

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

Одесский технологический институт пищевой  
промышленности им. М.В.Ломоносова

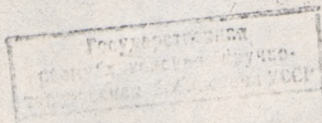
УДК ~~521.12.6~~

*541.126 : 666.222*

Софронков А.Н., Короленко Л.И., Яковенко В.С.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТИОШИНЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ  
ВАЛЕНТНОСТИ

547.9к-084



Одесса, 1984



В последнее время ведется интенсивный поиск катализаторов электрохимического горения, не содержащих благородных металлов (I-2). Перспективными в этом отношении являются неорганические полупроводники, и в частности системы типа тиошпинелей.

Нами синтезированы катализаторы-тиошпинели, изучены их физико-химические свойства и возможность их использования в качестве катодов в реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Катализаторы-тиошпинели общей формулой  $\overset{\text{I}}{\text{Me}}\overset{\text{II}}{\text{Me}}\text{S}_2$ ,  $\overset{\text{I}}{\text{Me}}\overset{\text{II}}{\text{Me}}_2\text{S}_4$ , где  $\overset{\text{I}}{\text{Me}}$  - Fe, Co, Ni, Cu,  $\overset{\text{II}}{\text{Me}}$  - Ni, Co, Fe, Cr

получали пирометаллургическим путем согласно уравнениям реакции:

$$\overset{\text{I}}{\text{Me}} + \overset{\text{II}}{\text{Me}} + 2\text{S} \longrightarrow \overset{\text{I}}{\text{Me}}\overset{\text{II}}{\text{Me}}\text{S}_2$$
$$\overset{\text{I}}{\text{Me}} + 2\overset{\text{II}}{\text{Me}} + 4\text{S} \longrightarrow \overset{\text{I}}{\text{Me}}\overset{\text{II}}{\text{Me}}_2\text{S}_4$$

Для этого брали стехиометрические количества перечисленных металлов и серы, растирали в агатовой ступке, тщательно перемешивали. Растиртый порошок помещали в эвакуированные кварцевые трубки. Обжиг трубок производили в муфельной печи при 900°C в течение 24 часов. После вскрытия трубок полученные вещества вновь растирали в агатовой ступке для получения однородной массы.

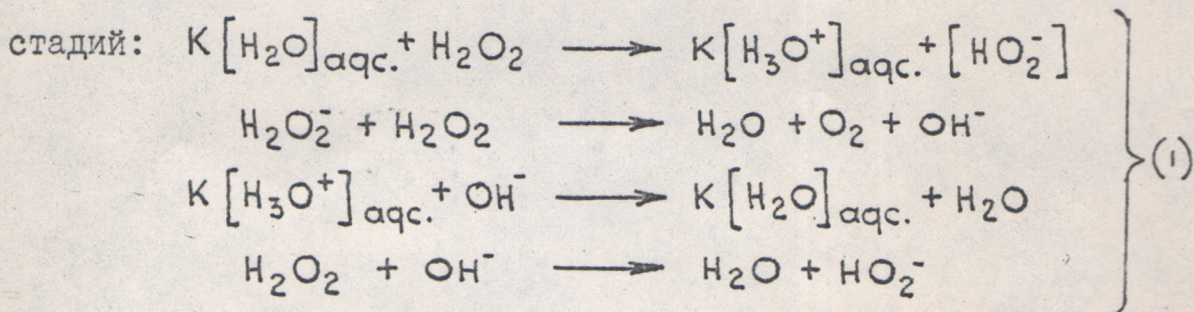
Рентгеновский анализ проводили на установке ДРОН-2 на фильтрованном медном излучении. Идентификацию полученных соединений осуществляли с помощью американской картотеки А ТМ (3). Как показали наши исследования все полученные тиошпинели состава  $\overset{\text{I}}{\text{Me}}\overset{\text{II}}{\text{Me}}\text{S}_2$  и  $\overset{\text{I}}{\text{Me}}\overset{\text{II}}{\text{Me}}_2\text{S}_4$ .

Полученные катализаторы предварительно испытывали на активность в модельной реакции разложения перекиси водорода (4). Определяли зависимость скорости разложения от обрат-



ной температуры. Типичные кривые зависимости скорости разложения перекиси водорода от времени представлены на рис. I. Как видно из рис. I наибольшей каталитической активностью обладает катализатор  $\text{CuFeS}_2$ .

Известно, что каталитическое разложение перекиси водорода в жидкой фазе может протекать как с участием радикалов, так и ионов (5). Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что разложение перекиси водорода на изучаемых катализаторах (кроме  $\text{CuFeS}_2$ ) не может происходить при участии ионов, ибо в этом случае определяющей стадией была бы одна из

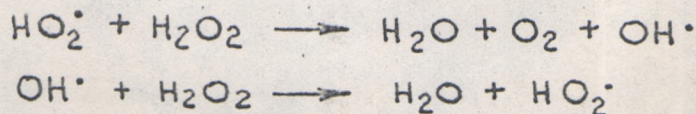


так как теплоты образования  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HO}_2$  в растворах равны (6), то при соизмеримых теплотах адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  на катализаторах для протекания реакции (I) требуется энергия  $\sim 28,6$  кДж/моль.

Это значение отличается от значения энергии активации каталитического разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  на изучаемых катализаторах. Видимо, на первых стадиях взаимодействие происходит по уравнению:

$$\overset{\text{I}}{\text{M}}\overset{\text{I}}{\text{e}}\overset{\text{II}}{\text{M}}\overset{\text{II}}{\text{e}}_2\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \overset{\text{I}}{\text{M}}\overset{\text{I}}{\text{e}}\overset{\text{II}}{\text{M}}\overset{\text{II}}{\text{e}}_2\text{S}_4 + \text{HO}_2^\cdot$$

Образующийся радикал участвует в разложении по уравнению:



На катализаторе  $\text{CuFeS}_2$  разложение происходит при участии ионов, согласно уравнению реакции (I).

Было показано (7-9), что свойства окислов определяют-



ся энергией связи в них кислорода с металлом. Естественно предположить, что каталитические свойства тиошпинелей будут определяться энергией связи в них серы с металлом. Мерой энергии связи серы с элементом в соединениях может служить теплота образования этого соединения в пересчете на один атом серы ( $\Delta H$ ), расчет которой осуществляли с помощью (IО-II).

Нами определены энергия активации  $E$ , теплоты образования катализаторов ( $\Delta H$ ), порядок реакции, значение предэкспоненциального множителя  $A$ . Некоторые характеристики катализаторов представлены в таблице.

Таблица

Некоторые характеристики катализаторов-тиошпинелей.

№№ пп	Катали- затор	Тип решетк:	Порядок реакции:	$E$ , кдж/моль	$\Delta H^{\circ}$ кдж/мол:	$\lg A$
1.	$Ni_3S_4$	кубическая	I.0	37.8	-597.4	0.8
2.	$Co_3S_4$	кубическая	I.0	36.8	-540.2	1.4
3.	$CuFeS_2$	тетраго- нальная	I.0	29.3	-685.9	3.0
4.	$FeCr_2S_4$	кубическая	I.0	40.1	-531.0	2.1
5.	$CoCr_2S_4$	кубическая	I.0	41.1	-541.8	1.2
6.	$NiCr_2S_4$	моноклинная	I.0	40.8	-557.6	1.7
7.	$CuCr_2S_4$	кубическая	I.0	41.4	-549.2	1.9
8.	$CuNiS_2$	моноклинная	I.0	63.5	-298.9	3.6
9.	$CuCoS_2$	кубическая	I.0	59.3	-288.4	3.7
10.	$FeCoS_2$	кубическая	I.0	59.5	-322.7	4.3
11.	$FeNiS_2$	моноклинная	I.0	78.4	-332.9	5.7

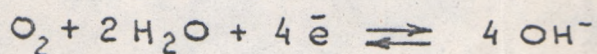


Установлен ряд активности катализаторов в реакции разложения  $H_2O_2$ :  $CuFeS_2 > CuNiS_2 > Co_3S_4 > CuCoS_2 > FeCoS_2 > CoCr_2S_4 > CuCr_2S_4 > FeCr_2S_4 > NiCr_2S_4 > Ni_3S_4 > FeNiS_2$

Наиболее активные катализаторы испытывали на электрохимическую активность. Изучение электрохимической активности проводили в специальной ячейке-полуэлементе с разделенными анодным и катодным пространством для предотвращения попадания выделяющегося на аноде кислорода в катодное пространство (12). Электролитом служил 7 н КОН. Изготовленные электроды помещали в ячейку и на исследуемый электрод подавали стабильное напряжение от потенциостата. Положительный потенциал подавали на никелевый анод. Потенциал измеряли относительно окисно-ртутного электрода сравнения.

Электрохимическое поведение кислорода в водных растворах на электродах значительно сложнее, чем поведение других газов, что связано с большой энергией связи атомов в молекуле кислорода. На изучаемых катализаторах потенциал покоя устанавливался очень медленно (20-25 мин) и плохо воспроизводим.

Как известно, суммарному восстановлению молекулярного кислорода в щелочном растворе соответствует уравнение:



с потенциалом  $\varphi = +0,401$  В. Потенциалы электродов на изучаемых катализаторах на 0,2-0,25 В сдвинуты в положительную область. Типичные поляризационные кривые электровосстановления молекулярного кислорода на катализаторах тиошпинелях представлены на рис. 2, из которого следует, что наибольшей электрохимической активностью облада-



ет катализатор  $\text{CuFeS}_2$ .

Различие в каталитической и электрохимической активности (что видно из рис. 1 и 2) связано с методикой приготовления электродов. Активные массы катализаторов обладают различными адгезионными и сорбционными свойствами по отношению к гидрофобизирующему веществу (политетрафторэтилену), вследствие чего макроструктура гидрофобизированных частиц для различных катализаторов будет различна. Поэтому, возможно, что вещество с большей каталитической активностью, ввиду специфичности свойств катализатора после гидрофобизации становится менее электрохимически активным.

Приведенные исследования показывают, что тиошпинели могут быть использованы в качестве катализаторов кислородного электрода электрохимического генератора тока.



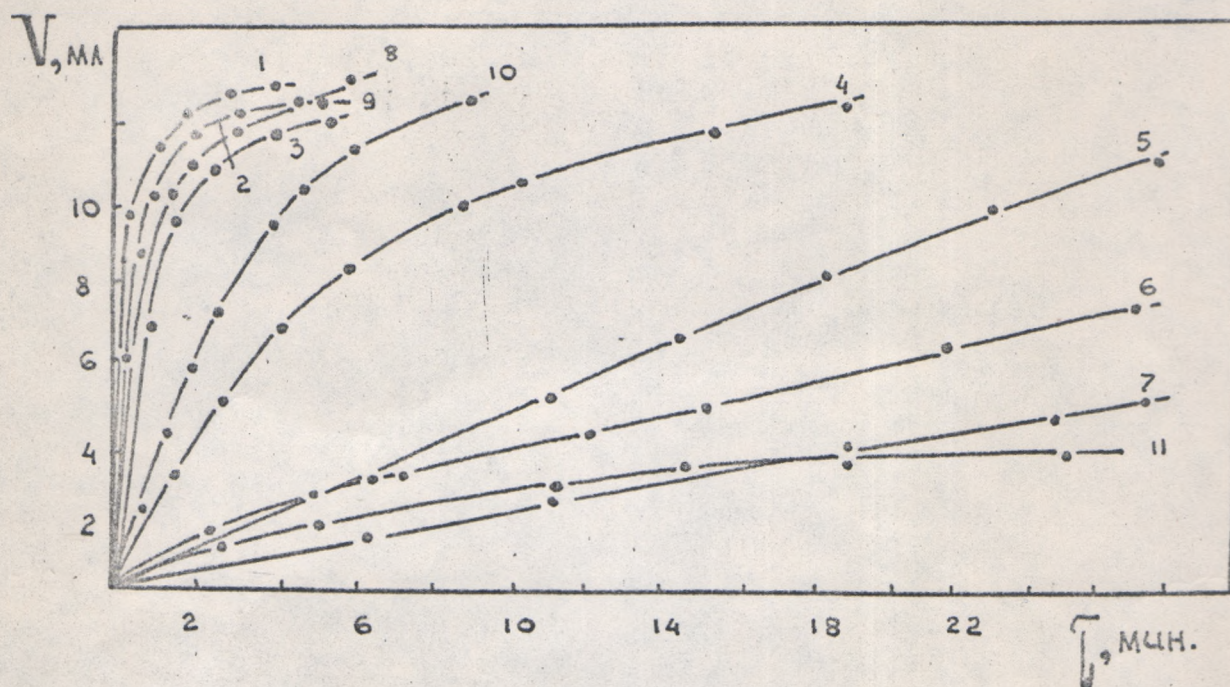


Рис. I. Зависимость объема выделившегося газа от времени.

- |                               |                               |                               |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| I - $\text{CuFeS}_2$          | 2 - $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ | 3 - $\text{Co}_3\text{S}_4$   |
| 4 - $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ | 5 - $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ | 6 - $\text{NiCr}_2\text{S}_4$ |
| 7 - $\text{Ni}_3\text{S}_4$   | 8 - $\text{CuNiS}_2$          | 9 - $\text{CuCoS}_2$          |
| 10 - $\text{FeCoS}_2$         | II - $\text{FeNiS}_2$         |                               |



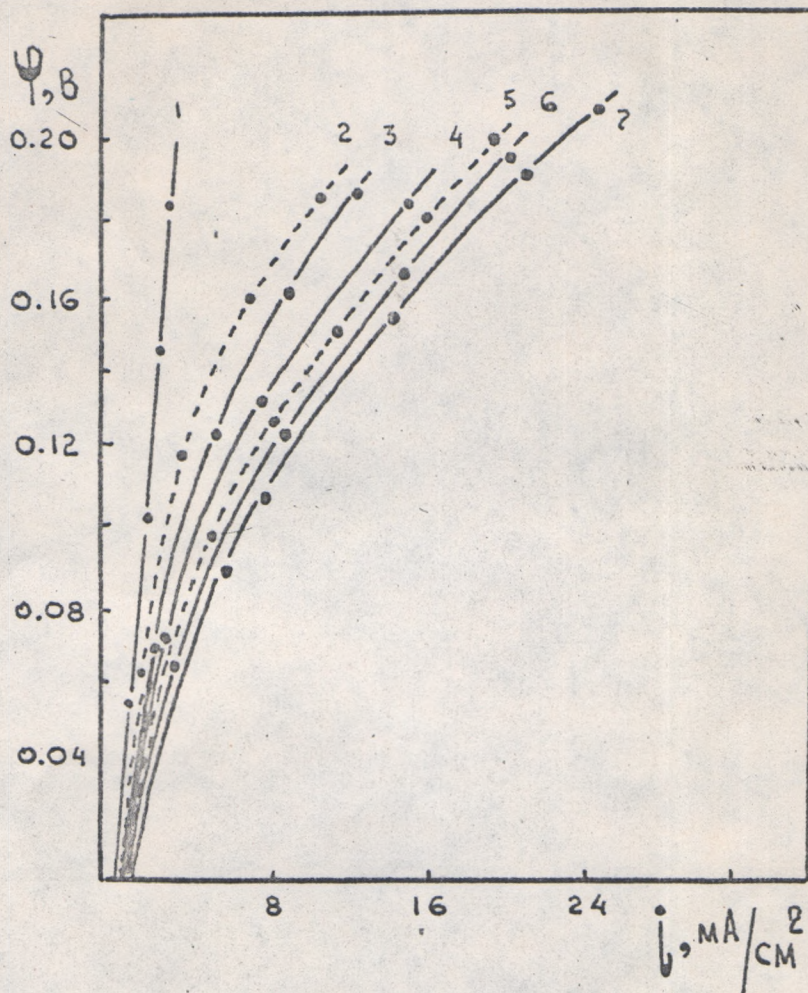


Рис. 2. Поляризационные кривые электровосстановления молекулярного кислорода на электродах-катализаторах.

- |                 |                 |                 |
|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 - $Ni_3S_4$   | 2 - $CoCr_2S_4$ | 3 - $Co_3S_4$   |
| 4 - $NiCr_2S_4$ | 5 - $CuCr_2S_4$ | 6 - $FeCr_2S_4$ |
| 7 - $CuFeS_2$   |                 |                 |



ЛИТЕРАТУРА.

1. А.Н.Софронков, Л.Д.Скрылев, Изв.вузов, Хим. и хим. технология, 23, 118 (1980).
2. А.Н.Софронков, Кинетика и катализ, 16. 1338 (1975).
3. Американская рентгеновская картотека ASTM, 1957.
4. В.Фильштих, Топливные элементы, Мир. М. (1964).
5. Л.И.Чернявский, В.Д.Сутуля, Кинетика и катализ, 10, 1264 (1969).
6. М.Х.Карапетьянц, Л.М.Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М. Химия, 1968, с. 320.
7. Г.К.Боресков, Кинетика и катализ, 1969, 10, 5 (1969).
8. В.В.Поповский, Г.К.Боресков и др. Кинетика и катализ, 10, 786 (1969).
9. Т.Т.Бакуменко, И.Т.Чашечников, Кинетика и катализ, 10, 796 (1969).
10. П.Зейц. Современная теория твердого тела, М-Л, Гостехиздат, 1949, с. 736.
11. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. Под редакцией К.С.Краснова, Л., "Химия", 1979, с. 446.
12. Э.Юст, А.Винзель, Топливные элементы, М., Мир, 1964, с. 480.



ЛИТЕРАТУРА.

1. А.Н.Софронков, Л.Д.Скрылев, Изв.вузов, Хим. и хим. технология, 23, 118 (1980).
2. А.Н.Софронков, Кинетика и катализ, 16. 1338 (1975).
3. Американская рентгеновская картотека ASTM, 1957.
4. В.Фильштих, Топливные элементы, Мир. М. (1964).
5. Л.И.Чернявский, В.Д.Сутуля, Кинетика и катализ, 10, 1264 (1969).
6. М.Х.Карапетьянц, Л.М.Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М. Химия, 1968, с. 320.
7. Г.К.Боресков, Кинетика и катализ, 1969, 10, 5 (1969).
8. В.В.Поповский, Г.К.Боресков и др. Кинетика и катализ, 10, 786 (1969).
9. Т.Т.Бакуменко, И.Т.Чашечников, Кинетика и катализ, 10, 796 (1969).
10. П.Зейц. Современная теория твердого тела, М-Л, Гостехиздат, 1949, с. 736.
11. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. Под редакцией К.С.Краснова, Л., "Химия", 1979, с. 446.
12. Э.Юст, А.Винзель, Топливные элементы, М., Мир, 1964, с. 480.



ПЕЧАТАЕТСЯ В СООТВЕТСТВИИ С РЕШЕНИЕМ  
СОВЕТА ОДЕССКОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА  
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ИМ. М.В.ЛОМОНОСОВА  
от 10 июня 1983 г.

14.06.83