

АНОДНЫЕ РЕАКЦИИ В МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ Ag—SnO₂ и Ag-СТЕКЛОУГЛЕРОД

The catalytic properties of nanostructures formed by Ag⁺ reduction at equilibrium and nonequilibrium conditions on glassy carbon and film SnO₂-electrodes have been investigated. Metastable structures formation from unstable Ag clusters at nonequilibrium reduction of 10¹³—10¹⁵ Ag atoms/cm² have been found to result in the potential selective increase of the catalytic activity in formaldehyde anodic oxidation.

Известно, что дисперсность катализаторов может сильно влиять на их активность. При сравнительно больших размерах частиц и неизменном составе активной фазы изменение активности обычно связано лишь с изменением площади поверхности. Но уже при размерах частиц ~10 нм о постоянстве фазового состава можно говорить лишь с большой степенью условности, поскольку некоторые свойства малых частиц могут отличаться от свойств массивной фазы в такой же мере, как свойства разных веществ. Понятие фазы как совокупности частей системы, тождественных по составу и термодинамическим свойствам и находящихся между собой в термодинамическом равновесии, применительно к системам, состоящим из наночастиц (частиц с размерами порядка нанометра), строго говоря, не может быть использовано, как вследствие нарушения их химической и термодинамической тождественности (редокс-потенциал и другие характеристики зависят от размера), так и из-за существенной неравновесности.

Особенности однокомпонентных ультрадисперсных систем еще могут быть учтены с помощью зависимостей химических и термодинамических характеристик частиц от размера. При этом отдельную малую частицу в первом приближении можно считать частицей массивной фазы с известной избыточной энергией, обусловленной вкладом поверхностной энергии в энергию частицы. Однако в случае реальных многокомпонентных систем такое описание становится непригодным из-за взаимодействий частиц с компонентами системы, сегрегации примесей и других спонтанных изменений, характер которых может определяться условиями формирования частиц.

Понятие гетерогенности в случае систем, содержащих наночастицы, также не является таким однозначным, как в случае обычных термодинамических систем. Дело не только в отмеченных выше ограничениях применимости понятия фазы (следовательно, и понятия межфазной границы), но и в том, что особенности наночастиц могут проявляться в разной мере в разных процессах. Например, кластеры металлов могут образовывать примесные состояния в энергетических зонах полупроводника, что позволяет считать их частью полупроводниковой фазы при описании электрофизических процессов. В других процессах те же кластеры могут проявлять себя как частицы отдельной фазы. Далее будет использоваться термин наноструктуры для обозначения систем с указанными особенностями фазового состояния.

В данной работе рассматриваются необычные каталитические свойства серебросодержащих наноструктур, обусловленные различиями механизмов анодных реакций на наночастицах и на поверхности массивного металла.

Кинетика анодного окисления CH₂O и других H-содержащих соединений (BH₄⁻-ионы, H₂PO₄⁻-ионы) на поверхности металлов в значительной степени зависит от характера взаимодействия атомов H с металлами [1, 2]. Поскольку характер адсорбционных взаимодействий, в свою очередь, зависит от объемных свойств металлов, каталитические свойства малых частиц и массивных металлов в этих анодных реакциях должны различаться. Проведенное ранее [3, 4] исследование особенностей анодного окисления ряда органических соединений на поверхности стеклоуглерода, модифицированной частицами Ag нанометровых и субнанометровых размеров (Ag/GC-электроды), подтвердило это предположение, причем было установлено, что для активности Ag/GC-электродов в исследовавшихся анодных реакциях характерна сложная зависи-

мость от потенциала, по-видимому, обуславливающая ряд необычных свойств у этих микрогетерогенных систем, в том числе возможность генерации колебаний потенциала при постоянной величине анодного тока [3].

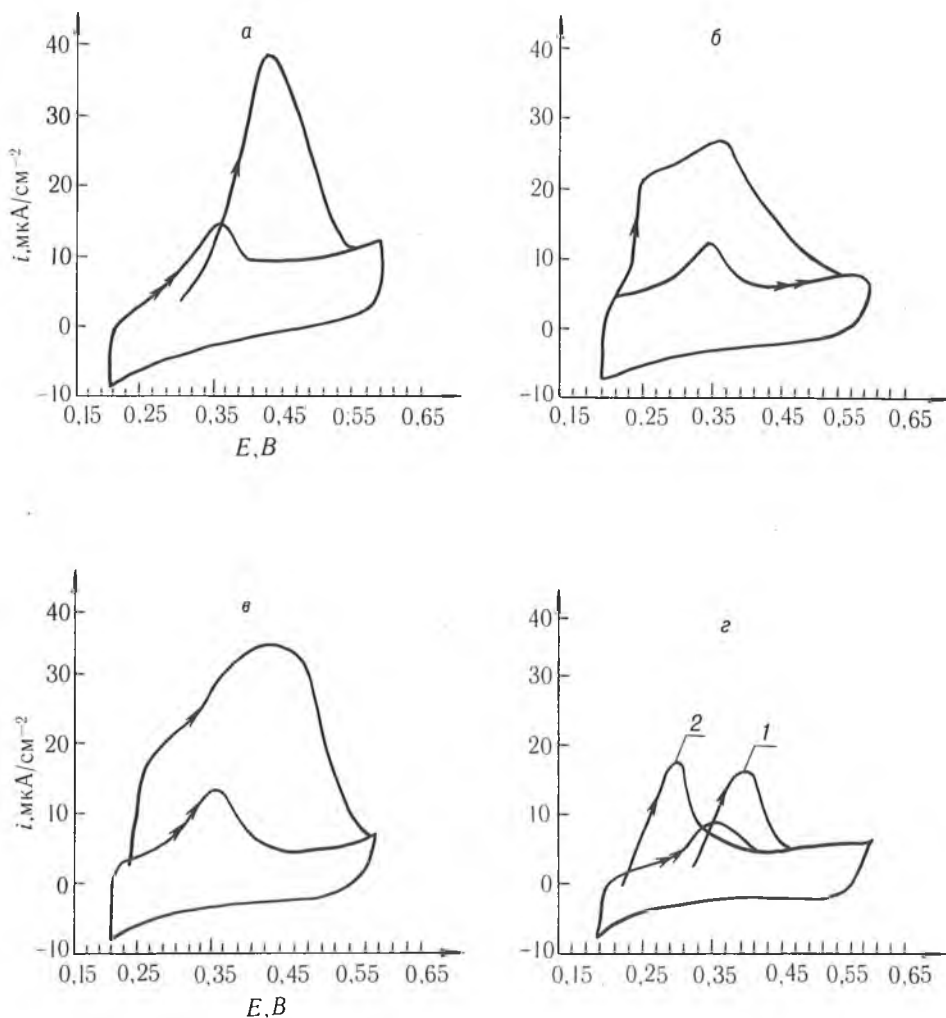


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы наноструктур Ag/GC: частицы Ag получены путем катодного восстановления ионов Ag^+ при $E = 0,25$ В (а), $E = -0,4$ В (б) и путем восстановления формальдегидом (в) ионов Ag^+ . В случае (г) катодное восстановление после окислительного разрушения частиц проведено повторно при $E = 0,25$ В (1) и $E = -0,4$ В (2). Стрелками указано направление изменения потенциала в первом (одна стрелка) и втором (две стрелки) цикле

Цель данной работы заключалась в исследовании зависимости электрохимических свойств серебросодержащих микрогетерогенных систем от условий формирования в них частиц Ag.

В качестве электрокаталитического теста на изменение состояния наночастиц использовалась реакция анодного окисления CH_2O . В микрогетерогенных системах, содержащих частицы Ag и электропроводящий носитель, неактивный в анодной реакции (стеклоуглерод [3, 4], пленки SnO_2 [5]), данная реакция в довольно широкой области потенциалов протекает только на поверхности частиц Ag, что позволило надежно регистрировать изменение их состояния даже при содержании Ag 10^{13} ат./ cm^2 .

Серебро в количестве $10^{13} - 10^{15}$ ат./ cm^2 осаждалось на поверхность электропроводящих пленок SnO_2 и на полированные основания стеклоуглеродных стержней путем катодного восстановления ионов Ag^+ из

водного раствора AgNO_3 , а также путем восстановления ионов Ag^+ , предварительно адсорбированных на поверхности электродов из раствора AgNO_3 . Методика обработки поверхности стеклоуглеродных электродов, а также некоторые их свойства рассмотрены в работе [4]. В исследовании электрокаталитических свойств наноструктур использовался 0,1 М раствор CH_2O в 0,1 М NaOH . Все значения потенциала в работе приведены относительно потенциала хлорсеребряного электрода.

Электрокаталитическое тестирование наноструктур Ag/GC и Ag/SnO_2 показало, что величина каталитического анодного тока зависит не только от содержания Ag , но и в значительной степени от условий восстановления ионов Ag^+ , прежде всего от соотношения величины катодного тока в процессе восстановления ионов Ag^+ с величиной предельного диффузионного тока. Наноструктуры, полученные в условиях, когда первая величина превышает вторую и катодный процесс, вследствие этого протекает при большом перенапряжении, характеризуются целым рядом необычных свойств. Для краткости далее структуры, сформированные в условиях превышения диффузионного тока (при большом перенапряжении), будут называться «неравновесными» в отличие от «равновесных» структур, сформированных при небольшом перенапряжении. Как будет показано ниже, основанием для использования указанных обозначений является запасание в «неравновесных» структурах части избыточной энергии, обусловленной высоким перенапряжением катодной реакции.

На анодных вольтамперограммах наноструктур Ag/GC в отсутствие CH_2O имеется лишь слаборазличимый пик в области 0,3 В [4], обусловленный окислением поверхностных атомов Ag в частицах Ag (в щелочной среде полному анодному окислению препятствует образование в анодной реакции нерастворимого продукта). Вольтамперограммы, характеризующие анодное окисление Ag в наноструктурах, более информативны при проведении анодного окисления в среде 0,1 М HNO_3 (рис. 1). В этом случае происходит полное необратимое разрушение частиц Ag , что позволяет оценить различия в величинах свободной энергии наноструктур, сформированных в разных условиях.

Из известного термодинамического соотношения $\Delta G = -nFE$ для разности свободных энергий одного моля Ag в «неравновесных» и «равновесных» наноструктурах получается выражение $\Delta G = nF(E_p - E_n)$, где E_p и E_n – значения $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ соответственно в «равновесных» и «неравновесных» структурах.

Как видно из рис. 1, структуры Ag/GC , сформированные при большом перенапряжении, сохраняют в себе часть избыточной энергии неравновесного катодного процесса, что проявляется в меньших значениях потенциала анодного окисления части частиц Ag по сравнению с частицами, сформированными в равновесных условиях.

В структурах Ag/GC , сформированных путем восстановления ионов Ag^+ формальдегидом на поверхности стеклоуглерода, так же, как и в «неравновесных» структурах, сформированных при катодном восстановлении ионов Ag^+ , имеется фракция Ag с пониженными значениями потенциала окисления (рис. 1, в).

На рис. 2 приведена серия вольтамперограмм, характеризующих спонтанные изменения в «неравновесных» структурах Ag/SnO_2 сразу же после их приготовления. Как видно из рисунка, узкий пик анодного окисления Ag в «неравновесных» наноструктурах характеризует не сами частицы, образующиеся при катодном восстановлении ионов Ag^+ , а продукт их быстрых спонтанных изменений. Часть избыточной энергии, запасанной серебром в неравновесном катодном процессе, теряется в результате этих спонтанных изменений (потенциал окисления Ag увеличивается), однако достигнутое в течение 1–2 мин метастабильное состояние затем в течение многих часов сохраняется без существенных изменений, причем потенциал окисления серебра в метастабильном состоянии мало зависит от количества осаждаемого Ag при условии, что оно меньше 10^{15} ат./см². При большем количестве «неравновесного» Ag , а также в том случае, когда «неравновесные» частицы Ag формируются на поверхности, уже содержащей хотя бы следовые количества «равно-

весного» Ag, результат спонтанных процессов оказывается иным. Последнему случаю соответствует кривая 4 на рис. 2. Условия получения структур, характеризующиеся вольтамперограммами 3 и 4, различались только тем, что во втором случае осаждение Ag проводилось на поверхность SnO_2 , предварительно модифицированную следовыми количествами «равновесного» Ag (кривая 6). При этом частицы «равновесного» Ag катализировали получение «равновесного» серебра из первичных неустойчивых частиц (результатом этого процесса является появление пика на вольтамперограмме «неравновесного» Ag в области пика «равновесного» Ag), и лишь часть «неравновесного» Ag формировала метастабильное состояние (левый пик на кривой 4).

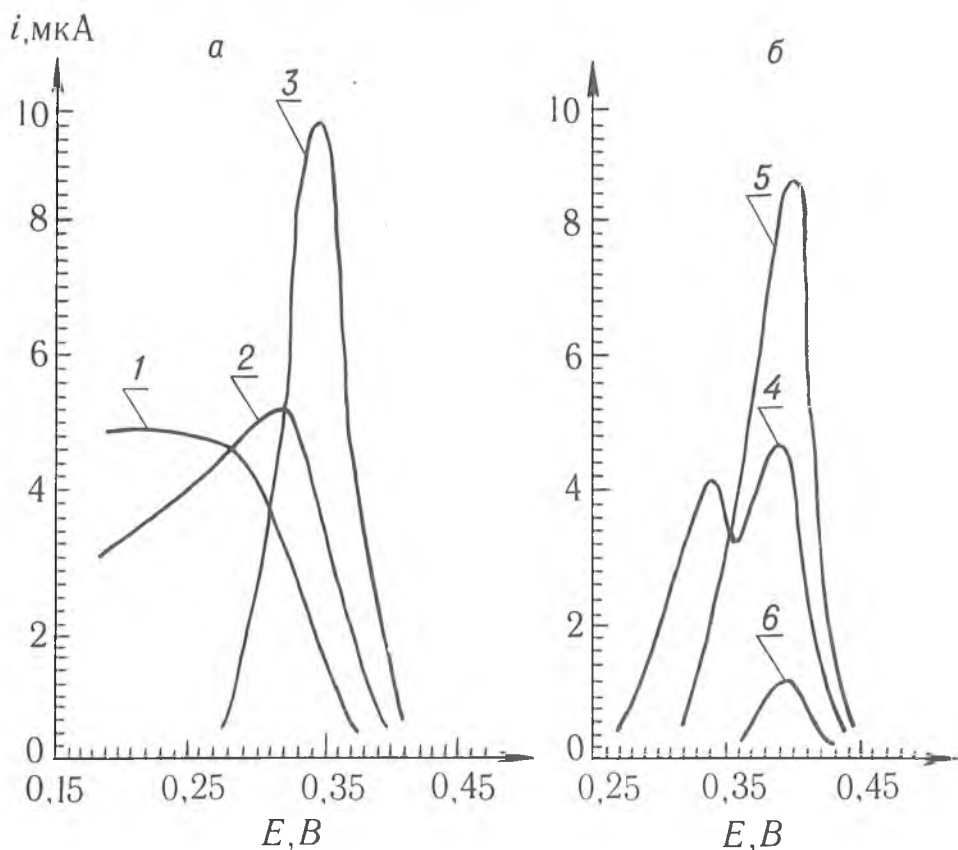


Рис. 2. Вольтамперограммы неустойчивых частиц «неравновесного» Ag (1) и продуктов их агрегации (2—4) на немодифицированных (а) и модифицированных Ag (6) пленочных SnO_2 -электродах, а также вольтамперограммы частиц «равновесного» Ag (5) и электрода, модифицированного следовыми количествами Ag (6)

Электронно-микроскопическое исследование системы Ag/ SnO_2 , результаты которого рассмотрены в работе [6], показало, что основное различие в структуре частиц «неравновесного» и «равновесного» Ag заключается в том, что первые представляют собой агрегаты кластеров Ag с плотностью, существенно меньшей плотности массивного Ag, а вторые — частицы компактной фазы Ag. Размеры частиц «равновесного» и «неравновесного» Ag изменяются от $r < 1$ нм до десятков нм, в зависимости от содержания Ag в наноструктурах. При этом не было обнаружено соответствия между размерами частиц и их потенциалами окисления. Проведенное нами исследование структур Ag/GC методом электронной микроскопии также показало, что рассмотренные выше различия потенциалов окисления частиц «равновесного» и «неравновесного» Ag не связаны непосредственно с их размерами. «Равновесные» структуры Ag/ SnO_2 и Ag/GC (структуры с более высокими значениями потенциала окисления Ag) в ряде случаев характеризуются даже суще-

ственно меньшими размерами частиц по сравнению с «неравновесными» структурами. Отличие от обычной для высокодисперсных металлов зависимости редокс-потенциала от размеров частиц, по-видимому, обусловлено следующими причинами.

С одной стороны, частицы Ag формируются в равновесных условиях на тех участках поверхности, где их взаимодействие с носителем обеспечивает наименьшую энергию системы, а следовательно, и наиболее высокий редокс-потенциал частиц Ag. С другой стороны, регистрируемые методом электронной микроскопии размеры частиц «неравновесного» Ag фактически представляют собой размеры агрегатов кластеров Ag. Редокс-потенциал серебра, входящего в состав агрегатов, в большей степени определяется свойствами кластеров, чем размерами агрегатов. Сужение вольтамперограмм «неравновесных» частиц и увеличение потенциалов окисления Ag (см. рис. 2) в процессе агрегации также является следствием «стремления» системы достичь состояния с минимальной энергией.

Процесс стабилизации неустойчивых частиц протекает, по-видимому, по двум основным путям – путем объединения малых частиц в более крупные и путем хемосорбции молекул и ионов из окружающей среды. При этом второй процесс препятствует образованию частиц компактной фазы и способствует образованию агрегатов в первом процессе.

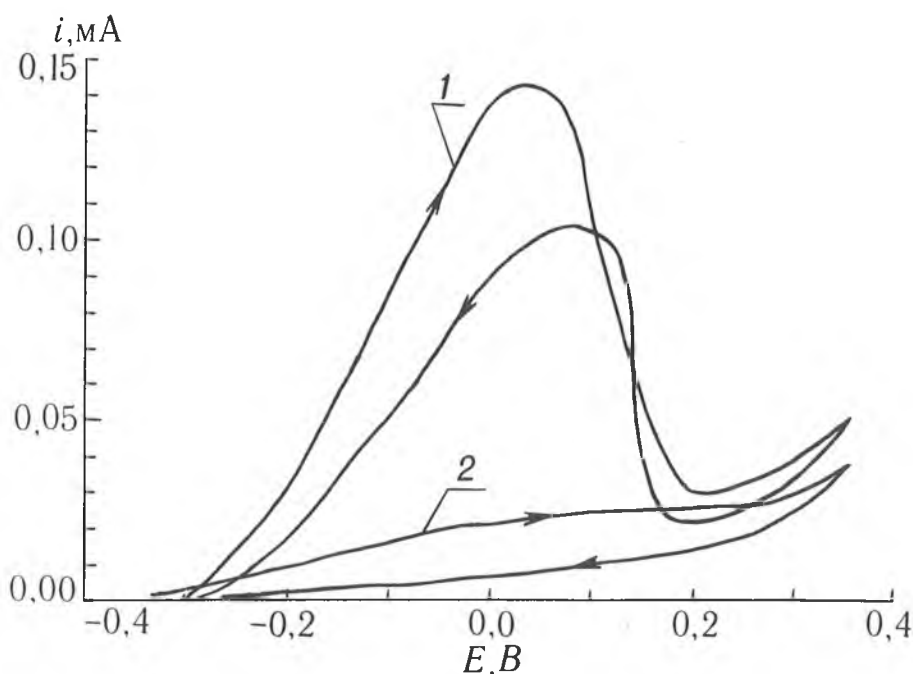


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы «неравновесных» (1) и «равновесных» (2) наноструктур Ag/GC, содержащих 10^{14} ат./см² Ag, в 0,1 М растворе CH_2O в 0,1 М NaOH

Как показано выше, частицы «равновесного» Ag способны направлять процесс стабилизации частиц неравновесного Ag по пути формирования «равновесных» частиц (частиц компактной фазы), что свидетельствует об их более высокой каталитической активности в этом процессе по сравнению с частицами «неравновесного» Ag. Этот вывод интересно сопоставить с установленным ранее [6] фактом значительно большей каталитической активности частиц «неравновесного» Ag, по сравнению с частицами «равновесного» Ag, в реакции химического осаждения Ag. Очевидно, высокая каталитическая активность частиц «неравновесного» Ag в реакции химического осаждения достигается не за счет эффективного катализа самого процесса роста фазы Ag, а за счет способности «неравновесных» частиц эффективно катализировать перенос электронов

от восстановителя к восстанавливаемым ионам Ag^+ . Способность частиц «неравновесного» Ag служить эффективным катализатором кинетически заторможенных анодных реакций подтверждается приведенными ниже результатами исследования анодного окисления CH_2O в микрогетерогенных системах, содержащих частицы «равновесного» и «неравновесного» Ag.

На рис. 3 представлены типичные вольтамперограммы, характеризующие анодное окисление CH_2O на структурах Ag/GC, содержащих частицы «неравновесного», а также «равновесного» Ag. Приведенные результаты интересны прежде всего тем, что свидетельствуют о возможности «концентрирования» высокой каталитической активности частиц «неравновесного» Ag в узкой области изменения потенциала при относительно невысокой активности за пределами этой области. Таким образом, частицы «неравновесного» Ag не просто более активны, чем частицы «равновесного» Ag, но и характеризуются более высокой селективностью по отношению к анодным превращениям, протекающим в некоторой области значений потенциала.

Частицы Ag в метастабильных структурах, вследствие включения в состав агрегатов хемосорбированных частиц, по химической природе, по-видимому, ближе к многоядерным комплексам, чем к металлам. В связи с этим вполне естественно предположить наличие у «неравновесных» наноструктур и такого присущего многим комплексным соединениям металлов свойства, как способность катализировать окислительно-восстановительные реакции по механизму, основанному на способности атомов металлов к обратимому изменению состояния окисления.

Четко выраженный максимум на зависимости неравновесной составляющей каталитической активности от потенциала при значениях потенциала, несколько меньших потенциала окисления Ag, вероятно, обусловлен тем, что в этой области потенциалов условия для обратимых окислительно-восстановительных превращений атомов Ag в наночастицах наиболее благоприятны (при меньших потенциалах неустойчивы окисленные состояния, а при больших – восстановленные). Окисление CH_2O при этом происходит в неэлектрохимической стадии в результате его взаимодействия с окисленными атомами Ag.

За пределами указанной области потенциалов реакция протекает, по-видимому, по обычному для анодного окисления CH_2O механизму (путем анодного окисления анионов CH_2OON^- [7]). При этом наличие избыточной поверхностной энергии у наночастиц по сравнению с массивным металлом приводит к затруднению десорбции продуктов реакции, что, по-видимому, определяет сравнительно небольшие значения анодного тока в той области потенциалов, где массивный металл эффективно катализирует анодную реакцию.

Таким образом, установлено, что для серебросодержащих наноструктур, сформированных при неравновесном восстановлении ионов Ag^+ , характерно значительное, селективное по величине потенциала, повышение каталитической активности в области потенциалов, близких к потенциалу анодного окисления Ag. Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания систем с необычными электрокаталитическими свойствами за счет формирования метастабильных наноструктур из неустойчивых в обычных условиях ультрадисперсных частиц.

Исследование профинансировано Фондом фундаментальных исследований Беларуси.

Список литературы

1. Ohno I., Wakabayashi O., Haruyama S.//Journ. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. N10. P.2323.
2. Ohno I., Wakabayashi O., Haruyama S.//Denki Kagaku. 1985. V. 53. N3. P. 196.
3. Ragoisha G. A., Jovanovic V. M., Avramov-Ivic M. A., Atanasoski R. T., Smyrl W. H.//41 Meeting of Int. Soc. of Electrochem. Prague, 1990. Proc. 1, Mo-129.
4. Ragoisha G. A., Jovanovic V. M., Avramov-Ivic M. A., Atanasoski R. T., Smyrl W. H.//Journ. Electroanal. Chem. 1991. V. 319. P. 373.
5. Рагойша Г. А., Свиридов В. В.//Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1989. № 6. С. 44.

6. Рагойша Г. А., Гурин В. С., Свиридов В. В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 1100.

7. Аврамов-Ивиц М., Анастасиевич Н., Адзич Р. Р. // Electrochem. Acta, 1990, V. 35. P. 725.

УДК. 661.728

Р. И. КОСТЕРОВА, Т. Л. ЮРКШТОВИЧ,
Ф. Н. КАПУЦКИЙ, Н. В. ГОЛУБ

ВЛИЯНИЕ ПРОТИВОИОНА И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОРБЦИЮ ДИМЕТПРАМИДА КАРБОКСИЛИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

The sorption of dimetpramid H- and Na-forms of monocarboxylcellulose (MCC) in water and its mixtures with polar organic solvents has been studied. It was shown that the $\lg K_p$ of dimetpramid between the phases of MCC and external solution is in linear dependence from the values $1/\epsilon$.

Сорбция органических ионов ионитами имеет существенные особенности по сравнению с неорганическими, что обусловлено их большими геометрическими размерами, сложным строением и возможностью осуществления полифункциональных межмолекулярных взаимодействий [1]. Наименее исследованными в настоящее время являются ионообменные процессы органических ионов на природных ионитах, представляющих большой интерес не только с точки зрения создания новых технологических циклов очистки, выделения, разделения и концентрирования веществ, но и при получении новых форм лекарственных препаратов. Одним из природных ионитов, не оказывающих токсического воздействия на организм и эффективно используемых в качестве носителей и пролонгаторов действия лекарственных веществ, является карбоксилированная целлюлоза, получаемая окислением целлюлозы оксидом азота (IV), монокарбоксилцеллюлоза – МКЦ [2].

В работе исследовано влияние противоиона и состава растворителя на сорбцию монокарбоксилцеллюлозой диметпрамида (ДМП), относящегося к классу замещенных бензамидов и используемого в медицине в качестве противорвотного препарата. Существенным недостатком ДМП является низкая продолжительность действия, в связи с чем достаточно остро стоит проблема создания его пролонгированной формы путем связывания с полимерным носителем.

Экспериментальная часть

МКЦ получали окислением хлопковой целлюлозы 40 %-ным раствором оксида азота (IV) в хлориде углерода (IV) [3]. Содержание карбоксильных групп в полученной МКЦ по кальций-ацетатному методу [4] составляло 2,3 мг-экв/г. Для перевода в натриевую форму МКЦ обрабатывали в течение 2 ч водно-изопропанольным раствором (мольная доля изопропанола 0,5), раствором гидроксида натрия, количество щелочи в котором рассчитывали по формуле: $C_{NaOH(Mr)} = OE \cdot g \cdot 1,4$, где OE – обменная емкость, мг-экв/г, g – навеска МКЦ, г.

Полноту перевода МКЦ в натриевую форму контролировали методом ИК спектроскопии. Образцы для ИК спектров готовили методом прессования их в KBr [5], ИК спектры снимали на инфракрасном спектрофотометре Specord-75 IR.

Сорбцию ДМП МКЦ(H) и МКЦ(Na) из индивидуальных и бинарных водно-органических сред изучали в статических условиях при температуре $298 \pm 0,5$ К. В качестве органических растворителей использовали метанол, этанол, изопропанол (х. ч.), трет-бутанол (х. ч.), ацетон (х. ч.). Дегидратацию метанола и этанола проводили с помощью сульфата меди, предварительно высушенного при температуре 523 К [6]. Содержание сорбированного ДМП МКЦ (H, Na) определяли методом Кьельдаля [7]. Количество Na в равновесных растворах определяли с помощью пламенной фотометрии. Потенциометрическое титрование МКЦ (H, Na) проводили методом отдельных навесок [8], а степень набухания целлюлозных образцов определяли методом центрифугирования.