

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА В СИСТЕМЕ ЭТАНОЛ — ФУРФУРОЛ — ПЕРХЛОРАТ ЛИТИЯ

А. А. Попова

Майкопский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 21.10.10 г.

Аннотация. Выявлено усиление диффузионных ограничений в системе этанол-перхлорат лития/Me (Me=Mo, W) при $E \geq E_{кр}$, и добавлении фурфурола. В исследуемых условиях анодный процесс характеризуется существенной необратимостью, высокими значениями коэффициентов переноса, зависящими от природы металла, нечувствительностью ЦВА при $n \geq 10$ к количеству циклов и скорости развертки потенциала, подтверждающей развитие неэлектрохимических взаимодействий поверхностной структуры с компонентами раствора. Впервые получены данные о продуктах превращения фурфурола в результате анодного процесса в исследуемой системе. Хроматографическими методами в анодной смеси обнаружен 2-диэтоксиметилфуран, в незначительных количествах — 5-метилфурфурол.

Ключевые слова: Этанол, молибден, вольфрам, анодная поляризация.

Abstract. The diffusion limitation in system EtOH — Furfural — LiClO₄ / M (M=Mo, W) in revealed by anode polarization. Process is characterized the considerable irreversibility, high significances of anodic transfer ratio, the independence of CVA-curves from the cycles number end potential evolution rate. The development of surface structure and solution components interaction is confirmed. The conversion of Furfural in alcohol perchlorate solution on Mo and W electrodes by anode polarization is investigated. 2-Diethoxy-methylfuran is predominant product of Furfural change. 5-Methylfurfural is discovered in anodic mixture in insignificant quantity.

Keywords: Ethanol, molybdenum, tungsten, anode polarization.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования анодного поведения молибдена и вольфрама вызывают значительный интерес в связи с образованием на их поверхности полупроводниковых оксидных слоев [1, 2]. Широко известны работы, содержащие анализ анодного поведения Mo, W и других переходных металлов в водных средах [3—5]. Однако в водных растворах вне зависимости от кислотности среды и механизма электродного процесса накопление поверхностного продукта происходит практически мгновенно, что затрудняет выявление закономерностей начальных стадий роста оксидных пленок.

Использование спирта насыщенного ряда ROH, являющегося аналогом воды, позволяет значительно снизить скорость формирования пленки и установить некоторые характеристики начальных стадий роста поверхностного слоя на переходных металлах.

В настоящей работе исследовано анодное поведение Mo и W в перхлоратном растворе этанола с добавлением фурфурола, обладающего ценными

реакционными свойствами. Поведение фурфурола в электрохимических системах изучено недостаточно и, в основном, в аспекте окисления молекулярным кислородом [6]. Представлялось интересным определение влияния данного поверхностно-активного вещества на анодное поведение Mo и W в спиртовом перхлоратном растворе и выяснение возможностей участия фурфурола в формировании поверхностного слоя и реорганизации анодного пространства.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования использовали 0,1 М растворы безводного перхлората лития марки «о.с.ч.» в очищенном и абсолютированном по методикам [7] этаноле, добавляя 1 М раствор фурфурола (Merk). Измерения выполняли в термостатируемой электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве рабочих электродов применяли Mo, W площадью 1 см², катод — Pt. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Измеренные потенциалы пересчитывали на стандартный водородный электрод. Поляризационные кривые снимали с помощью импульсного потенциостата ПИ-50.1.1.,

самописцев ПДП-4.002, КСП-4. Прямой и обратный ход поляризационной кривой задавался с помощью программатора ПР-8. Скорость развертки потенциала варьировали в интервале 0,001—1,0 В/с. Значение силы тока или потенциала контролировали цифровым вольтметром В7—35. Время поляризации составляло $\tau = 30$ —90 мин, максимальный потенциал анодной поляризации +1,25 В. Температура в ячейке задавалась с помощью термостата U-10 в пределах 5—60 °С ($\pm 0,1$ °С). Кислотность среды контролировали с помощью ионометра U-130.

Атомно-абсорбционные измерения выполняли на приборе А Analyst 300 (Perkin — Elmer). Длина волны аналитической линии 357,9 нм, спектральная ширина щели 0,7 нм. При обработке результатов использовали компьютерную программу расчета концентрации по величине абсорбции.

К кластерному моделированию адсорбционного поверхностного комплекса $\left[\begin{array}{c} \text{Me} \cdots \text{O} - \text{R} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^0$ на основании принципов, предложенных и развитых в [8], привлекали методику [9].

Хроматографические измерения проводили с помощью капиллярной газовой хроматографии на приборах «Кристалл 2000-М» с пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой ZB-FFAP (50 м × 0,35 мм; $l_{\text{ж}} = 0,5$ мкм): газ-носитель гелий, программирование температурного режима от 50 °С до 170 °С со скоростью 12 °/мин, изотерма — 10 мин, объем пробы 1 мкл; «НР-4890» с колонкой ВР-624 (60 м × 0,32 мм; $l_{\text{ж}} = 1,8$ мкм): газ-носитель водород, программирование температурного режима от 60 °С до 180 °С (скорость 12 °/мин), изотерма — 15 мин, объем пробы 0,1 мл. Использовали программы регистрации и обработки данных «ХроматэкАналитик 1.1» и «НР ChemStation Rev. A.06.03 — Rus». Отсутствие воды в подготовленных к поляризации растворах контролировалось хроматографически с помощью газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М» с детектором по теплопроводности ДТП-1: газ-носитель гелий (скорость 30 мл/мин), ток моста ДТП 60 мА, насадочная колонка 1,8 м × 4 мм с полимерным сорбентом «Полисорб-1», объем пробы 0,5 мл. Программирование термостата хроматографической колонки от 100 °С до 160 °С. Обработка данных осуществлялась с помощью программы «NetChrom».

Хроматомасс — спектры получали с помощью хроматомасс — спектрометра Agilent Technology 6890N с масс — селективным детектором Agilent

5973, колонкой DB-5MS (30 м × 0,32 мм; $l_{\text{ж}} = 0,5$ мкм): газ-носитель гелий, температурный режим программировали от 40 °С до 280 °С (скорость 15 °/мин), изотерма — 10 мин, объем пробы 1 мкл.

Регистрация, сбор и обработка данных проводилась с помощью пакета программного обеспечения «HP G1701DA MSD ChemStation» и AMDIS.

Для идентификации спектров пользовались библиотеками масс-спектров NIST05; WILEY 275, PMWTOX.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные поляризационные кривые Мо и W в этанольных растворах 0,1 М перхлората лития имеют вид, характерный для пассивационных процессов на d-металлах (рис. 1). Природа металла отражается на форме кривой, с переходом от Мо к W анодные токи несколько снижаются, катодные кривые сохраняют свою форму. Это свидетельствует об одинаковом механизме катодной и анодной реакции для Мо и W.

По данным цикловольтамперометрии рассчитано количество электронов в лимитирующей электрохимической стадии. Оно равно единице. Одноэлектронная стадия, являющаяся лимитирующей, может быть связана с окислительными процессами с участием адсорбционного комплекса на поверхности электрода.

Отсутствие пика на кривых обратного хода при ЦВА (рис. 2), как и малая величина токов обмена ($6,5 \cdot 10^{-7}$ А/см²), характеризует существенную необратимость процесса [10].

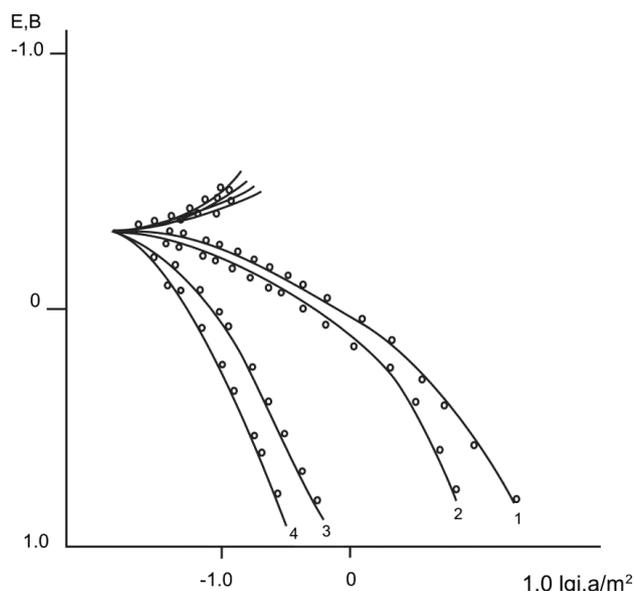


Рис. 1. Поляризационные кривые Мо (1, 3) и W (2, 4) в 0,1 М перхлоратных растворах EtOH: 1, 2 — без добавки; 3, 4 — с добавкой 1 М фурфурола

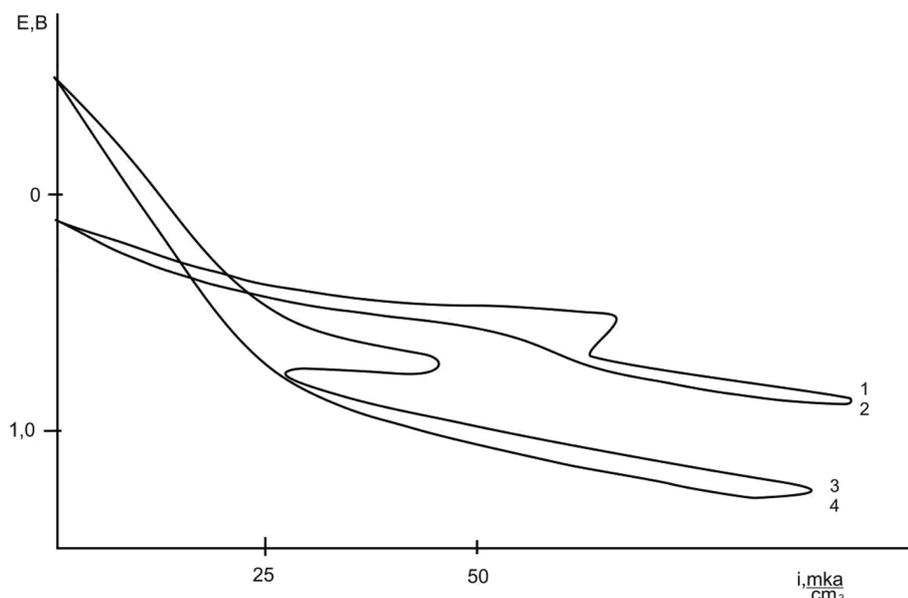


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые прямого (1, 3) и обратного (2, 4) хода в 0,1 М перхлоратном растворе EtOH для: 1, 2 — Mo; 3, 4 — W

Количество циклов незначительно отражается на форме кривых. Начиная с десятого цикла, форма цикловольтамперограммы становится постоянной, пики не выражены вследствие образования устойчивых поверхностных кластеров. При этом скорость развертки не влияет на величину и положение пика, что связано, по-видимому, с переходом к неэлектрохимическим взаимодействиям поверхностного кластера с компонентами раствора [11].

Хроноамперограммы, полученные на Mo и W в безводном этанольном растворе перхлората лития, имеют в координатах $\lg i$, $\lg \tau$ два линейных участка с разными наклонами γ .

В области потенциалов $-0,50 \dots +0,60$ В для данных металлов γ имеет значения, близкие к 1. При этом зависимости плотности тока от времени линейны в координатах i , τ^{-1} . в координатах i , $\tau^{-1/2}$ линейность нарушается. При потенциалах перехода в устойчивое пассивное состояние $E_{кр}$ (рис. 2) в координатах $\lg i$, $\lg \tau$ появляется излом по достижении времени τ_n с начала поляризации, и угловые коэффициенты γ снижаются до постоянной величины 0,5 (рис. 3а). При этом линейность в координатах i , τ^{-1} нарушается (рис. 3б) и восстанавливается в координатах i , $\tau^{-1/2}$ (рис. 3в), что отвечает усилению диффузионных ограничений в твердой фазе [12], по-видимому, вследствие формирования поверхностной координационной структуры.

Температурно-кинетические измерения, проведенные в системе $C_2H_5OH + 0,1$ М $LiClO_4 / Me$, показали, что энергия активации процесса окисле-

ния спирта снижается при наложении анодной поляризации с 40 кДж/моль [13] до 26,2—26,4 кДж/моль. Это характеризует смену контроля процесса с кинетического в отсутствие поляризации на диффузионно-электрохимический в анодной области потенциалов. Снижение энергии активации может также соответствовать разрыву водородных связей между диполями спирта [14, 15].

Усиление диффузионной составляющей контроля при добавлении фурфурола в исследуемую систему вызывается, по-видимому, транспортными ограничениями при подводе субстрата к поверхности электрода [16].

Добавление в систему $C_2H_5OH + 0,1$ М $LiClO_4 / Me$ ($Me = Mo, W$) 1М фурфурола приводит к изменению электрохимических характеристик. Значения тафельских коэффициентов ν возрастают от 21—25 мВ до 67—70 мВ, что соответствует увеличению коэффициентов переноса до 0,84—0,89. Увеличение α при переходе от Mo к W свидетельствует об участии металла в формировании координационной структуры на поверхности поляризованного электрода и влиянии природы металла на механизм электрохимического процесса в исследуемой системе.

Значения $\alpha \rightarrow 1$ с учетом смены контроля процесса характеризуют высокую вероятность десорбции частиц с поверхности электрода в результате снижения активационного барьера [10].

Данные ААС показали появление катиона металла Me^{6+} в приэлектродном пространстве в результате анодного процесса в системе этанол —

Таблица 1

Значение полной энергии (E), полного заряда (g), длин связей (l_{O-H} , l_{C-O} , l_{Me-O}), дипольного момента (μ), в кластере $[MeOHR]^{\circ}$ (1 — без поляризации; 2 — при анодной поляризации Mo, W в 0,1 М перхлоратном растворе этанола)

Me	E_p , эВ	g_p , Кл	l_{O-H} , Å		l_{C-O} , Å		l_{Me-O} , Å	$\mu_{C_2H_5OH}$, D	
			l_{10-H}	l_{20-H}	l_{1C-O}	l_{2C-O}		μ_1	μ_2
Mo	-8517,97	0,64	1,09	1,95	1,44	1,40	1,77	1,69	1,92
W	-8224,39	0,58	1,09	1,94	1,44	1,39	1,79	1,69	1,96

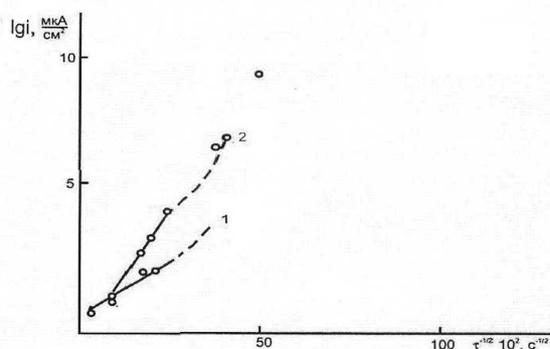
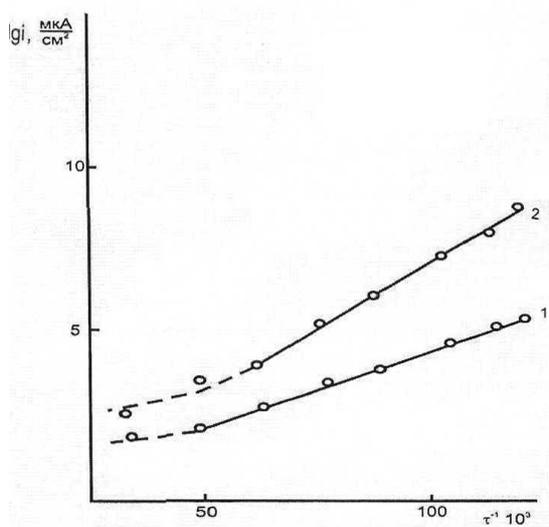
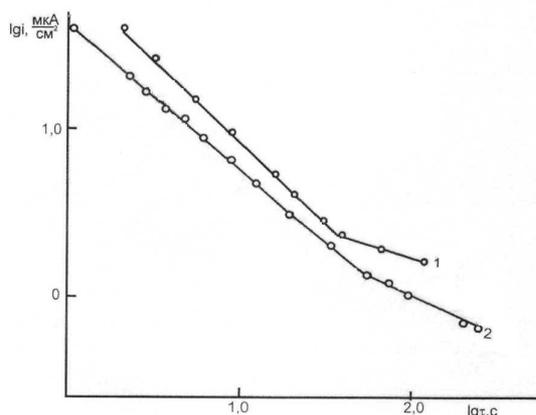


Рис. 3. Хроноамперограммы в 0,1 М перхлоратном растворе этанола при критическом потенциале $E_{кр}$ в координатах: а — $lg i$, $lg \tau$; б — i , τ^{-1} ; в — i , $\tau^{-1/2}$ для: 1 — Mo, 2 — W

фурфурол — перхлорат лития/d-металл VI группы Периодической системы.

Полученные результаты позволяют предположить, что на поверхности металла при анодной поляризации формируется адсорбционный комплекс $\left[\begin{array}{c} Me \cdots O - R \\ | \\ H \end{array} \right]^0$, что согласуется с ранее по-

лученными данными [17]. Параметры кластера симметрии C_{3v} , рассчитанные методом самосогласованного поля x_a — рассеянных волн, представлены в табл. 1.

Модельный расчет показал (табл. 1), что при поляризации создаются условия для увеличения длины внутримолекулярных связей O-H в молекуле спирта, при этом длина связи C-O несколько уменьшается по сравнению с неполяризованным состоянием. Также при хемосорбции C_2H_5OH на поверхности анодно поляризуемого d-металла значительно увеличивается дипольный момент молекулы спирта.

При исследовании реакционной смеси прианодного пространства хроматографическими методами с колонками различной полярности обнаружено, что основным продуктом превращения фурфурола (рис. 4, выход 1) в результате поляризации в этанольном растворе перхлората лития с помощью молибденового и вольфрамового электродов является 2-диэтоксиметилфуран (рис. 4, выход 3). На полярной колонке ZB-FFAP 2-диэтоксиметилфуран определяется с временем удерживания 6,38 мин (рис. 4а), на колонке ВР-624 с фазой меньшей полярности ему соответствует пик с временем удерживания 17,23 мин (рис. 4б). На хроматомасс-спектрах 2-диэтоксиметилфуран идентифицирован со временем удерживания 11,04 мин (рис. 4в). Побочным продуктом превращения фурфурола в исследуемой системе при анодной поляризации является 5-метилфурфурол (рис. 4, выход 2).

В ходе анодной реакции кислотность среды практически не меняется. Вода выявлена в реакционной смеси после поляризации в условиях

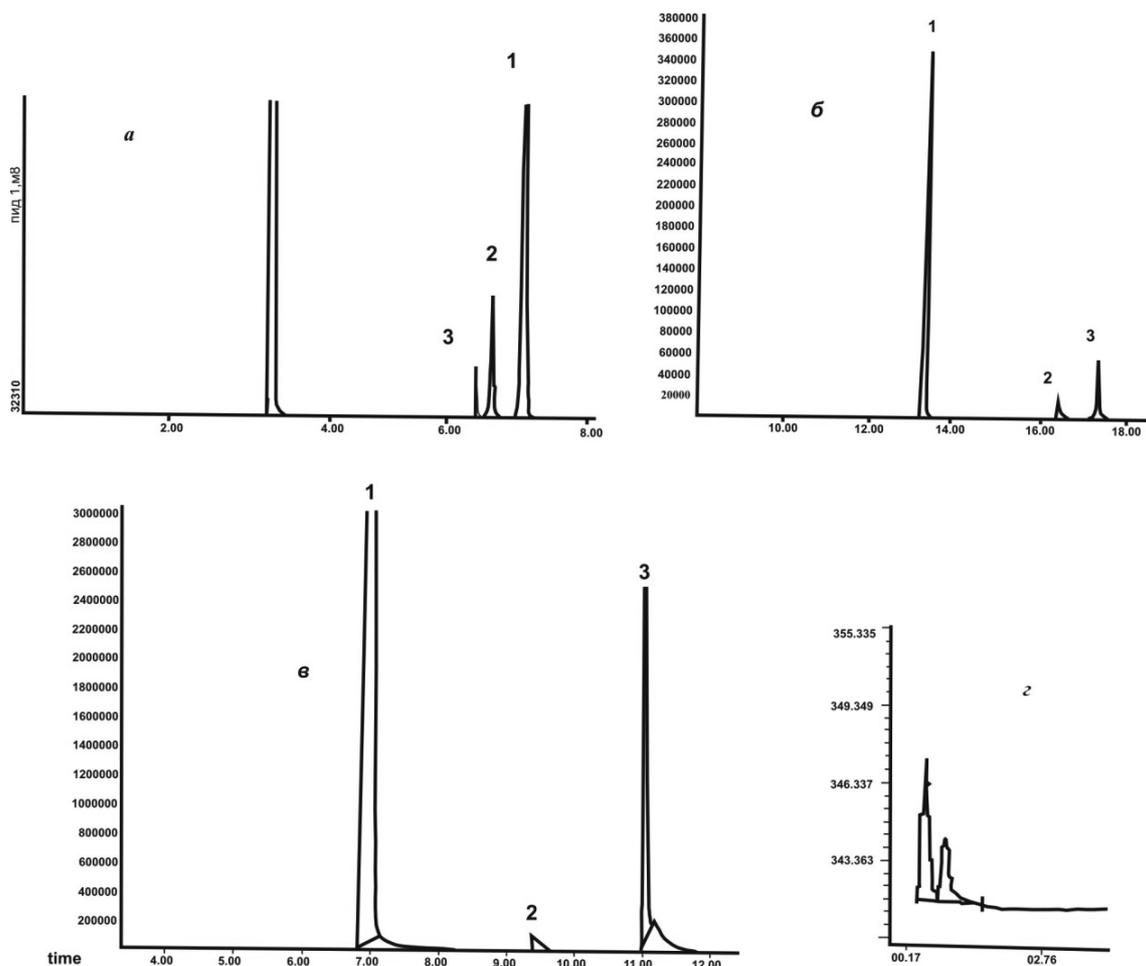


Рис. 4. Капиллярные хроматограммы анодной реакционной смеси в системе этанол-фурфурол-перхлорат лития после поляризации ($E = 1,00$ В, $\tau_{\text{ок}} = 60$ мин) с молибденовым анодом: а, б, в — 1-фурфурол; 2—5-метилфурфурол, 3—2-диотоксиметилфуран; г — 1 — вода. Условия хроматографии: а — кварцевая капиллярная колонка ZB-FFAP (50 м·0,35 мм, $l_{\text{ж}} = 0,5$ мкм), детектирование плазменно-ионизационное (ПИД-1), газ-носитель гелий, объем пробы 1 мкл; б — кварцевая капиллярная колонка ВР-624 (60 м·0,32 мм, $l_{\text{ж}} = 1,8$ мкм) с ПИД, газ-носитель водород, объем пробы 0,1 мл; в — капиллярная кварцевая колонка DB-5MS (30 м·0,32 мм, $l_{\text{ж}} = 0,5$ мкм), детектирование масс-селективное, газ-носитель гелий, объем пробы 1 мкл; г — насадочная колонка (1,8 м·4 мм) с полимерным сорбентом «Полисорб-1», детектирование по теплопроводности (ДТП-1), ток моста ДТП-60 мА, газ-носитель гелий (скорость 30 мл/мин), объем пробы 0,5 мл. Программирование температурного режима от 100 °С до 160 °С

$E = 1,00$ В, $\tau_{\text{ок}} = 60$ —90 мин. В смесях, приготовленных из абсолютированных растворов, до поляризации хроматографическими методами вода не обнаруживается.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом.

Mo и W, образуя при анодной поляризации катионы Me^{6+} , участвуют в комплексообразовании со спиртом и фурфуролом по схеме 1.

Данный процесс необратимый и включает однокэлектронную стадию, что соответствует поляризационным измерениям. Образование алкоксильного радикала на аноде согласуется с литературными данными [5].

Превращения по схеме 1 приводят к поляризации молекул фурфуrolа и ROH, что подтверждают данные табл.1.

Известно, что фурфурол как за счет карбонильного кислорода, так и за счет π -донорной способности фуранового цикла, может являться лигандом. Следовательно, можно допустить существование комплекса, в котором карбонильная группа активирована для нуклеофильной атаки либо молекулой спирта, либо алкоксильным анионом (схема 2).

Выделение воды при образовании в изучаемой системе ацеталя, обнаруживаемое хроматографически (рис.4г, выход 1), приводит к торможению

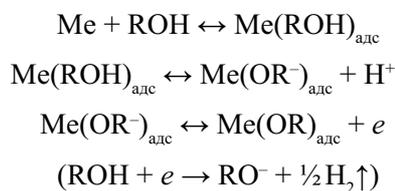
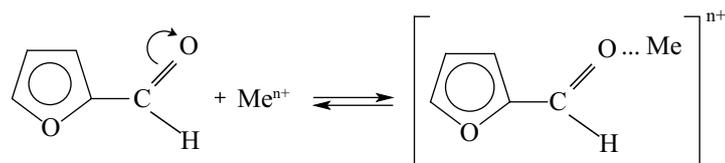


Схема 1

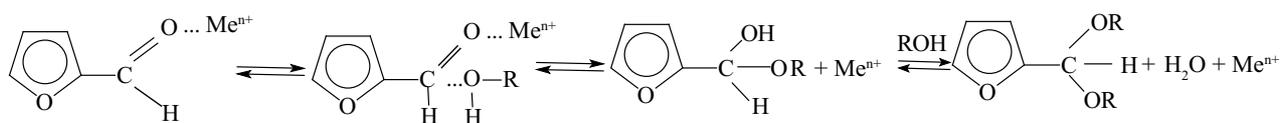


Схема 2

анодного процесса на поверхности электрода и смене контроля, что отражается на характере поляризационных кривых (рис. 1, 2). Наблюдается значительное смещение кривых в область малых анодных токов, изменение электрохимических характеристик. Появление воды в системе этанол-фурфурол-перхлорат лития/М (М=Мо, W) в результате анодного процесса подтверждает предложенный механизм превращения фурфуrolа.

ВЫВОДЫ

В системе этанол — фурфурол — перхлорат лития/d-металл VI группы Периодической системы определяющим влиянием на химические превращения в приэлектродном пространстве обладает поверхность анодно поляризуемых переходных металлов. В основе этого влияния лежит создание устойчивых адсорбционных комплексов на поверхности переходного металла с участием органических молекул спирта и поверхностно-активного вещества. Анодный процесс включает одноэлектронную необратимую стадию, являющуюся лимитирующей.

В результате поляризационных, температурно-кинетических измерений, проведенных в исследуемой системе, обнаружено усиление диффузионной составляющей контроля процесса при потенциалах $E > E_{\text{кр}}$ вследствие формирования на поверхности электрода координационной структуры и транспортных ограничений как при подводе ПАВ, так и в твердой фазе.

Преобладающим продуктом превращения фурфуrolа в результате анодной поляризации в спиртовой среде при сильном устойчивом каталитиче-

ском действии молибдена и вольфрама является 2-диэтоксиметилфуран. В незначительных количествах в тех же условиях выделен 5-метилфурфурол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solid state electrochemistry / Ed. P. G. Bruce. Cambridge: Cambridge Unit. Press, 1995. 344 p.
2. Мирзоев Р. А., Давыдов А. Д. Диэлектрические анодные пленки на металлах // Итоги науки. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1990. Т. 16. С. 89—143.
3. Сухотин А. М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989. 320 с.
4. Цинман А. И., Писчик Л. М. // Электрохимия. 1975. Т. 11. № 1. С. 127—131.
5. Модестов А. Д., Давыдов А. Д. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1284—1292.
6. Есида К. Электроокисление в органической химии. М: Мир, 1987. 336 с.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 543 с.
8. Ковтун А. П., Губский А. Л., Тетерин Ю. А. и др. // Препринт АН СССР, ИАЭ: № 4053/12. М., 1984.
9. Hedin L., Lundqvist B. I. // J. Phys. Chem. 1971. V.4. № 14. P. 2064—2069.
10. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М: Химия, 2001. 624 с.
11. Плэмбек Дж. Электрохимические методы исследования. М.: Мир, 1985. 496 с.
12. Оше А. И. Новые методы исследования коррозии металлов. М.: Наука, 1973. С. 80.
13. Герчиков А. Я., Кузнецова Е. П., Денисов Е. Т. // Кинетика и катализ. 1974. Т.15. №2. С. 509—511.
14. Терней А. Современная органическая химия. В 2-х т. М.: Мир, 1981. 1320 с.
15. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. 449 с.

16. *Bockris J. O'M., Khan S. U. M.* Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach. N.-Y.: Plenum Press, 1993. 1014 p.

17. *Попова А. А.* Анодное поведение переходных металлов в водных и органических средах. Ростов-на-Дону: изд. СКНЦ ВШ, 2006. 184 с.

Попова Ангелина Алексеевна — заведующая кафедрой физической и коллоидной химии Майкопского государственного технологического университета, кандидат химических наук; тел.: (8772) 523217; e-mail: ang.popova@gmail.com

Popova Angelina A. — chief of physical and colloid chemistry department, Maykop State Technological University, Ph.D.; tel.: (8772) 523217, e-mail: ang.popova@gmail.com