

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ ДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДсорбЕНТОВ

1. О КРИВЫХ ЗАРЯЖЕНИЯ ПЛАТИНОВОЙ ЧЕРНИ

Ю. М. Тюрин и А. И. Шлыгин

В последнее время метод кривых заряжения получил применение для изучения дисперсных металлических катализаторов и адсорбентов [1, 2], что позволяет охватить электрохимическими методами исследования более широкий круг каталитических и адсорбционных процессов.

Настоящая работа ставит своей целью установление возможностей и надежности указанного метода.

Экспериментальная часть

Как известно, кривые заряжения дисперсных металлов могут быть получены двумя различными способами [2].

По первому из них исследуемый металлический порошок помещается в частую платиновую сетку, служащую электродом, с которым обычным путем [3] устанавливается зависимость потенциала от количества пропущенного электричества (метод сетки). Недостатком этого простого метода является неизбежность потерь порошка во время проведения опыта.

Второй метод, свободный от этого недостатка, отличается тем, что заряжение дисперсных частиц осуществляется путем их соударений с поляризуемым гладким платиновым электродом и друг с другом при интенсивном встряхивании системы (метод ударов).

Однако при употреблении в качестве «заряжающего» гладкого платинового электрода, обладающего очень малой емкостью, имеет место его поляризация даже малым током, и между ним и порошком возникает значительная разность потенциалов, зависящая при данной навеске порошка от интенсивности встряхивания системы приблизительно линейно от плотности тока [4]. Эта поляризация ограничивает возможности метода, так как при анодной поляризации на гладком платиновом электроде происходит выделение молекулярного кислорода, в то время как потенциал порошка имеет значение лишь $+0,6 - +0,7$ В * и, следовательно, становится невозможным снятие кинетической ветви кривой заряжения порошка.

В связи с этим нами применялся не гладкий, а платинированный платиновый электрод, обладающий, как известно, большой поверхностью и малой поляризуемостью; это дало возможность исключить указанное выше затруднение. Затрата электричества на заряжение самого электрода учитывалась по его кривой заряжения, предварительно снятой в тех же условиях.

Измерения проводились в ячейке, изображенной на рис. 1. В корпус ячейки впаиваны два электрода 1 и 2. Платинированный платиновый электрод 1, поляризуемый с помощью вспомогательного электрода 3, служил для заряжения частиц порошка, а маленький гладкий

* Все значения потенциала приводятся по обратимому водородному в данном растворе.

платиновый электрод 2 — для измерения их потенциала во время опыта. Через отводы 4 и 5 система насыщалась водородом и азотом. Электрод сравнения включался в измерительную цепь с помощью капилляра 6 и электролитического ключа. Конструкция ячейки позволяла подводить носик капилляра к электродам 1 и 2.

Переменчивание осуществлялось аппаратом для встряхивания, позволявшим изменять число качаний (односторонних) от 600 до 1200 в минуту и длину пробега от 2 до 7 см.

Методика опытов состояла в следующем: после заполнения ячейки электролитом (1 N H_2SO_4 или 1 N HCl) и внесения навески платиновой черни включался аппарат для встряхивания, и система насыщалась водородом до достижения на электродах обратимого водородного потен-

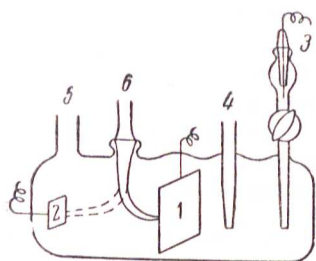


Рис. 1. Ячейка для снятия кривых заряджения по «методу ударов»

циала; избыток водорода удалялся очищенным азотом и в интервале потенциала $+0,1 - +0,7$ или $+0,1 - +1,35$ V снималась кривая заряджения. Для получения воспроизводимых результатов при определении емкости двойного слоя электрод в течение длительного времени (~ 1 час.) выдерживался при постоянном потенциале ($+0,6 - +0,7$ V).

Кривая заряджения платиновой черни, отнесенная к навеске 0,1 г, строилась по разности между кривой, полученной в присутствии платиновой черни и кривой заряджения электрода 1.

На рис. 2 приведены неполные кривые заряджения (до $+0,7$ V) трех образцов платиновой черни, приготовленной восстановлением кипящего нейтрального раствора хлорплатината калия муравьинокислым натрием и отличающихся последующей обработкой, а также кривая заряджения платинированной платины, снятые в серной кислоте.

Кривая 1 относится к образцу № 1, спекавшемуся в вакууме (10^{-3} атм) при 110° , кривая 2 — к образцу № 2, спекавшемуся на воздухе при 135° , а кривая 3 соответствует образцу № 3, высушенному при комнатной температуре, кривая 4 является кривой заряджения электрода 1.

Как видно из рисунка, все приведенные кривые по форме мало отличаются одна от другой, и могут быть использованы для определения количества адсорбированного водорода и для нахождения истинной поверхности платиновой черни.

Результаты расчетов, сделанных на основании этих кривых, приведены в таблице.

Значения истинной (удельной) поверхности исследованных образцов платиновой черни находились по величине емкости двойного слоя (S) (емкость 1 см^2 поверхности приписывалась равной 36 мкФ) и на основании сравнения адсорбционной способности по водороду 1 см^2 поверхности гладкой платины [5] с адсорбционной способностью поверхности 1 г платиновой черни при факторе шероховатости гладкой платины, равной двум (S'). Как видно из таблицы, полученные величины близки между собой и, по-видимому, близки к абсолютным значениям удельной поверхности. Относительные же значения поверхности исследованных образцов черни, найденные разными способами, практически полностью совпадают.

№ образцов Pt-черни	$S, \text{ мкФ/г}$	$S', \text{ мкФ/г}$	S_n/S'_n	S'_n/S'
1	20 (S_0)	18 (S'_0)	1	1
2	37 (S_1)	31 (S'_1)	1,85	1,72
3	61 (S_2)	56 (S'_2)	3,05	3,10

Резко выраженная зависимость поверхности платиновой черни от способа ее приготовления затрудняет сопоставление полученных на основании кривых заряжения результатов с литературными данными. Однако можно отметить, что для платиновой черни, приготовленной в условиях, близких к условиям приготовления образца № 1, измерения поверхности по методу БЭТ дали величину порядка $12 \text{ м}^2/\text{г}$ [6].

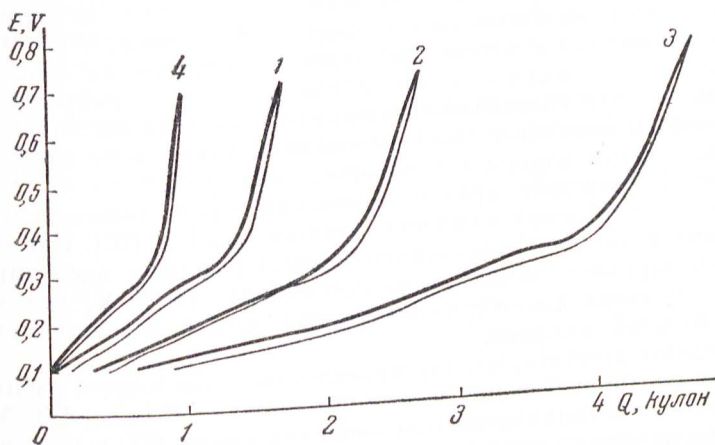


Рис. 2. Неполные кривые заряжения в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ трех образцов платиновой черни и платинированного платинового электрода

Сравнение адсорбционной способности платиновой черни по водороду, определенной из кривой заряжения, с непосредственными адсорбционными измерениями Бентона [7] для черни, приготовленной аналогично образ-

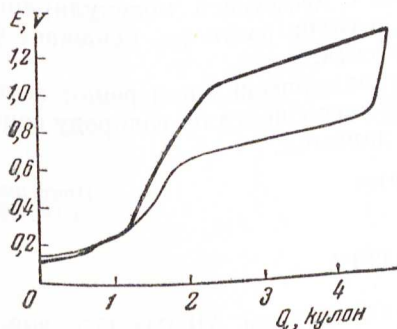


Рис. 3. Полная кривая заряжения платиновой черни в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$

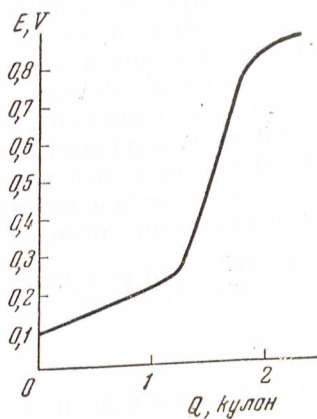


Рис. 4. Кривая заряжения платиновой черни в 1 N HCl

цу № 1, приводит к хорошему соответствию: по данным Бентона 1 объем черни при 25° и давлении 1 атм адсорбирует 36,8 объема водорода, по нашим же данным при тех же условиях — 39,3 объема.

Полная кривая заряжения платиновой черни, снятая в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (рис. 3, образец № 1), также очень похожа на кривую заряжения платинированной платины. Как и у последней, на кривой заряжения платиновой черни между прямым и обратным ходом в кислородной области положительнее $+0,8 \text{ V}$ наблюдается гистерезис, связанный с упрочнением во времени связи с поверхностью адсорбированного кислорода. Однако в наших

условиях получить полную кривую заряжения платиновой черни до выделения газообразного кислорода (до $+1,6$ V) не представлялось возможным ввиду значительного деполяризационного эффекта, проявляющегося положительнее $+1,35$ V и связанного, по-видимому, с диффузией молекулярного кислорода от поверхности платины в глубь раствора. По аналогичной причине (диффузия водорода) нельзя снять кривую заряжения обратного хода в зоне потенциала от 0,0 до $+0,1$ V [8].

Кривые заряжения платиновой черни, полученные методом ударов, не обнаруживают так называемой «водородной задержки», которую в случае платинированной платины связывали с наличием на ее поверхности прочно связанного водорода. По-видимому, более вероятным является предположение, что указанная задержка обусловлена тем, что из-за сложности рельефа поверхности платинированной платины на последней имеются места, доступ водорода к которым затруднен.

На рис. 4 приведена кривая заряжения черни, полученная методом ударов при употреблении в качестве электролита 1 N HCl. Как и в случае платинированного электрода, основная масса водорода, адсорбированного платиновой чернью, снимается до потенциала $+0,25$ V, что указывает на снижение связи адсорбированного водорода с поверхностью в присутствии соляной кислоты.

Необходимо отметить, что все приведенные в настоящей работе кривые заряжения платиновой черни в зоне потенциала $+0,1$ — $+1,35$ V не зависят от скорости встряхивания при качаниях свыше 600 в мин. и от плотности поляризующего тока в интервале $5,0 \cdot 10^{-5}$ — $2,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² видимой поверхности электрода.

Выводы

1. Предложена несколько видоизмененная методика снятия кривых заряжения порошкообразных катализаторов и адсорбентов металлического характера, с помощью которой исследованы три образца платиновой черни, приготовленной в разных условиях.
2. Метод ударов применим лишь в ограниченной зоне потенциала, так как проявляющийся отрицательнее $+0,1$ V и положительнее $+1,35$ V деполяризационный эффект, связанный с диффузией молекулярного водорода или молекулярного кислорода в глубь раствора, искажает форму кривой заряжения дисперсного адсорбента.
3. Полученные на основании электрохимических измерений величины истинной поверхности и адсорбционной способности по водороду сопоставлены с некоторыми литературными данными.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
9.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Скопин и Д. В. Соколовский, Вестн. АН Каз. ССР, вып. 6, 89, 1956.
2. Ю. А. Подвязкин и А. Н. Шлыгин, Ж. физ. химии, 31, 1305, 1957.
3. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta Physicochimica URSS, 3, 791, 1935.
4. Ю. А. Подвязкин, Диссертация, Москва, 1957.
5. Б. В. Эршлер, Acta Physicochimica URSS, 7, 327, 1937.
6. E. B. Maxted, K. L. Moon, E. Obergage, Discus. Faraday Soc., 435, 1950.
7. A. F. Benton, J. Am. Chem. Soc., 48, 1850, 1926.
8. Ю. М. Тюрин, А. Н. Шлыгин. Научн. доклады высшей школы, вып. 2, 261, 1958.

THE APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL METHODS TO STUDIES ON
DISPERSE CATALYSTS AND ADSORBENTS*Yu. M. Tyurin and A. I. Shlygin (Moscow)*

Summary

With the aid of the charging curve method, especially modified for investigating powdered adsorbents, three specimens of platinum black that had undergone different heat treatments were investigated. Determinations were made of the adsorption capacity for hydrogen and oxygen as well as of the true surface area and the results obtained were compared with reported data.

It has been shown that the determination of the charging curves by the «impulse method» is possible only in the potential range $+0.1$ — $+1.35$ V with reference to the reversible hydrogen electrode in the given solution.