

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции и ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Б. И. Подловченко, А. Н. Фрумкин, В. Ф. Стенин

*Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова*

С целью дальнейшего развития представлений о процессах хемосорбции и электроокисления метанола на поверхности Pt [1-9] в настоящей работе было выполнено исследование, в котором параллельно с электрохимическими измерениями проводился анализ жидкой фазы на формальдегид, метанол и муравьиную кислоту.

Для определения H_2SO использовалась его цветная специфическая реакция с хромотроповой кислотой [10]. Эта же реакция была положена в основу определения метанола с предварительным окислением последнего до H_2SO перманганатом калия [11]. В обоих случаях минимально обнаруживаемая концентрация составляла $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ М. Точность количественного определения CH_3OH и H_2SO на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-56М в интервале концентраций 10^{-4} — 10^{-3} М* составляла $\sim 6\%$. Муравьиная кислота определялась йодометрическим титрованием по методике, описанной в [2], с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$ М ($\pm 15\%$). Газ, образующийся при гидрировании хемосорбированного вещества, анализировался хроматографически на капиллярной колонке с эфиром триэтиленгликоля и *n*-масляной кислоты при 25°C (детектор — пламенно-ионизационный).

Адсорбционные измерения и определение продуктов электрохимических превращений хемосорбированного вещества проводились на Pt/Pt-сетке, видимая поверхность которой составляла $\sim 500 \text{ см}^2$, а истинная, рассчитанная по адсорбции водорода [12] — $40 \div 28 \text{ м}^2$ (пределы указанных значений соответствуют изменению величины поверхности за время работы). На таком электроде предельная хемосорбция CH_3OH , имеющая место при анодной поляризации [6], в расчете на $\text{HCO}_{\text{адс}}$ [4] составляла $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ молей. Перевод такого количества хемосорбированного вещества в раствор (использовался объем $63 \pm 2 \text{ см}^3$) в виде какого-либо органического соединения с одним углеродным атомом в молекуле дал бы концентрацию последнего $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ М. Определение продуктов электроокисления метанола в стационарных условиях [5, 6] было выполнено на вращающемся Pt/Pt дисковом электроде при токе

* При больших концентрациях для CH_3OH наблюдалось отклонение от линейности калибровочной кривой оптическая плотность — концентрация раствора.

2,0 ма (видимая поверхность электрода — 0,75 см², а истинная — порядка 1000). За время поляризации (~ 13 ч) окислялось ~ 2% метанола, присутствующего в растворе. Потенциалы φ_r даны по отношению к обратимому водородному электроду в том же растворе.

В растворах 1 N H₂SO₄ + 0,004 ÷ 0,5 M CH₃OH, находившихся в контакте с Pt/Pt-электродом при разомкнутой цепи до ~ 1 суток ($\varphi_r^0 \simeq \simeq 500$ мв), формальдегид и муравьиная кислота не были обнаружены. Этот результат хорошо согласуется с полученным ранее на основе электрохимических измерений выводом [4], что в рассматриваемых условиях процесс дегидрирования протекает по схеме CH₃OH → HCO_{адс} + 3H_{адс}. Большая истинная поверхность используемого для адсорбционных измерений электрода позволила определять адсорбцию CH₃OH на Pt/Pt по уменьшению его концентрации в растворе. Рассчитанные на основе аналитических измерений величины адсорбции $q_{ан}$ для исходного 4,5 · 10⁻³ M раствора метанола ($\varphi_r^0 \simeq 500$ мв, фон — 1 N H₂SO₄) сопоставлены в табл. 1 с соответствующими величинами, определенными по кривым заряжения после промывки электрода раствором фона $q_{эл}$ [4]. Величины адсорбции выражены в зарядах, необходимых для электроокисления CH₃OH_{адс} до СО₂, и отнесены к 1 см² истинной поверхности ($q_{эл} = q_{нсо} + q_n$, где $q_{нсо}$ и q_n — величины адсорбции для хемосорбированного остатка и для Н_{адс}).

Таблица 1

№ опыта	Конечная концентрация CH ₃ OH в растворе, M	Установившийся потенциал φ_r , мв	$q_{ан}$, мккул/см ²	$q_{эл}$, мккул/см ²	$\frac{(q_{ан}-q_{эл})100\%}{q_{эл}}$
1	2,16 · 10 ⁻³	165	190	128	49
2	2,1 · 10 ⁻³	156	191	120	58
3	2,2 · 10 ⁻³	158	202	135	50

Как видно из табл. 1, данные достаточно хорошо воспроизводятся и показывают, что адсорбция CH₃OH в равновесных условиях заметно превосходит рассчитанную по кривым электроокисления хемосорбированного вещества, остающегося на электроде после промывки. Дополнительная адсорбция CH₃OH была подтверждена также в следующих опытах: через ~ 2 ч после введения 3,5 · 10⁻³ M CH₃OH в соприкосновение с Pt/Pt-электродом последний промывали раствором фона (1 N H₂SO₄), и в ячейку снова вводился метанол концентрации 3,5 · 10⁻³ M. Несмотря на незначительное изменение φ_r электрода за 20—30 мин после повторного введения CH₃OH (~ 13 мв), что позволяет полагать незначительную прочную хемосорбцию последнего [4], уменьшение концентрации спирта в растворе отвечало адсорбции ~ 50% $q_{эл}$, что хорошо согласуется с результатами табл. 1. Таким образом, часть молекул метанола адсорбируется на поверхности недостаточно прочно и удаляется в процессе промывки. Это могут быть либо физически адсорбированные, либо достаточно обратимо хемосорбированные дегидрированные остатки метанола (CH₃OH ⇌ CH_{3-к}OH + + kH_{адс}, где k < 3). Первое предположение кажется более вероятным, так как в случае обратимой хемосорбции можно было бы ожидать заметного смещения φ_r в процессе промывки, что не подтверждается экспериментальными данными [4]. Согласно аналитическим измерениям на поверхности Pt, насыщенной Н_{адс} ($\varphi_r = 0$), адсорбция метанола в какой-либо форме не происходит (для прочной хемосорбции это было установлено ранее электрохимическими методами [4]).

Как было отмечено в [5, 6], сопоставление результатов по кинетике электроокисления CH₃OH в стационарных условиях и прочно хемосорбированных продуктов также заставляет предположить удаление в процессе промывки части частиц, менее прочно связанных с поверхностью и легче окисляющихся. С целью экспериментальной проверки этого предположения в соприкосновение с электродом, поверхность

которого занята накопленными при анодной поляризации в 0,15 *M* CH_3OH хемосорбированными частицами, были введены $1,6 \cdot 10^{-3}$ и $3,5 \cdot 10^{-3}$ *M* растворы CH_3OH . В обоих случаях изменения концентрации метанола лежали в пределах точности измерений, что позволило оценить дополнительную адсорбцию CH_3OH на поверхности Pt предельно заполненной прочно хемосорбированным веществом, не превышающей $\sim 20 \text{ мккул/см}^2$. Дополнительная адсорбция в присутствии накопленного при анодной поляризации хемосорбированного вещества, по-видимому, мала по величине и в слу-

Таблица 2

Продукты электроокисления CH_3OH

Раствор	Скорость вращения, об/мин	$\varphi_{\text{ч}}$, мВ	Выход по току, %		
			H_2CO	HCOOH	CO_2 (по разности)
1 <i>N</i> H_2SO_4 + + 0,5 <i>M</i> CH_3OH	710	522—531	2,6	9,0	88,4
	2000	519—527	3,2	10,8	86,0
1 <i>N</i> KOH + + 0,5 <i>M</i> CH_3OH	710	453—465	1,0	68,0	31,0
		450—468	1,0	71,0	28,0

чае больших объемных концентраций CH_3OH , в пользу чего говорит удовлетворительное совпадение величин адсорбции, определенных методом электроокисления в адсорбционном слое [6] и методом анодных импульсов [3, 8].

Данные электрохимических измерений [13, 14] свидетельствуют о сравнительно небольших изменениях как в количестве, так и в электрохимических характеристиках хемосорбированного метанола при его гидрировании (пропускании водорода или катодной поляризации). Аналитические измерения показали, что гидрирование хемосорбированного вещества в течение ~ 1 суток (небольшая катодная поляризация) не приводит к появлению CH_3OH в растворе в количествах больших, чем $2 \cdot 10^{-5}$ *M*, т. е. десорбция с образованием метанола практически отсутствует*. В то же время в газовой фазе обнаруживаются следы CH_4 ** . Однако приближенная оценка общего количества выделяющегося CH_4 показывает, что в результате его образования можно ожидать изменения количества хемосорбированного вещества менее чем на $\sim 3\%$, что лежит в пределах воспроизводимости электрохимических измерений величин адсорбции. Приведенные результаты позволяют считать, что процесс хемосорбции CH_3OH на Pt/Pt протекает практически необратимо. Следует отметить, что при достаточно высоких температурах ($\sim 80^\circ\text{C}$) при контакте CH_3OH с Pt/Pt метан образуется в значительных количествах [13]. Однако и в этом случае поверхность в основном занята частицами, не удаляющимися при гидрировании [13].

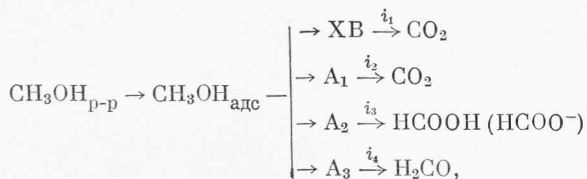
Согласно аналитическим измерениям при электроокислении вещества хемосорбированного в растворе метанола при анодной поляризации, как в кислой (1 *N* H_2SO_4), так и в щелочной (1 *N* KOH) среде HCOOH (или HCOOK) и H_2CO не образуются. Следовательно, в пределах точности использовавшихся методов анализа, можно считать, что вещество, остающееся на электроде после промывки, полностью окисляется до CO_2 . Результаты определения продуктов электроокисления CH_3OH при наличии его в растворе приведены в табл. 2.

* В этих опытах особое внимание было уделено тщательной промывке ячейки электролитом от раствора с метанолом (0,15 *M*), из которого при анодной поляризации производилась адсорбция.

** Пользуемся случаем, выразить искреннюю признательность Ю. В. Фомичеву, оказавшему помощь при анализе газа.

Полученные данные находятся в хорошем качественном согласии с результатами работ [2, 15], некоторые же количественные расхождения, вероятно, в основном обусловлены различием в потенциалах электроокисления CH_3OH *. Согласно измерениям в кислой среде характеристики процесса электроокисления CH_3OH сравнительно мало зависят от скорости вращения дискового электрода, что в первом приближении позволяет предположить отсутствие диффузионных ограничений. Из табл. 2 видно, что, в отличие от процесса электроокисления прочно хемосорбированного вещества, CO_2 не является единственным, а в случае щелочных растворов не является даже основным продуктом электроокисления CH_3OH в стационарных условиях.

На основе приведенных в настоящем сообщении, а также опубликованных ранее в [5, 6] данных, процесс электроокисления CH_3OH в стационарных условиях (пока степень окисления исходного вещества мала) можно представить в виде нескольких параллельных реакций:



где XB — прочно хемосорбированное вещество, обнаруживаемое на электроде после промывки (предполагаемый состав: НСО [8, 9, 13], СООН или СО [16], $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_3$ [17]), A_1 , A_2 , A_3 — относительно слабо адсорбированные (или хемосорбированные) частицы, присутствующие на электроде в небольших количествах и удаляющиеся в процессе промывки. Учитывая состав конечных продуктов, а также тот факт, что перенапряжение окисления XB выше перенапряжения окисления метанола в стационарных условиях [5, 6], для кислых растворов можно предположить следующее соотношение скоростей параллельных реакций: $i_2 > i_3, i_4$ и i_1 ; для щелочных — $i_3 > i_2 > i_1$ и i_4 . Следует полагать, что в составе, свойствах, а также механизме электроокисления XB и частиц A для кислых и щелочных растворов имеются определенные различия [6]. Однако как в щелочных, так и в кислых растворах XB, хотя и является одним из промежуточных продуктов токоопределяющей реакции, но заполняя поверхность, одновременно пассивирует процесс электроокисления CH_3OH . В основном аналогичное объяснение роли XB в общем процессе электроокисления метанола предложено в последнее время Брайтером [17]. Пассивирующее действие прочно хемосорбированного вещества в более сильной форме проявляется в случае электроокисления НСООН на Pt [18–20].

Отмеченный ранее [6, 13] параллелизм зависимостей скоростей электроокисления CH_3OH в стационарных условиях и XB от φ_r , pH и температуры, по-видимому, позволяет полагать, что механизмы электроокисления XB и частиц A, принимающих участие в скоростьопределяющих стадиях по крайней мере наиболее быстрых реакций, близки по своему характеру. В связи с этим следует отметить, что частицы A_1 и A_2 (но не частица A_3) могут быть идентичны между собой и XB, различие же в скоростях и конечных продуктах реакций может быть обусловлено лишь различием в энергиях связи частиц с поверхностью **. Схемы возможных скоростьопределяющих стадий были рассмотрены в работе [6]. Учет параллельных реакций заставляет для предложенного в [6] объяснения наблюдаемых за-

* В [2, 15] электроокисление CH_3OH проводилось при более высоких φ_r ($\geq 0,6$ в), где имеет место отклонение зависимости $\varphi_r - i$ от тафелевской.

** В этом случае представления, развиваемые в настоящей работе и в [9], становятся достаточно близкими, однако характер зависимости скорости электроокисления XB от θ_{XB} [19, 22] позволяет ожидать дискретного изменения энергии связи при переходе от XB к частицам A_1 и A_2 .

зависимостей i от φ_r и рН [6] высказать некоторые дополнительные условия. Так, следует предположить, что в интервалах φ_r , где соблюдается тафелевская зависимость, соотношение скоростей отдельных параллельных реакций с изменением φ_r и рН больших изменений не претерпевает. Это можно ожидать, если при рассматриваемых φ_r примерно постоянному заполнению поверхности ХВ (установлено экспериментально [5, 6]) отвечают $\theta_{A_i} \approx \approx \text{const}$. По-видимому, указанные условия выполняются лишь приближенно, что может являться одной из основных причин трудностей количественной трактовки экспериментальных данных по электроокислению CH_3OH в стационарных условиях, особенно в случае щелочных растворов [6].

В настоящей работе, а также в [5, 6] рассматривается механизм электроокисления CH_3OH при постоянном и предельном заполнении поверхности ХВ, в то время как темкинские закономерности, установленные для окисления метанола на гладкой Pt, относятся к области средних $\theta_{\text{ХВ}}$ [8, 9]. По-видимому, можно ожидать определенные расхождения в оценке роли ХВ в процессе электроокисления метанола в случае гладкой и платинированной Pt в связи с различным состоянием ХВ, обусловленным разными условиями проведения опытов. Предварительная активация электрода из гладкой Pt перед снятием каждой точки и короткие интервалы времени (2 — 8 мин.) установления «стационарных» i , φ_r -точек позволяют считать последние «квази — стационарными» по сравнению с Pt/Pt [5, 6].

После введения метанола ($c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,5 \text{ M}$) в соприкосновение с Pt/Pt-электродом, на поверхности которого присутствуют окислы*, в растворе появляется HCOOH в концентрации $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ и $\sim 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ — в 1 N KOH ; H_2CO не обнаруживается; выделение CO_2 наблюдается визуально. Можно заметить определенную аналогию приведенных результатов с данными по анализу продуктов электроокисления CH_3OH в стационарных условиях. Это позволяет предположить, что взаимодействие окислов с CH_3OH , по крайней мере частично, определяется двумя смешанными реакциями — электроокислением метанола и электровосстановлением $\text{O}_{\text{адс}}$, протекающими на разных участках поверхности (аналогично взаимодействию окислов Pt с H_2 согласно [21]).

Поступила
2 июня 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Müller, E. Hochstetter, Z. Elektrochem., **20**, 367 (1914); E. Müller, Z. Elektrochem., **28**, 101 (1922); S. Tanaka, Z. Elektrochem., **35**, 38 (1929).
2. T. O. Pavela, Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A., **59** (1954).
3. M. W. Breiter, S. Gilman, J. Electrochem. Soc., **109**, 622 (1962); S. Gilman, M. W. Breiter, J. Electrochem. Soc., **109**, 1099 (1962); M. W. Breiter, J. Electrochem. Soc., **110**, 449 (1963).
4. Б. И. Подловченко, Е. П. Горгонова, Докл. АН СССР, **156**, 673 (1964).
5. Б. И. Подловченко, О. А. Петрий, Е. П. Горгонова, Электрохимия, **1**, 182 (1965); Хира Лал, О. А. Петрий, Б. И. Подловченко, Электрохимия, **1**, 316 (1965).
6. O. A. Petry, B. I. Podlovchenko, A. N. Frumkin, Hira Lal, J. Electroanal. Chem., **10**, 253 (1965).
7. W. Vielstich, Chem.-Ingr.-Techn., **35**, 362 (1963).
8. С. С. Бескоровайная, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Электрохимия, **2**, 167 (1966); V. S. Bagotzkii, Yu B. Vasiliev, Electrochim. Acta, **11**, 1439 (1966).
9. О. А. Хазова, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Электрохимия, **2**, 267 (1966); Yu. B. Vasiliev, V. S. Bagotzkii, Electrochim. Acta, **12**, 1323 (1967).
10. Дж. Ф. Уокер, Формальдегид, Госхимиздат, М., 1957.
11. Л. Г. Афанасьева, Т. Д. Вербицкая, Сборн. рационал. предл., внедр. в химич. пром., вып. 2, 10 (1964).

* В этих опытах φ_r электрода в ходе анодной поляризации доводился до $\sim 1,5 \text{ в}$, цепь размыкалась и через $\sim 5 \text{ мин}$ вводился в раствор CH_3OH .

12. A. Frumkin, Advances Electrochemistry and Electrochemical Eng., 3, 287 (1963).
13. В. Ф. Стенин, Б. И. Подловченко, Электрохимия, 4, 481 (1967).
14. Б. И. Подловченко, В. Ф. Стенин, Электрохимия, 4, 649 (1967).
15. M. Prigent, O. Bloch, Y.-C. Balaceanu, Bull. Soc. Chim., 368 (1963).
16. J. Giner, Electrochim. Acta, 9, 63 (1964).
17. M. Breiter, Z. phys. Chem., (1968).
18. B. I. Podlovchenko, O. A. Petry, A. N. Frumkin, Hira Lal, J. Electroanal. Chem., 11, 12 (1966).
19. О. А. Петрий, Б. И. Подловченко, Сб.: Топливные элементы, Изд-во «Наука», М., (1968).
20. S. B. Brumer, J. Electrochem. Soc., 113, 1041 (1966).
21. M. W. Breiter, J. Electrochem. Soc., 109, 425 (1962).
22. Б. И. Подловченко, Дис., Московский гос. ун-т, 1964.