

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВЫХ СКЕЛЕТНЫХ  
 КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ  
 ТРОЙНЫХ СИСТЕМ Ni—Al—Ag, ДЛЯ  
 ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

II. СТЕПЕНЬ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СИСТЕМЫ Ni—Al—Ag  
 И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА СКЕЛЕТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Р. Н. СТУПИЧЕНКО. Э. Г. МИСЮК и О. К. ДАВТЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский  
 институт комплексного электрооборудования (Ереван)

Поступило 19 IV 1971

Методом ртутной поромерии исследована пористая структура электродов, изготовленных на основе тройных систем Ni—Al—Ag, и степень выщелачивания последних в зависимости от содержания серебра в них и времени термообработки при 1000°. Установлено, что величина поверхности для сплавов одночасовой термической обработки монотонно уменьшается с повышением содержания серебра для сплавов 3 и 5-часовой обработки—проходит через максимум, соответствующий 15% Ag. Пористая структура непосредственно обусловлена степенью выщелачивания алюминия из образцов Ni—Al—Ag. Установлено наличие корреляция между величиной поверхности и степенью выщелачивания указанных систем.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 2.

В процессе электрохимического восстановления кислорода и разложения перекиси водорода, проведенном на скелетных катализаторах, полученных из систем Ni—Al—Ag [1], существенное значение имеет пористая структура этих катализаторов, обуславливающая абсолютную величину их поверхности и распределение ее по радиусам пор. В связи с этим в настоящей работе поставлена задача изучения пористой структуры электродов на основе сплавов Ni—Al—Ag и кинетики выщелачивания последних в зависимости от содержания серебра. Изучение этих вопросов позволит определить оптимальные условия изготовления кислородных электродов, а также выяснить причины проявления разной активности катализаторов в зависимости от содержания серебра.

**Методика.** Тройная система Ni—Al—Ag с содержанием от 5 до 50% Ag готовилась по методу, описанному в [1]. Время термообработки при 1000° варьировалось от 1 до 5 часов. После обработки образцы дробились, растирались в ступке и фракционировались. Изучение процесса выщелачивания проводилось газометрическим способом. Навеска сплава (100 мг) фракции 40—70 мк помещалась в стеклянную колбу емкостью

250 мл. Через воронку вливалось 150 мл 35%-ного раствора NaOH (марки х. ч.). Взвесь катализатора в процессе выщелачивания перемешивалась магнитной мешалкой. Реакционная колба термостатировалась. Выщелачивание сплавов проводилось при 70°. Через холодильник, охлаждаемый проточной водой, и газоотводную трубку выделявшийся водород собирался в измерительной бюретке, объем его приводился к нормальным условиям. Выщелачивание электродов, как будет показано ниже, проводилось иначе.

Для исследования пористой структуры использовались кислородные электроды. Последние были изготовлены металлокерамическим способом. Активная масса содержала одну часть сплава Ni—Al—Ag с частицами 40—70 мк и 1,5 части карбонильного укрупненного никеля (фракция 40—70 мк). После тщательного перемешивания она припрессовывалась к предварительно спеченному запорному слою из карбонильного никеля. Давление прессования—1,5 м/см<sup>2</sup>, температура спекания 1000°, время 1 час. Изготовленные таким способом электроды выщелачивались в 35%-ном NaOH сначала на водяной бане, а затем в автоклаве при 180—200°. Контроль за ходом выщелачивания осуществлялся по манометру, фиксировавшему давление выделявшегося в ходе выщелачивания водорода. После выщелачивания и отмыва от щелочи электрод разрезался на части (удобные для помещения в дилатометр), отделялся запорный слой, активная масса промывалась спиртом и сушилась. Изучение структуры катализатора проводилось методом ртутной поромерии на поромере Дубинина по известной методике [2].

### Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 показаны кинетические кривые выделения водорода в процессе выщелачивания образцов различного состава, подвергавшихся термообработке в течение 3 часов при 70°. Как видим, основное количество алюминия, способного к выщелачиванию при данной температуре, удаляется в первые 10 минут, а далее процесс совсем прекращается. Исключения составляют сплавы с содержанием 5 и 15% Ag. Для них на кинетических кривых обнаруживается второй участок с меньшим наклоном, более длительный по времени. Наличие двух участков на кривых указывает на присутствие в сплаве фаз, различных по своей структуре. В табл. 1 приводится количество водорода, которое должно выделяться при выщелачивании сплавов с различным содержанием серебра (расчитанное на грамм сплава), а также соответствующие им экспериментальные значения и вычисленная на их основе степень выщелачивания алюминия.

Эти данные указывают на то что не существует прямой пропорциональной зависимости между повышением содержания серебра в катализаторе и уменьшением доли выщелоченного алюминия. Наибольшая доля приходится на сплав, содержащий 15% Ag. Скорости выщелачивания для этих сплавов, вычисленные на начальном линейном участке

кривых, графически представлены на рис. 2. Они, в зависимости от содержания серебра в сплаве, проходят через максимум. Для сплава с содержанием 15% Ag скорость выщелачивания наибольшая и равняется 22,5 мл/г, наименьшая скорость выщелачивания у сплава, содержащего 50% Ag.

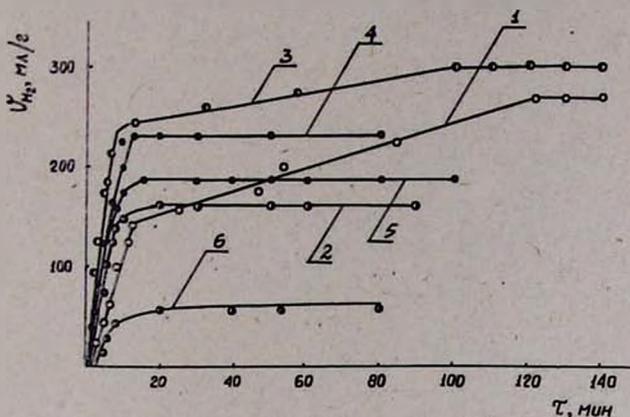


Рис. 1. Кинетика выщелачивания при 70° образцов Ni-Al-Ag, содержащих различное количество серебра (в %): 1—5; 2—10; 3—15; 4—20; 5—30; 6—50.

Таблица 1

Зависимость теоретически рассчитанного ( $v_0$ ) и определенного экспериментально ( $v$ ) объемов водорода (в мл) и степени выщелачивания алюминия ( $\frac{v}{v_0} \cdot 100$ ) от содержания серебра в сплавах

Вес. % Ag в сплаве	$v_0$	$v$	$\frac{v}{v_0} \cdot 100, \%$
5	605	270,0	44,62
10	590	162,5	27,30
15	562	300,0	53,3
20	551	237,0	43,0
30	515	188,0	36,5
50	415	55,0	13,2

Поромерические исследования электродов, изготовленных на основе сплавов с разным содержанием серебра, обработанных при 1000° в течение 1, 3 и 5 часов, позволили проследить за структурными изменениями катализатора в зависимости от содержания серебра, оценить величину общей поверхности и установить корреляцию между величиной общей поверхности и степенью выщелачивания алюминия. На рис. 3 приводятся дифференциальные кривые распределения поверхности пор по

радиусам для образцов различного состава при термообработке сплава в течение 1, 3 и 5 часов. Для сравнения пунктирной линией изображена аналогичная кривая для образца скелетного никелевого катализатора (без серебра). Как видим, эта кривая отлична по внешнему виду от всех остальных. Она имеет только один максимум, лежащий в области мелких пор (0,5 мк). При введении серебра в сплав наблюдаются уже два максимума—один, узкий и высокий, лежит в области мелких пор (до

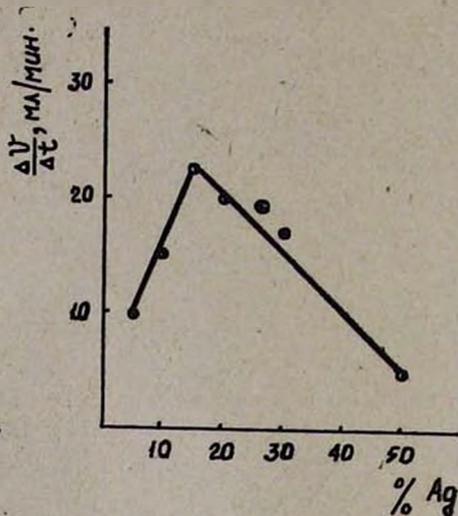


Рис. 2. Зависимость скорости выщелачивания образцов Ni—Al—Ag от содержания в них серебра.

0,5 мк), другой—в области более крупных пор (1,5 мк). По-видимому, первый максимум обусловлен порами скелетного катализатора, второй—порами, образованными частицами порошкообразного серебра, находящимися на частичках сплава Ni—Al. Для образцов с 0 и 5% Ag первый максимум приходится на поры радиусом в 0,5 мк, а далее, с увеличением содержания серебра, он сдвигается в область более мелких пор. Величина этого максимума при одночасовой обработке сплава уменьшается по мере повышения доли серебра. Увеличение времени термообработки сплава до 3 часов вызывает изменения в пористой структуре образцов (рис. 3б). В данном случае картина коренным образом меняется. С увеличением содержания серебра в сплаве поверхность, обусловленная порами скелетного типа, не уменьшается, а проходит через максимум, соответствующий 15% Ag; величина же поверхности под вторым максимумом значительно уменьшается; при этом возрастает доля поверхности в области узких пор. Это обусловлено, по-видимому, тем, что увеличение времени обработки системы Ni—Al—Ag до 3 часов приводит к большему проникновению серебра в частицы сплава Ni—Al. Дальнейшее же увеличение длительности обработки (до 5 часов) способствует настолько большому насыщению поверхностного слоя частиц сплава Ni—Al серебром,

что блокирует ее и препятствует выщелачиванию алюминия. Это обуславливает почти полное исчезновение второго максимума для всех образцов и резкое снижение величины максимума в области пор скелетного типа. Поромерические измерения показывают, что в зависимости от времени термообработки меняется также величина общей удельной поверхности катализаторов. В табл. 2 приводятся величины такой поверхности, рассчитанные на основе дифференциальных кривых распределения поверхности пор по радиусам в пределах от 0 до 2 мк.

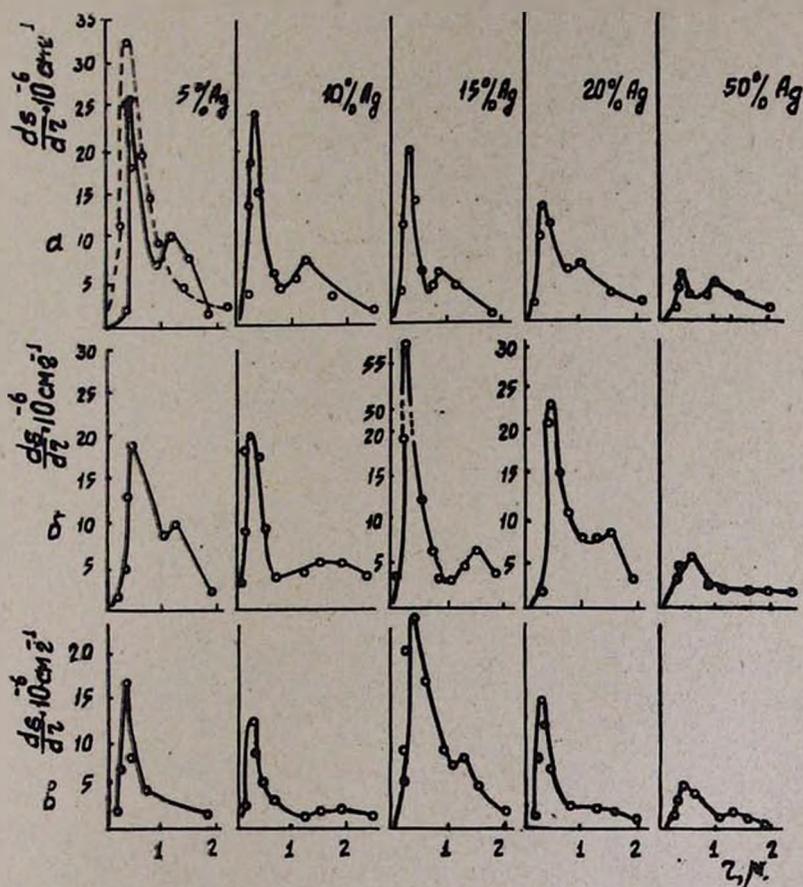


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения поверхности пор по радиусам в выщелоченных электродных массах при различном содержании серебра в системе Ni—Al—Ag и времени ее термообработки: а — 1, б — 3, в — 5 часов.

Как следует из табл. 2, наибольшей величиной поверхности обладает катализатор, полученный из тройной системы Ni—Al—Ag, содержащей 15% Ag и термообработанной в течение 3 часов при 1000°.

Полученные экспериментальные данные позволяют сравнить степень выщелачивания алюминия с величиной поверхности катализатора. На рис. 4 представлены кривые зависимости доли удаленного алюминия (а)

ти поверхности (б) от содержания серебра в сплаве. Полученные зависимости показывают, что имеет место определенная корреляция между этими величинами.

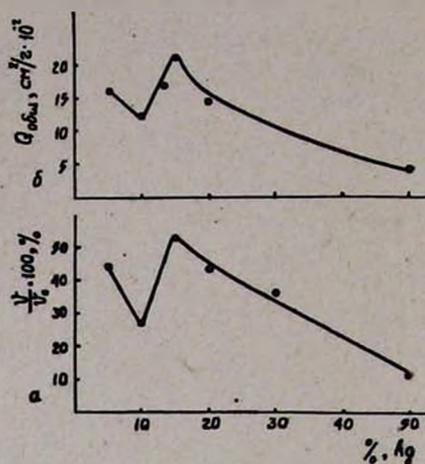


Рис. 4. Влияние содержания серебра в системе Ni—Al—Ag при 3-часовой обработке ее при 1000° на: а — долю выщелоченного алюминия; б — величину поверхности в области пор 0—2 мк.

Таблица 2

Зависимость величины поверхности скелетных катализаторов (в  $\text{см}^2/\text{г}$ ) в интервале радиусов пор 0—2 мк от содержания серебра в сплавах и времени термообработки их при 1000°

Вес. % Ag в сплаве	Время термообработки, часы		
	1	3	5
5	1685	1590	705
10	1349	1230	635
15	955	2130	1760
20	950	1480	800
50	440	456	398

Как будет показано в последующих сообщениях, результаты изучения пористой структуры скелетных катализаторов и степени выщелачивания Ni—Al—Ag вполне соответствуют данным исследования каталитической активности рассматриваемых скелетных катализаторов в процессе разложения перекиси водорода и электрохимического восстановления кислорода.

**Ni—Al—Ag երեսօրհանքի ստացված թթվաքիմիական և վերականգնման  
կառուցվածքի և հիմնալուծման աստիճանի և հիմնալուծման աստիճանի կախված արծաթի պարունակու-**

**II. Ni—Al—Ag սիստեմի շերտավորման աստիճան և կառուցվածքի  
կախված արծաթի պարունակի և հիմնալուծման աստիճանի**

Ռ. Ն. ՍՏՈՒՉԻՉԵՆԿՈ, **Է. Գ. ՄԻՍՅՈՒԿ** և Զ. Կ. ԴԱՎԹՅԱՆ

**Ա մ փ ո փ ու մ**

Սնդիկային ծակոտիաչափական մեթոդով հետազոտված է Ni—Al—Ag երեսօրհանքի սիստեմի հիման վրա պատրաստված էլեկտրոդների ծակոտկեն կառուցվածքը և հիմնալուծման աստիճանը, կախված արծաթի պարունակու-թյունից և 1000°-ում շերտամշակման ժամանակամիջոցից:

Հաստատված է, որ մեկ ժամ շերտամշակման ենթարկված միահալույթ-ների մակերեսը համաչափ փոքրանում է՝ արծաթի պարունակության մեծա-նաչուն զուգընթաց, փակ 3—5 ժամյա շերտամշակման ենթարկվածներինը (15% արծաթի պարունակությամբ) անցնում են մաքսիմումով:

Ծակոտկեն կառուցվածքն ամրաչափանորեն պայմանավորված է Ni—Al—Ag սիստեմում Al-ի հիմնալուծման աստիճանով: Հաստատված է, որ մակերեսի մեծության և նշված սիստեմներում հիմնալուծման աստիճանի միջև գոյություն ունի կորելյացիա:

**STABLE SKELETON CATALYSTS FOR THE ELECTROREDUCTION  
OF OXYGEN PREPARED ON THE BASIS OF Ni—Al—Ag  
TERTIARY SYSTEM**

**II. THE DEGREE OF BASIC EXTRACTION OF Ni—Al—Ag SYSTEM AND  
THE POROUS STRUCTURE OF SKELETON CATALYSTS**

R. N. STUPICHENKO, **E. G. MISYUK** and O. K. DAVTIAN

The porous structure of electrodes prepared on the bases of Ni—Al—Ag systems has been studied by mercury porometric method. The dependence of basic extraction degree of the electrodes upon the Ag contents and the period of termic treatment at 1000° has been studied.

It has been established that there is a correlation between the surface area and the degree of basic extraction.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Օ. Կ. Դավթյան, Ռ. Ն. Ստուպիչենկո, *Արմ. քիմ. թ.*, 25, (1972).
2. Մ. Մ. Դուբինին, *ЖФХ*, 32, 1404 (1958).