

ХИМИЯ

УДК 544.6

Юнусов Х.Б.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА НА ТП Pt-Pd-ЭЛЕКТРОДАХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ*

Аннотация. В работе изучены процессы адсорбции и окисления оксида углерода на тонкопленочных и смешанных Pt-Pd-электродах-катализаторах, в различных средах, исследования показали, что активность смешанных катализаторов обусловлена содержанием Pt-компоненты.

Ключевые слова: адсорбция, монооксид углерода, смешанный катализатор, кривые заряжения.

Применение метода кривых заряжения и хроматографического анализа газовой фазы для изучения адсорбции оксида углерода на металлах платиновой группы [1-2] позволило сделать вывод о повышенной активности платины в реакции низкотемпературной конверсии оксида углерода [1]. Представляло интерес исследовать поведение в этой реакции платины, смешанной с другими металлами, особенно палладием, так как, согласно литературным данным [3], на смешанных Pt-Pd-катализаторах можно ожидать ускорения процесса.

Тонкопленочные Pt-Pd-электроды были приготовлены по методике, предложенной Петрием и Казариновым [4]. Подложкой служила Ti-пластинка ($S = 6 \text{ см}^2$). Нитрозоокислота палладия готовилась по методике [5], но в качестве реактива, превращающего хлоридный комплекс в нитрозосоединение, применялась дымящая азотная кислота, согласно [5].

Нами были приготовлены электроды с содержанием 10 и 20% Pd по весу. Количество осажденных металлов составляло 0.02-0.03 г (первая цифра относится к осадку с наибольшим содержанием Pd).

Опыты проводились в 1.0M H_2SO_4 и 0.5M KOH в интервале температур 20-60°C. Потенциалы φ_r приведены по отношению к обратимому водородному электроду в том же растворе. Оксид углерода вводился при потенциале 500 мВ, т. е. на поверхность катализаторов, свободную от адсорбированного водорода, и в слое адсорбированного водорода ($\varphi_r = 20 \text{ мВ}$).

Полученные данные для каждой серии представлены для случая последовательных опытов на одном электроде. Перед каждой серией электрод подвергался анодно-катодной поляризации в серной кислоте, как и в работе [6], промывался бидистиллятом и помещался в ячейку, в которой измерялись кривые заряжения при соотношении объема электролита к видимой поверхности электрода 5:1. Отсутствие площадок на анодных кривых заряжения гарантировало чистоту электрода и раствора, а последовательное измерение кривых 20 - 60°C, затем в обратном направлении и вновь 20 - 60°C способствовало стабилизации поверхности. Наблюдаемое при такой обработке электрода уменьшение величины поверхности и количества адсорбированного водорода составляло в наших опытах около 33%.

Кривые заряжения тонкопленочных Pt-Pd-электродов (после их тренировки), со-

* © Юнусов Х.Б.

держащих 10 и 20% Pd, сопоставлены на рис. 1, и они совпадают с ранее представленными в литературе данными [7]. Введение Pd в осадок уменьшает энергию связи адсорбированного водорода с поверхностью электродов.

Оксид углерода, введенный в контакт с электродами, стабилизированными при 500 мВ, смещает φ_r в отрицательную сторону (рис. 2). Характер этого смещения и скорость ($d\varphi/dt$) в обоих электролитах зависят от количества палладия в осадке и температуры. Как показано на рис. 2, $d\varphi/dt$ возрастает при увеличении температуры. Одновременно с этим для каждого из составов возрастает величина сдвига в катодную сторону. По мере увеличения количества Pd в осадке φ'_r смещаются к анодным значениям. В щелочных растворах оксид углерода смещает потенциал в отрицательную сторону с большей скоростью, а устанавливающиеся значения φ'_r ниже, чем в кислых.

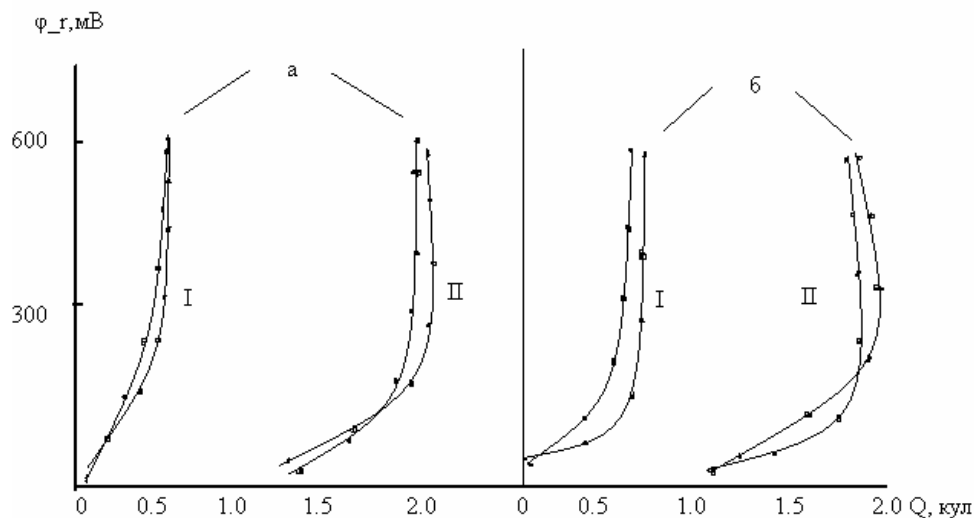


Рис. 1. Кривые заряжения на тонкопленочных Pt - Pd электродах, содержащих Pd (вес. %): I — 10; II — 20 в 1M H₂SO₄ (а) и 0.5M KOH (б) растворах, при различных температурах (I — 25; II — 60° C); $i = 0.1 \text{ mA/cm}^2$.

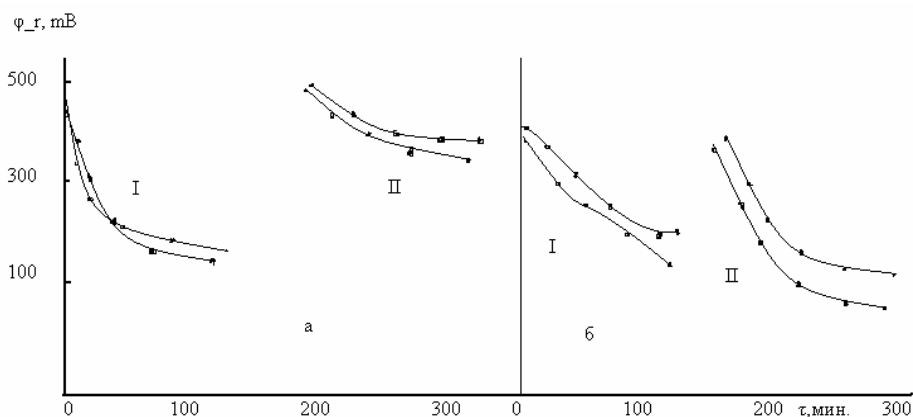


Рис. 2. Кривые смещения потенциала при разомкнутой цепи после введения CO при $\varphi_r = 500 \text{ мВ}$ на ТП Pt-Pd-электродах, содержащих Pd (вес. %): I - 10; II - 20 в 1M H₂SO₄ (а) и 0.5M KOH (б) растворах при различных температурах (1 - 20; 2 - 60°С)

В табл. 1 сопоставлены величины адсорбционных потенциалов на Pt-, ТП Pt-Pd- и Pd-электродах в 1М H₂SO₄.

Таблица 1

Значения адсорбционных потенциалов (φ'_r мВ), полученных при введении СО на дегазированную поверхность Pt-, ТП Pt-Pd- и Pd-электродов в 1М H₂SO₄ при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	Pt [1]	ТП Pt-Pd, вес % Pd		Pd [3]
		10	20	
20	0	340	370	380
60	190	220	270	320

Из таблицы следует, что в реакции окисления оксида углерода активность обусловлена, по-видимому, Pt-компонентом и падает с увеличением количества палладия, приближаясь к чистому Pd-электроду. В щелочи, несмотря на значительно меньшие, по сравнению с кислыми растворами, расхождения в величинах φ'_r по мере введения Pd в осадок, также наблюдается тенденция к аддитивному поведению металлов (рис. 2, б).

Кривые заряжения после адсорбции оксида углерода при разомкнутой цепи на ТП Pt-Pd-электродах приведены на рис. 3. В кислом растворе на катализаторах с 10 и 20% Pd водород отсутствует – кривые примыкают к оси ординат, в щелочи на электродах, по-видимому, содержится некоторое количество водорода.

На кривых отчетливо видны задержки, отвечающие, очевидно, окислению хемосорбированного оксида углерода. Как в кислых, так и в щелочных электролитах потенциал начала окисления продуктов хемосорбции падает, а протяженность площадок, как правило, растет с температурой. В то же время следует отметить различия в характере задержек и величин перенапряжения окисления в кислоте и щелочи. Более пологий ход кривых электроокисления в 0.5М КОН при 400-600 мВ, увеличивающийся с ростом температуры, обусловлен, по-видимому, частичным окислением электродов. Как известно [8], на платине в щелочи при этих потенциалах образуется оксидный слой. Можно ожидать, что на Pt-Pd-электродах происходит перекрывание процессов посадки кислорода и окисления хемосорбированных веществ.

Введение оксида углерода в контакт с электродами, насыщенными до обратимого водородного потенциала, приводит к смещению φ_r в анодную сторону. С увеличением температуры наблюдаются смещения к отрицательным значениям φ'_r . Скорость смещения φ_r возрастает с температурой – при 60°C во всех случаях устанавливается стационарное значение потенциала. При 20°C потенциал смещается очень медленно, и за 180 мин пропускания оксида углерода в некоторых опытах φ'_r не достигается, особенно в щелочных растворах. Величины φ'_r в этой серии были отрицательными по сравнению с потенциалами, достигаемыми при введении оксида углерода в двойнослойную область. По-видимому, в последнем случае тормозящее влияние оказывает кислород, который может адсорбироваться на тонкопленочных Pt-Pd-электродах при 300-700 мВ.

Кривые электроокисления хемосорбированных продуктов не отличаются от кривых, приведенных на рис. 3. Следует только отметить, что в тех случаях, когда стационарный или неустановившийся потенциал находится в зоне φ_r , достаточно близких к обратимому водородному потенциалу, с помощью кривых заряжения обнаруживается водород.

На обработанных оксидом углерода электродах после каждой серии измерялись во-

дородные кривые заряжения (рис. 4). Отравления электродов не происходит, однако адсорбционная емкость по водороду сокращается: наличие небольших задержек в области φ_p , отвечающих окислению хемосорбированного оксида углерода, свидетельствует о том, что часть поверхности занята прочно хемосорбированными продуктами, которые не удалились при электроокислении. В то же время присутствие на электродах трудно окисляемых остатков не оказывает влияния на энергию связи водорода с поверхностью катализаторов. Можно полагать, что влияние хемосорбированного оксида углерода выражается в простом уменьшении эффективной площади поверхности для адсорбции водорода [9]. Анодно-катодная поляризация электродов током 10 mA/cm^2 в горячей серной кислоте приводит к удалению оксидно-углеродных соединений с поверхности ТП Pt-Pd-катализаторов и восстановлению адсорбционной способности по водороду.

С целью хроматографического анализа газовой фазы были выполнены опыты с массивным электродом, $S_{\text{пл}}$ которого составляла 4 cm^2 , объем электролита был равен 40 мл . Методика проведения экспериментов в «утке» была такой же, как в ячейке, но после промывки системы с оксидом углерода кран на выходе из утки закрывался, и начиналось встряхивание. По окончании опыта кран открывался и под давлением аргона отбиралась проба газа. Проведение реакции окисления оксида углерода в кинетической области приводит к значительному ускорению процесса, но величины стационарных значений адсорбционных потенциалов и перенапряжения окисления близки к полученным в ячейке результатам.

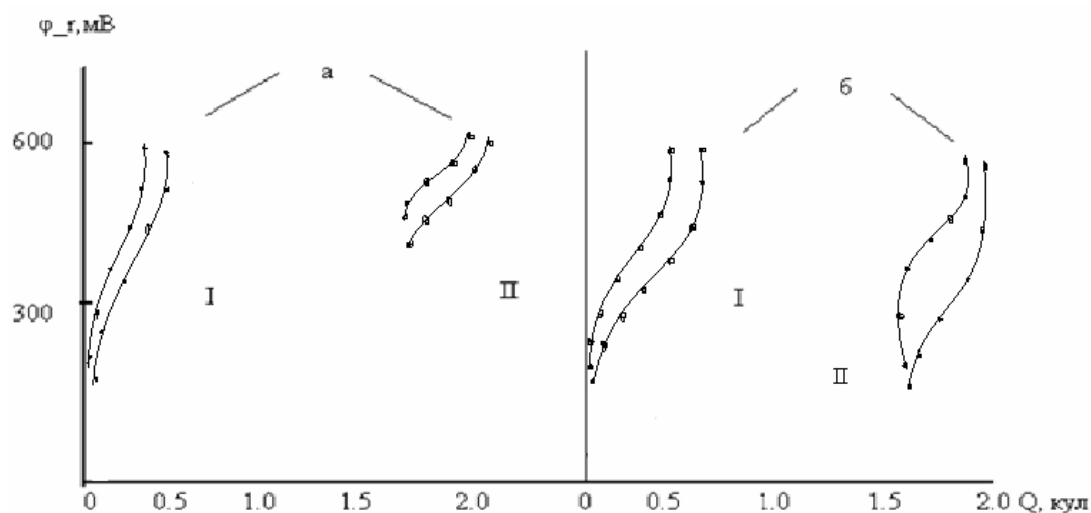


Рис. 3. Кривые электроокисления веществ, хемосорбирующихся при контакте с CO Pt-Pd-электродов, содержащих Pd (вес. %): I — 10; II — 20 в $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ (а) и 0.5M KOH (б) при различных температурах (1 - 20°C ; 2 - 60°C); $i = 0.1 \text{ mA/cm}^2$.

Хроматографический анализ газовой фазы показал, что процент превращения CO в CO_2 и H_2 незначительный, в кислоте обнаружено до $0,2 \text{ об. \% CO}_2$ и H_2 , в щелочи количество водорода в газовой фазе возрастает (до $0,5 \text{ об. \%}$). По-видимому, в щелочных электролитах активность ТП Pt-Pd-катализаторов несколько увеличивается. Об этом свидетельствовали и более отрицательные значения адсорбционных потенциалов в щелочи по сравнению с кислотой, о которых упоминалось выше.

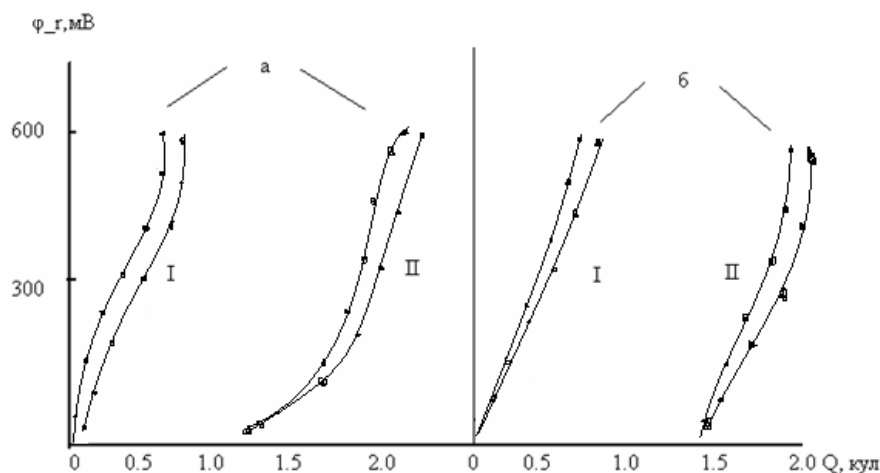


Рис. 4. Кривые заряжения Pt-Pd-электродов, содержащих Pd (вес.%): I — 10, II — 20 после обработки их с оксидом углерода в 1M H₂SO₄ (а) и 0.5M KOH (б) при различных температурах (1-20°C; 2-60°C); $i=0.1$ mA/cm²

Следует заметить, что в ранних работах в реакции окисления оксида углерода на платиновых металлах Pd, Ru и Os также наблюдалась повышенная активность в щелочных электролитах [1-4].

Снижение перенапряжения, окисления продуктов хемосорбции оксида углерода в щелочных растворах по сравнению с $\varphi_{г\text{ окисл}}$ в кислых растворах (табл.2), по-видимому, можно объяснить уменьшением прочности связи хемосорбированных соединений с поверхностью катализаторов в щелочных электролитах.

Таблица 2

Значения потенциалов окисления ($\varphi_{г\text{ окисл}}$, мВ) хемосорбированных продуктов СО на Pt-, ТП Pt-Pd- и Pd-электродах в 1M H₂SO₄ и 0.5M KOH при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	Среда	Pt [1]	Pt-Pd, вес. % Pd		Pd[3]	Среда	Pt [15]	Pt-Pd, вес. % Pd	
			10	20				10	20
20	1M	550 420	390	420	430 340	0.5M KOH	470	320 220	300
60	H ₂ SO ₄		270	320					

Рентгеноструктурный анализ электролитически смешанных осадков Pt и Pd показал, что платина образует с палладием твердые растворы, Pd внедряется в решетку Pt и уменьшает ее постоянную, в согласии с данными [3]. Если для Pt $a=3,912$ Å, то для осадков, содержащих 10 и 20% Pd, постоянная решетки составляет 3,879 и 3,856 Å соответственно.

Таким образом, сопоставление результатов настоящей работы и данных, полученных на Pt и Pd [1,2], позволяет сделать вывод о том, что активность Pt-Pd-катализаторов обусловлена Pt-компонентом, поэтому она падает с введением Pd; по-видимому, можно считать, что результаты рентгено-структурного анализа в определенной степени подтверждают вывод об аддитивном поведении металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Г. Л. Падюкова, А. Б. Фасман, Д. В. Сокольский // Электрохимия. — 1966. — Т 2. — С. 885.
2. Н. Новикова, А. Б. Фасман // Электрохимия. — 1968. — Т. 4. — С. 307.

3. D. W. McKee, F. I. Norton // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68. – P. 481.
4. О. А. Петрий, В. Е. Казаринов // Электрохимия – 1965. – Т. 1. – С. 1389.
5. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. / Под ред. И. И. Черняева. – М.: Наука, 1964. – С. 315.
6. В. С. Энтина, О. А. Петрий, И. В. Шелепин // Электрохимия – 1966 – Т. 2. – С. 457.
7. О. А. Петрий // Докл. АН СССР – 1965. – Т. 160. – С. 871.
8. А. Н. Фрумкин // Advance in Electrochemistry and Electrochemical Engineering – V. 3. – Chap 5. – New York- London-Paris, Interscience Publishers, 1963.
9. S. Gilman // J. Phys. Chem. – 1967. – V. 71. – P. 4339.

Н. Yunusov

RESEARCH OF ADSORPTION OXIDE OF CARBON ON THIN-FILM Pt-Pd-ELECTRODES IN WATER SOLUTIONS OF ELECTROLITS

Abstract. in work processes of adsorption and oxidation oxide carbon on thin-film and mixed Pt-Pd-electrodes-catalysts, in various environments are studied, researches have shown, that activity of the mixed catalysts is caused by maintenance Pt components.

Key words: adsorption, carbon monoxide, a mixed catalyst, charging curve.