

УДК 541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Д. СЕМЕНОВА, Н. В. КРОПОВА, Г. Д. ВОВЧЕНКО

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СКЕЛЕТНЫХ ПЛАТИНО-ИРИДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 14 V 1973)

Среди многих типов катализаторов «скелетные» катализаторы, получаемые путем удаления неактивного в каталитическом смысле компонента из интерметаллидов, представляют собой важный и перспективный класс. Они просты и дешевы в изготовлении, обладают высокой каталитической активностью и стабильностью.

В настоящей работе для выяснения природы каталитической активности скелетных платино-иридиевых катализаторов проведено исследование адсорбции и электровосстановления на них модельного вещества — ацетона. Скелетные платино-иридиевые катализаторы готовились по методике ⁽¹⁾ из сплава с алюминием. Электровосстановление ацетона на этих катализаторах проводилось гальваностатическим методом. Плотность тока рассчитывали на 1 м² истинной поверхности, определенной методом кривых заряжения по адсорбции водорода ⁽²⁾. Продукты исследуемых реакций анализировали на лабораторном хроматографе ЛХМ-8МД (модель 3).

С целью определения относительных количеств прочно хемосорбированного в растворах ацетона вещества сравнивали кривые заряжения скелетных платино-иридиевых катализаторов до и после адсорбции и многократных промывок катализаторов раствором электролита фона. Относительное количество хемосорбированного ацетона выражали с помощью коэффициента K , представляющего собой отношение количества электричества $Q_{\text{орг}}$, пошедшего на электроокисление хемосорбированного катализатором ацетона, к количеству электричества Q_{H}^0 , требующемуся для снятия монослоя адсорбированного водорода с поверхности данного катализатора. При адсорбции ацетона на скелетных платино-иридиевых катализаторах коэффициент K монотонно меняется от 2 (скелетная платина) до 0,5 (скелетный иридий). Из этого следует, что количество прочно хемосорбированного ацетона на скелетном иридии и скелетных платино-иридиевых катализаторах с высоким его содержанием значительно меньше, чем на платине. Приближенная оценка ⁽³⁾ показывает, что в условиях разомкнутой цепи одна частица, хемосорбирующаяся из раствора ацетона, приходится в случае скелетной платины на 7 поверхностных атомов или на площадку в 50 Å², а в случае иридия — на 30 атомов (220 Å²). При этом следует помнить, что не все места поверхности иридия и скелетных платино-иридиевых катализаторов с высоким содержанием иридия, доступные для хемосорбции водорода, могут необратимо адсорбировать ацетон.

Для выяснения роли хемосорбированного ацетона в реакции электровосстановления ацетона на скелетных платино-иридиевых катализаторах было проведено сравнение процессов электровосстановления ацетона на скелетных платино-иридиевых катализаторах в стационарных условиях и электровосстановления ацетона, прочно хемосорбированного этими катализаторами. Соответствующие поляризационные кривые представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, поляризационные кривые электровосстановления ацетона, хемосорбированного скелетной платиной и скелетными платино-иридиевыми катализаторами, богатыми ею, близки к соответствующим

стационарным поляризационным кривым электровосстановления ацетона на этих катализаторах. Скорости электровосстановления ацетона, прочно хемосорбированного скелетным иридием и скелетными платино-иридиевыми катализаторами с высоким его содержанием, значительно ниже скоростей электровосстановления ацетона в стационарных условиях.

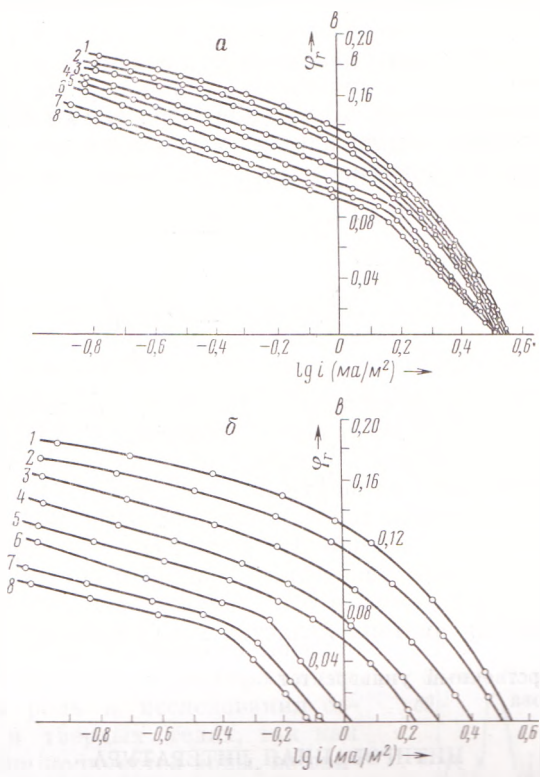


Рис. 1. Поляризационные кривые электровосстановления ацетона в стационарных условиях (а) и хемосорбированного (б) скелетными платино-иридиевыми катализаторами различного состава. 1 — скелетная платина, 2 — 90% Pt—Ir, 3 — 75% Pt—Ir, 4 — 50% Pt—Ir, 5 — 40% Pt—Ir, 6 — 25% Pt—Ir, 7 — 10% Pt—Ir, 8 — скелетный иридий

Согласно хроматографическому анализу (табл. 1), основным продуктом электровосстановления ацетона на скелетном иридии является изопропа-

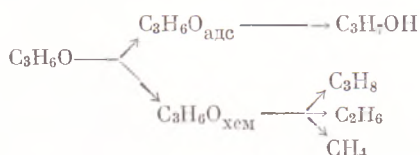
Таблица 1

Электровосстановление ацетона на скелетных платино-иридиевых катализаторах (20° С, 1 N H₂SO₄ + 1,9 M C₃H₆O; φ_r = 100 мВ)

Состав катализаторов	Выход по току изопропилового спирта, %	Состав газообразных продуктов электровосстановления ацетона в стационарных условиях, об. %			Состав продуктов электровосстановления ацетона, хемосорбированного скелетными платино-иридиевыми катализаторами, об. %		
		метан	этан	пропан	метан	этан	пропан
Pt	6,3	—	2,9	97,2	—	3,1	96,9
90% Pt — Ir	11	0,07	3,4	96,5	0,11	3,2	96,7
75% Pt — Ir	29	0,09	0,90	99,0	0,10	1,1	98,9
50% Pt — Ir	48	0,20	0,90	98,9	0,18	1,0	98,8
40% Pt — Ir	56	0,25	0,80	98,8	0,31	1,1	98,7
25% Pt — Ir	70	0,10	2,5	97,4	0,15	1,0	96,8
10% Pt — Ir	80	0,11	3,1	96,8	0,14	3,5	96,4
Ir	80	0,32	3,9	95,8	0,28	3,7	96,0

пол. В случае скелетной платины электровосстановление ацетона идет главным образом до пропана. Характер продуктов электровосстановления ацетона на скелетных платино-придиевых катализаторах монотонно меняется в зависимости от состава катализатора при переходе от скелетной платины к придию. При электровосстановлении ацетона, прочно хемосорбированного скелетными платино-придиевыми катализаторами, изопропиловый спирт не обнаружен; состав газообразных продуктов в пределах ошибки опыта совпадает с составом газообразных продуктов электровосстановления ацетона на этих же катализаторах в стационарных условиях.

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что процесс электровосстановления ацетона на скелетных платино-придиевых катализаторах протекает, по-видимому, через несколько параллельных стадий:



где $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_{\text{адс}}$ — слабо адсорбированные частицы, удаляющиеся с поверхности электрода-катализатора в процессе промывок; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_{\text{хем}}$ — прочно хемосорбированное катализатором в растворе ацетона вещество. В случае значительных поверхностных концентраций частиц $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_{\text{хем}}$ (скелетная платина и богатые ею скелетные платино-придиевые катализаторы) в продуктах реакции преобладает пропан. На катализаторах, характеризующихся слабой адсорбцией ацетона (скелетный придий и скелетные платино-придиевые катализаторы с высоким его содержанием), основным продуктом электровосстановления ацетона является изопропиловый спирт.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Семенова, Н. В. Кропотова и др., Вестн. Моск. ун-та, сер. хим., 12, № 1, 102 (1972).
- ² А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Acta Physicochim. URSS, 5, 819 (1936).
- ³ А. Г. Пшеничников, В. С. Тюрин, Р. Х. Бурштейн, Сборн. Электрохимические процессы с участием органических веществ, «Наука», 1970, стр. 165.