

6. Lopez de la Fuente F. L., Cheda J. A. R., Fernandez-Martin F., Westrum E. F. // *J. Chem. Thermodynamics*. -1988. -20. -P. 1137—1148.
7. *Thermodynamic and Transport Properties of Organic Salts*. IUPAC Chemical Data Series N 28/Eds. P.Franzosini, M.Sanesi. -Oxford: Pergamon Press, 1980.
8. Demus D., Richter L. Textures of liquid crystals. -Leipzig: Dt. Verl. fur Grundstoff-industrie, 1980.
9. Mirnaya T. A., Polishchuk A. P., Bereznitski Y. V., Ferloni P. // *J. Chem. Eng. Data*. -1996. -41, № 6. -P. 1337—1339.
10. Mirnaya T. A., Bereznitski Y. V., Volkov S. V. // *Z. Naturforsch.* A. -1996. -51. -P. 867—870.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 27.11.98

УДК 541.138.3

В. С. Кублановский, С. Я. Обловатная

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕЙ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Изучена каталитическая активность синтетических углей, содержащих различное количество азота (1.0—6.0 %) в реакции разложения пероксида водорода. Определены эффективная, адсорбционная константы и скорости реакции. Вычислены величины энергии активации. Высказано предположение о механизме реакции. Показано, что синтетические угли, содержащие 1.2—1.5 % азота, перспективны как матрицы в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочных растворах.

При создании кислородных электродов для электрохимических источников тока в качестве электродных масс или носителей электродных масс и носителей катализаторов широко используют различные углеродные материалы [1]. Обусловлено это тем, что последние, являясь катализаторами реакции восстановления кислорода и имея высокоразвитую поверхность, обладают возможностью модифицирования ее металлами или их координационными соединениями. Это позволяет создавать различные каталитические конструкции на их основе.

Известно, что существует корреляция между активностью катализатора в реакции электрохимического восстановления кислорода и каталитического разложения пероксида водорода [3]. Объясняется это тем, что реакция электрохимического восстановления кислорода протекает через стадию образования и каталитического разложения пероксида водорода на электроде [2]. Поэтому часто применяют эту реакцию как модельную для подбора и оценки катализаторов электрохимического восстановления кислорода.

В работе [4] отмечается каталитическая активность угля СКН-М, содержащего 2.1 % азота, в реакции разложения пероксида водорода, но не определены кинетические параметры процесса.

Целью данной работы было изучение каталитической активности синтетических углей СКН, полученных карбонизацией с последующим активированием азотсодержащего пористого сополимера [5] и содержащих различное количество азота.

Номер катализатора	1	2	3	4	5	6
Содержание азота, %	1.0	1.2—1.5	1.5—2.0	2.0—3.0	3.0—5.0	6.0

Основные характеристики всех катализаторов были одинаковы: насыпная плотность 400—500 г/см³; объем пор 0.55—0.65 см³/г; удельная поверхность 550—600 м²/г.

С целью удаления воздуха из пор перед испытанием навеску катализатора (0.2 г) кипятили в дистиллированной воде в течение 30 мин. Для исследования применяли 6%-й пероксид водорода квалификации "х. ч.", концентрацию которого определяли методом перманганатометрии [6]. Объем раствора в каждом опыте составлял 2 см³. Реакцию разложения осуществляли в 50 см³ 6М раствора КОН.

Каталитическую активность образцов определяли газометрическим методом в термостатируемой ячейке специальной конструкции, что позволяло одновременно с измерением объема выделившегося кислорода измерять потенциал образца относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Процесс каталитического разложения пероксида водорода исследовали в диапазоне температур 20—60 °С.

Скорость реакции разложения пероксида водорода определяли измерением объема выделившегося кислорода во времени. Результаты измерения объемов кислорода приводили к нормальным условиям с учетом парциального давления насыщенного пара. Объем выделившегося газа первоначально измеряли через каждые 15 с, а по истечении 1.5 мин — через 60 с. Процесс проводили при непрерывном перемешивании раствора магнитной мешалкой. Эксперимент считали законченным, когда объем выделившегося кислорода составлял несколько больше половины объема, который может выделиться при полном разложении Н₂О₂.

Объем кислорода, отвечающего полному разложению пероксида, рассчитывали по формуле

$$V_{\infty} = \frac{C_n \cdot V_n}{2} \cdot 22400, \quad (1)$$

где C_n — концентрация H_2O_2 , моль/см³; V_n — объем H_2O_2 .

Как показано в [7], реакция разложения пероксида водорода при низкой его концентрации в растворе протекает по первому порядку и скорость гетерогенно-каталитического разложения можно записать как

$$v = k_c K_A C_n, \quad (2)$$

где k_c — константа скорости реакции, K_A — константа адсорбции. Если скорость реакции разложения H_2O_2 выразить через объем выделившегося в единицу времени кислорода ($\partial V_{O_2}/\partial \tau$), то с учетом массы катализатора (m) и общего объема раствора (W) уравнение (2) можно записать в следующем виде:

$$\partial V_{O_2}/\partial \tau = k_{\text{набл}}(V_{\infty} - V_{\tau}) \alpha, \quad (3)$$

где $k_{\text{набл}} = k_c K_A$ — наблюдаемая константа скорости, а $\alpha = m/W$ (в нашем случае $\alpha = 4 \cdot 10^{-3}$ г/см³). Интегрирование (3) и решение его относительно $k_{\text{набл}}$ дает

$$k_{\text{набл}} = \frac{2.3}{\alpha \tau} \cdot \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_{\tau}}. \quad (4)$$

Используя приведенные выше соотношения, определили константы — наблюдаемую, скорости реакции и адсорбции. Кроме того, константу скорости реакции разложения H_2O_2 определяли по величине периода полураспада

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k_{\text{набл}}}. \quad (5)$$

Типичные кривые разложения пероксида водорода на исследуемых катализаторах приведены на рис. 1. Из него видно, что наибольшей каталитической активностью обладает активированный СКН уголь с содержанием от 1.2 до 2.0 % азота. Угли СКН, содержащие 6.0 % азота, практически каталитически неактивны в реакции разложения пероксида водорода.

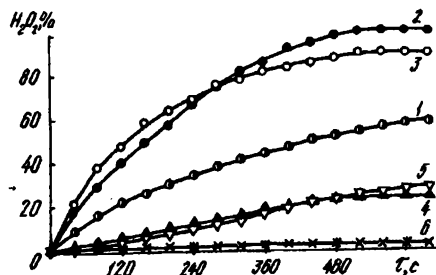


Рис. 1. Зависимость скорости разложения пероксида водорода от времени в 6 моль/л KOH. Содержание азота в активированном угле, %: 1 — 1.0; 2 — 1.2-1.5; 3 — 1.5-2; 4 — 2-3; 5 — 4-5; 6 — 6.

Т а б л и ц а 1

Параметры реакции разложения H_2O_2 в присутствии углей-катализаторов с различным содержанием азота

Азот, %	$\tau_{1/2}$, с	$k_{\text{набл}}$, с ⁻¹		$K_A \cdot 10^{-2}$	$k_c \cdot 10^3$
		по (4)	по (5)		
1.0	431	0.40	0.40	8.22	0.49
1.2-1.5	174	1.15	1.10	5.87	1.96
1.5-2.0	150	1.16	1.15	5.94	1.94
2.0-3.0	—	0.16	—	3.83	0.41
3.0-5.0	—	0.15	—	4.35	0.35

Т а б л и ц а 2

Величины констант скоростей процесса разложения H_2O_2 на различных катализаторах в зависимости от температуры

Номер катализатора	Температура, °C				
	20	30	40	50	60
1	$4.90 \cdot 10^{-4}$	$8.50 \cdot 10^{-4}$	$1.55 \cdot 10^{-3}$	$2.29 \cdot 10^{-3}$	$3.63 \cdot 10^{-3}$
2	$1.96 \cdot 10^{-3}$	$2.85 \cdot 10^{-3}$	$4.80 \cdot 10^{-3}$	$5.75 \cdot 10^{-3}$	$8.92 \cdot 10^{-3}$
3	$1.94 \cdot 10^{-3}$	$2.83 \cdot 10^{-3}$	$4.78 \cdot 10^{-3}$	$5.73 \cdot 10^{-3}$	$8.85 \cdot 10^{-3}$
4	$4.07 \cdot 10^{-4}$	$5.37 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-3}$	$2.14 \cdot 10^{-3}$	$3.63 \cdot 10^{-3}$
5	$3.52 \cdot 10^{-4}$	$6.17 \cdot 10^{-4}$	$1.10 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$	$3.24 \cdot 10^{-3}$

Периоды полураспада ($\tau_{1/2}$), определенные из экспериментальных данных, для изученных нами углей № 1—3 (табл. 1) составили 431, 174 и 150 с соответственно. Значения $k_{\text{набл}}$, вычисленные по уравнению (5), сведены в табл. 2. Там же представлены величины наблюдаемых констант скоростей, рассчитанные по уравнению (4). Средние значения констант скоростей реакции разложения пероксида водорода на различных катализаторах, определенные из трех параллельных опытов, находили из наклона прямолинейной зависимости $\lg(V_{\infty} - V_{\tau}) - \tau$. Результаты этих измерений сведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, максимальная величина константы скорости реакции разложения пероксида водорода наблюдается для углей, содержащих 1.2-1.5 и 1.5-2.0 % азота в составе катализатора. Учитывая, что $k_{\text{набл}} = k_c K_A$, были определены величины констант адсорбции. Довольно высокие значения адсорбционной константы свидетельствуют о том, что адсорбция H_2O_2 на поверхности этих катализаторов протекает практически без затруднений.

Для определения энергии активации процесса разложения пероксида водорода в присутствии азотсодержащих катализаторов № 1—5 были определены константы скорости при различных температурах (20—60 °C). Поскольку в присутствии катализатора, содержащего 6 % азота, процесс разложения кислорода при нормальных условиях практически не идет, мы его в дальнейшем

не исследовали. Величины констант скоростей сведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, максимальные значения средних величин констант скоростей наблюдаются для углей, содержащих 1.2—2.0 % азота. На рис. 2 представлены температурные зависимости логарифмов констант скоростей разложения пероксида водорода на различных катализаторах. Рассчитанные из этих зависимостей величины эффективной энергии активации составляют для углей № 1 40.5, для № 2 и 3 — 29.1 и для № 4 и 5 — 44.4 кДж/моль.

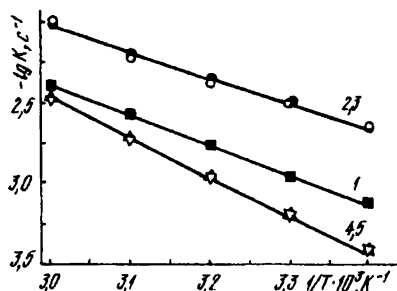


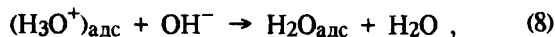
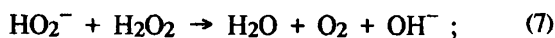
Рис. 2. Температурная зависимость логарифма константы скорости реакции разложения пероксида водорода в присутствии синтетических углей с различным содержанием азота (обозначения, как на рис. 1).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией реакции разложения пероксида водорода на азотсодержащих катализаторах № 2 и 3 может быть адсорбция или образование поверхностных перекисных соединений.

Вероятно, определяющей скоростью реакции в этом случае может быть следующая схема — диссоциация молекулы H_2O_2 по уравнению



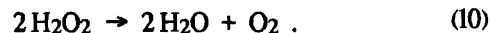
Так как теплоты образования H_2O и H_3O^+ на катализаторе одинаковы [8], то при соизмеримых теплотах адсорбции H_2O и H_3O^+ на катализаторе для протекания реакции (6) требуется ≈ 28 кДж/моль. Полученная величина теплового эффекта реакции (6) близка по своему значению к найденному экспериментально значению энергии активации каталитического разложения пероксида водорода на катализаторах № 2 и 3. Образовавшиеся по реакции (6) ионы могут рекомбинировать:



а затем участвовать в продолжении цепи по реакции:



Это способствует протеканию суммарной реакции:



Можно предположить, что каталитическое действие углей СКН, содержащих 1.2 и 1.5 % азота, проявляется по реакции (6), так как чем больше ионов H_3O^+ адсорбировано на поверхности катализатора, тем больше ионов HO_2^- будет находиться в растворе и тем выше скорость разложения H_2O_2 . Для углей № 1, 4, 5 высокое значение энергии активации, вероятно, связано с электрохимическим переносом электрона либо гетерогенной реакцией с образованием радикалов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что синтетические азотсодержащие активированные угли по своей каталитической активности в реакции разложения пероксида водорода близки к некоторым высокоактивным материалам [9] и могут быть перспективными матрицами в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочных растворах.

РЕЗЮМЕ. Вивчено каталітичну активність синтетичного вугілля, що містить різну кількість азоту (1.0–6.0 %) в реакції розпаду пероксиду водню. Визначено ефективну, адсорбційну константи та константу швидкості реакції. Обчислено величини енергії активації. Запропоновано уявлення про механізм реакції. Показано, що синтетичне вугілля, яке містить 1.2–1.5 % азоту, може бути перспективним як матриця в реакції відновлення молекулярного кисню в лужних розчинах.

SUMMARY The catalytic activity of synthetic carbons containing different amounts of nitrogen (1.0–6.0 %) in hydrogen peroxide decomposition reaction has been studied. The effective constant, adsorption constant and reaction rates have been determined. Activation energy values have been calculated. A suggestion to the reaction mechanism has been made. It has been shown that synthetic carbons containing 1.2–1.6 % nitrogen promise much as matrices in molecular oxygen reduction reaction in alkaline solutions.

1. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.
2. Фильштин В. Топливные элементы. -М.: Мир, 1968.
3. Софронков А. Н., Короленко Л. И., Яковенко В. С. // Электрокатализ и электрокаталитические процессы. -Киев: Наук. думка, 1986.
4. Щербинский А. Б., Картель Н. Т., Михаловский С. В. и др. // Адсорбция и адсорбенты. -1983. -Вып. II. -С. 80–84.
5. Николаев В. Г., Стрелко В. В. Гемосорбция на активированных углях. -Киев: Наук. думка, 1979.
6. Бабко А. К., Пятинский И. В. Количественный анализ. -М.: Высш. шк., 1968.
7. Глушак Т. С., Белинский В. Н., Картель Н. Т. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1988. -№ 5. С. 35–38.
8. Карапетянц М. Х., Карапетянц Л. М. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. -М.: Химия, 1968.
9. Кукушкина И. А., Штейнберг Г. В., Тарасевич М. Р. // Электрохимия. -1981. № 2. -С. 234–240.