

УДК 541.138.3

ХЕМОСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА ДИСПЕРСНЫМИ ПЛАТИНОВЫМИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРАМИ

Д. В. МАЛЕВИЧ¹⁺, В. Б. ДРОЗДОВИЧ¹, И. М. ЖАРСКИЙ²¹ НИИ порошковой металлургии. Беларусь, 220071, г. Минск, ул. Платонова, 41.² Белорусский государственный технологический университет. 220630, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

Методами потенциодинамических поляризационных кривых и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показана повышенная адсорбционная способность дисперсных платиновых электрокатализаторов на титановом носителе в сравнении с гладкой платиной. Установлено образование фазовых окислов платины при времени поляризации менее 2 мин, что нехарактерно для гладкого платинового электрода.

Введение. Оксидно-титановые пленочные электроды, легированные микроколичеством платинового металла, являются эффективными электрокатализаторами многих электрохимических процессов. Их преимущество заключается в относительно небольшой стоимости из-за низкого содержания благородного металла (1–10 г/м² и меньше), и в то же время в высокой электрокаталитической активности, иногда превышающей активность платинового электрода [1]. Как показано нами в работе [2], такие электроды обладают достаточно высокой активностью и удовлетворительной стойкостью в различных окислительных средах при высоких анодных потенциалах, поэтому представляют особый интерес как альтернатива дорогостоящим платинированным титановым анодам для работы при высоких анодных потенциалах.

При анодной поляризации на поверхности платинового электрода формируется пленка из хемосорбированного кислорода, которая существенным образом влияет на протекание электродных реакций [3]. Изменением характера процесса адсорбции кислорода объясняется увеличение активности платино-оксидно-титановых электродов по сравнению с платинированным титаном в реакции анодного выделения кислорода и электрохимического синтеза персульфата аммония [4]. Однако адсорбционные процессы на подобных электродах в достаточной степени не исследованы.

Методика эксперимента. В представленной

работе экспериментальные образцы были получены термоллизом на поверхности титановой основы соединений платины. В качестве электродной основы использовались пластинки из титанового сплава ВТ1-0 размером 30x10 и толщиной 0,2 мм. Химическая обработка поверхности состояла в обезжиривании подложки в щелочном растворе и травлении в 1–2 М растворе H₂SO₄ в присутствии фторид-ионов при комнатной температуре. На подготовленную поверхность наносилось строго фиксированное количество платиносодержащей композиции, после чего образец сушился на воздухе при температуре 60–100°C. В качестве платиносодержащей композиции использовался раствор H₂PtCl₆ в этиловом спирте. Формирование рабочего слоя осуществлялось путем термообработки электрода в муфельной печи при температуре 450–500°C в течение 15–20 мин в воздушной атмосфере.

Степень заполнения поверхности кислородом в 1 М растворе серной кислоты определялась по исправленным на токи посадки водорода и зарядки двойного электрического слоя потенциодинамическим кривым восстановления адсорбированного кислорода по методике, отработанной для гладкого платинового электрода [5].

Обсуждение результатов. Топографические исследования поверхности, проведенные на электронном микроскопе РЭМ-100У, снабженном приставкой для рентгеновского микроанализа, показали, что платиновый электрокатализатор имеет на

+ Автор, с которым следует вести переписку

поверхности дисперсную структуру с размерами частиц 1 мкм. Потенциодинамическое восстановление хемосорбированного кислорода выявило повышенную адсорбционную способность платино-оксидтитанового электрода по сравнению с гладким платиновым электродом. Уже при потенциалах начала кислородной адсорбции (область 0,9–1,0 В) степени кислородного заполнения различаются в 1,5–2 раза (рис 1, а). Возможно, такой эффект связан с высокой дефектностью термически сформированных платиновых покрытий. Известно, что при таких потенциалах происходит формирование слоя хемосорбированного кислорода первой формы (ХК-1) с ионизацией платиновых атомов по механизму "обмена местом" [6]. При этом, генерируются микродефекты поверхности, в области которых при потенциалах выше 1,5 В в глубину электрода проникает хемосорбированный кислород второй формы (ХК-2). Если для исследуемых катализаторов такие дефекты уже существуют, тогда возможно, что в глубину платинового зерна будет проникать и кислород первой формы. В этом случае объяснимо увеличение количества хемосорбированного кислорода платино-оксидтитановым электрокаталитизатором по сравнению с гладкой платиной. Еще большее различие в количестве хемосорбированного кислорода дисперсным платиновым электродом и гладкой платиной наблюдается при потенциалах выше 1,5 В (рис. 1, б).

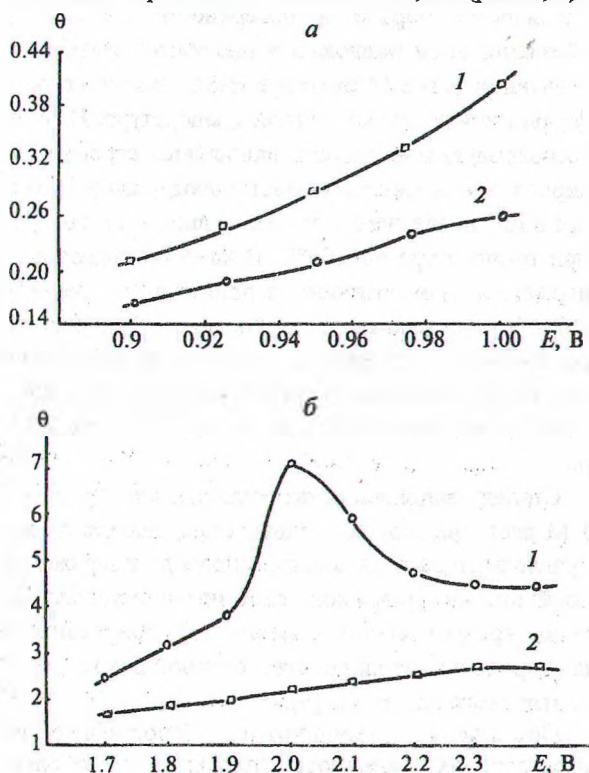


Рис. 1. Стационарные зависимости заполнения поверхности платины хемосорбированным кислородом: а — $u = 1$ В; б — $u > 1$ В; 1 — дисперсный электрод; 2 — гладкий электрод. Потенциалы приведены в шкале нормального водородного электрода (н. в. э.)

Появление ярко выраженного максимума в области 2,0–2,2 В связано с образованием фазовых окислов платины, которые при этих же условиях окисления (100 с, 25°C) на платиновом электроде не образуются [7]. По данным этой же работы, фазовые окислы формируются при проникновении кислорода в глубину электрода в местах микродефектов. Это еще раз указывает на высокую дефектность полученных электрокатализаторов. Исследование синтезированных материалов до и после анодной поляризации с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии также выявили процессы окисления платины. Так, на РФЭС-спектрах, соответствующих участку Pt 4f (рис. 2), наблюдается увеличение интенсивности пика 4f 5/2, что объясняется появлением Pt⁴⁺, для которых положение линии 4f 7/2 совпадает с линией 4f 5/2 для ноль-валентной платины [8].

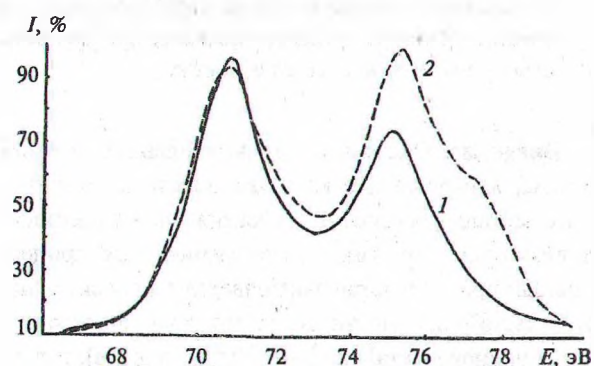


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры, соответствующие электронному уровню 4f: 1 — электрод после изготовления; 2 — после анодной поляризации при $E = 2$ В

Выводы. Таким образом, проведенные исследования показывают высокую степень кристаллической дефектности платиновых частиц в синтезированных электродных материалах, что приводит к их окислению при анодной поляризации в большей степени, чем окисление компактного платинового электрода при тех же условиях.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

θ — показатель заполнения поверхности; E — потенциал начала адсорбции; u — электродный потенциал.

ЛИТЕРАТУРА

1. Холкина А.Т., Королева В.А., Щитовская Е.В. / Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. "Малоизнашиваемые аноды и их применение в электрохимии". Москва: ГОСНИИХлорпроект (1987), 41
2. Дроздович В.Б., Малевич Д.В., Жарский И.М., Курило И.И. // Труды Белорус. гос. технолог. ун-та. Серия III. Минск: (1994), 22–24
3. Электрохимия: Прошедшие 30 лет и будущие 30 лет/ Под ред. Г. Блума и Ф. Гутмана. Москва:

Химия (1982)

4. Телепня Ю.В., Шуб Д.М., Ждан П.А., Касаткин Э.В. Титановый анод с покрытием из диоксида титана и платины // Электрохимия 26 (1990), 93–96

5. Тюрин Ю.М., Володин Г.Ф., Баталова Ю.В. Моделирование катодных потенциодинамических кривых на основе данных по кинетике потенциодинамического восстановления кислорода // Электрохимия 17 (1981), 241–247

Malevich D.V., Drozdovich V.B., Zharsky I.M.

Oxygen chemisorption with dispersed platinum electric catalyzers

Shown is an increased adsorption ability of dispersed platinum electric catalyzers on a titanium carrier as compared with smooth platinum with the methods of potentiodynamic polarizational curves and X-ray photo-electronic spectroscopy. Determined is a formation of phase platinum oxides, the polarization period being 2 minutes, that is not characteristic for a smooth platinum electrode.

Поступила в редакцию 10.10.97.