

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ОСАДКОВ ПЛАТИНА-ВИСМУТА С ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Т.С. Глызина, Н.А. Колпакова, Н.С. Шеховцова

Изучен процесс электроокисления бинарного электролитического осадка платина-висмут. Показано, что электролитический осадок содержит висмут и ряд интерметаллических соединений платина – висмут: Pt_2Bi_3 ; $PtBi$; $PtBi_2$. Вольтамперная кривая отражает процессы селективного растворения висмута из этих фазовых структур. Вольтамперные кривые электроокисления осадка платина – висмут представляют собой плохо разрешимые анодные пики. Поэтому для получения надежных результатов и анализа вольтамперных кривых был использован математический метод разделения перекрывающихся сигналов – метод деления сигналов.

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические процессы при электроосаждении и электроокислении сплавов представляют несомненный интерес, как с точки зрения фундаментальной науки, так и прикладных аспектов проблемы, связанных с использованием бинарных осадков для косвенного определения ряда металлов методом ИВ. Для ИВ-определения платины обычно используют электроконцентрирование ее в сплав со ртутью, свинцом или медью. Известно, что характер вольтамперных кривых при электроокислении бинарного сплава зависит от фазовой структуры сплава, а также от того, как происходит электроокисление компонента из осадка селективно или равномерно [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью данной работы было исследовать процессы электроокисления электролитических осадков платина-висмут методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ), изучить характер взаимного влияния компонентов этой бинарной системы как на стадии совместного электроосаждения, так и на стадии анодного окисления осадка с поверхности графитового электрода.

Известно, что наблюдать процесс электроокисления платины в рабочей области потенциалов графитового электрода не удается. Поэтому проводилось электроконцентрирование платины(IV) совместно с висмутом(III) на поверхность различных типов графитовых электродов: стеклоглеродный (СУГЭ); графитовый, импрегнированный полиэтиленом с парафином (ИГЭ); сажевый композиционный электрод (СКЭ). Затем фиксировалась вольтамперная кривая электроокисления осадка.

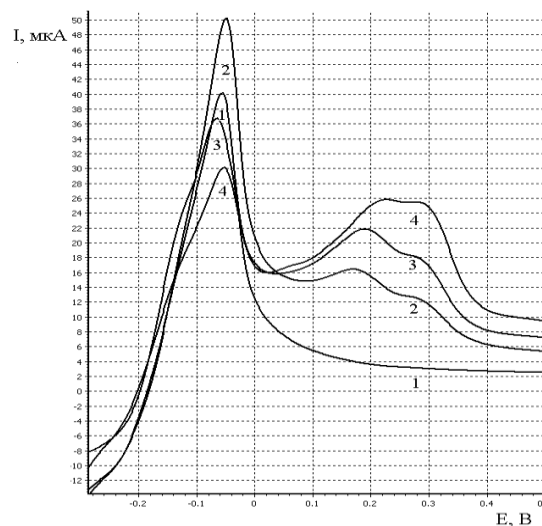


Рисунок 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка платина-висмут с поверхности импрегнированного графитового электрода

Условия опытов: фон 0,05 М НСl, $E_3 = -1,1$ В, $t_3 = 60$ с, $W = 80$ мВ/с; 1) $C_{Bi(III)} = 1$ мг/дм³, 2) $C_{Bi(III)} = 1$ мг/дм³ и $C_{Pt(IV)} = 0,01$ мг/дм³; 3) $C_{Bi(III)} = 1$ мг/дм³ и $C_{Pt(IV)} = 0,02$ мг/дм³, 4) $C_{Bi(III)} = 1$ мг/дм³ и $C_{Pt(IV)} = 0,03$ мг/дм³

При окислении бинарного осадка происходит селективное электроокисление висмута из бинарного сплава с платиной.

Как видно из рисунка 1, на анодной вольтамперной кривой наблюдаются пики электроокисления висмута, осажденного на поверхность графитового электрода ($E_p = -0,1$ В), и три дополнительных пика ($E_{p1} = +0,1$ В, $E_{p2} = +0,2$ В, $E_{p3} = +0,3$ В).

Как видно из рисунка 1, дополнительные пики электроокисления висмута на анодной вольтамперной кривой плохо разрешимы.

При этом на вольтамперной кривой наблюдается четыре анодных пика, налагаю-

щихся друг на друга. Чем больше концентрация определяемых элементов в растворе, тем больше перекрывание анодных пиков.

Для выделения перекрывающихся сигналов применен метод математического разделения перекрывающихся сигналов – метод деления сигналов [2].

Основная идея этого метода заключается в пошаговом математическом удалении сигнала одного индивидуального анализируемого вещества из сложного сигнала, которое осуществляется с помощью разделяющего сигнала. При этом становятся доступными для анализа сигнал других компонентов, присутствующих в смеси.

Метод деления сигналов обладает рядом преимуществ, в частности: алгоритмическая простота реализации, универсальность (может применяться во многих методах аналитической химии для разрешения сигналов), возможность определения концентраций веществ многокомпонентной смеси, находящейся в большом недостатке по сравнению с другими компонентами смеси.

В качестве модельной функции в методе деления сигналов нами использовалась несимметричная модификация пика Гаусса [3]

$$y_{M_{s3}PG} = 2^{-4p^2} \quad (1)$$

$$p = \frac{\ln\left(1 + \frac{4s(x - x_m)}{(1 - s^2)W}\right)}{2 \ln \frac{1+s}{1-s}} \quad (2)$$

где, h – высота пика, W – значение ширины пика на высоте, равной половине от максимальной («полуширина пика»), x_m – положение пика по оси абсцисс, s – несимметричность, $s = W_+/W_-$, W_+ и W_- – полуширина полупика, т.е. ширина на высоте полупика под правой и левой ветвями, соответственно.

На рисунке 2 представлены анодная вольтамперная кривая, на которой представлены пики селективного электроокисления висмута, полученные после разделения налагающихся сигналов с методом деления сигналов.

Программа позволяет достаточно точно определять потенциал пика электроокисления индивидуального компонента сплава и оценивать содержание компонента в сплаве, используя площадь под анодным пиком каждого компонента сплава.

Так как потенциалы дополнительных пиков не изменяются при изменении содержания одного из компонентов сплава, нами высказано предположение, что дополнительные пики обусловлены селективным электро-

окислением висмута из различных по составу интерметаллических соединений (ИМС) с платиной.

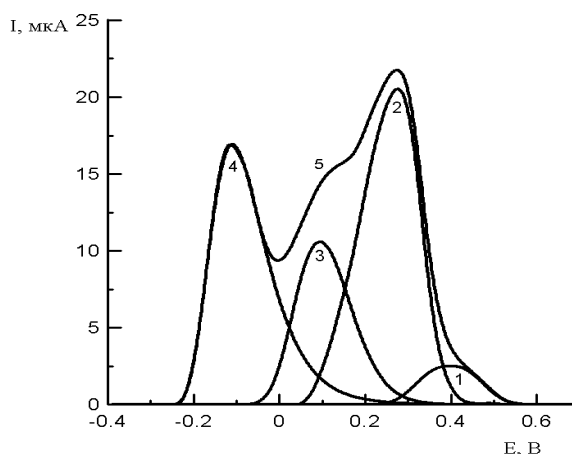


Рисунок 2. Вольтамперограммы электроокисления осадка платина-висмут после разделения налагающихся пиков с использованием метода деления сигналов: 1- Pt₂Bi₃ 2- PtBi; 3- PtBi₂; 4- Bi-Bi; 5- исходная вольтамперная кривая без использования метода разделения сигналов

Условия опытов: фон 0,05 М НСl, E₀=-1,1 В, τ₀=60 с, W=80 мВ/с; C_{Bi(III)}=1 мг/дм³,

C_{Pt(IV)}=0,05 мг/дм³

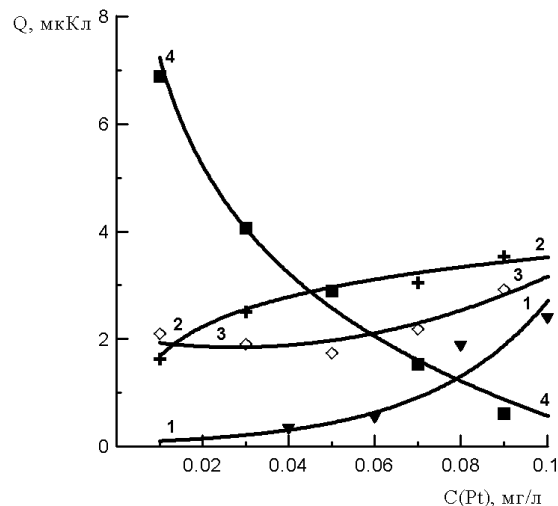


Рисунок 3. Зависимость площади под каждым из анодных пиков от содержания платины в электролитическом осадке:

1- Pt₂Bi₃ 2- PtBi; 3- PtBi₂; 4- Bi-Bi.

Условия опытов: фон 0,05 М НСl, E₀=-1,1 В, τ₀=60 с, W=80 мВ/с; C_{Bi(III)}=1 мг/дм³

Как видно из рисунка 3, с увеличением содержания платины (IV) в раствор площадь под кривой электроокисления висмута с поверхности графитового электрода уменьшается, а площади под анодными пиками элек-

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ОСАДКОВ ПЛАТИНА-ВИСМУТА С ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

троокисления висмута из ИМС с платиной увеличиваются с увеличением содержания платины в осадке.

Для оценки состава интерметаллического соединения нами использовано уравнение, связывающее изменение потенциала анодного пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента из бинарного сплава (ΔE) с составом интерметаллического соединения (X_i).

Оценку величины смещения потенциала анодного пика от состава ИМС в случае селективного растворения компонента из бинарного сплава типа ИМС можно рассчитать по уравнению

$$\Delta E = E - E_{сп} = RT/z_i F n X_i - (1-X_i)^2 / z_i F \Delta H_{см}, \quad (3)$$

где X_i – мольная доля электроотрицательного компонента в бинарном сплаве; $\Delta H_{см}$ – интегральная теплота смещения компонентов, рассчитанная с помощью корреляционного уравнения Полинга:

$$\Delta H_{см} = E(A-B) = 1/2[E(A-A) + E(B-B)] + 100[X(A) - X(B)]^2 - 6,5 [X(A) - X(B)]^2$$

где $E(A-A)$ и $E(B-B)$ – энергии разрыва связей металл–металл, $X(A)$ и $X(B)$ – электроотрицательности компонентов сплава, E – потенциал электроокисления висмута из фазовой структуры Bi-Bi с поверхности графитового электрода.

Электроокисление висмута из фазы Bi-Bi с поверхности графитового электрода наблюдается при потенциале 0,05 В.

Согласно литературным данным [4] платина и висмут образует три интерметаллических соединения состава $PtBi_2$, $PtBi$, Pt_2Bi_3 , что соответствует мольным долям висмута.

Рассчитанные по уравнению (3) потенциалы анодных пиков селективного электроокисления висмута из ИМС с платиной близки экспериментально наблюдаемым (таблица 1).

Таблица 1

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений потенциалов анодных пиков висмута из ИМС с платиной
 $E_0 Bi-Bi = 0,05$ В

Потенциал анодного пика висмута	ИМС PtBi	ИМС PtBi ₂	ИМС Pt ₂ Bi ₃
<i>E</i> _{пика, расч.} В	0,22	0,12	0,32
<i>E</i> _{пика эксп.} В	0,26	0,14	0,34

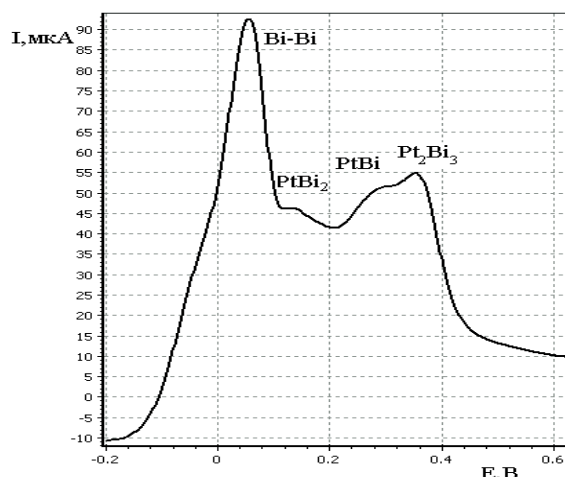


Рисунок 4. Вольтамперограммы электроокисления осадка платина-висмут с указанием фазовой структуры, из которой происходит селективное электроокисление висмута

Условия опытов: фон 0,05 М НСl, $E_3 = -1,1$ В, $t_3 = 60$ с, $W = 80$ мВ/с; $C_{Bi(III)} = 1$ мг/дм³, $C_{Pt(IV)} = 0,03$ мг/дм³.

Как видно из рисунка 4, используя расчетные и экспериментальные значения анодных пиков селективного электроокисления висмута из ИМС с платиной, мы можем предположить какому ИМС соответствуют пики на вольтамперограмме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, при электроосаждении платины (IV) и висмута (III) на поверхности графитового электрода образуются четыре фазовые структуры: Pt_2Bi_3 ; $PtBi$; $PtBi_2$; $Bi-Bi$.

На анодной вольтамперной кривой электроокисления осадка наблюдается четыре максимума тока, отвечающие процессам селективного электроокисления висмута из соответствующей фазы. При изменении концентрации платины в осадке уменьшается доля фазы Bi-Bi и увеличиваются доли висмута, входящего в состав ИМС.

Вольтамперные кривые электроокисления висмута из различных по составу ИМС имеют постоянный потенциал, что и является формальной причиной отнесения данных соединений к упорядоченным фазовым структурам.

Вольтамперные кривые электроокисления осадка платина - висмут представляют собой плохо разрешимые анодные пики. Поэтому для получения надежных результатов и анализа вольтамперных кривых был использован математический метод разделения перекрывающихся сигналов – метод деления сигналов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс электроокисления бинарного электролитического осадка платина-висмут. Показано, что электролитический осадок содержит висмут и ряд интерметаллических соединений платина – висмут: Pt_2Bi_3 ; $PtBi$; $PtBi_2$. Вольтамперная кривая отражает процессы селективного растворения висмута из этих фазовых структур.

Вольтамперные кривые электроокисления осадка платина – висмут представляют собой плохо разрешимые анодные пики. Поэтому для получения надежных результатов и анализа вольтамперных кривых был использован математический метод разделения

перекрывающихся сигналов - метод деления сигналов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков И. К. Термодинамика и коррозия сплавов. – Воронеж: ВГУ. 1983. –168 с.
2. Романенко С.В., Шеховцова Н.С., Карачаков Д.М. // Изв. ТПУ. 2008. Т. 312. № 3. С. 48-63.
3. Romanenko S.V., Stromberg A.G. // Analytica Chimica Acta. 2007. Vol. 581. P. 341–354.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3 т. Т.1 / Под общ. ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение. 1996. 992 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ И ПОРЯДКА НАНЕСЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА АКТИВНОСТЬ $NiO-V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -КАТАЛИЗАТОРА ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

А.Г. Бяков, И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

Импульсным методом изучено влияние температуры прокаливания и порядка нанесения компонентов на активность $5\%NiO-5\%V_2O_5-10\%MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализатора в реакциях гидродеалкилирования толуола и гидрообессеривания тиюфена. Наивысшие показатели активности были достигнуты, если температура прокаливания катализатора составляла $500^\circ C$, а порядок нанесения активных компонентов был следующим: 1) V; 2) Mo; 3) Ni.

Известно [1-4], что $NiO-V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторы обладают высокой активностью при гидропереработке различных углеводородных фракций. Их важной отличительной особенностью является то, что они способны осуществлять одновременное гидродеалкилирование и гидрообессеривание технических фракций алкилароматических углеводородов при относительно низких температурах ($400-450^\circ C$), что имеет существенное значение для процессов получения товарного бензола из различного вида бензолсодержащего сырья [3,4].

В работе [4] нами было изучено влияние состава катализаторов и температуры процесса на активность $NiO-V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -композиций и составляющих их бинарных и тройных подсистем в реакциях гидродеалкилирования толуола и гидрообессеривания тиюфена. Было установлено, что для данных систем оптимальным является следующее содержание в них активных компонентов, масс. %: $NiO - 5$, $V_2O_5 - 5$, $MoO_3 - 10$, $\gamma-Al_2O_3 -$ остальное. Однако активность катализатора в

значительной степени также зависит и от условий их приготовления, в частности, от температуры термообработки и последовательности нанесения компонентов (в случае катализаторов, готовящихся методом импрегнирования из растворов соответствующих компонентов).

Целью настоящей работы было изучение влияния условий приготовления (температуры прокаливания и порядка нанесения компонентов) на активность $NiO-V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализатора в реакциях гидродеалкилирования толуола и гидрообессеривания тиюфена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения активности катализаторов в работе был применен импульсный метод (схема установки и методика эксперимента описаны в [5]). Исследуемые каталитические системы (состава $5\%NiO-5\%V_2O_5-10\%MoO_3/\gamma-Al_2O_3$) готовили методом последовательной пропитки промышленного γ -