

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Н. А. Перехрест, К. Н. Пименова, И. Д. Вдовенко, А. И. Лисогор

Для многих электрохимических процессов, представляющих практический интерес, стадия подвода реагентов к поверхности электрода является либо лимитирующей, либо оказывает существенное влияние на скорость реакции. Поэтому может оказаться перспективным использование электродов в виде движущихся токопроводящих частиц. При их контакте с поляризуемым от внешнего источника токоборником час-

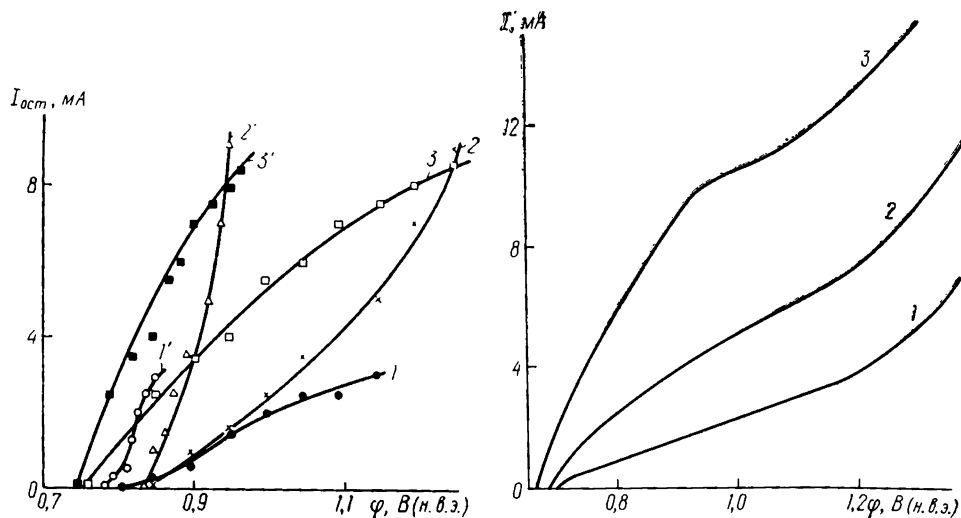


Рис. 1. Зависимость потенциала токоборника (1, 2, 3) и суспензии (1', 2', 3') от остаточного тока для реакции анодного окисления активированного угля: 1, 1' — исходного; 2, 2' — термообработанного; 3, 3' — дополнительно активированного и термообработанного.

Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного окисления токоборника в присутствии суспензии активированного угля в 0,5 н. H_2SO_4 : 1, 2, 3 — соответственно для 3-, 5-, 10 %-ной суспензии.

тицы приобретают потенциал, отличный от равновесного; вследствие этого на их поверхности могут протекать те или иные электрохимические реакции. Одной из разновидностей таких электродов является суспензионный. При этом суспензия должна иметь высокую электропроводность и удельную поверхность, а следовательно, и электрическую емкость для увеличения скорости электрохимических процессов, а также должна поляризоваться, то есть принимать потенциал токоборника. Для проведения различных окислительных процессов целесообразно применять угольные или графитовые суспензии, на которых можно получить анодный потенциал $\sim 1-1,2$ В.

Мы исследовали поведение суспензий активированного угля газового типа с размером зерна ≤ 50 мкм в растворе 0,5 н. H_2SO_4 . Токоборником служил компактный графит в виде прямоугольника с видимой поверхностью 22 см², на котором были нанесены диагональные насечки глубиной $1-1,5$ мм. Исследования проводили в ячейке с разделенным катодным и анодным пространством при температуре 25° . Суспензию перемешивали магнитной мешалкой. Потенциал суспензии измеряли индикаторным платиновым электродом относительно насыщенного каломельного электрода сравнения, который затем пересчитывали на нормальный водородный, и регистрировали универсальным цифровым вольтметром Ц-4311. Электропроводность суспензий определяли мостовым методом на частоте 5 кГц в ячейке с платиновыми электродами ($A_n=2,23$) [1].

Как показали измерения, электропроводность суспензий κ исходного угля невысока и составляет $0,0007 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ее можно увеличить до $0,0025 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при термообработке угля в инертной атмосфере при 1000° . На рис. 1 приведены потенциостатические поляризационные кривые анодного окисления 6 %-ной суспензии исходного (1, 1'), термообработанного (2, 2') и дополнительно активированного угля с последующей термообработкой в растворе H_2SO_4 (3, 3'). Видно, что после термообработки разница между потенциалом токосборника φ_{τ} и суспензии φ_c меньше, а ток больше. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые токосборника в присутствии угольной суспензии различной концентрации (3—10 %) приведены на рис. 2. Скорость изменения потенциала 20 мВ/мин.

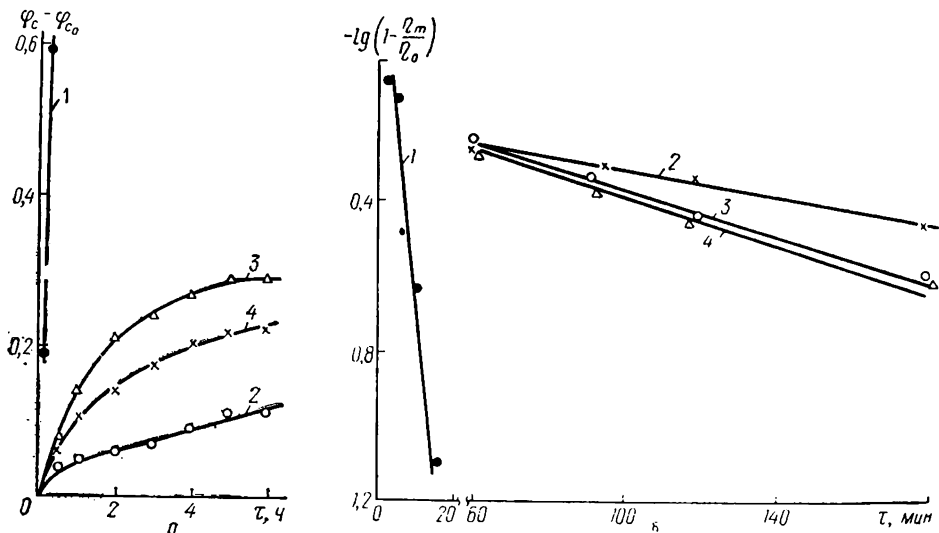


Рис. 3. а. Кривые заряжения суспензионного электрода: 1 — графит; 2 — исходный уголь; 3 — термообработанный; 4 — дополнительно активированный и термообработанный. б. Кривые заряжения в координатах $\lg \left(1 - \frac{\eta_{\tau}}{\eta_0}\right) - f(\tau)$.

Известно, что если скорость заряжения частиц на токосборнике определяется переносом заряда через омическое сопротивление R_{κ} в месте контакта частицы с токосборником, то зависимость тока от перенапряжения описывается уравнением [2]

$$I = \frac{\varphi_{\tau}}{R_{\kappa}} \nu \tau, \quad (1)$$

где φ_{τ} — перенапряжение токосборника; R_{κ} — сопротивление между частицей и токосборником; ν — частота столкновений; τ — время контакта частицы с токосборником.

Как видно из рис. 2, при анодном окислении угольной суспензии отсутствует прямая зависимость между током и потенциалом. Анодные поляризационные кривые имеют области предельных токов ($E_{1/2} \approx 0,8 - 0,9 \text{ В}$), причем величина $I_{\text{пред}}$ примерно прямо пропорциональна концентрации угольной суспензии. Это значит, что скорость заряжения суспензии определяется в данном случае не переносом заряда через омическое сопротивление, а, по-видимому, прохождением на поверхности частицы электрохимического процесса окисления поверхностных функциональных групп [3].

Кривые заряжения были сняты при поляризации токосборника током 12 мА 6 %-ной угольной суспензии исходного (кривая 2), термообработанного (кривая 3) и дополнительно активированного с последующей термообработкой (кривая 4) (рис. 3, а). Для сравнения приведена кривая заряжения природного графита марки ЭУЗ-М. В начальный период времени на кривых заряжения угля наблюдается

большая скорость подъема потенциала, что может свидетельствовать о наличии на поверхности угля адсорбированного слоя кислорода. Затем скорость изменения потенциала φ_c от времени замедляется, что может быть связано с окислением поверхностных функциональных групп и образованием на поверхности угля соединений с кислородом, имеющих свойства фазы.

Если сдвиг потенциала электрода обусловлен кинетическими причинами, например замедленностью электрохимического процесса на аноде, то кривая заряжения должна удовлетворять уравнению [4].

$$\eta_{\tau} = \eta_0 (1 - e^{-\alpha\tau}), \quad (2)$$

где η_{τ} — сдвиг потенциала анода от стационарного за время τ ; η_0 — установившееся при данной плотности тока значение перенапряжения, отсчитываемое от стационарного значения потенциала.

Таким образом, при обработке кривых заряжения в координатах $\lg \left(1 - \frac{\eta_{\tau}}{\eta_0}\right) - \tau$ должна соблюдаться прямолинейная зависимость.

Это подтверждается данными рис. 3, б, которые, в свою очередь, свидетельствуют о том, что заряжение угольной суспензии происходит благодаря протеканию на поверхности угольных частиц электрохимического процесса окисления поверхностных функциональных групп.

Электропроводность и емкость углеграфитового материала в зависимости от его обработки

Материал	κ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	C, Ф/г
Графит ЭУЗ-М	0,002	1,0
Активированный уголь КАД исходный	0,0007	37,5
Термообработанный уголь	0,0025	108,0
Дополнительно активированный термообработанный уголь	0,0025	152,0

Кулонометрическим методом при поляризации токосборника при потенциале 1,2 В была определена электрическая емкость графита и активированного угля как исходного, так и прошедшего термическую и химическую обработку. Рассчитанные величины емкости и измеренные значения электропроводности суспензий приведены в таблице. Наибольшую емкость имеет активированный уголь, прошедший химическую и термическую обработку.

1. Лосев А. В., Петрий О. А. Суспензионный и псевдооживленный электроды.— В кн.: Электрохимия: Итоги науки и техники.— М., 1979, т. 14, с. 120—167.
2. Сокольский Д. В., Тойбаев И. К. Исследование электропроводности порошкообразных катализаторов в растворе.— Электрохимия, 1967, 3, вып. 3, с. 403—405.
3. Garten V. A., Weiss D. E., Willis J. B. A new interpretation of the acidic and basic structures in carbons.— Austral. J. Chem., 1955, 10, N 2, p. 309—328.
4. Ксенжек О. С., Чайковская В. М. Изучение процесса анодного окисления графита.— Журн. прикл. химии, 1962, 35, № 8, с. 1786—1790.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 22.12.82