

# 甲苯-乙醇介质中二茂铁催化分解过氧化氢机理的探讨

郁章玉<sup>a\*</sup> 齐丽云<sup>a,b</sup> 秦梅<sup>a</sup> 郭道军<sup>a</sup> 王慧云<sup>c</sup>

(<sup>a</sup>曲阜师范大学化学系 曲阜 273165; <sup>b</sup>中国科学院化学研究所 北京; <sup>c</sup>石油大学(北京)化工学院 北京)

**摘 要** 以甲苯-乙醇混合体系作溶剂,用循环伏安法和交流阻抗法研究了二茂铁在铂电极上的电化学反应,进而测试了  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在时二茂铁的循环伏安曲线。结果表明,混合溶剂中溶液电阻和二茂铁在铂电极上的电化学反应电阻均随甲苯含量的增加而增大,二茂铁正离子能与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生均相化学反应,其电极反应机理为包含随后转化步骤的催化反应过程,即 EC 历程。

**关键词** 甲苯-乙醇混合介质,二茂铁,过氧化氢,电子转移机理

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)01-0041-04

二茂铁既是有代表性的节能抗爆剂,又是在非水介质中进行可逆氧化还原反应的典型有机化合物。它在一些有机溶剂中的电化学反应行为已有诸多报道<sup>[1~3]</sup>,但在低介电常数的烷烃中电化学研究通常难以进行,这使得二茂铁在汽油组分中的电化学性质测试较难。曾有以甲苯作溶剂,用微电极或薄层电化学池在加热条件下测定二茂铁循环伏安行为的报道<sup>[6,7]</sup>。本文采用乙醇掺合的方法<sup>[8]</sup>,提高支持电解质的溶解度,用常规电极体系研究了二茂铁及其与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电子转移反应性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

四丁基高氯酸铵(TBAP)按文献[9]方法合成,经乙醇重结晶后备用。甲苯(分析纯)加 4A 型分子筛存放,新蒸馏后使用。二茂铁为用新工艺合成的产品<sup>[10]</sup>,并经二次升华提纯后使用。无水乙醇和  $\text{H}_2\text{O}_2$  为市售分析纯试剂。实验用水为二次蒸馏水。M398 电化学阻抗系统(含 M283 恒电位仪/恒电流仪、M1025 频响探测器、M398 电化学阻抗软件及 M270 电化学测试软件,美国 EG & G PAR 公司)。

### 1.2 电化学测量

实验采用三电极体系,铂片电极为工作电极,铂丝电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。SCE 与工作电极之间采用带鲁金毛细管的双盐桥体系连通。本文所有电极电位均相对于 SCE 而言。0.1 mol/L TBAP 作支持电解质。系统未补偿电阻通过仪器自动检测并加以补偿。测试前先通  $\text{N}_2$  气 10 min 以除去溶液中的溶解氧,整个测试维持  $\text{N}_2$  气气氛。实验温度为  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同比例溶剂中二茂铁的电化学行为

二茂铁在不同介质中电化学反应的参数列于表 1 中。结果表明,纯乙醇中二茂铁的氧化还原峰电位之差  $\Delta E_p$  随扫描速度的增加而增加,在低扫速时接近 60 mV,氧化峰电流  $i_{pa}$  与还原峰电流  $i_{pc}$  基本相等,这说明二茂铁在纯乙醇介质中具有准可逆单电子转移特征,与文献报道结果一致<sup>[5]</sup>;在不同比例溶剂中,虽然  $i_{pa}$  与  $i_{pc}$  基本相等,但  $\Delta E_p$  随甲苯含量的增加而增大,电化学反应可逆程度降低,且当甲苯含量高于 70% 后  $\Delta E_p$  显著增大,不可逆性明显增强,这是由于随着甲苯含量增加,传质速率减慢及电子转移速率变小 2 种因素造成的。

进行不同介质中二茂铁在铂电极上的交流阻抗响应测试可知,图谱的高频段呈圆弧状,低频段则为

2003-03-25 收稿, 2003-10-10 修回

国家自然科学基金(29673025)和山东省自然科学基金(Y2000B03)资助项目

通讯联系人: 郁章玉,男,1960 年生,教授; E-mail: zyu@qfnu.edu.cn; 研究方向: 功能化合物的电子转移性

表 1  $2\times 10^{-3}$  mol/L 浓度的二茂铁在不同比例溶剂中电氧化还原反应参数  
Table 1 The electrode reaction parameters of  $2\times 10^{-3}$  mol/L ferrocene in different media

| $V_t/\%$ | $V_e/\%$ | $v/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$ | $E_{pa}/\text{mV}$ | $E_{pc}/\text{mV}$ | $\Delta E_p/\text{mV}$ | $i_{pa}/\mu\text{A}$ | $i_{pc}/\mu\text{A}$ |
|----------|----------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| 0        | 100      | 10                                | 402.1              | 344.0              | 58.1                   | 206                  | 208                  |
|          |          | 20                                | 403.5              | 342.5              | 61.0                   | 258                  | 256                  |
|          |          | 50                                | 408.4              | 338.4              | 70.0                   | 361                  | 359                  |
| 20       | 80       | 10                                | 405.6              | 346.2              | 59.4                   | 189                  | 190                  |
|          |          | 60                                | 428.1              | 364.8              | 63.3                   | 178                  | 180                  |
| 50       | 50       | 10                                | 430.0              | 365.3              | 64.7                   | 175                  | 177                  |
| 70       | 30       | 10                                | 443.3              | 364.2              | 79.1                   | 169                  | 165                  |
| 80       | 20       | 10                                | 465.4              | 333.9              | 131.5                  | 160                  | 162                  |
| 85       | 15       | 10                                | 557.7              | 287.1              | 270.6                  | 94                   | 98                   |

$V_t$ : volume concentration of toluene;  $V_e$ : volume concentration of ethanol;  $v$ : scan rate;  $E_{pa}$ : anodic peak potential;  $E_{pc}$ : cathodic peak potential;  $\Delta E_p=E_{pa}-E_{pc}$ ;  $i_{pa}$ : anodic peak current;  $i_{pc}$ : cathodic peak current.

一条与横轴夹角接近  $45^\circ$  的直线(如图 1 所示), 呈现出扩散控制电极过程的特征<sup>[11]</sup>。其电极的等效电路可以用  $R[Q(RQ)]$  来表示, 利用 EQU IV CRT 软件拟合得到的等效元件参数列于表 2。由表中数据可知, 随着甲苯比例的加大, 溶液电阻和电化学反应电阻均增加, 但后者的增大值明显大于前者。这说明二茂铁在低介电常数的溶剂中电化学反应可逆性程度明显降低的原因主要是由于二茂铁与电极间电子转移速率的减小。这也说明了这是个外氛电子转移过程, 由于低介电常数的溶剂参与了电子转移过程, 甲苯含量的增大可使二茂铁更难于氧化, 反应的不可逆性增强。

表 2 电极的等效电路阻抗参数  
Table 2 Impedance parameters for the equivalent circuit of electrode

| Volume concentration of toluene/ %   | 0   | 20  | 70    | 80    |
|--------------------------------------|-----|-----|-------|-------|
| Ohmic solution resistance/ $\Omega$  | 127 | 130 | 205   | 511   |
| Charge transfer resistance/ $\Omega$ | 374 | 418 | 1 656 | 2 590 |

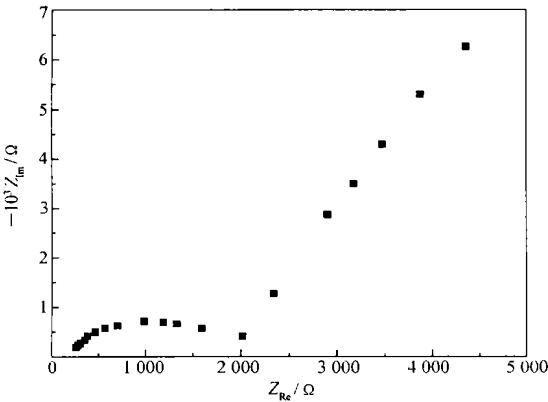


图 1 70% 甲苯-乙醇混合溶剂中  $2\times 10^{-3}$  mol/L 二茂铁的交流阻抗图

Fig. 1 Impedance spectrum for  $2\times 10^{-3}$  mol/L ferrocene in toluene(70%)-ethanol mixed solution

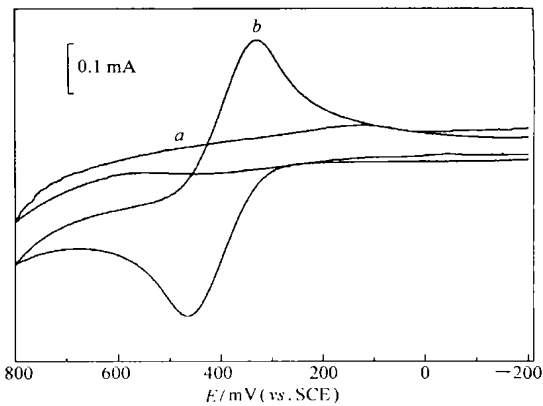


图 2 70% 甲苯-乙醇混合溶剂中  $2\times 10^{-3}$  mol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ (a) 及  $2\times 10^{-3}$  mol/L 二茂铁(b)的循环伏安曲线  
Fig. 2 Cyclic voltammograms of (a)  $2\times 10^{-3}$  mol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  and (b)  $2\times 10^{-3}$  mol/L ferrocene in toluene(70%)-ethanol mixed solution scan rate; 50 mV/s

2.2  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在下二茂铁的循环伏安行为

为使甲苯含量尽可能高, 而又能得到较好的循环伏安(CV)曲线, 根据上述实验结果, 选择甲苯含量为 70% 的混合溶剂为介质。Pt 是很好的催化剂<sup>[12-13]</sup>, 并对  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解有电催化作用<sup>[14]</sup>, 但在本文研究的有机溶剂中,  $-0.2\sim 0.8\text{ V}$  电位区间内,  $\text{H}_2\text{O}_2$  无明显的氧化还原反应(见图 2 曲线 a), 而二茂铁的 CV 曲线却给出了 1 对较理想的氧化还原峰(见图 2 曲线 b)。这说明该体系中 Pt 电极对  $\text{H}_2\text{O}_2$  是惰性的。

图 3 为有无  $\text{H}_2\text{O}_2$  时二茂铁的 CV 曲线。由图 3 可知, 加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  的峰电位并未发生移动, 但  $i_{pa}$  增

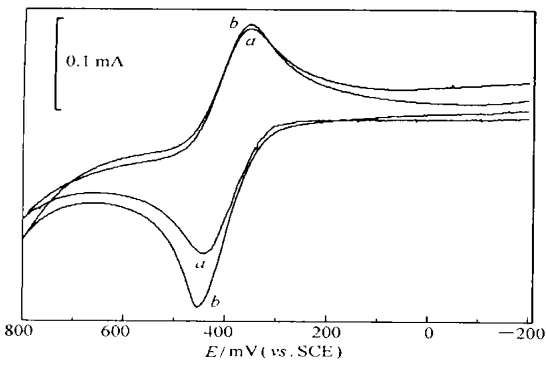


图 3 10 mV/s 扫速下  $2 \times 10^{-3}$  mol/L 二茂铁在不含  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a) 和含  $2 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  (b) 的 70% 甲苯-乙醇混合溶剂中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of  $2 \times 10^{-3}$  mol/L ferrocene in toluene(70%)-ethanol mixed solution  
a. without  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; b. with  $2 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$   
scan rate: 10 mV/s

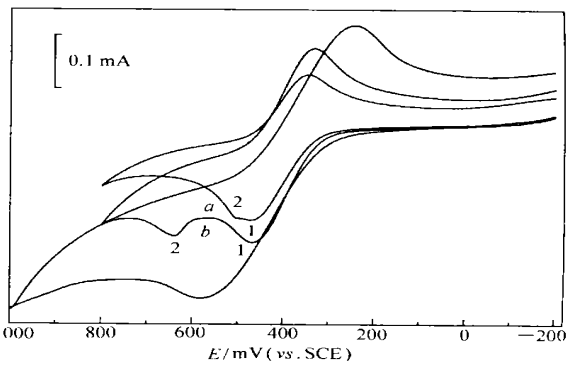
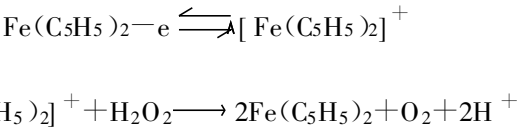


图 4 70% 甲苯-乙醇混合溶剂中  $2 \times 10^{-3}$  mol/L 二茂铁- $2 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of  $2 \times 10^{-3}$  mol/L ferrocene- $2 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  in a toluene(70%)-ethanol mixed solution  
scan rate/( $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ): a. 20; b. 50; c. 200

大。当扫速为 20、50 mV/s 时, 加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  后二茂铁的 CV 曲线如图 4 曲线 a、b 所示。与图 2 对照可见, 在较正电位处出现了 1 个新的氧化峰(峰 2), 且此峰电位随扫描速度的增大向电位更高的方向移动, 而当扫速增加到 200 mV/s 时消失(见图 4 曲线 c)。峰 2 与吸附峰的特征明显不同<sup>[1]</sup>, 且二茂铁的原阳极峰并未发生移动。根据上述实验现象, 我们推断电极过程的电子转移机理为 EC 历程, 即



由于二茂铁在电极上的氧化反应与随后均相化学反应平行进行, 虽然低介电常数介质中液相传质较难, 但在扫速较低时, 均相反应还能与电极反应同步进行, 电极上生成的二茂铁正离子与液相中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成二茂铁后立即再被氧化, 使  $i_{pa}$  增大, 这是催化电流的特征; 扫速较高时, 均相化学反应相对滞后, 新生成的二茂铁的主要部分在更正的电位处才被氧化, 从而出现图 4 中的峰 2; 当扫速增大到一定程度, 电势正向扫描完成之前, 均相化学反应尚未明显发生, 则图 4 中的峰 2 消失。

2.3  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度对反应的影响

随  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度增加, 峰 2 电位负移,  $i_{pa}$  增大(如图 5 所示)。虽然在此扫速下, 均相化学反应相对滞后, 并受  $\text{H}_2\text{O}_2$  传质速率的影响, 但  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度增大, 均相化学反应加快, 使电极附近产生的二茂铁离子仍能较快地被还原, 从而减少了前后氧化的时间差。

由 CV 曲线还可看出,  $i_{pc}$  随  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加入有所减小。这是由于均相化学反应引起双电层中二茂铁离子浓度减小的缘故。

2.4 二茂铁抗爆震原理推测

二茂铁是典型的无污染金属有机抗爆剂, 添加在汽油中有很好的抗爆震作用, 但其抗爆作用机理尚不明确。一般来说, 汽油抗爆剂是通过消除汽缸

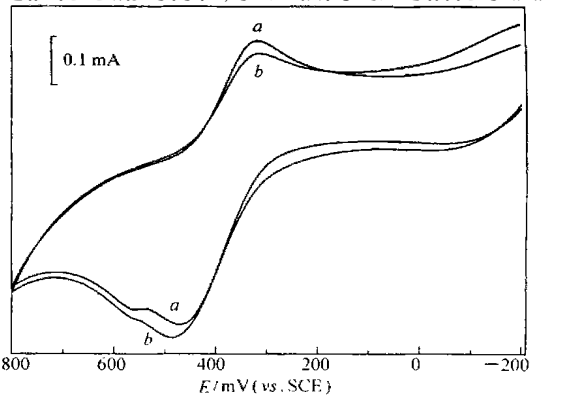


图 5 70% 甲苯-乙醇混合溶剂中  $2 \times 10^{-3}$  mol/L 二茂铁在  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度为  $4 \times 10^{-3}$  mol/L (a) 及  $8 \times 10^{-3}$  mol/L (b) 时的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of  $2 \times 10^{-3}$  mol/L ferrocene in toluene(70%)-ethanol mixed solution  
 $10^3 c(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ : a. 4; b. 8  
scan rate: 50 mV/s

中的过氧化物起到减轻爆震作用<sup>[15]</sup>。本文实验表明,二茂铁对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解有催化作用。由此推测,二茂铁在汽缸内催化过氧化物分解,起到了抗爆作用。这一推论与前人<sup>[15]</sup>对四甲基铅通过变价消除过氧化物的结论相一致。这可能为预寻找和优化汽油抗爆剂提供一条简单方便的途径。

### 参 考 文 献

- 1 WANG Yan-Xue(王艳学), BIAN Zhan-Xi(边占喜), ZHAO Qing-Hua(赵庆华), *et al.* *Chin J Appl Chem* (应用化学)[J], 2002, **19**(10): 950
- 2 Pourina M H, Ojani R. *Electrochim Acta*[J], 1994, **39**(7): 953
- 3 Zhang X, Leddy I, Bard A J. *J Am Chem Soc*[J], 1985, **107**(12): 3 719
- 4 Creager S E, Wooster T T. *Anal Chem*[J], 1998, **70**(20): 4 257
- 5 Shahed U M K. *J Chem Soc, Faraday Trans(A)*[J], 1989, **85**(8): 2 001
- 6 Geng L, Ewing A, Jernigan J C, *et al.* *Anal Chem*[J], 1986, **58**(4): 852
- 7 LIN Xiang-Qin(林祥钦), LIU Dian-Jun(刘殿骏), WANG Er-Kang(汪尔康). *Acta Phys Chim Sin*(物理化学学报)[J], 1989, **5**(6): 719
- 8 ZHAO Cao-Fan(赵操藩), ZHOU Xing-Yao(周性尧), ZHANG Wu-Ming(张悟铭), *et al.* *Instrumental Analysis* (仪器分析)[M]. Beijing(北京): High Education Press(高等教育出版社), 1990: 344
- 9 Sawyer D T, Roberts J L Jr. *Experimental Electrochemistry for Chemists*[M]. New York: Wiley-Intersciences, 1974: 210
- 10 SUN Xue-Jun(孙学军), YU Zhang-Yu(郁章玉), DING Yang-Jun(丁养军), *et al.* *Fine Chem* (精细化工)[J], 2000, **17**(10): 604
- 11 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Chapt. 9 and Chapt. 12[M]. New York: Wiley, 1980
- 12 DAI Li-Zong(戴李宗), XU Yi-Ting(许一婷), ZHOU Shan-Kang(周善康), *et al.* *Chin J Appl Chem* (应用化学)[J], 2001, **18**(11): 898
- 13 WAN Xin-Jun(万新军), SONG Ming-You(宋明友), WU Rong(吴蓉), *et al.* *Chin J Appl Chem* (应用化学)[J], 2003, **20**(6): 578
- 14 Hall S B, Khudaish E A, Hart A L. *Electrochim Acta*[J], 1998, **43**(5~6): 579
- 15 DENG Zhi-Li(邓致礼) Edr(编). *Motor Gasoline* (车用汽油)[M]. Beijing(北京): Hydrocarbon Treatment Press(烃加工出版社), 1985: 68

## Decomposition Mechanism of Hydrogen Peroxide Catalyzed by Ferrocene in Toluene-Ethanol Mixed Solution

YU Zhang-Yu<sup>a\*</sup>, QI Li-Yun<sup>a,b</sup>, QIN Mei<sup>a</sup>, GUO Dao-Jun<sup>a</sup>, WANG Hui-Yun<sup>c</sup>

<sup>(a)</sup>*Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165;*

<sup>(b)</sup>*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing;*

<sup>(c)</sup>*College of Chemical Engineering, University of Petroleum, Beijing Campus, Beijing)*

**Abstract** The electrochemical behavior of ferrocene in the absence and presence of hydrogen peroxide in toluene-ethanol mixed solutions were investigated at a platinum electrode by cyclic voltammetry and AC impedance measurements. The results show that increasing toluene in the solution mixture leads to increase of both solution resistance and electrochemical reaction resistance of ferrocene at the Pt electrode. Ferricinium ion could react with hydrogen peroxide in the liquid phase. The electrode process is considered to be followed by catalytic EC(electron transfer-chemical reaction) mechanism.

**Keywords** toluene-ethanol mixture, ferrocene, hydrogen peroxide, electron transfer mechanism