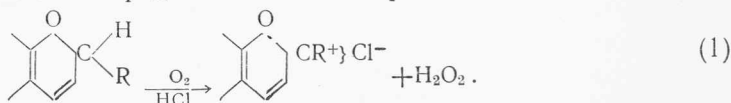


Академик А. Н. ФРУМКИН, Е. А. ПОНОМАРЕНКО, Р. Х. БУРШТЕЙН

ХЕМОСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА И АДсорбция ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

Согласно электрохимической теории адсорбции электролитов на угле ⁽¹⁾, активированный при 900° уголь в растворах электролитов ведет себя как газовый электрод. Адсорбция электролитов определяется образованием двойного электрического слоя в результате ионизации хемосорбированных на поверхности угля электрохимически активных кислорода или водорода. Разность потенциалов между углем и раствором зависит от химического потенциала адсорбированных газов и рН раствора. Ионизация кислорода в зависимости от условий хемосорбции может происходить с присоединением двух или четырех электронов ⁽²⁾. Справедливость этих представлений подтверждается наличием линейной зависимости между количеством адсорбированных ионов и потенциалом угольного электрода ⁽³⁾.

С точки зрения химической теории, развитой Шиловым и сотрудниками ⁽⁴⁾, адсорбция электролитов на угле рассматривается как процесс солеобразования в результате реакции между поверхностными окислами и ионами раствора. Химическая теория была развита далее Гартеном и Вейссом, сделавшими попытку приблизить выводы из этой теории к результатам электрохимических исследований ^(5, 6) *. Гартен и Вейсс считают, что в адсорбции электролитов принимают участие функциональные группы на поверхности угля, изменяющие свою структуру при окислении или восстановлении. Адсорбция кислоты объясняется присутствием хромоновой (бензпирановой) структуры, образующей при взаимодействии с кислородом и кислотой карбониевый ион и Н₂О₂:



На основе этой теории авторы выводят уравнение, которое может быть представлено в виде

$$E_h = E_{1/2} - \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}, \quad (2)$$

* Уголь высокотемпературной активации, свойства которого рассматриваются в настоящей статье, Гартен и Вейсс, как и некоторые другие зарубежные авторы, называют Н-углем.

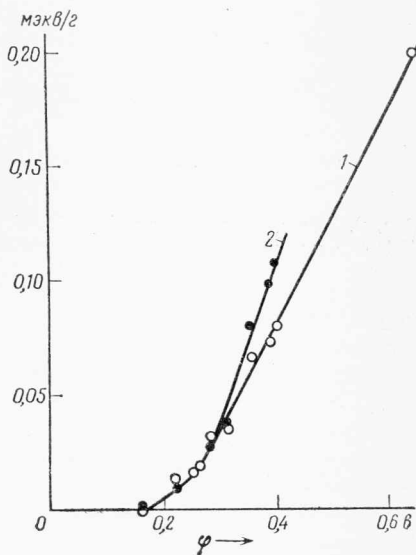


Рис. 1. Зависимость между адсорбцией H₂SO₄ (1), количеством хемосорбированного кислорода (2) и потенциалом, принимаемым угольным электродом в 0,01 N H₂SO₄. Точка на кривой 1 при φ = 0,65 получена при доступе воздуха

где E_h — потенциал окислительно-восстановительной системы, α — относительное содержание окисленной формы (карбониевого иона), пропорциональное согласно (1) адсорбции HCl , $E_{1/2}$ — значение E_h при $\alpha = 1/2$.

Доказательством справедливости своей теории Гартен и Вейсс считают то, что результаты, к которым приводит выведенное ими уравнение (2), находятся в соответствии с данными Кучинского, Бурштейн и Фрумкина по

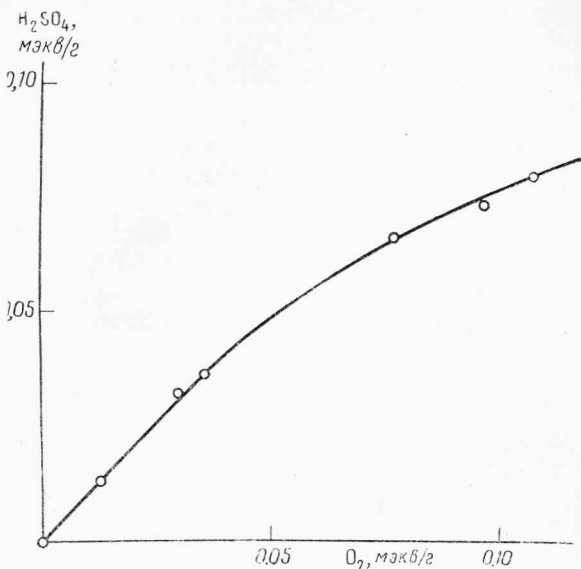


Рис. 2. Зависимость между адсорбцией H_2SO_4 из 0,01 N H_2SO_4 и количеством хемосорбированного кислорода

зависимости адсорбции кислоты на угольном электроде от потенциала (3). Рассмотрение графика, приведенного Гартеном и Вейссом (5), показывает, что уравнение (2) действительно приближенно передает опытные данные, если положить $E_{1/2} = 0,42$ и $\alpha = A/0,303$, где A — измеренная величина адсорбции в мэкв на 1 г угля. При этом, однако, коэффициенту перед логарифмическим членом в правой части уравнения (2) нужно приписать значение 0,24 вместо теоретического 0,029, что лишает смысла проверку теории.

В проведенных нами ранее исследованиях (2, 7, 9) было показано, что

уголь, хорошо обезгаженный при 950° , не адсорбирует анионов из разбавленных растворов H_2SO_4 или HCl . При исследовании адсорбции кислоты на угольном электроде, потенциал которого изменяется катодной поляризацией (3), было найдено, что нулевое значение заряда угля лежит в интервале потенциалов 0,05—0,15 в по н. в. э.

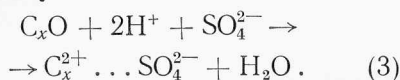
Представляло интерес непосредственно определить потенциал обезгаженного угля и изменение потенциала при адсорбции различных количеств кислорода на угле, поверхность которого была предварительно обезгажена длительным прокаливанием в вакууме при высокой температуре.

Методика обезгаживания электролита описана ранее (8). Определение зависимости потенциала угольного электрода от количества адсорбированного кислорода и электролита проводилось в приборе, аналогичном описанному в той же работе. Нижняя часть прибора, где помещался уголь, была сделана из кварца. Электроды из сахарного активированного угля обезгаживались при температуре 950° в течение 72—96 час. до давления $2,5 \cdot 10^{-6}$ мм, после чего прибор отпаивали от вакуумной системы. В опытах по адсорбции кислорода после остывания угля до 20° впускалась определенная порция газа, и прибор отпаивался после установления адсорбционного равновесия. После этого разбивали ампулу с обезгаженным раствором 0,01 N H_2SO_4 и для точного определения концентрации, которая несколько изменяется при обезгаживании раствора, измеряли электропроводность этого исходного раствора в специальной ячейке, припаянной к прибору. Затем раствор приводился в соприкосновение с углем, и адсорбция кислоты на угле определялась по изменению электропроводности. Потенциал угольного электрода измерялся по отношению к электроду Hg , Hg_2SO_4 . Кривая 1 рис. 1 выражает зависимость между потенциалом угольного электрода по н. в. э. и количеством адсорбированной кислоты.

Потенциал тщательно обезгаженного в вакууме угольного электрода

лежал в пределах 0,14 — 0,19 в, в среднем 0,16 в относительно н. в. э. При этом потенциале адсорбция ионов SO_4^{2-} из раствора не имела места. При адсорбции кислорода наблюдается сдвиг потенциала угля в положительную сторону по мере увеличения количества адсорбированного кислорода (рис. 1, кривая 2). С увеличением положительного значения потенциала растет адсорбция H_2SO_4 , причем, начиная от 0,250 и до 0,650 в, зависимость между адсорбцией кислоты и потенциалом линейная.

Пока количество поглощенного кислорода невелико, количество адсорбированной кислоты эквивалентно количеству адсорбированного углем кислорода (рис. 2), иначе говоря, процесс адсорбции кислоты идет по механизму



Положительные заряды на угле и отрицательные заряды анионов образуют две обкладки двойного электрического слоя. Этот результат находится в полном согласии с ранее полученными данными⁽⁹⁾; в условиях наших опытов перекись водорода не образуется. С увеличением количества поглощенного кислорода соотношение (3) нарушается, адсорбция кислорода растет быстрее адсорбции кислоты (рис. 1). Иначе говоря, не весь поглощенный кислород обменивается с анионами SO_4^{2-} по уравнению (3), а в равновесии с раствором на поверхности угля остается некоторая доля хемосорбированного кислорода, в то время как при потенциалах $\varphi < 0,32$ концентрацией хемосорбированного кислорода в равновесии с раствором можно пренебречь.

Изложенные здесь результаты в общем сходятся с ранее полученными, хотя кривая, выражающая зависимость адсорбции от потенциала, несколько (на 0,05 — 0,1 в) сдвинута в сторону более положительных потенциалов по сравнению с приведенными в⁽³⁾ кривыми, полученными для угля, подвергавшегося катодной поляризации.

Из того факта, что обезгаженный уголь не адсорбирует анионов раствора, можно сделать вывод, что поверхность его не несет положительного заряда. С другой стороны, из того факта, что минимальный сдвиг его потенциала в положительную сторону приводит к адсорбции анионов SO_4^{2-} , следует, что поверхность обезгаженного угля не несет и отрицательного заряда, который мог бы возникнуть в результате хемосорбции ионов OH^- из воды (см. ниже). Таким образом, измеренное значение потенциала обезгаженного электрода следует рассматривать как потенциал нулевого заряда поверхности угля при указанном методе ее подготовки*. Отклонение кривой 1 рис. 1 от прямолинейного хода вблизи этого потенциала, возможно, связано с большей диффузностью двойного слоя при малых зарядах поверхности.

Мы исследовали также изменение потенциала обезгаженного угольного электрода при замене кислоты на щелочь. В приборе без доступа воздуха после соприкосновения угля с кислотой разбивалась ампула со щелочью,

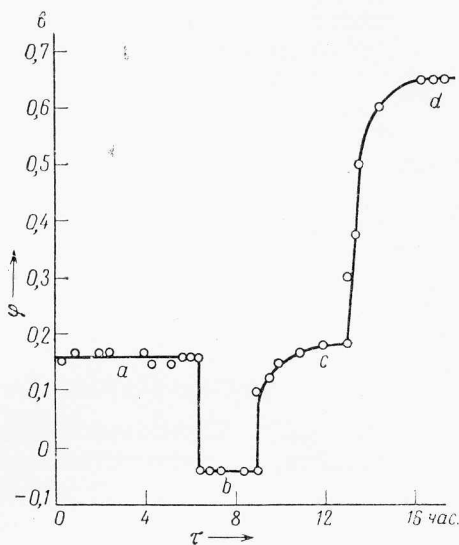


Рис. 3. Потенциал обезгаженного угольного электрода: *a* — в 0,01 N H_2SO_4 , *b* — после подщелачивания раствора, *c* — после допуска воздуха, *d* — после подкисления раствора

* Нулевая точка кислородного угля, подвергнутого восстановлению катодной поляризацией, лежит, по-видимому, несколько отрицательной (при $\varphi \sim 0,05$)⁽³⁾.

и величина рН доводилась до ~ 12 (рис. 3). Было обнаружено, что потенциал в щелочи (участок *b*) сдвинут по сравнению с потенциалом в кислоте (участок *a*) почти на 0,2 в в сторону более отрицательных значений. При пропускании в систему воздуха потенциал электрода постепенно сдвигается в положительную сторону до 0,18 в (участок *c*), а при добавлении кислоты потенциал угля на воздухе достигает значения $+0,65$ в (участок *d*).

Смещение потенциала угля в отрицательную сторону сопровождалось адсорбцией щелочи, (0,066 мэкв на 1 г), которая при соприкосновении с воздухом падала до нуля. Адсорбция щелочи на обезгаженном угле была ранее обнаружена одним из авторов ⁽¹⁰⁾. Эта адсорбция была объяснена ионизацией содержащегося в активированном угле водорода, который не удаляется даже при длительном высокотемпературном обезгаживании. Это объяснение, однако, не согласуется с полученными здесь результатами. Поскольку потенциал обезгаженного угля в 0,01 *N* H₂SO₄ близок к потенциалу, принимаемому углем в щелочи в присутствии воздуха, т. е. в условиях, когда на поверхности угля несомненно имеется хемосорбированный кислород, следует предположить, что при переходе от кислого к щелочному раствору на поверхности обезгаженного

угля появляются хемосорбированные группы >O или —OH за счет разряда ионов OH^- . Отрицательные заряды, которые при этом появляются на поверхности, притягивают ионы K^+ , т. е. в итоге происходит адсорбция КОН, сопровождающаяся сдвигом потенциала в отрицательную сторону:



где $\text{C}_x^- (\text{OH})$ обозначает отрицательно заряженную поверхность угля с хемосорбированными группами OH (или O). При введении в систему кислорода концентрация хемосорбированных кислородных групп возрастает, реакция (4) идет в обратном направлении, что вызывает сдвиг потенциала в положительную сторону и десорбцию щелочи.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
18 I 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Фрумкин, Усп. хим., **18**, 9 (1949); A. Frumkin, Kolloidtschr., **51**, 123 (1930); С. Левина, Усп. хим., **9**, 196 (1940).
- ² Р. Бурштейн, А. Фрумкин, ДАН, **32**, 327 (1941); Р. Бурштейн, Н. Миллер, ЖФХ, **23**, 43 (1949).
- ³ Е. Кучинский, Р. Бурштейн, А. Фрумкин, ЖФХ, **14**, 441 (1940); Б. Брун, Р. Бурштейн, Н. Федотов, М. Лифшиц, ЖФХ, **11**, 7 (1938).
- ⁴ N. Schilow, H. Schatunowskaja, K. Tschmutow, Zs. phys. Chem., (A), **149**, 211 (1930); **150**, 31 (1930); Л. Лепинь, Усп. хим., **9**, 533 (1940).
- ⁵ V. Garten, D. Weiss, Austr. J. Chem., **10**, 309 (1957). ⁶ V. Garten, D. Weiss, Rev. Pure and Appl. Chem., **7**, 69 (1957); Austr. J. Chem., **8**, 68 (1955); **10**, 295 (1957).
- ⁷ R. Burstein, A. Frumkin, Zs. phys. Chem. (A), **141**, 219 (1929); R. Burstein, A. Frumkin, D. Lawrowskaja, Zs. phys. Chem., (A), **150**, 421 (1930).
- ⁸ Р. Бурштейн, Н. Шумилова, К. Гольберт, ЖФХ, **20**, 789 (1946).
- ⁹ A. Frumkin, R. Burstein, P. Lewin, Zs. phys. Chem. (A), **157**, 442 (1931).
- ¹⁰ R. Burstein, Acta physicochim. URSS, **6**, 371 (1937).