

ХИМИЯ

УДК 541.138.2:546.59

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА ЗОЛОТЕ И ЕГО БИНАРНЫХ СПЛАВАХ С МЕДЬЮ И СЕРЕБРОМ

© 2003 г. А.В. Введенский, Л.А. Михненко, Н.Б. Морозова, В.В. Высоцкий

Воронежский государственный университет

Методами линейной вольтамперометрии и многоимпульсной хроноамперометрии изучена кинетика анодного окисления формальдегида в водном щелочном растворе на Au, Ag, Au- и Cu, Au-сплавах. Установлено, что на этих электродах формальдегид окисляется в области потенциалов от -0,5 до 0,5 В (с.в.э.). Электрокаталитическая активность Ag, Au-сплавов значительно выше Cu, Au-сплавов тех же составов, при этом выход по току на Ag, Au-сплавах с X<sub>Au</sub> ≥ 60 ат.% близок к 100%. Кинетика электроокисления CH<sub>2</sub>O является диффузионной, а транспортные ограничения связаны с подводом реагентов к электроду. Устранение диффузионных ограничений происходит при скоростях вращения ВДЭ ≥ 40 об/с.

ВВЕДЕНИЕ

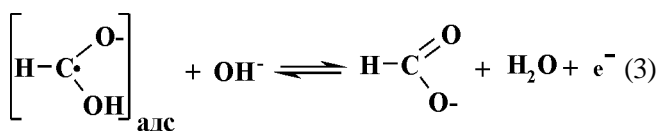
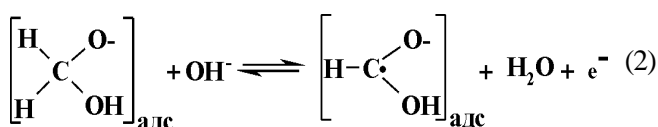
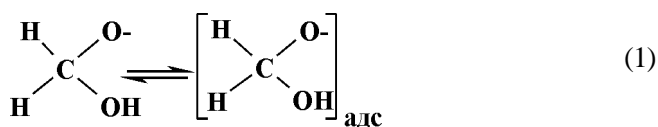
Развитие электрохимических технологий, в частности электрокаталитической конверсии органических соединений, в значительной степени обусловлено появлением новых электродных материалов [1]. Хотя каталитические возможности традиционно используемых для этих целей металлов (Pt, Pd, Au, Ni и т.д.) далеко не исчерпаны, внимание все в большей степени привлекают многокомпонентные металлические системы, в том числе сплавы [2-4]. Интерес к сплавным, зачастую гораздо более дешевым электродным системам обусловлен рядом факторов, прежде всего возможностью влиять на природу и электронную структуру активных центров путем изменения природы компонентов. Кроме того, можно модифицировать, причем непосредственно в ходе целевого каталитического процесса, химический и фазовый состав поверхностного слоя сплава, а также его морфологическое состояние. Немаловажно, что в ряде случаев переход к сплавным электродным системам позволяет лучше понять механизм собственно каталитической реакции [5].

Цель данного исследования – выявление электрокаталитических возможностей перспективных, но малоизученных электродных систем на основе твердых растворов в системах Cu-Au и Ag-Au в анодном окислении формальдегида в щелочной среде. В этой реакции Au гораздо более каталитически активно, чем Pt или Pd [6-9].

Известно [10], что в свежеприготовленных водных щелочных растворах даже при комнатной температуре формальдегид существует в мономерной форме аниона метиленгликоля, тогда как доля полиоксиметилен-

гликолей HO(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H и негидратированного CH<sub>2</sub>O ничтожна. На поверхности Au-, Ag- и Cu-электродов анион метиленгликоля адсорбируется в широкой области потенциалов, включая достаточно отрицательные [11,12], а его электроокисление (ЭО) осуществляется с непосредственным участием OH-ионов [11]:

Считается, что в отсутствие диффузионных ограничений в качестве контролирующей выступает стадия (2), а окисление формальдегида в водной среде завершается на стадии образования формиат-иона, т.е. является “мягким” [6,12].



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроды изготовлены из Au, Ag, и Cu (все – 99,99 ат.%), а также сплавов Cu-Au, и Ag-Au, полученных в вакуумированных кварцевых ампулах в печи сопротивления; режим термообработки приведен в [13]. Щелочные растворы CH<sub>2</sub>O с концентрацией до 1 моль/дм<sup>3</sup> готовили на бидистилляте из параформальдегида о.с.ч. фирмы “Мерк” и х.ч. NaOH.

Поскольку спустя 30-35 часов после приготовления растворы начинали интенсивно “стареть” вне зависимости от исходной концентрации, их готовили непосредственно перед каждым экспериментом, после чего деаэрировали аргоном.

Кинетические измерения выполнены методами линейной вольтамперометрии и многоимпульсной хроноамперометрии [14] с использованием потенциостата П-5848 и потенциометра КСП-4. Перед снятием анодных  $i, E(t)$ - и  $i, t$ -кривых механически зачищенные и отполированные на замше с водной суспензией MgO электроды катодно активировали при  $E_{акт} = -0,875$  В в течение 10 мин для стандартизации состояния поверхности. В ходе кулонометрических измерений с применением интегратора постоянного тока ИПТ-1 проводили периодическое, через каждые 15 с, переключение потенциала с выбранного значения  $E$  на  $E_{акт}$  и обратно. Содержание  $CH_2O$  в растворе определяли титриметрически с пероксидом водорода по методике, приведенной в [10].

В работе использовалась ячейка с разделенными электродными пространствами. Электрод сравнения – хлоридсеребрянный, вспомогательный электрод – платина. Потенциалы приведены по стандартному водородному электроду, а токи отнесены к единице истинной поверхности, фактор шероховатости которой найден по [15].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Достаточно интенсивное окисление  $CH_2O$  на Au-электроде в 0,1М NaOH происходит при изменении  $E$  от  $-0,5$  до  $0,5$  В (рис. 1), что соответствует области потенциалов слабой специфической адсорбции OH [16]. Образованию оксида или гидроксида Au(I), происходящему при  $E \geq 0,5$  В [16-18], отвечает незначительный подъем тока на  $i, E(t)$  – зависимости, полученной в фоновом растворе (рис. 1, пунктир), и практически полное прекращение анодной деструкции формальдегида. Наблюдаемый при  $E > 0,65$  В слабый рост тока скорее всего связан с образованием  $Au_2O_3$  ( $E^0 = 0,63$ В), тогда как последующее резкое увеличение  $i$  при  $E > 1,1$  В обусловлено выделением кислорода.

Введение Ag в кристаллическую решетку Au в количестве до 40 ат.% почти не влияет на скорость ЭО, но дальнейший рост  $X_{Ag}$  уже приводит к заметному снижению тока. Тем не менее даже на чистом Ag  $CH_2O$  окисляется, причем в той же области потенциалов, что и на Au, поскольку фазовые оксиды серебра, ингибирующие ЭО, формируются при более положительных потенциалах.

Форма анодных вольтамперограмм на Cu, Au-сплавах более сложная (рис.2) из-за наложения процессов ЭО  $CH_2O$  и образования оксидов меди, а по-

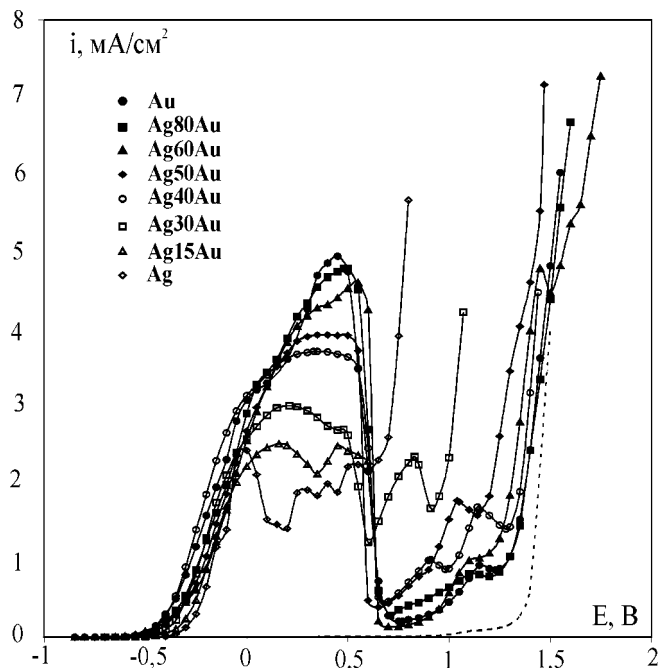


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные на Au и Ag, Au-сплавах в 0,1 М  $CH_2O$  + 0,1 М NaOH и 0,1 М NaOH (пунктир) при  $dE/dt = 1$  мВ/с

тому и значения  $i$  существенно снижены в сравнении с Au; на Cu-электроде формальдегид не окисляется со сколь-либо заметной скоростью. Поскольку электрокаталитическая активность Ag, Au-сплавов в целом значительно выше чем Cu, Au-сплавов тех же

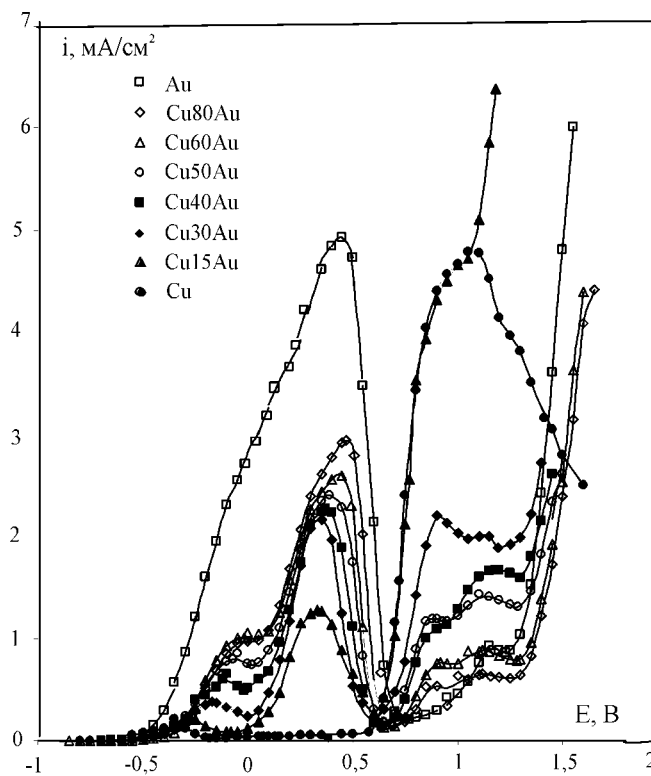


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные на Au и Cu, Au-сплавах в 0,1 М  $CH_2O$  + 0,1 М NaOH при  $dE/dt = 1$  мВ/с

составов, дальнейшие исследования вели на серебряносодержащих электродах.

Кулонометрически установлено, что пока атомная доля золота в сплавах не ниже 0,6, выход по току (ВТ) процесса анодной конверсии  $\text{CH}_2\text{O}$  в области потенциалов, отвечающей максимуму тока на  $i, E(t)$ -зависимости, приближается к 100% (табл. 1).

Таблица 1  
Значения ВТ, % процесса ЭО формальдегида на Au и Ag,Au-сплавах

E, В	$X_{\text{Au}}$ , ат. %						
	0	30	40	50	60	80	100
0,3	19,3	23,4	73,3	80,4	96,3	96,5	95,2
0,4	23,2	34,5	90,6	92,5	96,5	96,9	96,9

Некоторое отличие ВТ от 100% связано с вкладом составляющей тока, затрачиваемого на перезарядку емкости ДЭС при циклировании потенциала с E на  $E_{\text{акт}}$ . Прогрессирующий спад ВТ с ростом  $X_{\text{Ag}}$  связан, на наш взгляд, с селективным растворением серебра из сплавов в форме гидроксокомплексов. Характерно, что состав сплава, при котором влияние селективного растворения серебра на ЭО  $\text{CH}_2\text{O}$  становится малым, практически совпадает с т.н. таммановской границей химической стойкости Ag-Au-сплавов, составляющей 50 ат. % Au [19].

Формиат-ион электрохимически оказался полностью устойчив в области потенциалов анодной деструкции формальдегида, что подтверждает “мягкий” характер процесса ЭО. Тем не менее, введение  $\text{HCOO}^-$  ( $10^{-4} - 0,5 \cdot 10^{-1}$  М) в раствор  $0,1 \text{M CH}_2\text{O} + 0,01 \text{M NaOH}$ , почти не меняя формы вольтамперограмм, приводит к снижению максимального тока ЭО. Последнее, ско-

рее всего, связано с ингибирующим воздействием продукта реакции на соадсорбцию анионов метиленагликоля и гидроксила из-за конечной скорости десорбции  $\text{HCOO}^-$ .

Для потенциостатических хроноамперограмм процесса ЭО, полученных на статичных электродах из Au и Ag,Au-сплавов с  $X_{\text{Au}} \geq 50$  ат.%, характерна ярко выраженная нестационарность начального участка (рис. 3, кр. 1 и 1') с выходом на стационарный ток  $i_{\text{ст}}$  при  $t \geq 1$  мин. Форма кривых спада тока сохраняется при изменении в широких пределах значений E, а также концентрации  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$ . Как установлено в опытах с Au-ВДЭ, нестационарность тока связана с затруднениями диффузионного переноса в растворе, исчезающими при скорости вращения диска  $n \geq 40$  об/с. Если же хроноамперограммы получены на статичных электродах, либо же значения n невелики, то даже максимальные токи  $i_{\text{м}}$ , характеризующие скорость ЭО в момент наложения анодного потенциала<sup>1</sup>, являются диффузионно-лимитируемыми. Последнее непосредственно следует из рассмотрения зависимостей  $i_{\text{м}} - \sqrt{n}$  (рис. 4): их линейные участки экстраполируются в начало координат при  $n \rightarrow 0$  в полном соответствии с критерием Левича диффузионной кинетики. Наблюдаемое влияние E на  $i_{\text{м}}$  по сути является очень слабым, поскольку в случае контроля ЭО электрохимической стадией (2) изменению потенциала от -0,1 до 0,4В отвечало бы увеличение тока не в  $1,5 \pm 2$ , а примерно в 10000 раз.

Вольтамперограммы процесса ЭО  $\text{CH}_2\text{O}$  на Au и Ag,Au-сплавах, построенные по значениям  $i_{\text{м}}$  и  $i_{\text{ст}}$ ,

<sup>1</sup> Из-за конечного быстродействия потенциостата и регистрирующей аппаратуры это время составляет  $\sim 0,25$  с

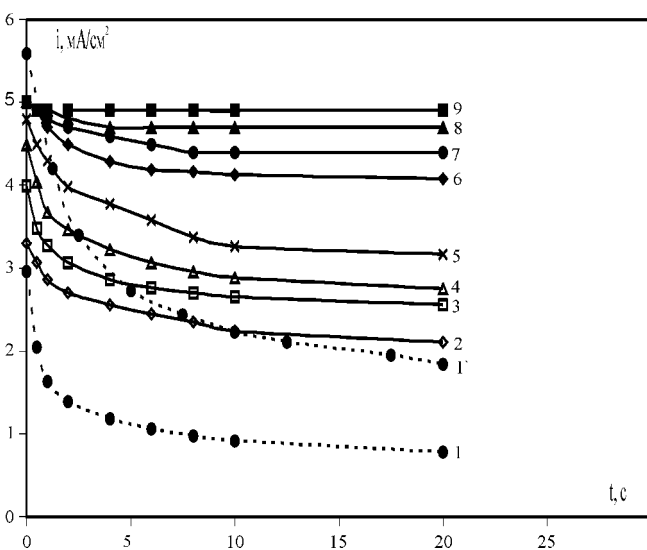


Рис. 3. Кривые спада тока, полученные в  $0,1 \text{M CH}_2\text{O} + 0,01 \text{M NaOH}$  при  $E = -0,1 \text{В}$  на статичных электродах из Au (1) и Ag80Au (1'), а также Au-ВДЭ при  $n = 11,5$  (2), 16 (3), 21 (4), 25 (5), 30 (6), 34 (7), 39 (8) и 43 об/с (9)

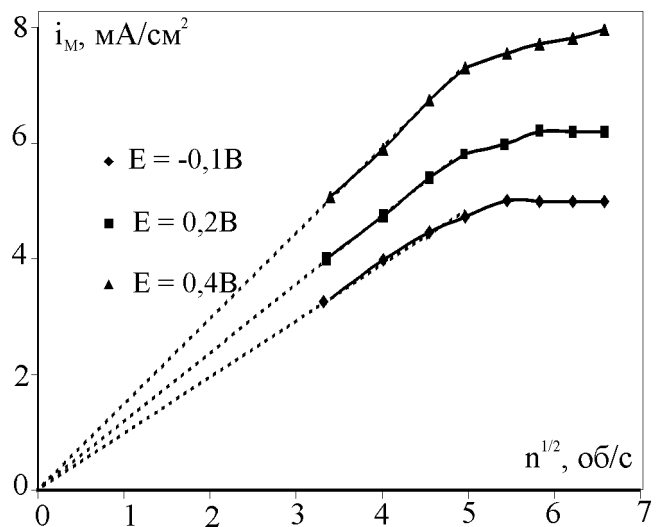
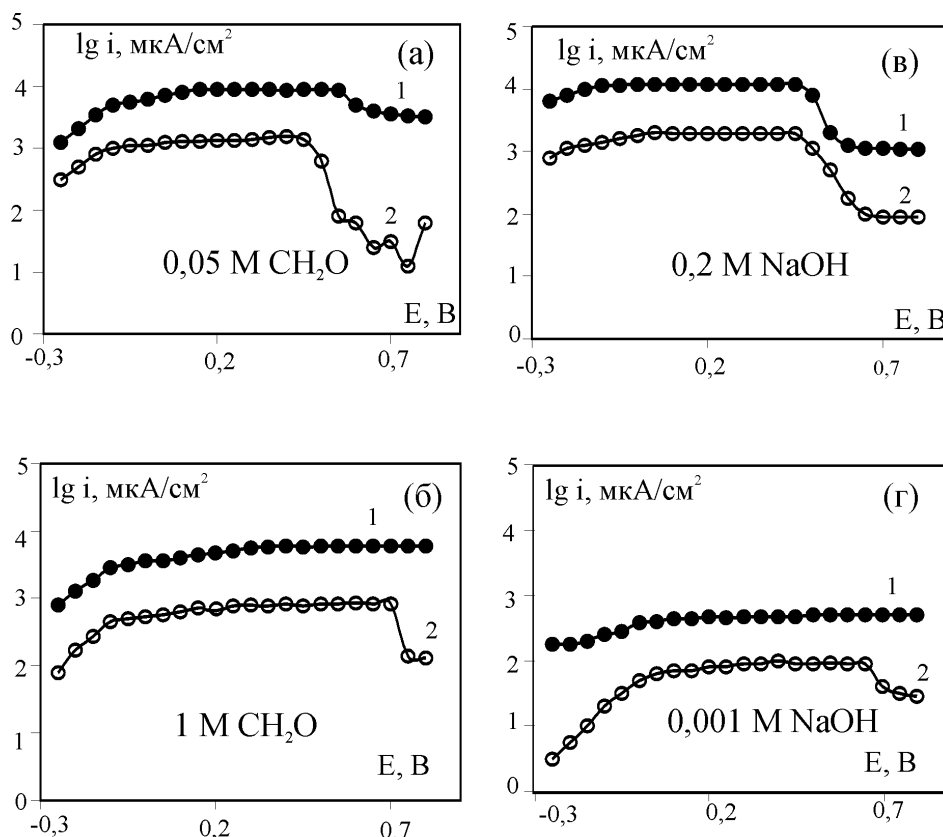


Рис. 4. Влияние скорости вращения дискового Au – электрода на максимальный ток ЭО формальдегида ( $0,1 \text{M}$ ) в  $0,01 \text{M NaOH}$



**Рис. 5.** Анодные вольтамперограммы процесса ЭО, построенные по максимальным (1) и стационарным (2) токам хроноамперограмм, снятых на статичном Au-электроде в 0,1М NaOH (а,б) и 0,1М CH<sub>2</sub>O (в,г)

характеризуются наличием предельного анодного тока, практически не зависящего от E в широкой области потенциалов (рис. 5). Из установленной выше диффузионной природы этого предельного тока однозначно следует, что транспортные затруднения связаны именно с подводом реагентов H<sub>2</sub>C(OH)O и (или) OH<sup>-</sup> к электроду, но не отводом от него продукта реакции – HCOO<sup>-</sup>. На это же указывает и зависимость  $i_m$  от концентрации как формальдегида, так и OH<sup>-</sup>-иона, причем  $i_m \sim c_f^p \cdot c_{OH^-}^q$  в интервале концентраций обоих диффузانتов от 0,001 до 0,1М. Важно отметить, что хотя значения параметров p и q (табл. 2), отнюдь не имеющих смысл кинетических порядков реакции, лишь очень

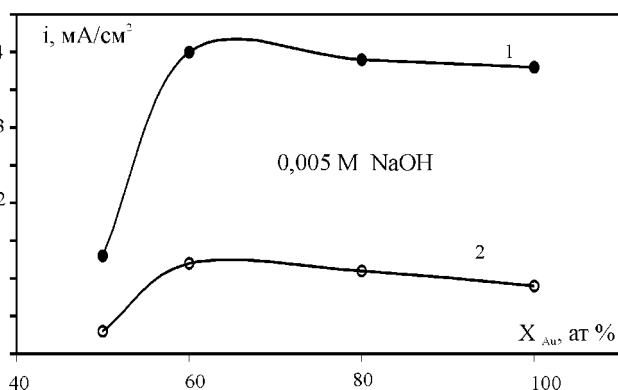
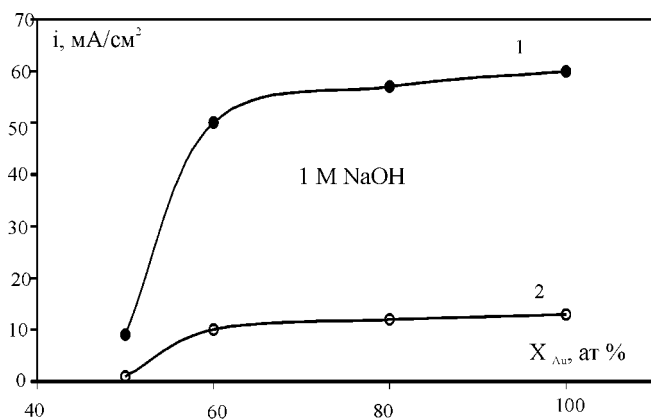
слабо и нерегулярно меняются с потенциалом, они явно зависят от содержания золота в сплаве, причём различным образом: с ростом X<sub>Au</sub> параметр p снижается, а q несколько возрастает.

Более того, в области изменения концентрации диффузانتов от 0,1 до 1 М величины p и q становятся отрицательными, что соответствует торможению процесса ЭО. И, наконец, из рассмотрения рис. 6 следует, что диффузионно-лимитируемые токи ЭО CH<sub>2</sub>O на сплаве Ag50Au существенно ниже, чем на более богатых золотом сплавах и золоте. Совокупность приведенных данных свидетельствует, что процесс ЭО формальдегида, даже протекая в диффузионном режиме, определенно зависит и от адсорбции

Таблица 2

Параметры p и q при разных потенциалах

Параметры	$p = \frac{\partial \lg i_m}{\partial \lg c_f} \Big _{E, c_{OH^-}}$				$q = \frac{\partial \lg i_m}{\partial \lg c_{OH^-}} \Big _{E, c_f}$			
	X <sub>Au</sub> , ат. %				X <sub>Au</sub> , ат. %			
E, В	100	80	60	50	100	80	60	50
-0,25	0,62	0,78	0,65	0,90	1,17	1,04	0,98	0,69
-0,05	0,41	0,91	0,75	0,92	1,16	1,08	1,06	0,77
0,15	0,54	0,93	0,80	0,93	1,04	0,99	1,03	0,78
0,35	0,51	0,93	0,79	0,92	0,96	0,97	1,00	0,78
0,55	0,80	0,92	0,81	0,93	0,98	0,96	1,00	0,77



**Рис. 6.** Влияние концентрации золота в Ag,Au-сплавах на максимальные (1) и стационарные(2) токи электроокисления формальдегида (0,1М) при E = 0,4 В

онного заполнения поверхности всеми участниками реакции. Параметры соадсорбции, в свою очередь, несомненно, меняются с  $c_{\text{Ф}}$ ,  $c_{\text{ОН}^-}$ ,  $X_{\text{Au}}$  и E. Установление количественных характеристик соадсорбции, как и уточнение механизма ЭО в целом, требует перехода к кинетически-лимитируемым токам процесса.

### ВЫВОДЫ

1. В реакции анодного окисления формальдегида в водной щелочной среде электрокаталитическая активность гомогенных сплавов серебра с золотом, содержащих не менее 60 ат.% Au, того же порядка, что и чистого золота. В области потенциалов, отвечающих максимуму скорости реакции, ее выход по току близок к 100%, а единственным устойчивым продуктом является формиат-ион. Сплавы золота с медью тех же составов менее каталитически активны из-за перекрытия областей потенциалов окисления  $\text{CH}_2\text{O}$  и образования оксидов меди. По мере роста концентрации серебра в Ag,Au-сплавах эффективность процесса анодной конверсии формальдегида резко снижается.

2. Кинетика процесса электроокисления на статичных электродах является диффузионной, причем как в стационарном режиме поляризации, так и “медленном” нестационарном, характеризуемым временем

переключения потенциала  $\geq 0,25$  с. Устранение диффузионных ограничений происходит лишь при скоростях вращения дискового электрода, не ниже 40 об/с.

3. Процесс анодного окисления  $\text{CH}_2\text{O}$  на Au и Ag,Au-сплавах с преобладающим содержанием золота характеризуется выходом на предельный ток, обусловленный подводом к электроду анионов метиленгликоля и (или) гидроксила. При этом величина предельного диффузионного тока зависит и от условий адсорбционного накопления реагентов и продуктов на электроде, которые, в свою очередь, определяются химическим составом как сплава, так и раствора.

Исследование поддержано грантом РФФИ 01-03-33190.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Appleby A.J.* Electrocatalysis. // Compr. Treatise Electrochem.V.7- N.-Y., London. 1983. P. 173-239.
2. *Скундин А.М.* Электрохимия. Итоги науки и техники. Т. 15. – М.: ВИНТИ. 1979. С. 227-264.
3. *Петрий О.А., Подловченко Б.И.* Каталитические фундаментальные и прикладные исследования. М. 1987. С. 39-64.
4. *Electrocatalysis / Ed. by J. Lipkowski and P. N. Ross.- N.- Y., Chechester, Weinheim, Brisban, Singaporo, Toronto : Wiley – VCH. 1988. 376 p.*
5. *Введенский А.В., Морозова Н.Б., Щепелькина Г.В.* Электрохимия, 2002. Т.38. №4. С. 440-449.
6. *Avramov-Ivic M., Adzik R.R.* J. Electroanal. Chem., 1988. V.240. №1. P. 161-169.
7. *Adzik R.R., Avramov-Ivic M., Tripkovic A.V.* Electrochim. Acta, 1984. V.29. №10. P. 1353-1357.
8. *Nichimura K., Machida K., Enyo M.* J. Electroanal. Chem., 1988. V.251. №1. P. 103-116.
9. *Enyo M.* J. Electroanal. Chem., 1985.V.186. №2. P. 155-166.
10. *Уокер Дж. Ф.* Формальдегид. М.: ГХИ. 1957. 608 с.
11. *Beltowska-Brzezinska M.* Electrochim. Acta, 1985. V.30. №9. P. 1193-1198.
12. *Meerakker Van den J.E.A.M.* Appl. Electrochem., 1981. V.22. №3. P. 387-393.
13. *Вязовикина Н.В. Маршаков И.К.* Защита металлов, 1979. Т.15. №6. С. 656-667.
14. *Морозова Н.Б., Щепелькина Г. В. Введенский А.В.* Электрохимия, 1999. Т.35. №3. С. 337-346.
15. *Щепелькина Г.Е. Бобринская Е.В. Введенский А.В.* Защита металлов, 1998. Т.34. №1. С.11-14.
16. *Маричев В.А.* Электрохимия, 1999. Т.35. №4. С. 474-481.
17. *Schmidt G.M.* Angew. Chem., 1971. V.83. P. 49-52.
18. *Рогожников Н.А.* Электрохимия, 1996. Т.32. №11. С.1292-1297.
19. *Введенский А.В. Анохина И.В. Маршаков И.К.* Защита металлов, 1988. Т.24. №2. С.174-182.