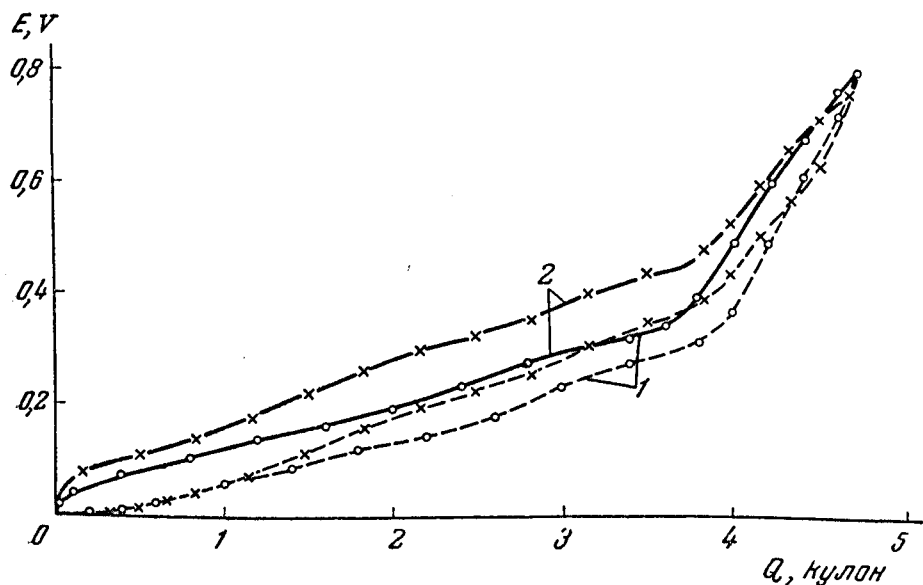


Рис. 1. Кривые заряжения платиновой черни, полученные «методом сетки». 1 — в $0,1N \text{ H}_2\text{SO}_4$; 2 — в $0,1 N \text{ NaOH}$

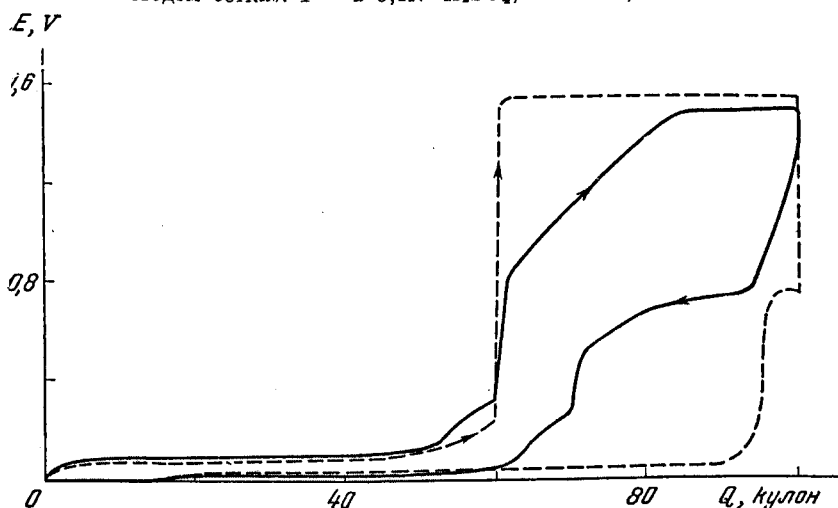


Рис. 2. Кривые заряжения палладия в $0,1 N \text{ H}_2\text{SO}_4$: 1 — сплошная кривая — палладиевой черни; — пунктирная кривая — палладированного электрода

комнатной температуре. Так, в течение месяца с момента приготовления как величина истинной поверхности, так и адсорбционная способность по водороду уменьшаются приблизительно на 40%.

Палладиевая чернь. Палладиевая чернь готовилась восстановлением муравьинокислым натрием 1% нейтрального раствора PdCl_2 при температуре кипения. Кривая заряжения, полученная в растворе $0,1N \text{ H}_2\text{SO}_4$ и отнесенная к $0,1 \text{ г}$ черни, представлена на рис. 2 (сплош-

ная кривая). Для сравнения на рисунке помещена кривая заряджения палладированного электрода в том же растворе (пунктирная кривая)*.

Сравнение кривых показывает, что палладиевая чернь имеет существенные отличия от осадка, приготовленного гальваническим путем: более явно выражен участок, характеризующий поведение адсорбированного водорода; значительно увеличена емкость двойного слоя, и особенно резко возрастает адсорбционная способность по отношению к кислороду [5, 6].

Расчет по кривой показывает, что количество поглощенного водорода соответствует 765 объемам водорода на один объем металла, а соотношение

числа атомов палладия и атомов сорбированного водорода — приблизительно 3:2. Поверхность свежеприготовленного осадка, рассчитанная по емкости в двойном слое, приблизительно равна $65 \text{ м}^2/\text{г}$. Соответствующий расчет, сделанный на основании указанного значения, приводит к заключению об образовании мономатерного слоя кислорода при окислении поверхности палладиевой черни.

Скелетный никель.

Скелетный никель готовился выщелачиванием сплава Ni—Al (1:1) 20%-ным раствором NaOH при температуре кипения. Кривые

заряджения снимались в 0,1N NaOH со свежеприготовленными осадками. Трудности при изучении скелетного никеля методом кривых заряджения обусловлены невозможностью применения кислых электролитов; щелочные же растворы, как это показано, в частности, для платины, не позволяют наблюдать на кривой заряджения области зарядки только двойного слоя, а также зафиксировать окончание процессов ионизации водорода и начало адсорбции кислорода.

Кривая заряджения скелетного никеля (рис. 3, 1) сходна по форме с полученными при исследовании никелированных электродов [7].

Как и следовало ожидать, по этой кривой нельзя установить не только область зарядки двойного слоя, но даже приближенные границы водородной области. Необходимо отметить неравновесный характер этой кривой, так как при прекращении поляризации потенциал оказывается неустойчивым. Это указывает на малую скорость ионизации адсорбированных атомов и разряда соответствующих ионов на никеле.

Для получения равновесной кривой нами использован следующий метод. Электроду сообщалось некоторое количество электричества, после чего цепь поляризующего тока размыкалась и фиксировалось конечное значение потенциала, соответствующее установлению равновесия. По этим значениям построена равновесная кривая заряджения, представленная на рис. 3 (кривая 2). По данной кривой нами рассчитано общее количество поглощенного водорода, которое может быть сопоставлено с количеством атомов никеля для данной навески (0,1 г). Результат сопоставления дает отношение, равное 1:1.

Равновесная кривая заряджения скелетного никеля по характеру близка к соответствующим кривым для палладиевой черни, но отличается отношением атомов металла и сорбированного водорода, а также большей энергией связи.

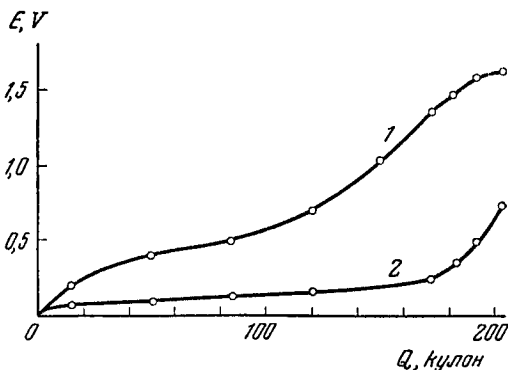


Рис. 3 Кривые заряджения скелетного никеля в 0,1N NaOH; 1—неравновесная кривая; 2—равновесная кривая заряджения

* По экспериментальным данным, полученным в нашей лаборатории А. В. Шашкиной.

КРИВЫЕ ЗАРЯЖЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ «МЕТОДОМ УДАРОВ»

Первая методика, использованная нами, вполне применима к исследованию порошкообразных металлов, однако представляет некоторые неудобства, так как при употреблении недостаточно частых ситок всегда имеет место опасность потерь порошка во время опыта. В то же время чрезвычайно желательно снимать кривые заряджения в том же сосуде и с той же навеской, с которой в дальнейшем будут производиться соответствующие исследования каталитического или адсорбционного характера.

Предложенный нами второй метод свободен от указанного недостатка и удовлетворяет указанным требованиям.

В специальном исследовании, о котором будет сообщено в другом месте, нами были определены условия, в которых можно измерить по-

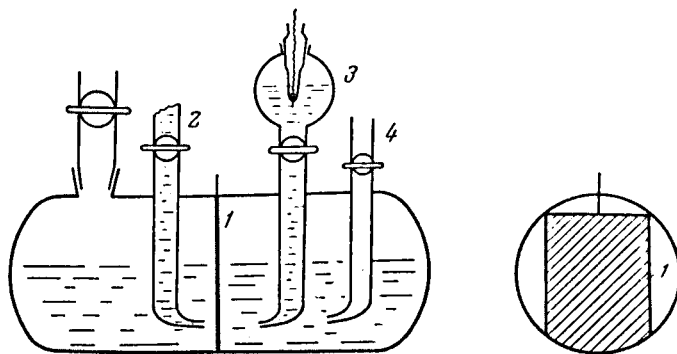


Рис. 4. Ячейка для получения кривых заряджения «методом ударов»: 1 — гладкий платиновый электрод; 2 — электролитический ключ к электроду сравнения; 3 — вспомогательный электрод для поляризации; 4 — ввод для продувки газов через систему

тенциал металлического порошкообразного катализатора в присутствии жидкой фазы, благодаря непрерывной бомбардировке электрода, внесенного в раствор, содержащий катализатор, частицами последнего. Механизм такого навязывания потенциала «вспомогательному» электроду, по нашему мнению, заключается в переходе электрона по туннельному эффекту с частицы на электрод (или обратно) в момент соударения, причем интенсивность передачи электронов должна зависеть от числа и эффективности ударов частиц катализатора об единицу поверхности электрода. Из изложенного следует, что если электрод, воспринимающий удары, подвергнуть поляризации, например анодной, то благодаря переходу электронов в момент удара с частицы на электрод изменение потенциала последнего может в определенных условиях, соответствовать изменению потенциала порошкообразных частиц.

Очевидно, что для получения кривой заряджения порошка необходимо иметь большую поверхность, воспринимающую удары (с малой собственной емкостью), интенсивное встряхивание, а также исключить возможность деполяризационных эффектов за счет электромоторноактивных газов.

Опыты проводились в ячейке, изображенной на рис. 4. Как видно из рисунка, в середину сосуда, непосредственно в его стенки, впаян большой гладкий платиновый электрод (или частая платиновая сетка). Специальные стеклянные отводы позволяют производить насыщение системы газами, измерять потенциал электрода, а также производить поляризацию последнего. Употребляющаяся нами конструкция ячейки исключает попадание в ячейку газа, выделяющегося на вспомогательном электроде при пропускании тока.

Для получения кривой заряжения осадок платиновой черни вносился в ячейку, система насыщалась водородом до достижения обратимого водородного потенциала порошка, избыток водорода удалялся из раствора очищенным азотом. Необходимо отметить, что последние операции весьма существенны, так как при большом остатке водорода в газовой фазе расход электричества на заряжение будет мал, по сравнению с расходом на ионизацию водорода, оставшегося в газовой фазе.

Платиновая чернь для исследования «методом ударов» готовилась восстановлением ионов платины из раствора хлороплатината водородом (на платиновом электроде), при комнатной температуре.

После удаления избытка водорода из раствора включался аппарат для встряхивания и производилась поляризация.

Результаты измерений при навеске 0,15 г, 1000 односторонних качаний в минуту с амплитудой 30 мм, в растворе 0,1N H_2SO_4 показаны на рис. 5.

Пунктирные кривые на рисунке показывают изменение потенциала электрода при поляризации анодной (верхняя кривая) и катодной (нижняя кривая) при силе тока в 1 мА.

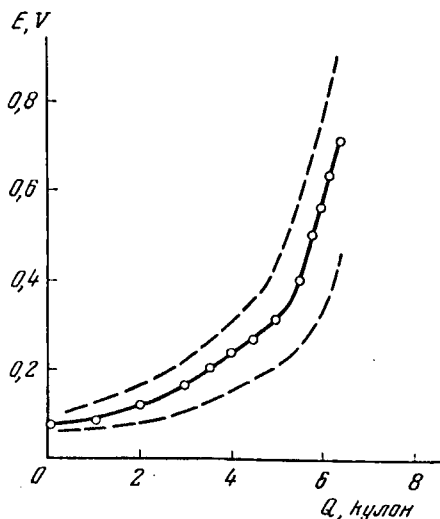


Рис. 5. Кривая заряжения платиновой черни, полученная «методом ударов»

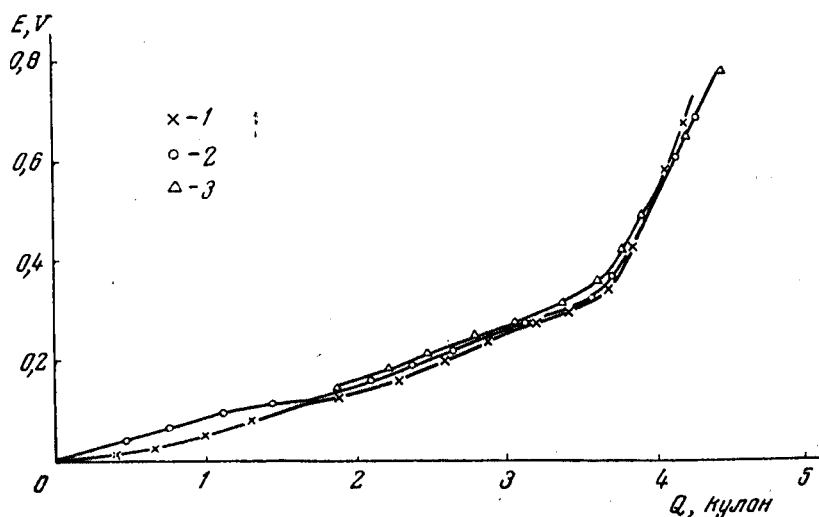


Рис. 6. Кривые заряжения платины в 0,1 N H_2SO_4 : 1 — платинированная платина; 2 — платиновая чернь, исследованная «методом сетки»; 3 — платиновая чернь, исследованная «методом ударов»

Сплошная кривая является равновесной кривой заряжения платиновой черни. Равновесная кривая находилась по потенциалу, который устанавливался после размыкания тока, при продолжающемся встряхивании,

для определенного количества пропущенного электричества. Можно отметить, что указанная кривая хорошо совпадает с кривой, полученной по «методу сетки», однако обнаруживает больший наклон в зоне двойного слоя. Большая величина поверхности в данном случае вполне естественна, так как для измерений употреблялся весь осадок, в том числе и частицы большой дисперсности, а, помимо того, осадок приготовлен при комнатной температуре, что в некоторой степени уменьшает возможность укрупнения частиц при получении осадка.

На рис. 6 произведено сопоставление кривых катодного заряжения, отнесенных к одинаковому количеству платины, для платинированной платины (кривая 1), платиновой черни, исследованной «методом сетки» (кривая 2), и платиновой черни, изученной «методом ударов» (кривая 3). Как видно из рисунка, кривые по существу идентичны. Весьма существенно отметить, что величины поверхности для всех трех кривых имеют одинаковые значения.

«Метод ударов», по нашему мнению, является более перспективным, чем «метод сетки», и, очевидно, найдет себе широкое применение при исследовании технических катализаторов и адсорбентов.

ВЫВОДЫ

1. Предложены два электрохимических метода изучения порошкообразных металлических катализаторов и адсорбентов.
2. Указанными методами изучены свойства платиновой черни, палладиевой черни и скелетного никеля.
3. В результате сопоставления кривых заряжения порошкообразных металлов, полученных новыми и обычными методами, применяющимися для компактных металлов, показана правильность предложенных методов.
4. Показано сходство и отличия поверхностных свойств металлов в порошкообразном и компактном состояниях.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Посутпила
15.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, *Acta phys.-chim. URSS*, 3, 791, 1935.
2. Д. В. Соколовский, *Журн. физ. химии*, 26, 364, 1952; *Вопросы хим. кин.*, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 588.
3. А. И. Шлыгин, *Докторская диссертация*, 1947, стр. 286.
4. Б. В. Эршлер, *Acta phys.-chim. URSS*, 7, 327, 1937.
5. А. И. Шлыгин, *Уч. зап. Казахск. гос. ун-та*, 13, № 2, 1951.
6. А. И. Федорова и А. Н. Фрумкин, *Журн. физ. химии*, 27, 247, 1956.
7. И. П. Твердовский и Ж. Л. Верт, *ДАН*, 88, 305, 1953.

A STUDY OF THE SURFACE PROPERTIES OF POWDERED METALLIC CATALYSTS AND ADSORBENTS BY THE CHARGING CURVE METHOD

Yu. A. Podvyazkin and A. I. Shlygin

(Moscow)

S u m m a r y

Two new electrochemical methods have been proposed for investigating powdered metallic catalysts and adsorbents.

In the first method, a sample of the catalyst is added to a fine platinum gauze used as an electrode. The usual charging curves are then obtained with the latter by the ordinary procedure.

The second method for obtaining the charging curves is based on the fact that the potential of the powder may be imposed on the large platinum electrode during the polarization of the latter, bombarding it with the powder particles on intensive shaking of the system.

The properties were studied of platinum black, palladium black and skeleton nickel. The similarities and differences between the powdered and bulk metals have been demonstrated.