

541.135.5—183 : 547

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ХЕМОСОРБИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦЫ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ

Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий

Рассмотрены основные данные по адсорбции различных органических веществ на платине, полученные с использованием электрохимических методов. Показано, что импульсные электрохимические методы позволяют определить величину адсорбции непосредственно в стационарных условиях протекания электрокаталитического процесса, а также в ряде случаев установить природу адсорбированного комплекса на поверхности электрода-катализатора.

Библиография — 70 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1942
II. Диссоциативный характер хемосорбции органических веществ на металлах платиновой группы и природа хемосорбированных частиц	1943
III. Основные закономерности адсорбции органических веществ на платине	1948
IV. Зависимость адсорбции органических веществ от потенциала	951
V. Промежуточные хемосорбированные частицы и механизм электрокаталитических процессов	1952

I. ВВЕДЕНИЕ

Во многих электрохимических окислительно-восстановительных реакциях электрод одновременно является и катализатором, на поверхности которого могут протекать как чисто каталитические процессы, так и ускоряться отдельные стадии электрохимических процессов. Каталитические процессы могут предшествовать стадии передачи электрона и облегчать ее, следовать за ней, или же идти независимо и параллельно основному электрохимическому процессу. Проведенные в последние годы исследования большого числа электрохимических процессов с участием органических соединений показывают, что часто замедленной стадией таких процессов является чисто каталитическая реакция, а электрохимическая стадия является только поставщиком одного из компонентов реакции.

Проблема прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую в топливных элементах явилась толчком для широкого развития работ по изучению особенностей кинетики электродных процессов и адсорбции на твердых электродах, а также по исследованию влияния природы электрода-катализатора и его структуры на электрохимическую активность по отношению к различным реакциям. Для обозначения всего этого круга вопросов широко используется термин «электрокатализ», который довольно четко показывает, что эти вопросы лежат на границе разделов физической химии — электрохимии и катализа. При исследовании механизма электрокаталитических процессов используются как классические методы гетерогенного катализа, так и развитые в последние годы электрохимические методы.

Значительные успехи электрокатализа в последние годы определялись двумя важными достижениями — разработкой электрохимических методов исследования адсорбции реагирующих веществ (а также промежуточных продуктов) и разработкой электрохимических методов получения воспроизводимо-чистой поверхности электрода и контроля чистоты этой поверхности.

Начало систематическому изучению адсорбционных явлений электрохимическими методами положили в 1933—1938 гг. работы А. Н. Фрумкина и сотрудников¹⁻³, в которых с помощью так называемых кривых заряжения (кривые зависимости потенциала поляризуемого электрода от количества пропущенного электричества) была дана не только качественная, но и количественная картина адсорбции водорода и кислорода на платине и на других металлах платиновой группы. Самым существенным результатом этих работ было нахождение картины распределения адсорбированных частиц по адсорбционным местам с различной энергией связи и установление логарифмического характера адсорбционной изотермы (изотерма Темкина)

$$\theta = a + \frac{1}{f} \ln c,$$

где θ — степень покрытия поверхности адсорбированными частицами, c — концентрация в растворе (для газов — парциальное давление), a и f — константы (константу f иногда называют фактором неоднородности поверхности). Эти экспериментальные наблюдения послужили основой для развития теории адсорбционных явлений и кинетики химических реакций на поверхности с равномерно распределенной неоднородностью⁴⁻⁵, которая получила широкое распространение в гетерогенном катализе. В упомянутых экспериментальных работах кривые заряжения снимались очень медленно (т. е. малыми токами), что обеспечило почти во всех точках сохранение состояния, близкого к равновесному.

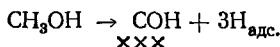
В последние годы электрохимические методы изучения адсорбционных явлений получили значительное развитие. Появился ряд новых экспериментальных методик, позволяющих проводить измерения с большой скоростью; при этом, правда, в ряде случаев нарушается равновесность системы, но зато быстрые методы измерения позволяют определить не только общую величину адсорбции, но и ее кинетику. Электрохимические методы нашли применение для изучения адсорбции не только водорода и кислорода, но и большой группы других веществ, в частности, различных органических соединений⁶⁻⁸.

Импульсные электрохимические методы позволяют определить величину адсорбции непосредственно в стационарных условиях протекания каталитического и электрокаталитического процессов, а также в ряде случаев установить природу адсорбированного комплекса на поверхности электрода-катализатора.

II. ДИССОЦИАТИВНЫЙ ХАРАКТЕР ХЕМОСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА МЕТАЛЛАХ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ПРИРОДА ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

В 1963 г. А. Н. Фрумкин и Б. И. Подловченко⁹ на основании анализа зависимости кинетики спада потенциала при адсорбции метанола на платиновом электроде от рН раствора впервые выдвинули предположение о том, что адсорбция (вернее, хемосорбция) метанола из раствора на платине сопровождается отщеплением атомов водорода из адсорби-

рующей молекулы метанола, т. е. ее деструкцией. Комплексное использование различных электрохимических методов, а также метода меченых атомов, позволило в дальнейшем доказать, что при адсорбции на платиновом электроде молекула метанола отщепляет три атома водорода. Образующаяся частица состава COH непосредственно связана с тремя поверхностными атомами платины и при своем окислении до CO_2 освобождает три электрона¹⁰. Полученные данные указывают на то, что процесс адсорбции молекулы метанола может быть представлен так:



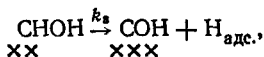
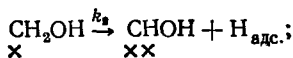
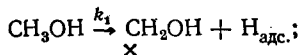
где крестиками указано число поверхностных атомов платины, образующих прочную связь с адсорбированной частицей.

При разомкнутой внешней цепи и водород, и углеродсодержащие остатки, образующиеся при дегидрировании, остаются на поверхности электрода. Однако атомы водорода полностью потеряли связь с углеродсодержащей частицей и связаны только с поверхностью катализатора. Они ведут себя как свободные адсорбированные атомы водорода, находятся в равновесии с ионами водорода в объеме раствора и определяют потенциал электрода. Водород может диффундировать на противоположную сторону палладиевой мембраны, где можно обнаружить¹¹⁻¹⁴.

Пользуясь большим различием в потенциалах окисления адсорбированного водорода и углеродсодержащих остатков, можно, подав на электрод потенциал $\varphi_r = 0,4$ в (φ_r — потенциал по отношению к потенциалу равновесного водородного электрода в том же растворе), лежащий между этих двух величин, удалить с поверхности атомы водорода; на освобождающиеся места на поверхности при этом адсорбируется дополнительное количество углеродсодержащих остатков COH . В этом основное отличие адсорбции в обычных каталитических условиях (при разомкнутой внешней цепи) и в электрохимических условиях (когда цепь замкнута). Если цепь замкнута и потенциал поддерживается при значениях положительнее 0,3 в, максимальная адсорбция частиц может почти вдвое превысить их адсорбцию при разомкнутой цепи.

Этот механизм адсорбции метанола на платинированной платине был подтвержден с использованием метанола, меченного ^{14}C и тритием¹⁵. Так, при адсорбции $^{14}\text{CT}_3\text{OH}$ на платинированном платиновом электроде при потенциале, при котором водород должен уходить с поверхности электрода, происходит адсорбция только частиц, содержащих ^{14}C , но адсорбированная частица не содержит трития.

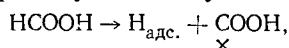
Проведенные исследования показали, что природа хемосорбированных частиц не меняется при изменении потенциала электрода, концентрации метанола, pH раствора и температуры. Несомненно, что процесс дегидрирования протекает не сразу путем отщепления трех атомов водорода, а последовательно:



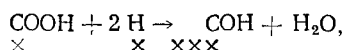
причем $k_1 < k_2 < k_3$, так что более медленным является отщепление первого водорода, а отщепление второго и третьего более быстрыми.

Аналогичные методы были использованы для установления природы хемосорбированных частиц на металлах платиновой группы при ад-

сорбции различных органических веществ (углеводородов от метана до гексана, спиртов от метанола до октилового спирта, муравьиной кислоты, формальдегида, CO_2 , этилена, гликоля, гликолевого альдегида, нитрометана, нитроэтана, малеиновой кислоты и т. д.). При этом было показано, что первично образующиеся при адсорбции органических молекул хемосорбированные частицы могут на поверхности в результате вторичных реакций превращаться в другие, более устойчивые в данных условиях. Так, например, муравьиная кислота, адсорбируясь на платиновом электроде, дает первичную частицу COOH^{16-18} , т. е.



которая при $\varphi_r < 0,4$ вступает в реакцию с адсорбированным водородом:

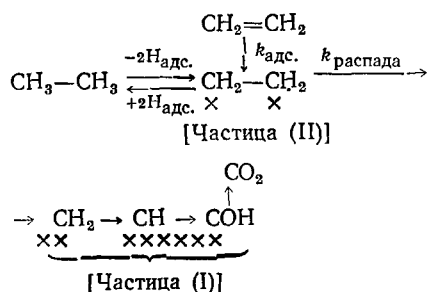


давая такую же частицу, как и в растворах метанола. На поверхности могут присутствовать и хемосорбированные частицы, являющиеся продуктом частичного окисления первично образующейся частицы. Так, например, при исследовании адсорбции метана на поверхности платинового электрода было показано, что хемосорбированная частица аналогична метанольной и имеет состав COH^{19-20} .

Углекислый газ, при комнатной температуре обычно не адсорбирующийся на поверхности платинового катализатора, свободного от адсорбированных газов, хорошо адсорбируется на поверхности платинового электрода, на которой адсорбирован водород (за счет реакции с водородом). В результате образуется хемосорбированная частица, аналогичная частице, получающейся в растворах метанола²¹⁻²⁵.

Процессы, протекающие при адсорбции соединений, содержащих два и более углеродных атомов в молекуле, значительно сложнее, поэтому определить природу этих процессов уже затруднительно, особенно когда адсорбция протекает при разомкнутой цепи и адсорбированный водород остается на поверхности. В этом случае могут протекать процессы крекинга, гидрирования и полимеризации²⁶⁻²⁷. Механизм крекинга, т. е. разрыва $\text{C}-\text{C}$ -связи, был подробно изучен в работах²⁸⁻³² при адсорбции и окислении этилена, этана и других углеводородов на платиновом электроде. При адсорбции этилена и этана образуется два типа хемосорбированных углеродсодержащих частиц — легко- и трудноокисляемые частицы. Трудноокисляемые частицы содержат два углеродных атома и легко удаляются с поверхности путем гидрирования, образуя при этом этан. Легкоокисляемые частицы содержат один углеродный атом и практически не гидрируются.

Механизм адсорбции этилена и этана на платине может быть представлен следующей схемой:



ТАБЛИЦА

Основные константы процесса адсорбции различных органических веществ на платиновом электроде

Вещество	Электрод, раствор *	$\varphi_r, \text{в}$	$t, ^\circ\text{C}$	Природа хемосорбированных частиц	$\theta_R^{\text{макс}}$	α	j'	$k_{\text{адс.}}, \text{см} \cdot \text{сек}^{-1}$	$E_a^0, \text{ккал/моль}$	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H_2	А	0	20	H	1	—	14	$2,7 \cdot 10^{-3}$	—	33—35
	Б	0	20	x	1	—	14	—	—	
	А, щ	0	20	H	1	—	14	$3,4 \cdot 10^{-3}$	—	
CH_4	Б	0,2	80	x	—	—	—	—	1	19, 20
CH_3OH	А	0,4	25	CON	0,78	0,82	14	$1,4 \cdot 10^{-5}$	9,5	8, 10, 26, 36—43
	Б	0,4	25	xxx	0,75	0,82	7,4	$2 \cdot 10^{-6}$	9,5	
	А, щ	0,4	25	CON	0,7	0,65	14,4	$2,1 \cdot 10^{-6}$	—	
HCHO	А	0,4	25	CON, CO ⁻	0,85	1,6	—	$2,4 \cdot 10^{-3}$	—	44, 45
	Б	<0,4	25	xxx xxx	—	—	—	—	—	
	А	0,4	41	C=O	0,83	0,96	15	$4,3 \cdot 10^{-5}$	5,2	
HCOOH	А	0,2	41	x	0,83	1,22	15	$1,7 \cdot 10^{-3}$	—	8, 16, 17, 26, 37, 38
	Б	<0,4	20	CON	—	—	—	—	—	
	А	0,02	20	xxx	0,75	—	15	$1-2 \cdot 10^{-4}$	7,4	
CO_2	Б	<0,4	20	CON	—	—	—	—	—	21—25
	Б	<0,4	20	xxx	—	—	—	—	—	

CH_3NO_2	А	0,4	20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\ \times \quad \times \end{array}$	0,6	0,69	14	$7,4 \cdot 10^{-6}$	—	46, 47
	А	0,2	20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \\ \times \quad \times \end{array}$	—	0,8	21	$4,2 \cdot 10^{-4}$	—	
C_2H_4	Б	0,2	90	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{CCH}_2, \text{CH}_2, \text{CH}, \\ \times \times \quad \times \times \quad \times \times \times \\ \text{COH} \\ \times \times \times \end{array}$	—	—	14	$7,9 \cdot 10^{-4}$	—	28—32
C_2H_6	Б	0,2	90	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{CCH}_2, \text{CH}_2, \text{CH}, \\ \times \times \quad \times \times \quad \times \times \times \\ \text{COH} \\ \times \times \times \end{array}$	—	—	14	$5,1 \cdot 10^{-4}$	—	28—32
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	А Б	0,4	25	$\begin{array}{c} \text{CON}, \text{CH}_3\text{CON} \text{ и др.} \\ \times \times \times \quad \times \times \end{array}$	0,79	0,95	14	$3,5 \cdot 10^{-5}$	—	26, 48, 49
$(\text{CH}_2\text{OH})_2$	А	0,4	25	$\begin{array}{c} \text{HOC} \text{---} \text{CON} \\ \times \times \times \times \end{array}$	0,65	1,05	14	$8,7 \cdot 10^{-4}$	16,4	27
	А	0,4	>50	$\begin{array}{c} \text{CON} \\ \times \times \times \end{array}$	—	—	—	—	—	
$\text{OCH} \text{---} \text{CH}_2\text{OH}$	А	0,4	20	$\begin{array}{c} \text{OCH} \text{---} \text{CON}, \text{OC} \text{---} \text{CON} \\ \times \times \quad \times \quad \times \times \end{array}$	0,84	1,2	13,5	$1 \cdot 10^{-3}$	12,8	50
$\text{HOOCCH} = \text{CHCOOH}$	А	0,4	20	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH} \text{---} \text{CHCOOH} \\ \times \quad \times \end{array}$	0,43	1,3	14	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,3	51—42
<i>цис-</i>	А	0,05	20	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH} \text{---} \text{CHCOOH} \\ \times \quad \times \end{array}$	0,3	0,6	16	$2,5 \cdot 10^{-4}$	—	
<i>транс-</i>										
C_3H_8	Б	0,2	90	$\begin{array}{c} \text{C}_3, \text{CH}, \text{CH}_2, \text{CON} \\ \times \times \times \quad \times \times \quad \times \times \times \end{array}$	—	—	14—19	$2 \cdot 10^{-5}$	—	53
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	А	0,4	25	$\begin{array}{c} \text{C}_3, \text{CON} \text{ и др.} \\ \times \times \times \end{array}$	0,62	0,95	14	$8 \cdot 10^{-6}$	—	48, 49
<i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	А	0,4	25	$\begin{array}{c} \text{C}_5, \text{CON} \text{ и др.} \\ \times \times \times \end{array}$	0,44	0,95	14	$1 \cdot 10^{-5}$	—	48, 49
<i>i</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	А	0,4	25	$\begin{array}{c} \text{C}_5, \text{CON} \text{ и др.} \\ \times \times \times \end{array}$	0,62	0,92	14	$4,7 \cdot 10^{-7}$	—	
	А	0,4	25	—	0,88	1,5	11,5	$1 \cdot 10^{-3}$	—	54
Мочевина	А	2,1	25	—	0,5	0,39	13	$3,5 \cdot 10^{-5}$	—	55

* Электрод: А — гладкая платина, Б—платинированная платина; раствор: щ — щелочной (1 N KOH); без индекса—кислый (0,5 — 1 N H₂SO₄).

Соотношение количеств частиц (II) и (I) зависит от соотношения констант скоростей адсорбции и распада.

Полученные в настоящее время экспериментальные данные показывают, что при адсорбции органических соединений на платине легче всего происходит разрыв тройной и двойной связи, труднее происходит дегидрирование при α -углеродном атоме, и лишь в более жестких условиях происходит дегидрирование углеводородного радикала и разрыв C—C-связей. С ростом температуры наблюдается возрастание степени дегидрирования и деструкции исходной молекулы.

В таблице приведены основные константы, характеризующие процессы адсорбции некоторых органических веществ на гладких и платинированных платиновых электродах.

III. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ Органических веществ на платине

В большом количестве работ ^{8, 16, 27, 38, 56, 57} показано, что зависимость заполнения поверхности платинового электрода θ'_R от объемной концентрации органического вещества при различных потенциалах, температурах и pH раствора в области средних заполнений описывается логарифмической изотермой Темкина (рис. 1, 2)

$$\theta'_R = a + \frac{1}{f'} \ln c$$

(степень заполнения θ'_R определяется как отношение занятых мест ко всем местам поверхности, доступным для адсорбции водорода; так как величина f зависит от определения величины θ , она здесь обозначается f'). Величина a (характеризующая адсорбируемость) зависит от потенциала электрода, pH раствора и природы органического вещества, в то время как величина f' практически одинакова ($f' = 14 \pm 2$) для адсорбции самых разнообразных органических веществ на платиновых элек-

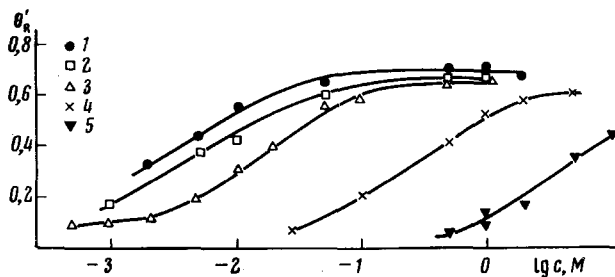


Рис. 1. Стационарные изотермы адсорбции метанола на платинированном платиновом электроде в 1 N H₂SO₄ при различных потенциалах ϕ : 1—0,5; 2—0,55; 3—0,6; 4—0,7; 5—0,8 в

тродах. Размеры адсорбированной частицы оказывают сильное влияние на величину предельного заполнения $\theta'_R{}^{\text{макс.}}$ и на долю поверхности, блокированную из-за стерических затруднений.

Скорость адсорбции всех изученных органических веществ на платине в различных условиях описывается уравнением Рогинского-Зельдовича (рис. 3, 4) ^{8, 16, 27, 38, 56—59}

$$v_{\text{адс.}} = k_{\text{адс.}} c \exp(-\alpha f' \theta'_R),$$

где α — коэффициент перехода (обычно $\alpha \sim 0,5$). Константа скорости адсорбции при переходе от одного органического вещества к другому меняется примерно в том же ряду, как и адсорбируемость. Результаты исследования зависимости $k_{\text{адс.}}$ от потенциала показывают, что основное

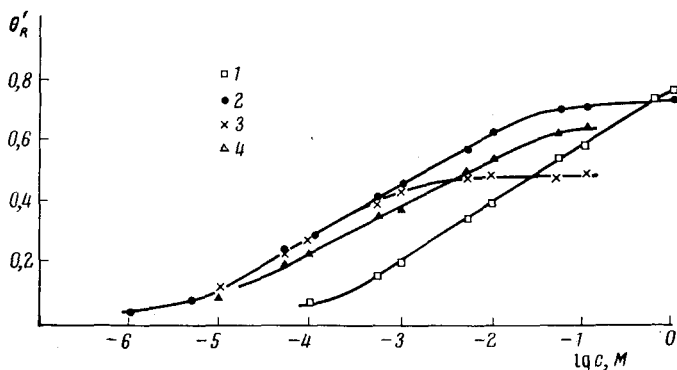


Рис. 2. Стационарные изотермы адсорбции различных алифатических спиртов на гладком платиновом электроде в 1 N H₂SO₄ при потенциале адсорбции $\phi_r=0,4$ в: 1 — CH₃OH; 2 — C₂H₅OH; 3 — n-C₅H₁₁OH; 4 — трет.-C₅H₁₁OH

Рис. 3. Кинетика адсорбции метанола на гладком платиновом электроде в 1 N H₂SO₄ при потенциале адсорбции $\phi_r=0,4$ в и различных концентрациях метанола: 1 — 10⁻³; 2 — 10⁻²; 3 — 10⁻¹; 4 — 1 M

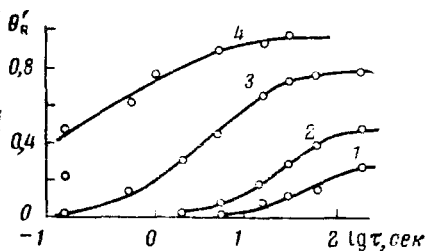


Рис. 4. Кинетика адсорбции различных органических веществ на платиновом электроде при потенциале $\phi_r=0,4$ в: 1 — C₂H₄ (нас.) в 1 N KOH; 2 — C₂H₄ (нас.); 3 — 10⁻⁴ M аллиловый спирт; 4 — 10⁻⁴ M малеиновая кислота; 5 — стирол (насыщенный раствор, разбавленный в 100 раз); 6 — 10⁻⁴ M фумаровая кислота. 2 — 6 — 1 N H₂SO₄

Рис. 5. Зависимость энергии активации E_a от θ_r' при адсорбции CO₂ в 1 N H₂SO₄ при потенциале $\phi_r=0,1$ в и $p_{CO_2}=1$ атм

Рис. 3

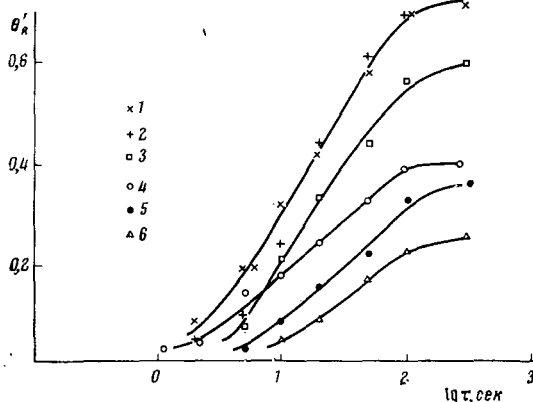


Рис. 4

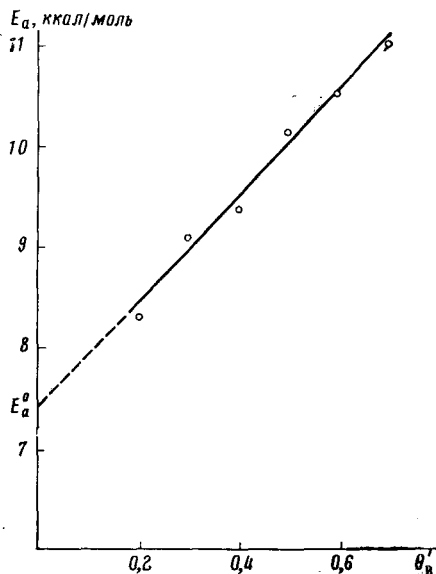


Рис. 5

влияние на нее оказывает не собственно потенциал электрода, а связанная с потенциалом адсорбция водорода и кислорода^{8, 18, 26-27}. Поэтому уравнение для скорости адсорбции органического вещества может быть записано в виде

$$v_{\text{адс.}} = (1 - \sum \theta_i) \cdot k_{\text{адс.}} \cdot c \exp(-\alpha f' \sum \theta'_i),$$

где суммирование проводится по всем хемосорбированным частицам: органическим частицам, кислороду, водороду и т. д.

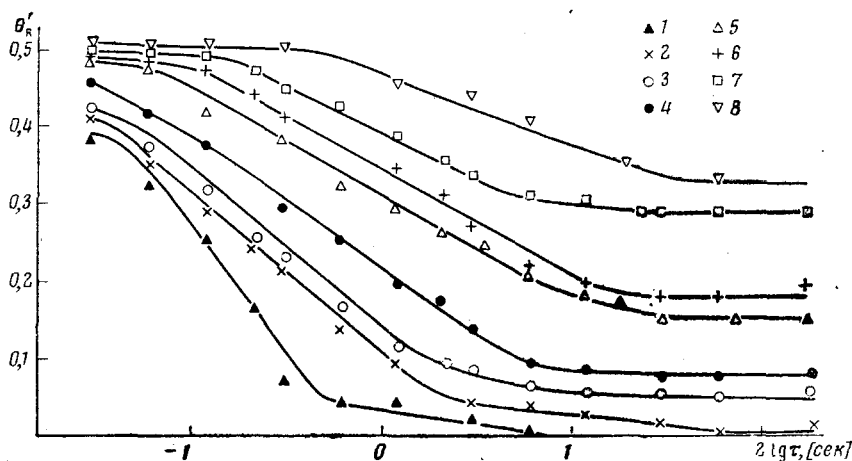


Рис. 6. Кинетика гидрирования частиц, хемосорбированных при $\Phi_r = 0,2$ в из растворов $10^{-4} M$ $C_4H_4O_4 + 1 N$ H_2SO_4 при различных потенциалах гидрирования: 1 — $(-0,025)$; 2 — $0,0$; 3 — $0,0125$; 4 — $0,025$; 5 — $0,05$; 6 — $0,075$; 7 — $0,1$; 8 — $0,125$ в

Энергия активации адсорбции различных органических веществ E_a на платине линейно возрастает с ростом заполнения поверхности (рис. 5)^{16, 27, 50, 57}:

$$E_a = E_a^0 + \alpha f' RT \theta'_R.$$

Найденные кинетические и адсорбированные закономерности позволили количественно интерпретировать характер кривых спада потенциала разомкнутого электрода при введении в раствор органического вещества^{60, 61}.

Кинетика удаления хемосорбированных частиц с поверхности платины (рис. 6) описывается уравнением

$$v_{\text{уд.}} = k_{\text{уд.}} \exp(\beta f' \theta'_R),$$

где β — коэффициент перехода (обычно $\beta \sim 0,5$). Удаление хемосорбированных частиц нитрометана, нитробензола, уксусной кислоты и малеиновой кислоты происходит за счет их гидрирования^{47, 51}, а метанола — за счет окисления.

Определение изменения теплоты адсорбции метанола на платиновом электроде с заполнением показало, что применимость логарфмической изотермы Темкина для адсорбции является результатом линейной зависимости теплоты адсорбции $Q_{\text{адс.}}$ метанола от заполнения⁵⁷

$$Q_{\text{адс.}} = Q_{\text{адс.}}^0 - f' RT \theta'_R.$$

IV. ЗАВИСИМОСТЬ АДсорбЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ОТ ПОТЕНЦИАЛА

Для ртутного и ряда других металлических электродов характер изменения адсорбции нейтральных органических веществ с потенциалом определяется в первую очередь положением точки нулевого заряда и электростатическим влиянием зарядов двойного электрического слоя⁶²⁻⁶³. Как было термодинамическим путем показано А. Н. Фрумкиным^{64, 65}, иное положение должно наблюдаться для платинового и некоторых других электродов, способных адсорбировать заметное количество водорода и кислорода. При обратимости адсорбционного процесса даже

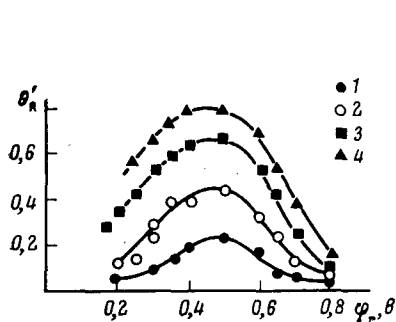


Рис. 7

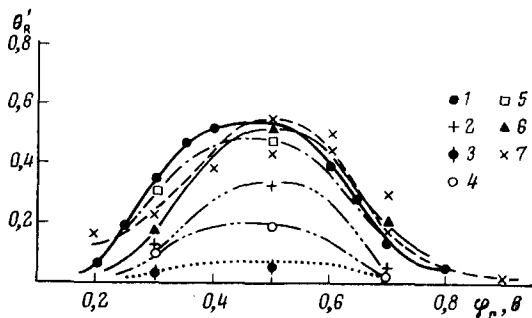


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость θ_R' от потенциала φ_r при адсорбции метанола на гладком платиновом электроде в растворах 1 N H_2SO_4 с различной концентрацией метанола: 1 — 10^{-3} , 2 — 10^{-2} , 3 — 10^{-1} , 4 — 1 M.

Рис. 8. Зависимость θ_R' от потенциала φ_r на гладком платиновом электроде для 10^{-2} M CH_3OH в 1 M фосфатных буферных растворах при различных значениях pH: 1 — 0,32; 2 — 1,4; 3 — 2,8; 4 — 6,2; 5 — 10,1; 6 — 12,2; 7 — 13,1.

Рис. 9. Зависимость θ_R' от потенциала φ_r в растворе 1 N $H_2SO_4 + 10^{-3}$ M C_4H_6 .

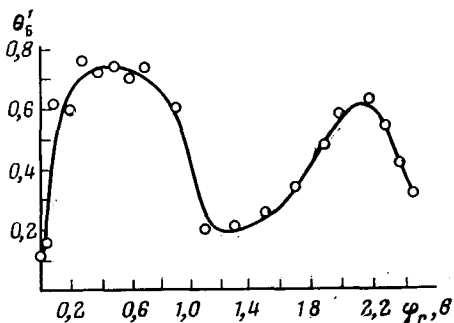


Рис. 9

при малых заполнениях поверхности по водороду или кислороду адсорбция органического вещества должна снижаться; максимальную адсорбцию органического вещества можно ожидать в интервале потенциалов между областями адсорбции водорода и кислорода.

Результаты исследований показывают, что зависимость адсорбции многих органических веществ на платине от потенциала имеет, как правило, вид куполообразной кривой с широким максимумом в области потенциалов 0,3—0,6 В, где адсорбция водорода и кислорода минимальна (рис. 7, 8)^{5, 8, 17, 38, 66}. Постоянство заполнения в этой области потенциалов показывает, что собственно потенциал, или заряд двойного слоя, практически не влияет на адсорбцию метанола, так как силы специфической адсорбции намного больше электростатического влияния заряда поверхности.

При сдвиге потенциала в более отрицательную ($\varphi_r < 0,3$ В) или более положительную сторону ($\varphi_r \geq 0,5$ —0,6 В) адсорбция уменьшается (в пер-

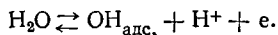
вом приближении линейно с изменением потенциала). Снижение адсорбции при отрицательных потенциалах определяется влиянием адсорбции водорода на адсорбцию органического остатка или гидрированием частицы. Уменьшение заполнения поверхности при положительных потенциалах связано с окислением хемосорбированных частиц, так как скорости адсорбции и электроокисления становятся соизмеримыми. Для различных органических веществ ширина и положение куполообразной кривой могут несколько изменяться из-за изменения соотношения скоростей отдельных процессов (адсорбции, окисления, гидрирования и др.).

Опыт показывает, что в первом приближении кривая зависимости адсорбции органического вещества от потенциала смещается с рН таким же образом, как смещаются области адсорбции водорода и кислорода^{8, 47, 51}. Смещение областей адсорбции органических веществ при изменении рН раствора является характерным свойством платинового электрода, а также других электродов, адсорбирующих значительные количества водорода.

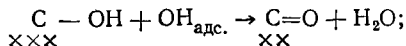
На примере адсорбции бутадиена⁵⁴ и мочевины⁵⁵ на платине показано, что при высоких анодных потенциалах может наблюдаться адсорбция органического вещества на окисном слое, что приводит к появлению второго максимума адсорбции при $\varphi_r = 2,2$ в (рис. 9).

В. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ХЕМОСОРБИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦЫ И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

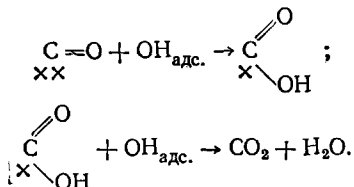
Характер влияния рН и потенциала электрода на скорость электроокисления⁶⁷⁻⁷⁰ и электровосстановления⁴⁶⁻⁵¹ различных органических веществ на металлах платиновой группы показывает, что в замедленной стадии помимо адсорбированной органической частицы принимает участие также вторая частица, которая образуется в предшествующей быстрой электрохимической стадии. В случае реакции окисления такой частицей является адсорбированная частица $\text{OH}_{\text{адс.}}$, возникающая в результате реакции разряда молекул воды



Замедленной стадией окисления метанола является неэлектрохимическое взаимодействие углеродсодержащих хемосорбированных частиц с радикалами $\text{OH}_{\text{адс.}}$. В кислых растворах замедленной стадией является стадия



стадии дальнейшего окисления являются более быстрыми. Соответственно замедленными стадиями процессов окисления формальдегида и муравьиной кислоты будут реакции



В стационарных условиях электроокисления одновременно происходят параллельные процессы дегидрирования метанола и образования радикалов $\text{OH}_{\text{адс.}}$. Учитывая, что дегидрирование метанола идет не сразу путем отрыва трех атомов водорода, а последовательно, можно

ожидать, что образующиеся радикалы OH будут реагировать с метанолом на любой стадии его дегидрирования, давая различные продукты окисления. Поэтому весь процесс окисления можно представить следующей схемой (рис. 10).

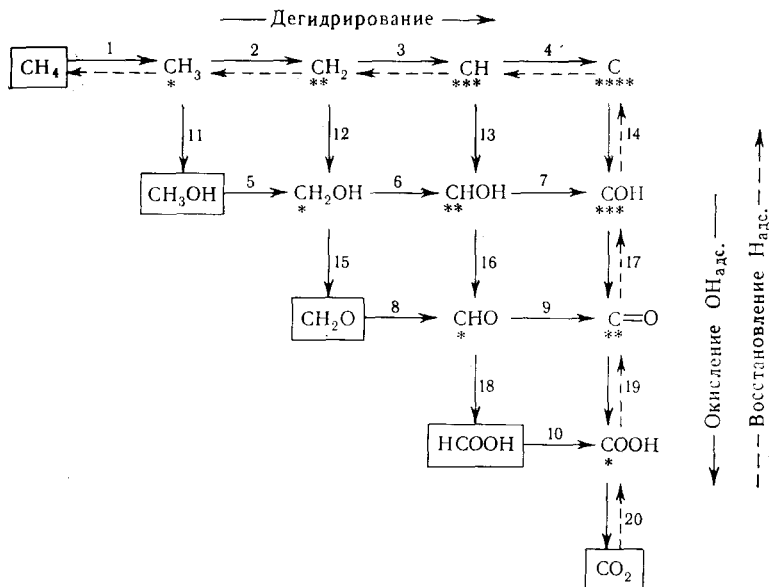
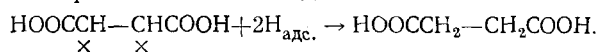


Рис. 10. Общая схема адсорбции, электроокисления и электровосстановления простых органических веществ

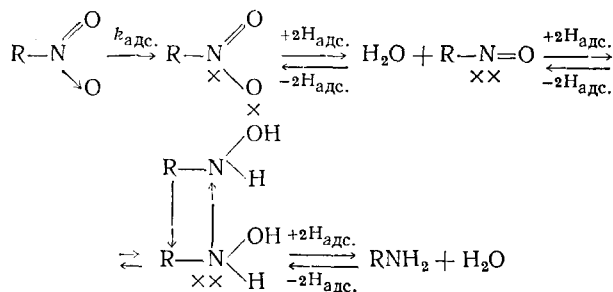
Проведенные в последнее время подробные исследования механизма адсорбции и электроокисления простых органических веществ от метана до CO_2 на металлах платиновой группы показывает, что, несмотря на всю сложность и многообразие этих процессов, они могут быть описаны этой единой стадийной схемой. Природа хемосорбированных частиц на поверхности определяется соотношением скорости отдельных стадий процессов, изображенных на схеме, а также одновременно протекающих электрохимических процессов образования хемосорбированных частиц $\text{OH}_{\text{адс.}}$ или $\text{H}_{\text{адс.}}$. Она определяет, в свою очередь, природу продуктов окисления в стационарных условиях. Например, окисление этана и этилена при низких давлениях, когда процесс превращения частиц (II) в частицы (I) протекает достаточно быстро, происходит полностью до CO_2 . С другой стороны, при достаточно высоких давлениях этилена, когда основной хемосорбированной частицей является $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, происходит мягкое окисление этилена до этиленгликоля.

Механизм восстановления соединений с двойной связью $\text{C}=\text{C}$ исследован на примере электрогидрирования маленовой кислоты на платиновом электроде-катализаторе⁵¹. Показано, что замедленной стадией процесса является взаимодействие хемосорбированной органической частицы с адсорбированным водородом, образующимся в предшествующей быстрой электрохимической стадии



В противоположность этому, при электровосстановлении алифатических нитросоединений на электродах-катализаторах из металлов пла-

тиновой группы присоединение первых атомов водорода является быстрым, а замедленной стадией является присоединение последующих атомов водорода, приводящих к десорбции хемосорбированной органической частицы с поверхности электрода⁴⁷. При этом в области электровосстановления нитросоединений поверхность покрыта частично восстановленными хемосорбированными частицами. Общая схема процесса может быть представлена так:



Аналогичным образом, как видно из схемы на рис. 10, восстановление CO_2 адсорбированным водородом до частицы COH происходит быстро, и медленной стадией является дальнейшее взаимодействие этой частицы с адсорбированным водородом с образованием метана.

Таким образом, хемосорбированные частицы играют важнейшую роль в электрокаталитических процессах, определяя направление процесса, его скорость и выход различных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Phys. Z. Sowjetunion, 4, 239 (1933).
2. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, ДАН, 2, 173 (1934); 5, 849 (1936).
3. Б. В. Эршлер, Г. А. Деборин, А. Н. Фрумкин, Acta Phys.-chim. URSS, 8, 565 (1938).
4. М. И. Темкин, ЖФХ, 14, 1153 (1940); 15, 296 (1941).
5. С. Э. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд-во АН СССР, М., 1949.
6. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, «Наука», М., 1968.
7. М. W. Breiter, Electrochemical processes in fuel cells, Springer, Berlin, 1969.
8. Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, В сб. Успехи электрохимии органических веществ, «Наука», М., 1966, стр. 38.
9. А. Н. Фрумкин, Б. И. Подловченко, ДАН, 150, 349 (1963).
10. Б. И. Подловченко, Е. П. Горгонова, Там же, 156, 673 (1964).
11. А. Г. Поляк, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Электрохимия, 1, 968 (1965).
12. Т. Takamira, F. Mochimaru, 17th Meeting CITCE, Ext. Abstr., Tokyo, Sept. 1966, Tokyo, 1966, p. 103.
13. K. Sasaki, T. Toi, S. Nagoura, Electrochim. Acta, 11, 1776 (1966).
14. Н. В. Коровин, Б. Н. Янчук, Электрохимия, 5, 1150, 1472 (1969); 6, 893, 1117, 1364, 1562 (1970); 7, 373 (1971).
15. R. E. Smith, H. B. Urbach, N. A. Hatfield, J. Phys. Chem., 71, 4121 (1967).
16. Н. Минакишисундарам, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Электрохимия, 3, 193, 283 (1967).
17. В. Е. Казаринов, Г. Я. Тысячная, В. Н. Андреев, Там же, 7, 1878 (1971); 8, 396 (1972).
18. В. А. Громыко, О. А. Хазова, Ю. Б. Васильев, Там же, (в печати).
19. Р. В. Марвет, О. А. Петрий, Там же, 3, 153 (1967).
20. L. W. Niedrach, J. Electrochem. Soc., 113, 645 (1966).
21. J. Giner, Electrochim. Acta, 8, 857 (1963); 9, 63 (1964).
22. В. Е. Казаринов, В. Н. Андреев, Г. Я. Тысячная, Электрохимия, 8, 927 (1972).
23. Н. В. Urbach, L. G. Adams, R. E. Smith, J. Electrochem. Soc., 121, 233 (1974).
24. S. B. Brummer, M. J. Turner, J. Phys. Chem., 71, 3902 (1967).
25. S. B. Brummer, K. Cahill, J. Electroanal. Chem., 21, 463 (1969).
26. В. I. Podlovchenko, O. A. Petry, A. N. Frumkin, Hira Lal, Там же, 11, 12 (1966).

27. Я. Вебер, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, *Электрохимия*, 2, 515, 522 (1966).
28. А. А. Мичри, А. Г. Пшеничников, Р. Х. Буриштейн, Там же, 8, 276, 360 (1972).
29. А. М. Бограчев, А. Г. Пшеничников, Р. Х. Буриштейн, Там же, 4, 358 (1968).
30. В. С. Тюрин, А. Г. Пшеничников, Р. Х. Буриштейн, Там же, 2, 948 (1966); 5, 1165, 1441 (1969).
31. L. W. Niedrach, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1309 (1964).
32. S. B. Brummer, J. I. Ford, M. J. Turner, *J. Phys. Chem.*, 69, 3424 (1965); S. B. Brummer, M. J. Turner, Там же, 71, 2825 (1967).
33. И. Гонз, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, *Электрохимия*, 6, 325 (1970).
34. В. А. Громыко, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Там же, 8, 914 (1972).
35. M. Rosen, S. Schuldiner, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 35 (1970).
36. Б. И. Подловченко, А. Н. Фрумкин, В. Ф. Стенин, *Электрохимия*, 4, 339 (1968).
37. V. N. Kapatth, Hira Lal, *J. Electroanal. Chem.*, 19, 137, 249 (1968); 24, 125 (1970).
38. V. S. Bagotzky, Yu. B. Vassiljev, *Electrochem. Acta*, 11, 1439 (1966).
39. В. Ф. Стенин, В. Е. Казаринов, Б. И. Подловченко, *Электрохимия*, 5, 442 (1969).
40. В. Е. Казаринов, Г. Я. Тысячная, Там же, 6, 892 (1970).
41. В. Е. Казаринов, Г. Я. Тысячная, Там же, 7, 1552 (1971); 8, 731 (1972).
42. С. С. Бескороваяная, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Там же, 1, 167 (1966).
43. В. Ф. Стенин, Б. И. Подловченко, Там же, 3, 481 (1967).
44. T. Loucka, J. Weber, *J. Electroanal. Chem.*, 21, 329 (1969).
45. В. Е. Казаринов, В. Н. Андреев, Г. Н. Тысячная, *Электрохимия*, 8, 592 (1972).
46. Н. Н. Краснова, Г. П. Хомченко, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Там же, 9, 830 (1973).
47. Н. Н. Краснова, Г. П. Хомченко, Ю. Б. Васильев, Там же, 9, 830, 1667 (1973); 10, 305 (1974).
48. И. Николов, Б. Янчук, С. С. Бескороваяная, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Там же, 6, 597 (1970).
49. В. Е. Казаринов, С. Д. Дюидзе, Там же, 8, 284 (1972); 9, 142; 430, 1183 (1973).
50. S. Trassatti, L. Formaro, *J. Electroanal. Chem.*, 17, 343 (1968).
51. В. В. Черный, Ю. Б. Васильев, *Электрохимия*, 11, 118 (1975).
52. В. Е. Казаринов, И. В. Кудряшов, В. Н. Андреев, Там же, 8, 260 (1972).
53. А. М. Бограчев, А. Г. Пшеничников, Там же, 6, 190 (1970), 7, 1015 (1971).
54. М. А. Хризолитова, О. А. Хазова, Л. А. Миркин, М. Я. Фиошин, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Там же, 8, 1004 (1972).
55. В. А. Громыко, Т. Б. Цыганкова, В. Д. Гайдадымов, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Там же, 9, 1685 (1973), 10, 57 (1974).
56. Ю. М. Вольфович, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Там же, 5, 1462 (1969).
57. И. Гонз, С. С. Бескороваяная, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Там же, 4, 315 (1967).
58. С. С. Бескороваяная, О. А. Хазова, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Там же, 2, 932 (1966).
59. С. С. Бескороваяная, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Там же, 1, 1029 (1965).
60. Хира Лал, О. А. Петрий, Б. И. Подловченко, Там же, 1, 316 (1965).
61. С. С. Бескороваяная, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Там же, 2, 41, 167 (1966).
62. А. Н. Фрумкин, *Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы*, Одесса, 1919.
63. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, В сб. *Современные аспекты электрохимии*, «Мир», М., 1967, стр. 170.
64. А. Н. Фрумкин, *ДАН*, 154, 1432 (1964).
65. А. Н. Фрумкин, *Электрохимия*, 1, 394 (1965).
66. В. Е. Казаринов, Г. Я. Тысячная, В сб. *Двойной слой и адсорбция на твердых электродах*. т. 2. Изд-во Тартуского госуд. университета, Тарту, 1970, с. 184.
67. О. А. Хазова, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Там же, 2, 267 (1966).
68. Ю. М. Вольфович, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, 1898.
69. В. С. Багоцкий, Ю. Б. Васильев, В сб. *Топливные элементы. Кинетика электродных процессов*, «Наука», М., 1968, стр. 198, 280.
70. V. S. Bagotzky, Yu. B. Vassiljev, O. A. Khazova, S. S. Sedova, *Electrochim. Acta*, 16, 913 (1971).