

Summary

Changes in the crystalline structure of cellulose regenerated from its solutions in zinc chloride and from crystalsolvates formed in these solutions have been investigated by X-ray diffraction method. Two structure parameters – a crystal lattice type and a cellulose crystallinity degree – have been estimated using computer programme taking into account change in an amorphous structure. It has been shown that during precipitation of cellulose from its solutions in zinc chloride cellulose II modification is formed, while the cellulose precipitated from crystalsolvates has IV modification. In the both cases a sharp reduction of a cellulose crystallinity degree has been observed.

Литература

1. Ода Сюси, Окадзима Кунихико. Заявка 58-151217 (Япония) // РЖХим. 1984. Т. 17. П. 3071.
2. Гриншпан Д. Д., Цыганкова Н. Г., Лушик Л. Г., Савицкая Т. А. // Вестн. БГУ. 1994. Серия 2. № 2. С. 3–9.
3. Иоелович М. Я., Веверис Г. П. // Химия древесины. 1987. № 5. С. 72–80.
4. Гойхман А. Ш., Ирклей В. М., Ваврилюк О. С., Пирогов В. И. // Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. Черкассы, 1990. С. 213.
5. Гриншпан Д. Д., Лушик Л. Г., Цыганкова Н. Г. и др. // Хим. волокна. 1988. № 6. С. 6–9.
6. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байкля, П. Сегала. Пер. с англ. М., 1974. Т. 1.
7. Sreenivasan S., Bhamra Jyer P., Patil N. B. // Text. Res. J. 1984. Vol. 54, N 2. P. 119–122.
8. Aravindanath S., Sreenivasan S., Bhamra Jyer P. // J. Polym. Sci. Part C: Polymer Letters. 1986. Vol. 24, N 5. P. 207–211.
9. Hindeleh A. M. // Text. Res. J. 1980. Vol. 50, N 10. P. 581–589.

НИИ физико-химических проблем
БГУ

Поступила в редакцию
24. 01. 96

УДК 541.138

В. Г. МАТЫС, И. М. ЖАРСКИЙ, Н. П. МАТВЕЙКО, В. В. ПОПЛАВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОДСЛОЯ НА АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА В РЕАКЦИИ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

При разработке и изготовлении электродов для электрохимических процессов перспективным представляется подход, предусматривающий формирование на поверхности вентильного металла, чаще всего титана, композиционного покрытия, обеспечивающего коррозионную стойкость и электрокаталитическую активность рабочей поверхности. При этом наряду с достаточно изученными оксидно-рутениево-титановыми покрытиями могут представлять интерес и другие оксидные композиции, формируемые на титане. Такие композиционные покрытия можно создавать многослойными, состоящими из электрокаталитически активного рабочего слоя и переходного подслоя между титановой основой и рабочим слоем, предотвращающего коррозионное разрушение либо пассивацию электрода в процессе поляризации.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния природы подслоя, формируемого на титане, на электрокаталитическую активность композиционных электродов в реакции катодного выделения водорода. Промежуточный подслои получали методом термодиффузионного насыщения приповерхностного слоя титана углеродом, кремнием, никелем и кобальтом в различных соотношениях. В ряде случаев при формировании подслоя использовались обработка поверхности ускоренными ионами *d*-металлов, а также ионно-плазменное осаждение нитрида титана и вакуумно-термическое

осаждение кремния. Активный рабочий слой получали нанесением на поверхность и термическим разложением смеси резината титана и платинохлористоводородной кислоты с последующим восстановлением в атмосфере водорода, в результате чего формировалась пленка, состоящая из смеси оксида титана (IV) и платины [1].

Исследуемые электроды представляли собой титановые пластины толщиной 0,1 см и размером 0,5 × 4 см. Для сравнения был изучен также гладкий платиновый электрод. Электрохимические свойства электродов исследовали в 1 М водном растворе серной кислоты, приготовленном из реактива марки ХЧ. Перед снятием поляризационных кривых каждый электрод подвергали катодной "чистке" в 0,1 М растворе серной кислоты в течение 30 мин током 30 мА/см². Хорошо воспроизводимые поляризационные кривые получены в потенциодинамическом режиме при скорости изменения потенциала 1 мВ/с и температуре 25°C в стеклянной трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный полуэлемент.

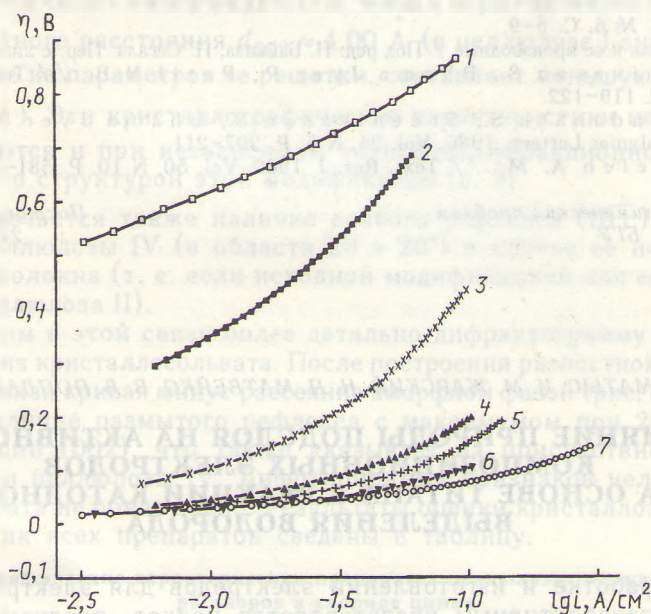


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые для электродов: 1 - Ti; 2 - Ti/C+Si(3:1)/Pt⁺; 3 - Ti/Si/TiO₂-Pt; 4 - Ti/C/Ni+Si(3:7)/TiO₂-Pt; 5 - Ti/C/Si+Ni/TiO₂-Pt; 6 - Ti/C/CoSi+C(14:1)/TiO₂-Pt; 7 - Pt. 1М H₂SO₄, 25°C

На рис. 1 в координатах перенапряжение - логарифм плотности тока ($\eta - \lg i$) представлены, к примеру, наиболее характерные поляризационные кривые выделения водорода. Более полные данные по активности исследованных электродов приведены в таблице, где η_{100} - величина перенапряжения при плотности тока $i = 100$ мА/см²; i_0 - плотность тока обмена; r - сопротивление слоя электролита и электрода площадью 1 см². Анализ экспериментальных данных позволяет отметить две важные особенности. Во-первых, на поляризационных кривых не наблюдается типичного прямолинейного участка; наоборот, константа b , характеризующая наклон тафелевской кривой, возрастает с увеличением плотности протекающего тока. Во-вторых, на электрокаталитическую активность слоев из платины с TiO₂, полученных в одинаковых условиях, существенное влияние оказывает природа и состав формируемого между титаном и активным слоем подслоя. Наибольшей активностью обладают электроды, в состав подслоя которых входит углерод, а также электроды, подслоем которых получен методом ионно-лучевого легирования (таблица, 2-15).

Параметры реакции выделения водорода на исследованных композиционных электродах

Номер образца	Основа	Подслой	Активный слой	η_{100} , В	i_0 , А/см ²	r , Ом·см ²
1	Pt	-	-	0,075	$1,8 \times 10^{-3}$	0,26
2	Ti/	/C/CoSi+C(14:1)/	/TiO ₂ - Pt	0,105	$3,2 \times 10^{-3}$	0,64
3	Ti/	/Pt+/	/TiO ₂ - Pt	0,105	$2,5 \times 10^{-3}$	0,54
4	Ti/	/TiN/	/TiO ₂ - Pt	0,105	$3,9 \times 10^{-3}$	0,64
5	Ti/	-	/TiO ₂ - Pt	0,125	$0,8 \times 10^{-3}$	0,57
6	Ti/	/Si+C(9:1)/	/TiO ₂ - Pt	0,125	$2,0 \times 10^{-3}$	0,76
7	Ti/	/Si+C(9:1)/	/TiO ₂ - Pt	0,145	$2,2 \times 10^{-3}$	0,89
8	Ti/	/C/Si+Ni/	/TiO ₂ - Pt	0,150	$2,1 \times 10^{-3}$	1,00
9	Ti/	/TiN/	/TiO ₂ - Pt	0,165	$0,7 \times 10^{-3}$	1,03
10	Ti/	/C+Si(3:1)/Pt+/	/TiO ₂ - Pt	0,175	$0,5 \times 10^{-3}$	1,01
11	Ti/	/C/CoSi+C(14:1)/	/TiO ₂ - Pt	0,185	$0,7 \times 10^{-3}$	1,13
12	Ti/	/Si _{вак} /	/TiO ₂ - Pt	0,190	$1,1 \times 10^{-3}$	1,30
13	Ti/	/C/Ni+Si(3:7)/	/TiO ₂ - Pt	0,195	$0,9 \times 10^{-3}$	1,37
14	Ti/	/C/CoSi+C(14:1)/	/TiO ₂ - Pt	0,195	$0,6 \times 10^{-3}$	1,28
15	Ti/	/Pt+	-	0,245	$0,7 \times 10^{-4}$	1,63
16	Ti/	/Ni+Si(3:7)/Ni/	/TiO ₂ - Pt	0,265	$0,8 \times 10^{-4}$	1,73
17	Ti/	/Si _{4 сн} /Co/	/TiO ₂ - Pt	0,395	$0,2 \times 10^{-4}$	2,88
18	Ti/	/Si _{5 сн} /	/TiO ₂ - Pt	0,435	$0,2 \times 10^{-4}$	3,47
19	Ti/	/Si _{4 сн} /Co/	/TiO ₂ - Pt	0,585	$0,5 \times 10^{-5}$	4,52
20	Ti/	/Ni+	-	0,745	-	-
21	Ti/	/TiN	-	0,755	-	-
22	Ti/	/C+Si/Pt+	-	0,785	-	-
23	Ti/	-	-	0,885	-	-
24	Ti/	/Si _{вак}	-	1,005	-	-

Наблюдаемые особенности, на наш взгляд, могут быть объяснены в предположении, что промежуточный подслей имеет достаточно большое омическое сопротивление, которое определяется условиями получения подслоя. Влияние омического сопротивления оксидной системы на значения константы b уравнения Тафеля исследовано ранее [2-4] при поляризации полупроводниковых и оксидных электродов. При этом в величину поляризации следует включить падение напряжения на преодоление омического сопротивления r , которое определяется по закону Ома

$$\eta_r = ir, \quad (1)$$

пропорционально плотности протекающего тока i . Для подтверждения высказанного предположения все поляризационные кривые были обработаны с использованием кинетического уравнения, включающего омическую составляющую [5]. Сопоставление экспериментально полученных поляризационных кривых с литературными данными для платины [6, 7] показало, что в нашем случае на всех исследованных электродах реализуется механизм замедленной рекомбинации с наклоном тафелевской кривой, равным 0,03. С учетом этого кинетическое уравнение для описания катодного выделения водорода на исследованных электродах можно представить в следующем виде:

$$\eta = ir + \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{i}{i_0} \right), \quad (2)$$

где i - плотность тока, А/см²; i_0 - плотность тока обмена, А/см²; r - омическое сопротивление 1 см² подслоя, Ом·см²; η - величина поляризации электрода, В; F - число Фарадея.

Подбор значений сопротивления r и плотности тока обмена i_0 осуществляли с помощью ЭВМ (программный пакет для инженерно-научных

расчетов Origin) путем минимизации суммы квадратов отклонений S для всех экспериментальных значений поляризации и плотности тока. При этом сумма квадратов отклонений определялась в соответствии с уравнением

$$S = \sum_j \left[\eta_j - i_j r - \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{i_j}{i_0} \right) \right]^2 \quad (3)$$

Результаты расчетов (значения i_0 и r) также представлены в таблице.

Из рис. 2 видно, что поляризационные кривые, полученные при расчете на основе кинетического уравнения, включающего омическую составляющую, хорошо согласуются с экспериментальными поляризационными

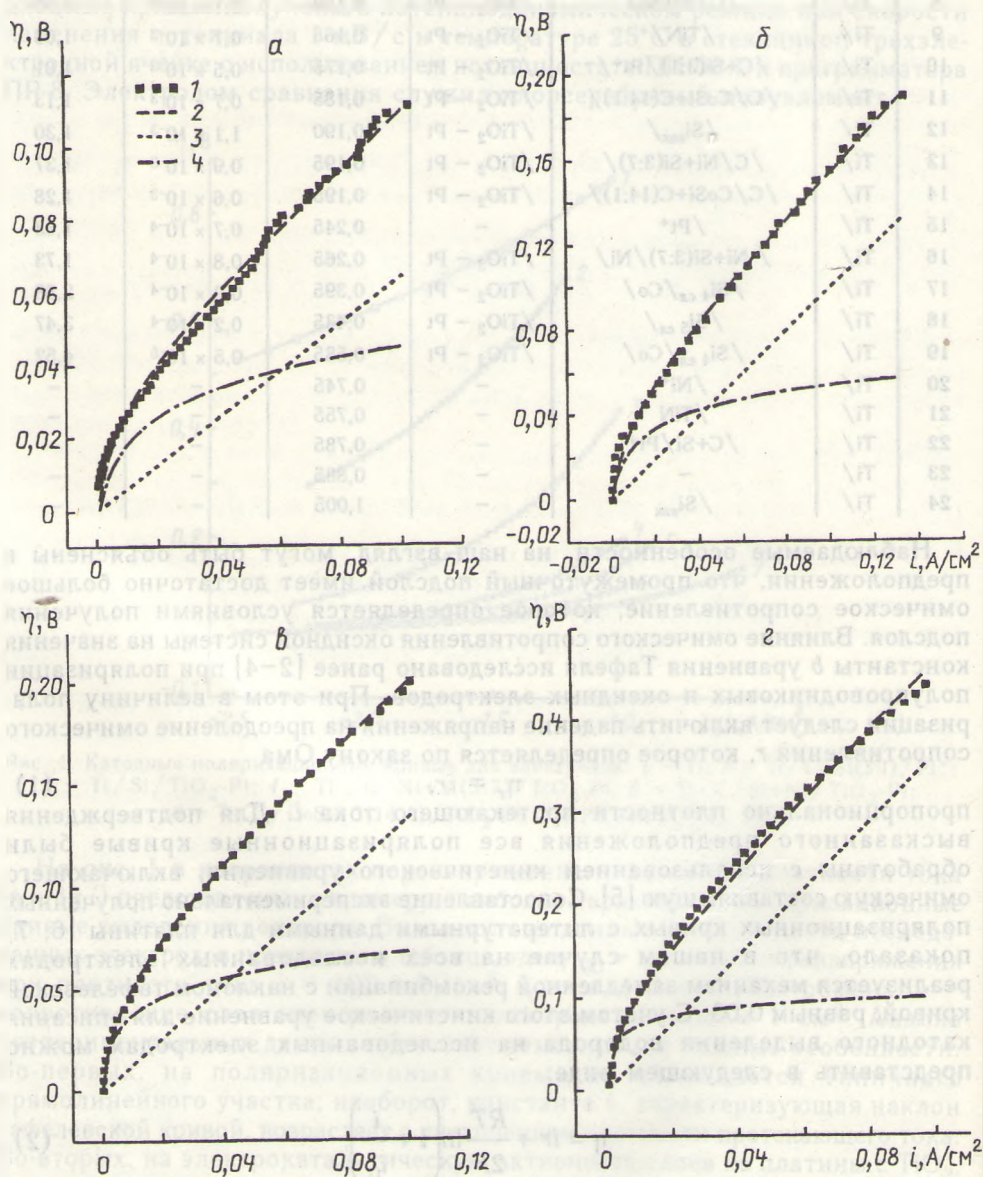


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые для электродов: а - Ti/C/CoSi+C(14:1)/TiO₂-Pt; б - Ti/C/Si+Ni/TiO₂-Pt; в - Ti/C/Ni+Si(3:7)/TiO₂-Pt; г - Ti/Si/TiO₂-Pt. 1 - экспериментальная кривая; 2 - кривая, рассчитанная по кинетическому уравнению (2); 3 - омическая составляющая (уравнение (1)); 4 - электрохимическая составляющая. 1M H₂SO₄, 25°C

кривыми для исследованных электродов, что может служить подтверждением правильности высказанного нами предположения.

Следует отметить, что величина r представляет собой сумму сопротивления слоя электролита между концом капилляра Луггина и поверхностью рабочего электрода и сопротивления композиционного электрода. При этом разделить эти сопротивления математически из данных поляризационных измерений невозможно. Однако сопротивление электролита во всех случаях практически одинаково и может быть вычислено из справочных данных по электропроводности электролита. Удельная электропроводность 1М раствора H_2SO_4 составляет $42,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [8], что соответствует удельному сопротивлению $2,35 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Тогда при толщине слоя раствора $0,1 \div 0,5 \text{ см}$ сопротивление электролита в расчете на 1 см^2 поверхности рабочего электрода составит $0,24 \div 1,18 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

При анализе полученных при математической обработке данных можно отметить следующие особенности.

Во-первых, расчетные значения r для более активных электродов (таблица, 1–11) лежат в пределах, соответствующих сопротивлению электролита в условиях эксперимента, что указывает на малость сопротивления электрода по сравнению с сопротивлением электролита для этих электродов. Для менее активных электродов (таблица, 12–14 и 16–19) значения r заметно превышают $1,18 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, что свидетельствует о существенном сопротивлении этих электродов, сравнимом по порядку величины с сопротивлением электролита.

Во-вторых, плотность тока обмена на всех исследованных электродах практически одинакова и мало зависит от природы подслоя, что указывает на близкую электрокаталитическую активность слоев, состоящих из оксида титана и платины, полученных в одинаковых условиях. Исключение составляют электроды с низкой активностью (таблица, 16–19), для которых расчетные значения плотности тока обмена примерно на порядок меньше, чем для более активных электродов. Можно предположить, что это снижение плотности тока обмена вызвано изменением состояния Pt в активном слое в результате ее взаимодействия с подслоем.

Вместе с тем омическое сопротивление композиционных электродов определяется составом и природой подслоя. При этом снижение активности электродов (увеличение поляризации η_{100} при плотности тока 100 мА/см^2) находится в хорошей корреляции с ростом омического сопротивления электрода r (таблица). Это означает, что активность композиционных электродов с одинаковым активным слоем (таблица, 16–19) определяется омическим сопротивлением электродов и прежде всего сопротивлением промежуточного подслоя.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при создании композиционных электродов на основе титана, содержащих активный слой и промежуточный переходный подслой, необходимо для повышения активности электродов формировать промежуточный коррозионно-устойчивый подслоя с минимальным омическим сопротивлением.

Авторы выражают благодарность Д. И. Мычко за помощь в формировании активного слоя $TiO_2 - Pt$.

Summary

The electrochemical behaviour of complex electrode system based on titanium has been studied in the reaction of cathode hydrogen evolution. Titanium plates with two layer coverings consisting of electrocatalytically active platinum-containing working layer and a transient layer preventing corrosion destruction or passivation of the electrode during anode polarisation were investigated. Parameters of hydrogen evolution reaction have been calculated from cathode polarisation curves taking into account ohmic loss in the electrolyte and the electrode. A conclusion has been made based on the calculations that electrode material resistance must be taken into consideration both during composite covering formation and properties interpretation of the electrodes produced.

Литература

1. Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Мычко Д. И. и др. // Докл. АН Беларуси. 1994. Т. 38, № 1. С. 58–61.
2. Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г. // Электрохимия германия и кремния. М., 1963.
3. Мямлин В. А., Плесков Ю. В. // Электрохимия полупроводников. М., 1965.
4. Акимов А. Г., Астафьев М. Г. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М., 1978. Т. 7. С. 62–110.
5. Рейнгевеерц М. Д. // Электрохимия. 1994. Т. 30, № 10. С. 1280–1283.
6. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. // Введение в электрохимическую кинетику. М., 1983.
7. Антропов Л. И. // Теоретическая электрохимия. М., 1984.
8. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л., 1981.

Белорусский государственный
технологический университет

Поступила в редакцию
24. 01. 96

УДК 541.128.13+541.183+543.422.4

Е. А. СТЕПАНОВА, А. И. РАТЬКО

КРЕКИНГ *n*-ГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ НЦВМ И МОНТМОРИЛЛОНИТА СО СЛОИСТО-СТОЛБЧАТОЙ СТРУКТУРОЙ

Одним из перспективных путей улучшения сорбционных свойств и термической стабильности глинистого минерала монтмориллонита является фиксирование его структуры неорганическими соединениями, действующими как расклинивающие “подпорки”, состоящие из Me_2O_3 цепочек. Внедрение олигомерных катионов в слоистые минералы протекает путем обмена межслоевых ионов на гидроксокомплексы многовалентных катионов. Фиксируя слои в кристаллах монтмориллонита на расстоянии 16–17 Å, удается сформировать трехмерную цеолитоподобную столбчатую структуру с высокой избирательностью сорбции и селективностью.

Использование таких слоисто-столбчатых монтмориллонитов в качестве матриц в цеолитсодержащих катализаторах позволило получить высокоселективные катализаторы в реакциях парофазного синтеза *n*-алкилбензолов, в частности, алкилирования толуола этиленом, диспропорционирования толуола и ароматизации пропилена [1–3].

Настоящая работа – продолжение исследования каталитических свойств вышеуказанных цеолитсодержащих систем в модельной реакции крекинга *n*-гексана.

Цеолитсодержащие катализаторы (ЦСК) состава 50% НЦВМ+50% Al-и Al, P-столбчатый монтмориллонит были получены, как описано в [1, 2].

Fe-содержащий столбчатый монтмориллонит получали двумя способами. По первому, как обычно, раствор гидроксокомплексов железа (0,2 М раствор $FeCl_3+0,2$ М раствор NaOH) вводили в 2%-ную суспензию отмученного монтмориллонита и после старения смеси отделяли глину от маточного раствора, отмывали на фильтре от Cl- и Na^+ -ионов и формовали. По второму способу к 10%-ной суспензии набухшей глины добавляли раствор соли $FeCl_3$ из расчета 9 мг-экв Fe на 1г глины, тщательно перемешивали и затем добавляли 0,2 М раствор щелочи до pH = 2,5. После перемешивания и старения в течение 2 сут монтмориллонит отмывали и формовали, как и в первом случае. Цеолитсодержащие катализаторы состава 50 мас. % НЦВМ + 50 мас. % Fe-столбчатый монтмориллонит получали, как описано в [1, 3], и прокаливали при 550°C в течение 4 ч.

Рентгенодифракционные спектры снимали на установке ДРОН-3 с