

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ПРОСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ *

Совместно с О. А. Петрием и Б. И. Подловченко

[В кн.: Современные проблемы физической химии. Т. 2.
Вопросы кинетики химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1968, с. 196—229]

С 1962 г. на кафедре электрохимии химического факультета МГУ проводятся работы по изучению поведения электродов из металлов платиновой группы в растворах предельных спиртов, альдегидов и кислот. В работах принимают участие аспиранты В. С. Энтина, В. Ф. Стенин, индийский стажер Хира Лал, венгерский стажер Н. Лоханяи, студенты-дипломники и авторы настоящей статьи. Основное внимание в проведенных исследованиях уделялось вопросам природы потенциалов, возникающих в растворах органических веществ, адсорбции и механизма электроокисления органических соединений. Эти проблемы привлекают в последнее время внимание исследователей в связи с созданием топливных элементов.

Систематическое исследование потенциалов, возникающих в растворах спиртов и альдегидов при разомкнутой цепи, было впервые проведено Мюллером и сотр. [1]. В дальнейшем большая экспериментальная работа по изучению поведения Pt/Pt-электрода в растворах органических веществ была выполнена в нашей стране (обзор дан в работе [2]), в том числе и на кафедре электрохимии МГУ [3]. Вопрос о природе потенциалов рассматривается в ряде работ, появившихся в последние годы [4—12]. Можно указать два основных подхода к решению этой проблемы: в одних работах [3, 13—15] предполагается, что возникающие потенциалы в той или иной мере определяются ориентированной адсорбцией органических веществ, в других [1, 4, 5, 10, 12, 16] — адсорбированным водородом, появившимся на поверхности электрода в результате окисления исходных соединений.

На поверхности Pt/Pt-электрода в растворах органических соединений образуются слои прочно адсорбированных веществ [13, 16]. В большинстве работ, насколько можно судить по трактовке экспериментальных результатов, предполагают, что на поверхности присутствуют физически адсорбированные или обратимо хемосорбированные молекулы исходных веществ. Однако в последнее время в некоторых исследованиях [17—19] были получены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что на платине в растворах органических соединений имеет место также необратимая хемосорбция, сопровождаемая глубоким распадом исходных молекул. В связи с этим следует отметить, что диссоциативный характер хемосорбции углеводов и спиртов из газовой фазы на поверхностях катализаторов представляет собой хорошо известное явление и изучен в ряде работ по катализу (см., например, [20, 21]).

* Обобщающая работа, в которой суммированы данные, доказывающие предложенный А. Н. Фрумкиным и сотрудниками механизм окисления широкого класса органических веществ на каталитически активных электродах — через стадию деструктивной хемосорбции. — *Примеч. редкол.*

Механизм электроокисления спиртов и альдегидов обсуждался в работах [1, 3, 16, 18, 22—33]. Одни исследователи предполагают, что стадией, определяющей скорость процесса, является электронный переход [3, 22, 18, 26], другие — химические реакции: дегидрирование или взаимодействие с радикалами ОН [1, 23—25, 27, 34, 35, 36]¹.

В ряде исследований [1, 29, 37, 38, 39] проведено сопоставление каталитической активности различных металлов и их сплавов в реакциях электроокисления органических веществ.

* * *

Для исследования процессов, протекающих при введении электрода в растворы органических веществ, применялся метод, предложенный в работах [13, 16] и более детально разработанный в работе [40]. В раствор электролита, омывающий электрод, поляризованный до заданного потенциала, вводили исследуемое вещество и измеряли изменение потенциала во времени. После установления потенциала раствор с исследуемым веществом сливали и электрод промывали рядом последовательных порций электролита, свободного от кислоты. В последней промывной порции измеряли кривые заряжения, или потенциодинамические кривые, которые обозначены в работе как кривые $Pt(X_{схс})$, где X — исследуемое вещество.

Кривые заряжения снимались при плотности тока $1 \cdot 10^{-4}$ А/см², а потенциодинамические кривые при скорости развертки потенциала 5 мВ/с на электроде с видимой поверхностью 1,78 см².

При измерениях стационарных поляризационных кривых электрод (вращающийся или неподвижный) поляризовали током постоянной силы до тех пор, пока изменение потенциала его не становилось меньше 0,1 мВ/мин.

Для исследования применяли электроды, полученные электроосаждением изучаемых металлов на платиновую фольгу или сетку. Методы приготовления электродов и их характеристики подробно описаны в работах [40—44]. Для получения электролитически смешанных осадков платины и палладия с рутением в работе [42] была разработана методика с применением радиоактивного изотопа рутения ¹⁰⁶Ru. Скелетные катализаторы — родиевый, платино-родиевый, осмиевый — приготавливали из смеси порошков исследуемых металлов с алюминием путем сплавления и последующего разложения в растворе щелочи [44]. Скелетные катализаторы и черни вводили в ячейку завернутыми в частую платиновую сетку.

В работе использовали продажные препараты органических веществ, которые подвергали дополнительной очистке путем перегонки с дефлегматором или на ректификационной колонке. Растворы электролитов приготавливали из высокочистых реактивов на дважды перегнанной воде. Газообразные продукты процессов, протекающих на электродах-катализаторах, анализировали газохроматографически и масс-спектрометрически [45—47].

Значения потенциалов, измеренные относительно обратимого водородного электрода в том же растворе, обозначены через φ_r , а относительно н.в.э. — через φ .

¹ Здесь рассматриваются представления о механизме электроокисления спиртов и альдегидов при низких потенциалах φ_r (до $\sim 0,8$ В по обратимому водородному электроду в том же растворе). Кинетика процессов при более высоких потенциалах изучена в значительно меньшей степени.

Измерения, если это специально не оговорено, проводили при комнатной температуре $20 \pm 2^\circ$.

Проведенные нами исследования показали, что система процессов, определяющих поведение электродов в растворах метанола, несколько проще, чем система процессов в растворах более высоких спиртов и альдегидов. Поэтому изложение экспериментального материала и его обсуждение разделено на две части. В первую очередь будут рассмотрены данные по метанолу.

1. ПОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДУЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРАХ МЕТАНОЛА

О ПРИРОДЕ ПОТЕНЦИАЛОВ,
ВОЗНИКАЮЩИХ В РАСТВОРАХ МЕТАНОЛА [41, 43, 48—50]

На рис. 1 приведены кривые смещения φ_r Pt/Pt-электрода после введения метанола при различных начальных потенциалах φ_r^0 . Как видно из рисунка, значения φ_r , устанавливающиеся после введения метанола (обозначим их через φ_r'), мало зависят от φ_r^0 , пока последний лежит в двойнослойной области (350—750 мВ).

Значение φ_r' незначительно меняется с изменением pH раствора. Как было установлено [48, 49], в отличие от других спиртов жирного ряда [45, 46] метанол не гидрируется с заметной скоростью на Pt/Pt-электроде при $\varphi_r > 0$ и при комнатной температуре.

На кривой заряжения после промывания Pt/Pt-электрода от метанола (кривая 1 рис. 2) имеются две задержки; одна из них *a* отвечает окислению адсорбированного водорода, другая *б* — окислению прочно хемосорбированного вещества. На потенциодинамической кривой Pt(CH₃ОН_{адс}) соответственно имеются две волны: первая отвечает окислению адсорбированного водорода, а вторая — хемосорбированного спирта. Расчет количества хемосорбированного вещества на основании потенциодинамических кривых хорошо согласуется с результатами гальваностатических измерений [51].

Кривые смещения потенциала при введении метанола в контакт с рутением, родием, осмием имеют ряд характерных особенностей, вызванных ранним окислением поверхности этих металлов [41, 43].

Потенциалы, устанавливающиеся в присутствии метанола на различных металлах, также находятся в сильной зависимости от природы электрода. Однако на кривых заряжения и потенциодинамических кривых, измеренных на других платиновых металлах после контакта их с метанолом, во всех случаях в значительных количествах обнаруживается адсорбированный водород (рис. 3).

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что потенциалы электродов в присутствии метанола, очевидно, определяются реакцией его окисления и реакцией



или



Рис. 1. Зависимость кривых смещения потенциала Pt/Pt-электрода при введении метанола (0,7 M $\text{CH}_3\text{OH} + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) от исходного потенциала (мВ)

1 — 53; 2 — 151; 3 — 425;
4 — 492; 5 — 745; 6 — 992

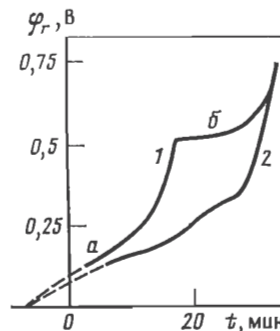
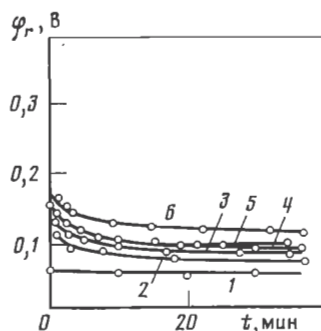


Рис. 2. Кривая заряжения после промывки Pt/Pt-электрода от метанола (1) и анодная кривая заряжения (2) в растворе фона — 0,05 M H_2SO_4 ($c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,5$ моль/л; $\phi_r^0 = 500$ мВ)

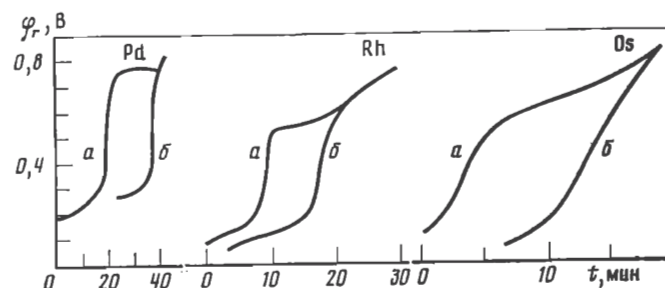


Рис. 3. Кривые заряжения после промывки Pt/Pt-электрода от метанола на палладии, родии и осмии (а) и кривые заряжения в растворе фона — 0,5 M H_2SO_4 (б)

Из-за большой величины тока обмена реакций (1) и (2) [52] устанавливающийся потенциал должен быть близок к равновесному потенциалу реакции (1) в кислых или (2) в щелочных растворах.

Как показано в работах [43, 47, 53], на родиевом и платино-рутениевом электродах при комнатной температуре и на платиновом электроде при 80°C при достаточно высоких концентрациях метанола наблюдается восстановление его адсорбированным водородом и в газовой фазе появляется метан. Таким образом, в указанных случаях необходимо учитывать также протекание реакции гидрирования метанола в ходе установления потенциала.

О ПРИРОДЕ ВЕЩЕСТВА, ХЕМОСОРБИРУЮЩЕГОСЯ ИЗ РАСТВОРОВ МЕТАНОЛА ПРИ РАЗОМКНУТОЙ ЦЕПИ [48, 54, 43]

Экспериментальные результаты, полученные нами, свидетельствуют о том, что на поверхности исследуемых металлов в растворах органических веществ прочно хемосорбируются продукты их распада. Выводы о природе частиц, хемосорбирующихся на Pt/Pt-электроде из растворов метанола, были сделаны в работе [48]. Оказалось, что независимо от концентрации метанола и потенциалов, при которых проводили промывку, количества адсорбированного вещества и водорода, выраженные в зарядах, затраченных на окисление этих веществ, всегда приблизительно пропорциональны, причем коэффициент пропорциональности близок к 1. Их абсолютные величины фактически определяются лишь значениями ϕ_r промывки и тем больше, чем ниже последние. Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены только при предположении, что на поверхности преимущественно хемосорбируются частицы состава HCO , образующиеся в результате потери молекулой метанола трех атомов водорода.

Согласно адсорбционным измерениям при разомкнутой цепи, отвечающим введению метанола при различных φ_r^0 до посадки кислорода (~ 800 мВ), хемосорбированная частица занимает три водородных места (атома платины), т. е. столько атомов Pt, сколько электронов она отдает при окислении до CO_2 .

Анализ кривых заряжения $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{OH}_{\text{адс}})$, измеренных после контакта родия с разбавленными растворами метанола, показывает равенство количеств электричества, затрачиваемых на окисление адсорбированных при φ_r^0 водорода и органического вещества. Этот результат приводит к выводу о том, что на родии также имеет место распад метанола с образованием частицы HCO .

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА [41, 43, 49, 51, 55, 56]

Детальное изучение механизма электроокисления метанола приводит к выводу о необходимости провести различие между механизмом процесса на свободной или незначительно покрытой хемосорбированным веществом поверхности и механизмом электроокисления в стационарных условиях.

Этот вывод был получен на основании расчета скорости окисления метанола по кривым смещения потенциала после введения вещества при разомкнутой цепи и измерений зависимости тока i от времени после момента введения метанола в контакт с Pt/Pt-электродом, потенциал которого поддерживали с помощью потенциостата постоянным при определенных значениях.

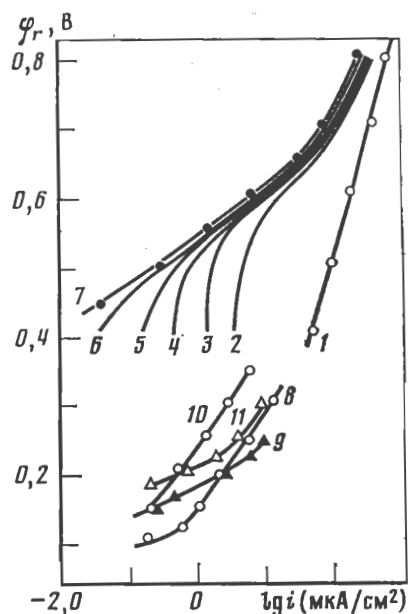
В последних опытах при всех изученных потенциалах наблюдается падение тока окисления органического вещества. На рис. 4 приведены построенные на основе i, t -кривых поляризационные кривые, каждая из которых отвечает определенному интервалу времени после введения метанола. Как видно из рисунка, эффект торможения процесса со временем падает при увеличении φ_r электрода. При $\varphi_r = 0,4$ В отношение первоначального тока (кривая 1) и тока в стационарных условиях (кривая 7) составляет еще $\sim 10^4$.

Для электроокисления метанола на свободной или незначительно покрытой хемосорбированным веществом поверхности характерна малая зависимость от pH раствора при постоянном φ_r . Это позволяет полагать, что окисление метанола в указанных условиях протекает по механизму дегидрирования или за счет взаимодействия с радикалами OH . Принимая во внимание достаточно высокие скорости окисления метанола при потенциалах водородной области, по-видимому, следует предположить механизм дегидрирования. Характерно отметить при этом, что скорость процесса на чистой поверхности платины при φ_r «двойнослойной» области мало зависит от потенциала электрода: коэффициент $\partial \varphi_r / \partial \lg i$ наклона кривой 1 рис. 4 составляет 300—350 мВ. Такой наклон в случае процессов, протекающих по электронному механизму, встречается довольно редко.

При φ_r водородной области скорость дегидрогенизации заметно зависит от потенциала. В кислом растворе в области φ_r 100—300 мВ коэффициент наклона поляризационной кривой составляет ~ 130 мВ, величина коэффициента наклона сильно уменьшается при более низких φ_r . В щелочном растворе коэффициент наклона равен ~ 40 —50 мВ. Как показано в работе [40], тафелевская зависимость скорости дегидрирования от потенциала может быть объяснена с точки зрения кинетики реакций на неоднородных поверхностях. В настоящее время трудно объяснить изменения наклона тафелевских зависимостей. Можно полагать, однако, что наблюдаемое изменение при переходе из водородной области к двойнослойной происходит вследствие больших изменений в покрытии поверхности водородом.

Рис. 4. Зависимость скорости электроокисления метанола от потенциала через различные промежутки времени после введения вещества ($c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,5$ моль/л; фон — $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) (1–7) и кривые, построенные по токам, измеренным в первый момент после введения метанола, в различных растворах (8–11) (i рассчитано на 1 cm^2 истинной поверхности)

1 — начальная кривая; 2 — через 15 с; 3 — через 30 с; 4 — через 1 мин; 5 — через 2 мин; 6 — через 5 мин; 7 — стационарная кривая; 8 — $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ M CH}_3\text{OH}$; 9 — $1 \text{ M KOH} + 0,5 \text{ M CH}_3\text{OH}$; 10 — $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{OH}$; 11 — $1 \text{ M KOH} + 0,1 \text{ M CH}_3\text{OH}$



Высокие скорости дегидрирования метанола на поверхности, свободной от хемосорбированного вещества, можно наблюдать и на потенциодинамических кривых при определенном выборе условий развертки, как было показано нами в работе [56].

При электроокислении метанола в стационарных условиях (кислые растворы) наблюдается незначительная зависимость скорости процесса от pH раствора. В щелочных растворах перенапряжение процесса меньше, чем в кислых, и уменьшается с ростом pH так, что, например, при $i = 1 \text{ mA/cm}^2$ $\partial \varphi_r / \partial \text{pH} \approx -60 \text{ mV}$ [51].

Наклон тафелевской прямой увеличивается с 55–65 мВ для кислых растворов до 85–105 мВ для щелочных.

Как показывают измерения [49, 51] (рис. 5), при поляризации электрода в растворах метанола происходит дополнительное накопление хемосорбированного вещества. При этом также меняется форма задержки, отвечающей окислению хемосорбированного вещества. Так, в гальваностатических условиях на начальном участке кривых появляется максимум (причины этого явления будут обсуждены ниже). Для щелочных растворов при окислении хемосорбированных продуктов кривые заряжения показывают две задержки.

На основании измерений кривых заряжения $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{OH}_{\text{адс}})$ различными плотностями тока и потенциодинамических кривых были построены тафелевские кривые электроокисления хемосорбированных продуктов. Для этого использовали начальные участки потенциодинамических кривых и величины потенциалов площадок на кривых заряжения $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{OH}_{\text{адс}})$ в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и потенциалы начала первой задержки в 1 M KOH . Полученные таким образом кривые были сопоставлены со стационарными поляризационными кривыми электроокисления метанола. Наклоны кривых совпадают, но перенапряжение электроокисления хемосорбированных продуктов выше перенапряжения процесса при наличии метанола в растворе, хотя и близко к нему. Так, в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ различие составляет $\sim 40 \text{ mV}$, а в $1 \text{ M KOH} \sim 85 \text{ mV}$. Если построить i , φ_r -кривые электроокисления хемосорбированного вещества по потенциалам максимумов на кривых заряжения в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, то различие в перенапряжениях становится больше, так что скорости процессов окисления хемосорбированного вещества и в присутствии метанола в растворе будут отличаться уже более чем на порядок [51].

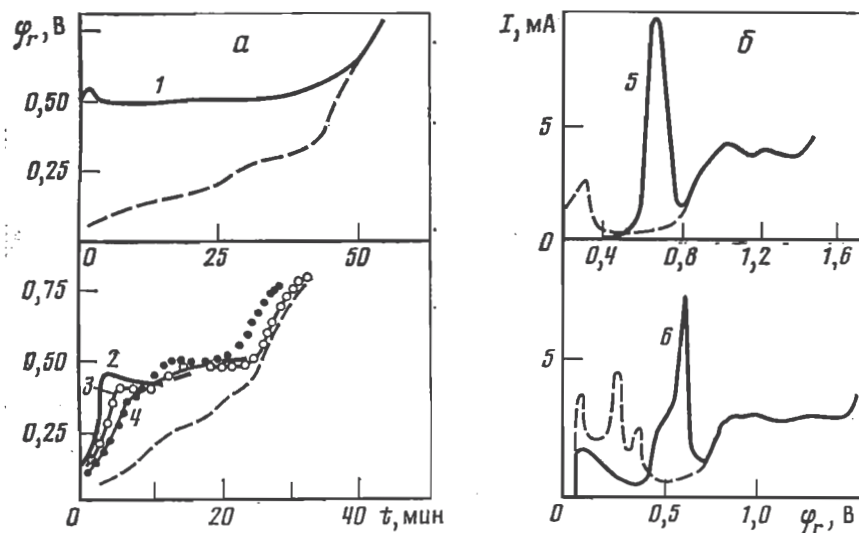


Рис. 5. Кривые заряжения (а) и потенциодинамические кривые (б) электроокисления веществ хемосорбирующихся при поляризации на Pt/Pt-электроде в 0,05 М H_2SO_4 + 0,5 М CH_3OH (1, 5) и в щелочных растворах 0,5 М CH_3OH (2—4, 6)

2 — 0,1 М КОН; 3, 6 — 1 М КОН; 4 — 10,7 М КОН. Пунктирные кривые — в растворе фона

Как видно из рис. 5, увеличение рН приводит к уменьшению перенапряжения начала окисления хемосорбированного вещества, причем зависимость примерно такая же, как и для процесса в присутствии метанола в растворе.

Отмеченный выше параллелизм в закономерностях процесса электроокисления хемосорбированного вещества, оставшегося на электроде после промывки, и процесса в присутствии метанола в растворе заставляет предположить, что электроокисление метанола в стационарных условиях определяется окислением продуктов его хемосорбции. Однако наблюдается заметное различие в скоростях двух указанных процессов, которое, как будет показано далее, для других электродных реакций может достигать и больших величин. По-видимому, некоторая доля частиц, менее прочно связанных поверхностью и легче окисляющихся, удаляется в процессе промывки электрода. Установление характера адсорбции этих частиц требует дальнейшего исследования.

Так как в кислых растворах перенапряжение окисления CH_3OH в случае присутствия его в растворе и перенапряжение окисления хемосорбированного вещества сравнительно мало зависят от рН, то наиболее вероятно, что медленной стадией процесса является взаимодействие хемосорбированных частиц с радикалами $\text{OH}\cdot$, например



где RH — хемосорбированная частица, участвующая в стадии, определяющей скорость электроокисления.

При постоянстве покрытия поверхности органическим веществом в тафелевской области кинетические уравнения, отвечающие такому предположению, имеют следующий вид:

$$i = k \exp \left(\frac{F\varphi_r}{RT} \right), \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \lg i}\right)_{\text{pH}} = 2,3 \frac{RT}{F}, \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \text{pH}}\right)_{\varphi_r} = 0, \quad (6)$$

где i — скорость электроокисления; k — константа; F — число Фарадея; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Как было показано в работе [51], особенности механизма электроокисления метанола в щелочных растворах могут быть объяснены при предположении об участии в процессе ионов OH^- .

Изучение процессов, протекающих при контакте метанола с поверхностями Pd, Rh, Ru и Os [41, 43], приводит к аналогичному выводу о различии механизма процессов на свободной и занятой хемосорбированным веществом поверхности электрода.

Стационарные поляризационные кривые на различных платиновых металлах сопоставлены на рис. 6. Из полученных данных следует, что наиболее высоких скоростей окисления удается достичь на платиновом электроде, тогда как на рутении и осмии процесс при сравнительно низких потенциалах тормозится вследствие адсорбции кислорода. Электроокисление метанола протекает в кислых растворах на палладии с большим перенапряжением. На всех изученных металлах перенапряжение электроокисления метанола в щелочных растворах ниже, чем в кислых. Однако ускорение процесса щелочами различно на разных электродах. Наибольшей величины оно достигает на палладированном, платинированном и родированном электродах. Большие различия наблюдаются в наклонах поляризационных кривых на различных металлах. Так, на палладии в кислоте коэффициент наклона поляризационных кривых составляет ~ 95 — 100 мВ, а на родии ~ 34 мВ. Эти данные указывают на сложный характер процесса электроокисления метанола на платиновых металлах.

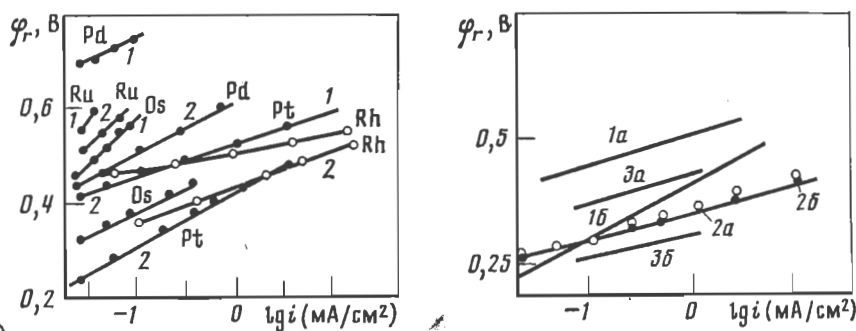


Рис. 6. Стационарные поляризационные кривые электроокисления метанола в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (1) и 1 M KOH (2) на платиновых металлах

Концентрация метанола $0,5$ моль/л для Pt, Rh, Pd и 3 моль/л для Os и Ru. Токи приведены в расчете на 1 cm^2 видимой поверхности электрода

Рис. 7. Поляризационные кривые электроокисления $0,5 \text{ M}$ метанола в стационарных условиях на платинированной платине (1) и электролитически смешанных осадках платины и рутения (Pt : Ru = $9 : 1$) (2) и палладия и рутения (Pd : Ru = $39 : 11$) (3)

Фон — $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (a) и 1 M KOH (б)

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ
СМЕШАННЫХ ОСАДКАХ (Э.С.О.) ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ С РУТЕНИЕМ

Известно, что во многих случаях каталитическая активность э.с.о. значительно выше, чем каждого из металлов в отдельности (см., например, [2]). Наиболее интересные результаты были получены нами при исследовании платино-рутениевых катализаторов [47, 50]. Подробное изучение систем платина—рутения и палладий—рутения 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 [57—59]. В последнее время Дж. Бокрисом с сотр. [29] была показана высокая каталитическая активность сплавов платины и рутения в реакции электроокисления метанола. Адсорбционные и каталитические свойства рутениевого электрода изучались электрохимическим методом в работе [60].

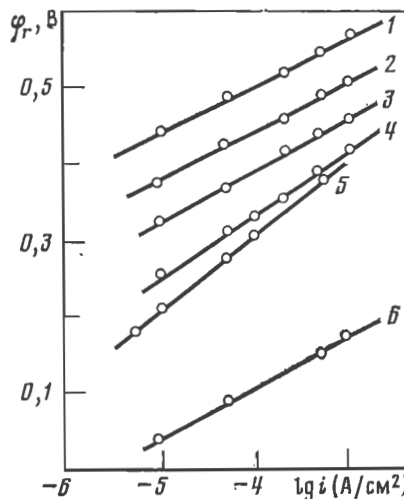
На электродах из э.с.о. платины и рутения с 5, 10, 23 и 30% последнего нами были измерены кривые смещения φ_r при введении метанола, стационарные поляризационные кривые и кривые электроокисления хемосорбированных продуктов. Согласно этим измерениям, активность э.с.о. в зависимости от его состава в реакции электроокисления метанола проходит через максимум и превышает при этом активность платинированной платины. Переход к электродам с наиболее высокой активностью происходит при содержании рутения в осадке от 5 до 10%. На таких электродах в кислоте при достаточно высоких концентрациях метанола наблюдается восстановление его адсорбированным водородом с образованием метана [47].

На рис. 7 сопоставлены поляризационные кривые электроокисления метанола в стационарных условиях на э.с.о. платины и рутения при $Pt : Ru = 9 : 1$ и на платинированном электроде. В 0,5 М H_2SO_4 перенапряжение процесса на э.с.о. примерно на 150 мВ ниже, чем на Pt/Pt-электроде. Коэффициент наклона тафелевских прямых составляет ~ 60 мВ в случае Pt и ~ 50 —60 мВ на э.с.о. На э.с.о. в 1 М КОН перенапряжение окисления метанола на 60—70 мВ ниже, чем на Pt/Pt при плотности тока 2,5 мА/см². Поляризационные кривые на э.с.о. в кислом и щелочном растворах практически совпадают друг с другом, тогда как на платинированной платине они сильно расходятся.

Сравнение кривых электроокисления веществ, хемосорбирующихся при поляризации электродов на Pt и э.с.о. при $Pt : Ru = 9 : 1$, показывает, что наблюдаются заметные различия в потенциалах начала окисления, характере окисления и потенциалах полного окисления хемосорбирующихся веществ на этих электродах. Перенапряжение окисления в случае э.с.о. ниже на ~ 200 мВ, чем на Pt/Pt-электроде в 0,5 М H_2SO_4 . Кривые электроокисления на э.с.о. в кислом и щелочном растворах 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 [51].

Как показывают измерения поляризационных кривых на э.с.о. палладия и рутения, в этом случае также наблюдается максимум каталитической активности при низком весовом процентном содержании рутения (20—30%). Палладиево-рутениевые осадки оказываются несколько менее активными для электроокисления метанола в кислых растворах, чем сплавы платины и рутения, но превосходят по активности платинированную платину в этой реакции [41].

Рис. 8. Поляризационные кривые электроокисления метанола в растворах 0,05 М H_2SO_4 + 5 М CH_3OH (1—4) при температурах 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80° С (4), в растворе 0,1 М KOH + 3,7 М CH_3OH при 80° С (5) и в растворе 8 М KOH + 3,7 М CH_3OH при 80° С (6)



Таким образом, введение рутения в осадок вызывает значительное улучшение каталитических свойств платины и палладия в реакции электроокисления метанола.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОВЕДЕНИЕ Pt/Pt-ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ МЕТАНОЛА [53]

Как показало исследование, при увеличении температуры от 20 до 80° С основным процессом, определяющим изменение потенциала Pt/Pt-электрода после введения метанола в случае не очень высоких концентраций последнего (≤ 1 М), по-прежнему остается процесс распада молекул CH_3OH на $\text{H}_{\text{адс}}$ и хемосорбирующуюся частицу состава HCO .

В случае высоких концентраций метанола при 80° С на активных электродах наблюдается достижение отрицательных потенциалов и выделение пузырьков газа. Последний, согласно данным хроматографического анализа, состоит² из водорода (15—20%), метана (7—10%) и азота (70%) (азот использовали в качестве инертного газа). В концентрированных щелочных растворах метанола (2—8 М KOH + 3—5 М CH_3OH) на активных электродах при 80° С также достигаются потенциалы ниже обратимого водородного, однако выделяющийся газ, кроме азота, содержит только водород. Выделение водорода в щелочных растворах можно было наблюдать при потенциалах более положительных, чем водородный ($\sim +30$ мВ). Явление выделения водорода при анодных потенциалах на платине было обнаружено нами также в растворах муравьиной кислоты, оно будет обсуждено в разделе II.

Из зависимости скорости окисления метанола от температуры (рис. 8) была рассчитана эффективная энергия активации процесса электроокисления в кислых растворах, которая составляет 15—15,5 ккал/моль при 500 мВ и 21,8—23,4 ккал/моль при 350 мВ и заметно превышает величину энергии активации процесса дегидрирования метанола, определенную в работе [61].

Сопоставление скорости электроокисления метанола в стационарных условиях и хемосорбированных веществ приводит к выводу, что при повышенных температурах процесс также определяется в первом приближении окислением продуктов хемосорбции.

² Здесь и далее состав газов приводится в объемн. %.

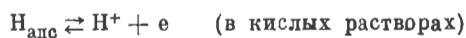
II. ПОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДУЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРАХ СПИРТОВ, СОДЕРЖАЩИХ БОЛЕЕ ОДНОГО УГЛЕРОДНОГО АТОМА, АЛЬДЕГИДОВ И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

О ПРОЦЕССАХ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ КОНТАКТЕ
Pt/Pt-ЭЛЕКТРОДА С РАСТВОРАМИ СПИРТОВ И АЛЬДЕГИДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ БОЛЕЕ ОДНОГО УГЛЕРОДНОГО АТОМА [45, 46, 62]

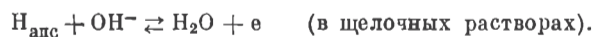
Спирты и альдегиды, содержащие более одного углеродного атома, при введении в раствор, когда φ_r отвечает потенциалу «двойнослойной» области, подобно метанолу, вызывают резкое смещение φ_r Pt/Pt-электрода в катодную сторону (см., например, рис. 9). В отличие от метанола, однако, при достаточно высоких концентрациях рассматриваемых веществ ($>0,1$ М) минимальное значение φ_r обычно достигается сравнительно быстро, после чего φ_r электрода либо не меняется, либо начинает смещаться в положительную сторону. Последний эффект особенно характерен для альдегидов, но в определенных условиях он может быть достаточно четко выражен и у предельных спиртов. Значения φ_r^0 , устанавливающиеся в растворах C_2H_5OH , C_3H_7OH , C_4H_9OH , CH_3CHO и C_2H_5CHO , лежат заметно выше (140—210 мВ), чем φ_r^0 в растворах метанола, однако, как и в последнем случае, мало зависят от φ_r^0 и pH раствора.

На кривых заряжения и потенциодинамических кривых $Pt(X_{адс})$ после промывки электрода от рассматриваемых соединений X имеются задержки, отвечающие окислению хемосорбированных веществ, которые по величине значительно превышают аналогичные задержки в случае метанола. Значения коэффициентов k , выражающие отношение количеств хемосорбированных вещества и водорода [51, 48], составляют для этих веществ 1,1—1,8. В небольших количествах на поверхности электрода обнаруживается и адсорбированный водород (рис. 10).

Эти данные позволяют полагать, что φ_r^0 , возникающие в растворах спиртов и альдегидов, содержащих более одного углеродного атома, так же как и в случае метанола, определяются некоторыми окислительно-восстановительными системами. Основное значение для устанавливающих φ_r^0 должен иметь адсорбированный водород. Вместе с тем рассматриваемые вещества проявляют ряд характерных особенностей, заставляющих предположить, что система процессов, определяющих установление φ_r^0 в растворах C_2H_5OH , C_3H_7OH , C_4H_9OH и альдегидов, не ограничивается только реакциями окисления этих веществ и реакциями



или



Различие в поведении рассматриваемых веществ и метанола наиболее резко проявляется при сравнении кривых смещения φ_r после введения исследуемых соединений при φ_r^0 , близких к 0. В случае спиртов и альдегидов, содержащих более одного углеродного атома, в указанных условиях наблюдается смещение φ_r в положительную сторону (см. рис. 9) и выделение пузырьков газа. Хроматографический анализ этого газа показал, что он состоит из продуктов гидрирования исходных веществ. Выделение газообразных продуктов происходит и

Рис. 9. Зависимость кривых смещения потенциала Pt/Pt-электрода при введении этанола от исходного φ_r
1 — 60; 2 — 240; 3 — 500; 4 — 1045 мВ. $c_{C_2H_5OH} = 0,5$ моль/л;
фон — 0,05 М H_2SO_4

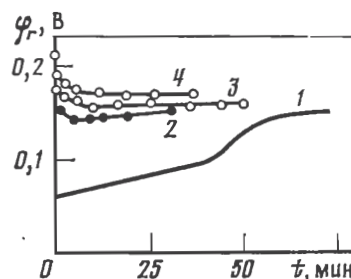
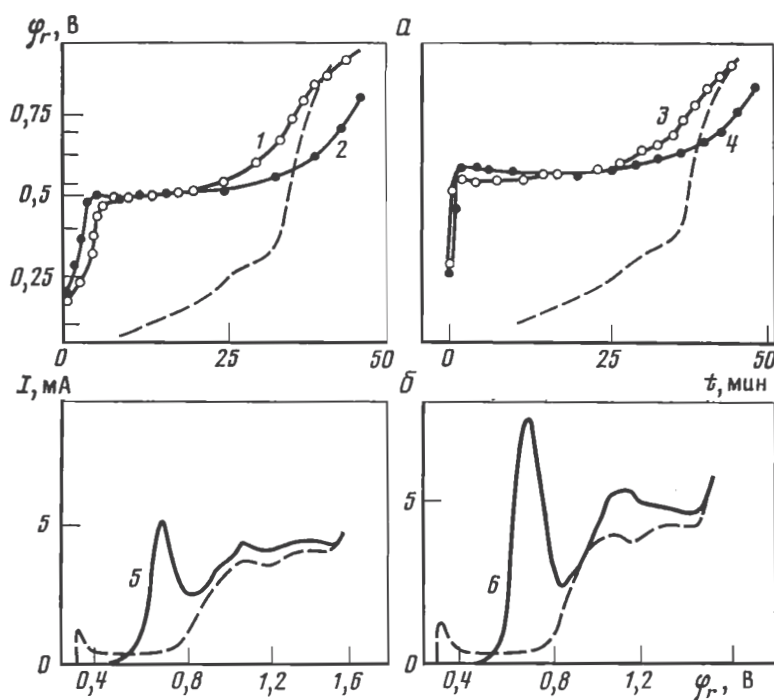


Рис. 10. Кривые заряжения (а) и потенциодинамические кривые (б) электроокисления хемосорбированных при разомкнутой цепи этанола (1, 2, 5) и ацетальдегида (3, 4, 6)

Вещества вводили при 500 мВ (1, 3, 5, 6) и 60 мВ (2, 4). Пунктирные кривые — фон 0,05 М H_2SO_4



при введении спиртов и альдегидов в соприкосновение с Pt/Pt-электродом, поляризованным до φ_r «двойнослойной» области.

В табл. 1 приведены результаты анализа газов, выделяющихся после введения спиртов и ацетальдегида при φ_r , близких к 0, и при φ_r «двойнослойной» области. Как видно из таблицы, при приведении спиртов в контакт с электродом, насыщенным водородом, в газовой фазе преобладает углеводород, содержащий столько же углеродных атомов, сколько содержит и исходный спирт. При соприкосновении же дегазированного Pt/Pt-электрода с растворами спиртов наблюдается преимущественный разрыв по C_1-C_2 -связи. Согласно опыту 5, распад бутанола в небольшой степени происходит и по C_2-C_3 -связи. Следовательно, дегазированная поверхность Pt/Pt-электрода оказывает более сильное деструктивное действие на спирты, чем поверхность, на которой присутствует адсорбированный водород. Полученные данные также показывают, что группа

ОН снижает прочность связи >C-C<

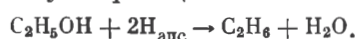
Таблица 1

№ опыта	Вещество	Концентрация, моль/л	Φ_r^0 , мВ	Φ_r' , мВ	Данные анализа газов, объемн. %			
					CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
1	C ₂ H ₅ OH	2	57	159	13,4	86,6	—	—
2	C ₂ H ₅ OH	2	499	157	68,2	31,8	—	—
3	C ₃ H ₇ OH	1	54	140	—	19,3	76,3	4,4
4	C ₄ H ₉ OH	Насыщенный раствор	41	131	<1	<1	23	76
5	C ₄ H ₉ OH	То же	511	138	—	2,8	69,4	27,8
6	CH ₃ CHO	0,7	38	184	54	46	—	—

Выделение продуктов гидрирования в случае введения спиртов при Φ_r «двойнослойной» области свидетельствует об их самогидрировании. При этом часть спирта и продуктов его распада окисляется. Таким образом, на поверхности Pt/Pt-электрода в растворах изучаемых веществ протекает реакция типа известной реакции Канниццаро. Рассмотрение термодинамических данных для этанола, пропанола и бутанола показывает, что указанная реакция с термодинамической точки зрения представляет закономерное явление [46]. Аналогичное утверждение справедливо и по отношению к альдегидам³.

Особого внимания заслуживает тот факт, что при контакте Pt/Pt-электрода с растворами пропанола (опыт 3 в табл. 1) в газовой фазе появляется бутан, который следует рассматривать как продукт частичной рекомбинации радикалов C₂H₅, первоначально образующихся при разрыве C₁—C₂-связи.

При введении спиртов и альдегидов при Φ_r^0 , близких к 0, по мере снятия адсорбированного водорода на поверхности электрода, так же как и в случае Φ_r^0 «двойнослойной» области, начинают протекать процессы дегидрирования, самогидрирования и распада. Так, например, в случае этанола ($\Phi_r^0 \sim 60$ мВ) удалось собрать газа примерно в 2 раза больше, чем могло образоваться согласно расчету по реакции



В связи с этим во многих случаях, по-видимому, можно ожидать, что различие в конечных состояниях поверхности Pt/Pt-электрода при введении его в контакт со спиртами и альдегидами при низких и высоких Φ_r^0 (в интервале 50—700 мВ) будут невелики. Действительно, в достаточно концентрированных растворах спиртов и альдегидов на Pt/Pt наблюдалось сравнительно небольшое расхождение как в значениях Φ_r' , так и в характеристиках кривых заряжения Pt(X_{адс}), отвечающих различным Φ_r^0 .

Таким образом, в растворах спиртов и альдегидов, содержащих более одного углеродного атома, при установлении стационарного потенциала протекают

³ Экспериментально самогидрирование альдегидов в присутствии металлических катализаторов (Pt и Pd) на примере сахаров было установлено еще в работах Х. Виланда [63] и А. Н. Баха [64, с. 327]. Самогидрирование же предельных спиртов на Pt/Pt-электроде при комнатной температуре нами, по-видимому, обнаружено впервые.

процессы дегидрирования, гидрирования, самогидрирования исходных веществ и продуктов их распада (в основном по C_1-C_2 -связи). Возникающая и поддерживаемая в результате протекания этих процессов некоторая стационарная концентрация $N_{адс}$ на поверхности электрода определяет конечный потенциал, так как трудно предположить, чтобы ток обмена каких-либо процессов был соизмерим с током обмена $N_{адс}$ [52] даже тогда, когда его очень мало. Количество $N_{адс}$ при данном φ_r определяется степенью заполнения поверхности хемосорбированным веществом и, следовательно, при одном и том же электролите фона может меняться в зависимости от природы исследуемого соединения, его концентрации и других факторов. Так, например, как показано в работе [46], в растворах этанола с изменением его концентрации от 10^{-3} до 3 моль/л (фон — 0,5 М H_2SO_4) при практически одинаковых φ_r количество водорода, адсорбированного на электроде, уменьшается в 4—5 раз, что связано с увеличением заполнения поверхности хемосорбированным веществом.

Так как при контакте Pt/Pt-электрода с растворами рассматриваемых веществ протекают процессы дегидрирования и деструктивного гидрирования исходных молекул и продуктов их превращений, на поверхности можно ожидать хемосорбцию частиц типа HCO , $RCHON$, C_nH_{2n+1} , C_nH_{2n} и т. д.

В пользу хемосорбции в растворах различных спиртов (включая и метанол) и альдегидов частиц одинакового состава (например, HCO) свидетельствует тот факт, что начало окисления хемосорбированных веществ всегда характеризуется приближенно одинаковым φ_r , который, например, в 0,05 М H_2SO_4 при $i = 1 \cdot 10^{-4}$ А/см² составляет 500 (± 20) мВ (для альдегидов рассматриваются значения φ_r после максимума).

При гидрировании пропанола и бутанола в слое адсорбированного водорода (опыты 1 и 6 в табл. 1) несмотря на разрыв C_1-C_2 -связи метан в заметных количествах не образуется. По-видимому, можно предположить либо образование в растворе метанола, либо хемосорбцию на поверхности электрода частицы, включающей C_1 -атом, например HC_1O , что кажется более вероятным.

С другой стороны, анализ ряда экспериментальных данных приводит к выводу о неоднородности адсорбированных частиц. Так, с увеличением числа углеродных атомов в молекуле спирта окисление хемосорбированного вещества заканчивается при более высоких φ_r , как следует из гальваностатических и потенциодинамических измерений.

При пропускании водорода лишь около 50% вещества, хемосорбированного в растворах этанола, удаляется с поверхности электрода. Это указывает, по-видимому, на присутствие в хемосорбированном веществе как частиц, довольно легко реагирующих с водородом, так и частиц, практически не вступающих во взаимодействие с ним.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОВЕДЕНИЯ Pt/Pt-ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ ФОРМАЛЬДЕГИДА И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ [62]

Формальдегид в некоторых отношениях ведет себя отлично от альдегидов, содержащих большее число углеродных атомов. В его присутствии устанавливаются практически столь же низкие значения τ_r (рис. 11), как и в растворах метанола (70—90 мВ), хотя формальдегид гидрируется водородом, адсорбированным на платине (кривая 1, рис. 11, а). Так как при гидрировании формальдегида в сернокислых растворах выделения газообразных продуктов не наблюдается, то, очевидно, этот процесс протекает лишь до образования метанола.

Кривые смещения φ_r в кислых растворах формальдегида при 80° С (рис. 11, б) как по форме, так и по значениям возникающих φ_r близки к соответствующим кривым при комнатной температуре. Вероятно, увеличение скоростей процессов гидрирования и дегидрирования H_2CO с ростом температуры в кислых растворах происходит приблизительно одинаково. В щелочных растворах формальдегида при повышенных температурах наблюдается установление потенциалов ниже обратимого водородного и бурное выделение водорода (рис. 11, в). Таким образом, при переходе от кислых к щелочным растворам со-

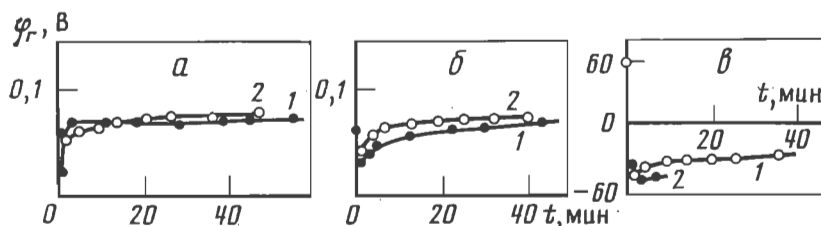


Рис. 11. Кривые смещения потенциала Pt/Pt-электрода после введения формальдегида при 60 (1) и 500 мВ (2)

а — при 20° С, фон — 0,05 М H_2SO_4 ; б — при 80° С, фон — 0,05 М H_2SO_4 ; в — при 80° С, фон — 7 М КОН. Концентрация формальдегида 0,1—0,6 моль/л

отношение скоростей окисления и гидрирования H_2CO в условиях измерения кривых сдвига φ_r изменяется в пользу первого процесса.

Как было показано в работе [45], минимум на кривых смещения потенциала после приведения вещества в контакт с Pt/Pt-электродом характерен для соединений, способных как окисляться, так и восстанавливаться на поверхности электрода, обусловлен конкуренцией указанных процессов и свидетельствует о том, что процесс гидрирования первоначально несколько заторможен.

Кривые смещения потенциала Pt/Pt-электрода после введения HCOOH аналогичны соответствующим кривым для метанола. Однако в растворах HCOOH накапливается примерно в два раза больше адсорбированного продукта при $\varphi_r^0 \sim 500$ мВ ($k \approx 0,90$), чем в растворах CH_3OH и, в отличие от последних, заметные количества адсорбированного продукта ($k \approx 0,45$) обнаруживаются в случае $\varphi_r^0 = 60$ мВ. Соотношение количеств адсорбированного водорода и хемосорбированного вещества не постоянно и может принимать значения, существенно превосходящие 1 (>7). Эти результаты сходны с теми, которые были получены для этанола, и заставляют предположить гидрирование муравьиной кислоты на Pt/Pt-электроде при $\varphi_r > 0$. Согласно адсорбционным измерениям, хемосорбированная частица занимает столько же мест (атомов Pt), сколько электронов отдает при окислении. Возможно, что в растворах HCOOH хемосорбируется та же частица, что и в растворах CH_3OH , т. е. частица состава HCO , образующаяся в результате гидрирования муравьиной кислоты.

После введения HCOOH при $\varphi_r^0 < 100$ мВ в 0,05 М и 0,5 М H_2SO_4 потенциал электрода достигал значений близких к 0 ($\sim 4 - 20$ мВ). В этих случаях при $\varphi_r \leq 30$ мВ наблюдалось выделение с электрода пузырьков газа. Анализ последнего показал, что он состоит лишь из водорода и применявшегося для очистки растворов от кислорода инертного газа (азота или аргона). Не вступая в противоречие с предположением, что устанавливающиеся в растворах органических веществ φ_r определяются $\text{H}_{\text{адс}}$, выделение водорода при низких

$\varphi_r > 0$ в растворах НСООН можно объяснить тем, что молекулярный водород является результатом взаимодействия продуктов, образующихся при контакте НСООН с Pt/Pt-электродом. При этом также необходимо предположить замедленность процесса адсорбции водорода $H_2 \rightarrow 2H_{адс}$.

Аналогичное предположение высказывалось и ранее [65] для объяснения выделения газообразного водорода при значительных анодных поляризациях ряда металлов (Cu, Ag, Au и др.) в щелочных растворах формальдегида. Интересно также отметить, что известны неэлектрохимические реакции окисления, которые сопровождаются выделением водорода [66].

О КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ РАССМАТРИВАЕМЫХ ВЕЩЕСТВ.
ОСОБЕННОСТИ КРИВЫХ ЗАРЯЖЕНИЯ Pt($H_{адс}$) [40, 56, 51, 62]

Изучение поведения Pt/Pt-электрода в растворах спиртов с числом углеродных атомов больше одного и альдегидов приводит к выводу о том, что, как и в случае метанола, необходимо провести различие между процессами на чистой поверхности (в первый момент после введения органических соединений) и процессом в стационарных условиях. Так, выделение газов, активно происходящее в первое время, довольно быстро тормозится и, например, через сутки при стационарном потенциале протекает уже крайне медленно. Как известно, при измерениях стационарных поляризационных кривых в растворах спиртов и альдегидов выделения газообразных продуктов не наблюдается⁴.

Высокие скорости дегидрирования спиртов и альдегидов на поверхности платины, свободной от хемосорбированного вещества, можно установить по результатам измерений временной зависимости тока после их введения, когда φ_r поддерживается постоянным, а в случае соединений, гидрирующихся с невысокой скоростью при низких φ_r (например, этанола), и по первой потенциостатической развертке после введения вещества при $\varphi_r = 0,05$ В.

Стационарные $\lg i$, φ_r -кривые в кислых растворах этанола в соответствии с результатами потенциодинамических измерений в интервале φ_r 300—450 мВ характеризуются плохой воспроизводимостью, значительной зависимостью от направления изменения величин тока и уменьшением наклона при низких φ_r . В щелочных растворах этанола стационарное состояние устанавливается быстрее. Очень медленно устанавливаются стационарные потенциалы при снятии поляризационных кривых в растворах муравьиной кислоты (при $i < 10^{-4}$ мА/см² $d\varphi_r/dt$ составляет более 0,1 мВ/мин через интервалы времени в несколько часов). В табл. 2 приведены значения наклонов стационарных тафельских кривых для 0,5 М растворов этанола, формальдегида и муравьиной кислоты.

При потенциалах, выше указанных в последнем столбце табл. 2, наблюдается пассивация процесса электроокисления.

Коэффициенты наклона поляризационных кривых электроокисления хемосорбированного этанола и при наличии C_2H_5OH в растворе близки и составляют 100—120 мВ, однако скорость окисления хемосорбированного вещества примерно в 10 раз меньше скорости электроокисления C_2H_5OH при наличии его в растворе. Таким образом, эффект удаления в процессе промывки менее прочно связанных с поверхностью и легче окисляющихся частиц в случае этанола выражен несколько сильнее, чем в случае метанола. Еще более сильно эффект удаления слабосвязанных частиц выступает для муравьиной кислоты, где раз-

⁴ Согласно работе [18], практически единственными продуктами электроокисления этанола при низких φ_r являются ацетальдегид и уксусная кислота.

Таблица 2

Вещество	Фон	$d\varphi_r/d \lg i$, мВ	Интервал потенциалов, мВ
C ₂ H ₅ OH	0,5 М Н ₂ SO ₄	95—115	400—550
	0,1 М КОН	70—80	300—450
H ₂ CO	0,05 М Н ₂ SO ₄	55—65	420—550
	0,1 М КОН	80—90	180—320
HCOOH	0,05 М Н ₂ SO ₄	50—60	300—450
HCOONa	0,1 М КОН	60—70	280—360

личие в перенапряжениях достигает ~ 200 мВ. Во всех случаях, однако, поляризационные кривые окисления хемосорбированных частиц и при наличии вещества в растворе имеют практически одинаковый наклон [62].

В первом разделе статьи отмечались трудности объяснения кинетических данных по электроокислению метанола. Экспериментальные результаты, приведенные выше, показывают, что процесс электроокисления рассматриваемых веществ, по-видимому, протекает сложнее. Так, например, в настоящее время не представляется возможным достаточно строго объяснить особенности установления стационарного состояния, причины различия в наклонах тафелевских кривых для изученных веществ, а также сами значения этих наклонов. Для решения указанных вопросов требуются дальнейшие экспериментальные работы.

Характерной особенностью кривых заряжения Pt(X_{адс}) в кислых растворах для всех изученных веществ является либо незначительное изменение τ , с количеством пропущенного электричества на начальном участке задержки электроокисления (см., например, рис. 2 и 10), либо даже наличие максимума на кривых (см., например, рис. 5, 10). Максимум особенно хорошо выражен для веществ, хемосорбирующихся при разомкнутой цепи в растворах альдегидов и после поляризации в кислых растворах всех изученных веществ. Указанные особенности, по-видимому, являются следствием того, что процесс окисления хемосорбированного вещества определяется не только его количеством, но и долей свободной поверхности. Последнее может быть связано с участием в процессе окисления частиц, адсорбирующихся на местах, не занятых хемосорбированным веществом, например радикалов ОН. Форма проявления рассматриваемого эффекта, очевидно, в сильной мере должна зависеть как от абсолютной величины свободной поверхности, так и от характера распределения хемосорбированных частиц на поверхности электрода, взаимодействия частиц между собой и других факторов. Этим, по-видимому, можно объяснить наблюдаемую сложную зависимость формы кривых заряжения Pt(X_{адс}) от природы органического вещества и условий проведения эксперимента. Существенное значение при этом имеют рН раствора и особенно присутствие в электролите специфически адсорбирующихся анионов.

На кривых электроокисления веществ, хемосорбирующихся при поляризации Pt/Pt-электрода в щелочных растворах этанола, формальдегида и формил-иона, подобно тому, как в случае щелочных растворов метанола, наблюдаются две задержки (рис. 12). Для их объяснения наиболее вероятно предположить присутствие на поверхности двух форм хемосорбированного вещества,

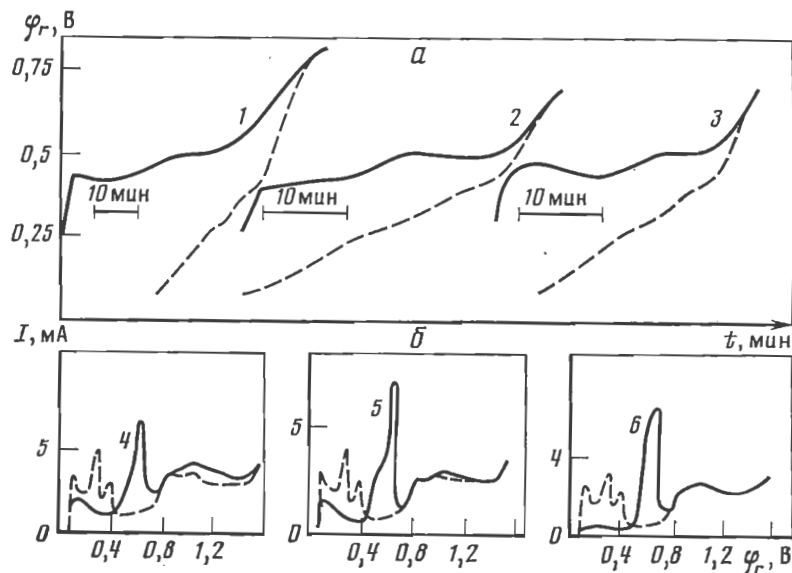


Рис. 12. Кривые заряжения (а) и потенциодинамические кривые (б) электроокисления веществ, хемосорбированных при поляризации Pt/Pt-электрода в щелочных растворах этанола (1, 4), формиата натрия (2, 5) и формальдегида (3, 6)

Пунктирные кривые — фон 0,1 М КОН

Возможно, первая задержка отвечает форме, образующейся вследствие взаимодействия хемосорбированных частиц с анионами OH^- .

Согласно [45, 49, 67] в присутствии анионов галоидов в кислых растворах падает скорость смещения φ_r после введения спиртов и альдегидов, уменьшается количество хемосорбированного вещества и повышается перенапряжение его электроокисления. Эффект действия анионов увеличивается в ряду $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$. Рассматриваемые явления указывают на торможение процессов гидрирования, дегидрирования, распада и хемосорбции и электроокисления хемосорбированных веществ в результате специфической адсорбции анионов.

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ДРУГИХ МЕТАЛЛАХ ГРУППЫ Pt И ИХ СПЛАВАХ [43, 47]

Так как платино-рутениевые смешанные осадки показали высокую активность в процессе электроокисления метанола, представляло интерес исследовать в присутствии этого катализатора и другие реакции органических соединений. Адсорбционные измерения и снятие поляризационных кривых проводились на электролитически смешанных осадках с содержанием 10—20% Ru, опыты по сбору газообразных продуктов — на сплаве, содержащем 15% Ru.

Результаты анализа газообразных продуктов, выделяющихся при контакте $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и CH_3CHO с (Pt + Ru)-катализатором, и значения устанавливаемых потенциалов φ_r приведены в табл. 3. Сравнение данных табл. 1 и 3, а также значительно более высокая скорость газовыделения на (Pt + Ru)-катализаторе, чем на Pt/Pt, показывают, что смешанный (Pt + Ru)-катализа-

Таблица 3

Вещество (концентрация 3 моль/л)	Фон	φ_r^0 , мВ	Δt , ч	φ_r' , мВ	Данные анализа *, об.емн. %			
					H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
C ₂ H ₅ OH	0,5 М H ₂ SO ₄	504	16	50,5	—	92	1	—
	1 М NaOH	500	2	36	3	96	8	—
	0,5 М H ₂ SO ₄	60	2,5	28	8	55	37	—
	1 М NaOH	60	1,5	7,1	9	90	Следы	—
C ₃ H ₇ OH	0,5 М H ₂ SO ₄	400	0,75	75,7	—	35	50	15
	1 М NaOH	500	12	33	—	31	68	Следы
	0,5 М H ₂ SO ₄	60	0,75	34,9	—	30	40	30
	1 М NaOH	60	1,5	7,8	—	11	88	Следы
CH ₃ CHO	0,5 М H ₂ SO ₄	500	3,5	187,4	—	95	5	—
	0,5 М H ₂ SO ₄	60	12	188	—	89	11	—

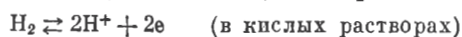
* Анализ газов на бутан не проводили.

тор оказывает более сильное дегидрирующее, гидрирующее и деструктивное действие на спирты и альдегиды, чем Pt/Pt.

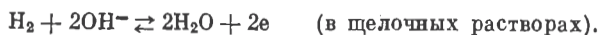
После приведения пропанола и этанола в контакт с (Pt + Ru)-электродом независимо от потенциала введения наблюдается смещение φ_r только в отрицательную сторону и установление значений φ_r' , близких к нулю. Этот результат при одновременном интенсивном выделении продуктов восстановления спиртов свидетельствует о том, что скорость дегидрирования органических веществ при низких анодных потенциалах достаточно велика и на протяжении длительных интервалов времени превышает скорость восстановления их адсорбированным водородом. Кривые же изменения потенциала после введения CH₃CHO в контакт с (Pt + Ru)-катализатором как по форме, так и по значениям устанавливаются φ_r' близки к аналогичным кривым на Pt/Pt.

Более сильное деструктивное действие на спирты и альдегиды, чем Pt/Pt, оказывает и Rh-катализатор, приготовленный выщелачиванием Rh—Ni-сплава. Обращает на себя внимание, например, тот факт, что восстановление ацетальдегида сопровождается полной деструкцией молекулы и в газовой фазе наблюдаются лишь очень небольшие количества этана (табл. 4).

Согласно кривым заряжения, после отмыывания электрода от органического вещества при потенциалах, устанавливающихся на (Pt + Ru)- и Rh-катализаторах в растворах C₂H₅OH, C₃H₇OH и CH₃CHO, на поверхности в заметных количествах присутствует H_{адс}. Как видно из табл. 3 и 4, содержание водорода в выделяющихся газах не превышает термодинамически допустимое при предположении, что потенциал определяется равновесиями в растворах



или



Таким образом, рассмотренные данные находятся в хорошем согласии с развитыми выше на примере Pt/Pt представлениями о природе потенциалов, устанавливающихся в растворах органических веществ. В то же время приведен-

Таблица 4

Вещество (концентрация 3 моль/л)	Фон	φ_r^0 , мВ	φ_r' , мВ	Δt , ч	Состав газа, объемн. %				
					H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
C ₂ H ₅ OH	0,5 М H ₂ SO ₄	46	19	46	3	95	2	—	—
	0,5 М H ₂ SO ₄	400	58	6	2	96	2	—	—
	1 М NaOH	270	5	20	14	85	1	—	—
C ₃ H ₇ OH	0,5 М H ₂ SO ₄	79	19	22	6	9	53	80	2
	0,5 М H ₂ SO ₄	453	49	26	1	16	77	5	1
	1 М NaOH	61	5	19	33	10	56	1	—
	1 М NaOH	453	64	2	5	6	86	2	1
CH ₃ CHO	0,5 М H ₂ SO ₄	77	47	2,5	5	94	1	—	—
	0,5 М H ₂ SO ₄	500	95	2	2	98	—	—	—

ные результаты свидетельствуют о сильном влиянии природы катализатора на кинетику процессов, протекающих на его поверхности.

На родии процессы дегидрирования и гидрирования HCOOH, которые наблюдались и на платине, происходят очень интенсивно, и в газовой фазе обнаруживаются в значительных количествах CO₂ и CH₄. На (Pt + Ru)-катализаторе в щелочных растворах метанола наблюдается выделение водорода при $\varphi_r > 0$. Выделение водорода при $\varphi_r > 0$ установлено также на Os в щелочных растворах формальдегида.

В работе [41] было проведено сравнительное изучение активности Pd-, (Pd + Ru)-, (Pt + Ru)- и Ru-катализаторов в реакциях электроокисления муравьиной кислоты и формиат-иона в стационарных условиях. По активности в реакции электроокисления муравьиной кислоты изученные электроды можно расположить в ряд $\text{Pd} > (\text{Pt} + \text{Ru}) > (\text{Pd} + \text{Ru}) > \text{Ru}$ и в реакции электроокисления формиат-иона $(\text{Pd} + \text{Ru}) > \text{Pd} > (\text{Pt} + \text{Ru}) \gg \text{Ru}$. Низкие перенапряжения электроокисления HCOOH и HCOO⁻ на палладиевом и HCOO⁻ на палладиево-рутениевом электродах, а также наличие лишь незначительных количеств хемосорбированных продуктов при протекании процесса в стационарных условиях позволили сделать предположение, что в этих случаях процесс электроокисления протекает по механизму дегидрирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Müller E.— Ztschr. Elektrochem., 1923, Bd. 29, N 11/12, S. 264—276; Müller E., Takagami S.— Ztschr. Elektrochem., 1928, Bd. 34, N 10, S. 704—713; Tanaka S.— Ztschr. Elektrochem., 1929, Bd. 35, N 1, S. 38—42.
2. Сокольский Д. В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1962. 488 с.
3. Подвязкин Ю. А., Шлыгин А. И.— Журн. физ. химии, 1956, т. 30, № 7, с. 1521—1525; Богдановский Г. А., Шлыгин А. И.— Журн. физ. химии, 1957, т. 31, № 11, с. 2428—2434; Мартынюк Г. А., Шлыгин А. И.— Журн. физ. химии, 1958, т. 32, № 1, с. 164—169; Шлыгин А. И., Богдановский Г. А.— В кн.: Тр. 4-го Совещ. по электрохимии. 1956. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 282—286.
4. Breiter M. W., Gilman S.— J. Electrochem. Soc., 1962, vol. 109, N 7, p. 622—627; Gilman S.— J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, N 12, p. 2657—2664.
5. Munson R. A.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 3, p. 372—376.
6. Green M., Weber J., Drazic V.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 6, p. 721—728.

7. Johnson J., Wroblowa H., Bockris J. O'M.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 7, p. 863—870.
8. Wroblowa H., Piersma B., Bockris J. O'M.— J. Electroanal. Chem., 1963, vol. 6, N 5, p. 401—416.
9. Gottlieb M. H.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 2, p. 372—376.
10. Schlatter M. J.— In: Fuel cells/Ed. G. J. Joung. N. Y.: Reinhold, 1963, p. 190—215.
11. Королев А. К., Шлыгин А. И.— Журн. физ. химии, 1962, т. 36, № 2, с. 314—317.
12. Niedrach L. W.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 12, p. 1309—1317.
13. Шлыгин А. И.— В кн.: Труды 3-го совещ. по электрохимии. 1950. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 322—334.
14. Шапкина А. В., Кулакова И. И.— Журн. физ. химии, 1961, т. 35, № 8, с. 1846—1852.
15. Schwabe K.— Ztschr. Elektrochem., 1957, Bd. 61, N 6, S. 744—752.
16. Pavek T. O.— Ann. Acad. sci. fenn. A, II, 1954, № 59, 47 p.
17. Giner J.— Electrochim. acta, 1963, vol. 8, N 11, p. 857—865; 1964, vol. 9, N 1, p. 63—77.
18. Rightmire R. A., Rowland R. L., Booes D. L., Beals D. L.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 2, p. 242—247.
19. Brummer S. B., Makrides A.— J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, N 6, p. 1448—1459.
20. Jenkin J., Rideal E.— J. Chem. Soc., 1955, p. 2490—2496; Roberts R. W.— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1963, vol. 101, Art 3, 47 p.; Douglas W., McKee D. W.— Nature, 1961, vol. 192, N 4803, p. 654—655.
21. Blyholder G., Neff L. D.— J. Catal. 1963, vol. 2, № 2, p. 138—144.
22. Gilman S., Breiter M. W.— J. Electrochem. Soc., 1962, vol. 109, N 11, p. 1099—1104; Breiter M. W.— J. Electrochem. Soc., 1963, vol. 110, N 5, p. 449—452.
23. Айказян Э. А., Плесков Ю. В.— Журн. физ. химии, 1957, т. 31, № 1, с. 205—213.
24. Bagotzky V. S., Vasiljev Yu. B.— Electrochim. acta, 1964, vol. 9, N 7, p. 869—882.
25. Buck R., Griffith L.— J. Electrochem. Soc., 1962, vol. 109, N 11, p. 1005—1013.
26. Богдановский Г. А., Шлыгин А. И.— Журн. физ. химии, 1959, т. 33, № 8, с. 1769—1773; 1960, т. 34, № 1, с. 57—62.
27. Vielstich W.— Chem.-Ind.-Techn. 1963, Bd. 35, N 5, S. 362—367; Vielstich W.— Ztschr. Instrum. 1963, Bd. 71, N 2, S. 29—36; Kutschker A., Vielstich W.— Electrochim. acta, 1963, vol. 8, N 12, p. 973—983.
28. Breiter M. W.— Electrochim. acta, 1963, vol. 8, N 12, p. 973—983.
29. Bockris J. O'M., Wroblowa H.— J. Electroanal. Chem., 1964, vol. 7, N 6, p. 428—451.
30. Bianchi G., Longhi P.— Chim. e ind. (Ital.), 1964, vol. 46, N 11, p. 1280—1286.
31. Fleischmann C. W., Johnson G. K., Kuhn A. T.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 5, p. 602—605.
32. Takamura T., Minamiyama K.— J. Electrochem. Soc., 1965, vol. 112, N 3, p. 333—335.
33. Prigent M. I., Bloch O., Balaceanu J. C.— Bull. Soc. chim. France. Ser. 5, 1963, p. 368—375.
34. Даниель-Бек В. С., Витвицкая Г. В.— Электрохимия, 1966, т. 2, № 3, с. 303—310.
35. Хазова О. А., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С.— Электрохимия, 1966, т. 2, № 3, с. 267—276.
36. Поляк А. Г., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С.— Электрохимия, 1965, т. 1, № 8, с. 968—974.
37. Breiter M. W.— Electrochim. acta, 1963, vol. 8, N 12, p. 973—983.
38. Dahms H., Bockris J. O'M.— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 6, p. 728—736.
39. Longhi P.— Chim. e ind. (Ital.), 1965, vol. 47, N 6, p. 606—610.
40. Фрумкин А. Н., Подловченко Б. И.— Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 2, с. 349—352.
41. Энтина В. С., Петрий О. А., Шелепин И. В.— Электрохимия, 1966, т. 2, № 4, с. 457—464.
42. Петрий О. А., Казаринов В. Е.— Электрохимия, 1965, т. 1, № 11, с. 1389—1391.
43. Петрий О. А., Лоханян Н.— Электрохимия, 1968, т. 4, № 5, с. 514—518.
44. Марвет Р. В., Петрий О. А.— Электрохимия, 1967, т. 3, № 5, с. 591—599.
45. Подловченко Б. И., Петрий О. А., Фрумкин А. Н.— Докл. АН СССР, 1963, т. 153, № 2, с. 379—382.
46. Подловченко Б. И.— Электрохимия, 1965, т. 1, № 1, с. 101—106.
47. Энтина В. С., Петрий О. А., Житнев Ю. М.— Электрохимия, 1967, т. 3, № 3, с. 344—348.
48. Подловченко Б. И., Горгонова Е. П.— Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 3, с. 673—676.
49. Подловченко Б. И., Петрий О. А., Горгонова Е. П.— Электрохимия, 1965, т. 1, № 2, с. 182—187.
50. Петрий О. А.— Докл. АН СССР, 1965, т. 160, № 4, с. 871—874.
51. Petry O. A., Podlovchenko B. I., Frumkin A. N., Hira Lal — J. Electroanal. Chem., 1965, vol. 10, N 4, p. 253—259.

52. Долин П. И., Эршлер Б. В. — Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 7, с. 886—906.
53. Стенин В. Ф., Подловченко Б. И. — Электрохимия, 1967, т. 3, № 4, с. 481—488.
54. Подловченко Б. И., Петрий О. А. — В кн.: Методы исследования катализаторов и каталитических реакций/Под ред. Л. М. Кефели. Новосибирск: Наука, 1965, т. 1, с. 266—275.
55. Хира Лал, Петрий О. А., Подловченко Б. И. — Электрохимия, 1965, т. 1, № 3, с. 316—320.
56. Хира Лал, Петрий О. А., Подловченко Б. И. — Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 6, с. 1416—1419.
57. Gray T. J., Masse N. G., Oswin H. G. — In: Actes du dixième Congrès international du catalyse. P.: Technip, 1961, vol. 2, p. 1697—1709; Rylander P. N., Cohn G. — In: Actes du dixième Congrès international du catalyse. P.: Technip, 1961, vol. 1, p. 977—985.
58. McKee D. W., Norton F. J. — J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, N 3, p. 481—489; J. Catalysis, 1964, vol. 3, N 3, p. 252—267; Trans. Faraday Soc., 1965, vol. 61, N 514(10), p. 2273—2283.
59. Bond G. C., Webster D. E. — Platinum Metals Rev., 1966, vol. 10, N 1, p. 10—13.
60. Стояновская Т. Н., Хомченко Г. П., Вовченко Г. Д. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1962, № 5, с. 30—33; Стояновская Т. Н., Хомченко Г. П., Вовченко Г. Д. — Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1963, № 2, с. 20—21.
61. Бескоровайная С. С., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С. — Электрохимия, 1965, т. 1, № 9, с. 1029—1035.
62. Podlovchenko B. I., Petry O. A., Frumkin A. N., Hira Lal — J. Electroanal. Chem., 1966, vol. 11, N 1, p. 12—25.
63. Wieland H. — Ber. Dt. chem. Ges., 1913, Bd. 46, S. 3327—3342.
64. Бах А. Н. Собрание трудов по химии и биохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1950. 648 с.
65. Müller E., Hochstetter E. — Ztschr. Elektrochem., 1914, Bd. 20, N 12, S. 367—381; Müller E., Takegami S. — Ztschr. Elektrochem., 1928, Bd. 34, N 10, S. 704—713.
66. Бах А. Н. Собрание трудов по химии и биохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1950. 648 с., с. 300.
67. Подловченко Б. И., Иофа З. А. — Журн. физ. химии, 1964, т. 38, № 1, с. 211—214.

16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ЕМКОСТИ И ПРОВОДИМОСТИ ГРАНИЦЫ ЭЛЕКТРОД/РАСТВОР ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ *

Совместно с В. И. Мелик-Гайказяном

[Доклады Академии наук СССР, 1951, т. 77, № 5, с. 855—858]

Рассмотрим поведение границы металл/раствор, на которой находится адсорбированное органическое вещество, при пропускании через нее переменного тока различной частоты. Мы предположим при этом, что все объемные электрохимические процессы исключены и сообщенное количество электричества тратится только на зарядение обкладок двойного слоя и что амплитуда переменного тока, а следовательно, и величина вызываемых им отклонений от исходного состояния малы. Обозначим через ϵ заряд единицы поверхности, обращенной к раствору обкладки двойного слоя, через ϕ — разность потенциалов между рас-

* В работе предложен импедансный метод исследования кинетики адсорбции на электроде веществ, не вступающих в реакцию, основанный на зависимости адсорбции вещества от потенциала и заряда электрода от количества адсорбированного вещества. Рассмотрены предельные случаи двух скоростьопределяющих стадий: диффузии адсорбата и собственно адсорбции и найдены критерии, позволяющие различить эти механизмы. — *Примеч. редкол.*