

Дніпропетровський орден Трудового Червоного Прапора  
хіміко-технологічний інститут

На правах рукопису

ПАРФЬОНОВ Юрій Анатолійович

АДСОРБЦІЯ Я ІНГІБІРУЮЧІ ЕФЕКТИ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ  
І КАРБОНОВИХ КИСЛОТ НА ОНОВЛЮВАНИХ ЦИНКОВОМУ ТА  
КАДМІЄВОМУ ЕЛЕКТРОДАХ

02.00.06 - Електрохімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ-1993

Робота виконана в Дніпропетровському ордена Трудового  
Червоного Прапора хіміко-технологічному інституті

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00814474 (S)

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор  
ДАНІЛОВ Фелікс Йосипович;

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
ДАМАСКІН Борис Борисович

доктор хімічних наук  
КРАПІВНИЙ Микола Григорович

Провідна організація: Інститут загальної і неорганічної хімії  
АН України.

Захист відбудеться 10 червня 1993р. о 13 годині на  
засіданні спеціалізованої ради Д 068.13.01 у Дніпропетровському  
хіміко-технологічному інституті (320005, м. Дніпропетровськ,  
пр. Гагаріна, 8) в аудиторії 220.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці  
Дніпропетровського хіміко-технологічного інституту.

Автореферат розіслано 10 травня 1993р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради,  
кандидат хімічних наук, доцент

*Молчанова* Н.Р. Молчанова

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Кількісний взаємозв'язок поміж адсорбційними параметрами поверхнево-активних органічних речовин (ПАОР) та кінетичними характеристиками реакції електровідновлення іонів металів є дуже важливою проблемою електрохімії, оскільки більшість промислових процесів у гальванотехніці та інших галузях прикладної електрохімії протікають в присутності органічних домішок. Однак, основні експериментальні закономірності кінетики електровідновлення іонів металів в умовах адсорбції ПАОР виявлені в основному на амальгамних електродах. Тому актуальною є перевірка правомірності розроблених моделей інгібування у випадку полікристалічних електродів. Разом з тим, одержання вірогідних кількісних даних з кінетики розряду іонів металів при фіксованих ступнях заповнення органічним адсорбатом полікристалічних електродів ускладнено трудомісткістю та ненадійністю методик підготовки поверхні останніх. Тому перспективним уявляється використання оновлюваних зрізом електродів, які забезпечують відтворення та кристалографічно однорідну поверхню.

Роботу виконано у відповідності з постановою ДКНТ України №19 від 27.07.1992р. (тема №3/30 "Кінетика електровідновлення металів на оновлюваних зрізом полікристалічних електродах в умовах адсорбції органічних речовин") та постановою Міністерства освіти України (тема №31900392 "Розробка теоретичних основ кількісної оцінки корозійної стійкості покриттів та ефективності засобів антикорозійного захисту кулоностатичним методом" - номер держреєстрації 01900057172).

Мета роботи. Дослідження впливу довжини ланцюга вуглеводневого радикалу, природи функціональної групи й температури на параметри адсорбції та інгібуючу дію аліфатичних спиртів та кислот на полікристалічних оновлюваних зрізом кадмієвому й цинковому електродах (КОЕ та ЦОЕ), відповідно.

Наукова новизна. Різниця в параметрах адсорбції аліфатичних спиртів та кислот на оновлюваних полікристалічних електродах у порівнянні з ртуттю обумовлена більшою гідрофільністю кадмію та цинку, а також можливою специфічною взаємодією функціональної

групи домішок з поверхнею електродів. На основі аналізу залежностей величин ентропії та ентальпії адсорбції від довжини вуглеводневого радикалу спиртів та кислот зроблено висновок, що ефекти гідрофобної гідратації грають основну роль при адсорбції спиртів та кислот на оновлюваних електродах.

Установлена відсутність залежності ефекту інгібування реакцій електровідновлення цинку та кадмію на полікристалічних електродах від довжини ланцюга вуглеводневого радикалу домішок, що пов'язано з площинною орієнтацією молекул адсорбата на електроді за рахунок специфічної взаємодії функціональних груп ПАОР з поверхнею електрода.

Виявлено зниження ефекту гальмування реакцій електровідновлення цинку та кадмію на полікристалічних електродах у присутності аліфатичних спиртів та кислот у порівнянні з амальгамними електродами, що зумовлено можливою зміною електростатичної взаємодії у площині локалізації активованого комплексу.

Практичне значення. Дані та висновки, які одержані в цій роботі, поглиблюють знання про властивості подвійного електричного шару (ПЕШ) на твердих електродах та служать подальшому розвитку теорії адсорбції й теорії дії домішок на швидкість реакцій електровідновлення іонів в їх присутності.

Розроблена автоматизована система може бути використана для корозійного моніторингу металевих та неметалевих покриттів, виявлення ефективності інгібіторів корозії, а також для контролю вмісту важких металів у сточних водах.

Автор захищає:

-Результати експериментального дослідження будови ПЕШ на оновлюваних полікристалічних електродах, що дозволило визначити потенціали нульового заряду (ПНЗ) кадмію та цинку, фактор шорсткості їх поверхні.

-Аналіз систематичних даних з адсорбції аліфатичних спиртів та кислот на КОЕ та ЦОЕ, що дозволило говорити про підвищену гідрофільність цинку та кадмію у порівнянні з ртуттю, про специфічну взаємодію функціональних груп молекул адсорбату з поверхнею полікристалічних електродів; про перевагу ефектів гідрофобної гідратації при адсорбції.

-Закономірності впливу гомологів аліфатичних спиртів та кислот

на кінетику реакцій електровідновлення іонів кадмію та цинку на полікристалічних електродах, що свідчать про відсутність залежності ефекту гальмування від довжини ланцюга вуглеводневого радикалу й природи функціональної групи адсорбату, а також про зменшення ефекту гальмування на полікристалічних електродах у порівнянні з відповідними амальгамами, що зумовлено підвищеною гідрофільністю полікристалічних електродів та специфічною взаємодією функціональної групи адсорбату з поверхнею електроду.

Апробація роботи. Основні результати доповідались на 6 Всесоюзному симпозиумі "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", Тарту, 1989р., 6 Всесоюзній конференції молодих вчених та фахівців з фізичної хімії "Физхимия-90", Москва, 1990р., міжнародному симпозиумі "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", Тарту, 1991р.

Публікації. За матеріалами дисертації є 7 друківаних робіт.

Об'єм та структура роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку цитованої літератури (156 найменувань робіт вітчизняних та зарубіжних авторів), додатків.

Дисертація викладена на 140 сторінках машинописного тексту, до її складу входять 41 малюнок та 14 таблиць.

## ЗМІСТ РОБОТИ

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ПОСТАНОВКА ЗАВДАННЯ

Розглянуті основні уявлення сучасної кількісної модельної теорії адсорбції та теорії дії органічних домішок на кінетику електродних реакцій. Проаналізовані результати вивчення адсорбції ряду ПАОР та кінетики електровідновлення катіонів на електродах у їх присутності з допомогою температурно-адсорбційного та температурно-кінетичного методів. Розглянуті особливості оновлюваних зрізом електродів у порівнянні з ртутним та полікристалічними електродами.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для вимірювання диференційної ємності подвійного електричного шару була використована автоматизована система "КСИРОД ЭХО", розроблена ІХТІМС СБ РАН (м.Новосибірськ). До виміральної установки, виконаної на базі ЕОМ "Искра-226", входили вимірвач імпеданс-вольтамперних характеристик ІКС-5, генератор-синтезатор ГЗ-ІІО, вимірвач частоти, цифровий вольтметр, ячейка електрохімічна. Вимірювання ємності ПЕШ проводились по 4-електродній схемі на частоті 1010 Гц. В автоматичному режимі здійснювалася лінійна розгортка потенціалу та фіксувалися залежності активної та реактивної складових імпедансу ячейки, які подальше записувалися на магнітний носій та оброблювалися.

Дослідження кінетики електровідновлення іонів цинку й кадмію на оновлюваних електродах проводилось з допомогою спеціально розробленої автоматизованої системи, що базувалася на ЕОМ "Искра-226" з використанням кулоностатичного методу. ЕОМ "Искра-226" була зв'язана по каналу загального користування-КЗК (ДВСТ 26.0333-80) з цифровим запам'ятовуючим осцилографом С9-8. До складу системи також входили генератор прямокутних імпульсів Г5-56 та електрохімічна ячейка. Сінхронізація розгортки осцилографа здійснювалася сінхроімпульсом, виробленим генератором. На першому етапі експерименту в діалоговому режимі задавалися початкові тривалість та амплітуда імпульсу, часові зсуви відносно сінхроімпульсу, режими зчитування сигналу та обміну. Далі здійснювалося попереднє знімання релаксаційної кривої з метою уточнення початкових умов згідно з обмеженнями, що накладалися даним методом дослідження. Після коректування умов експерименту зафіксований в оперативному запам'ятовуючому пристрої осцилографа відгук системи передавався в процесор каналом загального користування. На усіх стадіях реєстрації був можливим візуальний контроль сигналів з метою повторення окремих етапів у разі необхідності. Обробка релаксаційної кривої здійснювалася безпосередньо після реєстрації з допомогою спеціально розробленого математичного забезпечення.

Як робочий електрод використовувався дріт з особливо чистого кадмію або цинку діаметром 0.8 мм, що був впресований у

тефлон при високій температурі. Поперед кожним експериментом поверхня оновлювалась в електроліті зрізом тонкого шару поперечної поверхні електроду разом з фторопластовим ізолятором. Допоміжним електродом був платиновий диск. Потенціал вимірювали відносно насиченого хлорсрібляного електроду порівняння.

Як фоновий електроліт використовувався розчин  $1N Na_2SO_4 + 0.06N H_2SO_4$ , що був вибраний з урахуванням необхідності стримування дисоціації карбонових кислот та змінені рН прикатодного шару в процесі вимірювання ємності.

#### АДСОРБЦІЯ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ ТА КИСЛОТ НА ОНОВЛЮВАНИХ КАДМІЄВОМУ ТА ЦИНКОВОМУ ЕЛЕКТРОДАХ

Попередньо, враховуючи можливі особливості оновлюваних зрізом електродів, були отримані значення потенціалів нульового заряду кадмію та цинку. З цією метою на КОЕ були отримані залежності ємності подвійного електричного шару від потенціалу в розчинах  $NaF$  різних концентрацій. На  $C, E$ -кривих (мал. I) спостерігались яскраво виражені мінімуми, що мали дифузійну природу, бо їх глибина зростала з розведенням розчину. Положення дифузійного мінімуму не залежало від концентрації електроліту, що цілком природно у випадку інактивного  $NaF$  та дає підставу визначити ПНЗ кадмію ( $E_{q=0} = -1.00 \pm 0.01V$  - тут і далі відносно хлорсрібляного електроду зрівняння).

Найбільш коректним підтвердженням вірогідності отриманих значень диференційної ємності подвійного електричного шару та дифузійної природи мінімумів з'явився задовільний збіг теоретичних і експериментальних  $C, E$ -кривих. Залежності диференційної ємності подвійного шару розраховувалися по Штерну-Грему з кривої в  $0.025 NaF$ . Фактор шорсткості ( $f=1.9$ ) був одержаний з допомогою залежності Парсонса-Цобеля. Отримані значення добре збігаються з літературними даними. Аналогічні вимірювання ємності були виконані також у сульфатному фоновому електроліті, що дало можливість оцінити величину  $E_{q=0}$  у вибраному концентрованому фоновому електроліті ( $E_{q=0} = -1.11 \pm 0.01 V$ ).

Літературні дані свідчать, що нема можливості знайти ПНЗ цинку з допомогою вимірювань ємності ПЕШ в розбавлених розчинах

по мінімуму на С,Е-кривих, який пов'язаний з дифузійністю ПЕШ. Це дозволило зробити висновок про знаходження ПНЗ цинку у зоні його активного розчинення. Тому потенціал нульового заряду ЦОЕ був оцінений з допомогою спеціальної методики з використанням значень потенціалів піків адсорбції-десорбції органічного адсорбату. Отримане значення добре збігається з літературним для полікристалічного цинкового електроду ( $E_{q=0} = -0.98V_{\pm 0,02V}$ ).

На кадмієвому та цинковому електродах були отримані серії С,Е-кривих у присутності гомологів алифатичних спиртів (пропіловий, бутиловий, аміловий та гексиловий) і кислот (масляна, валеріанова, капронова, енантова та каприлова). Криві при всіх температурах мали чіткі катодні піки адсорбції-десорбції. Анодні піки відсутні через вузьку зону ідеальної поляризованості електродів. При потенціалах максимальної адсорбції ( $E_m$ ) по моделі двох паралельних конденсаторів знайдені ступені заповнення. Показана адекватність ізотерми Фрумкіна при адсорбції спиртів та кислот на кадмієвому та цинковому полікристалічних електродах. Підтверджена можливість застосування теорії Фрумкіна-Дамаскіна до опису адсорбції на кадмії та цинку. Розраховані С,Е та  $\theta$ ,Е-криві для випадків адсорбції пропілового спирту на полікристалічних електродах задовільно збігаються з експериментальними (мал.2).

Зміна параметрів адсорбції з ростом числа метильних груп вуглеводневого радикалу (n) було аналогічно такому на ртутному електроді, зокрема, атракційна стала зростала зі збільшенням довжини ланцюга вуглеводневого радикалу адсорбату. Деяке зниження граничної адсорбційної ємності (C') зі зростанням числа метильних груп обумовлено зниженням діелектричної сталої у поверхневому шарі та збільшенням ефективною товщини щільної частини подвійного електричного шару. Порівнюючи адсорбційні параметри спирта й кислоти з однаковим n, відмітимо зниження величини атракційної сталої ( $a_m$ ) та зростання константи адсорбційної рівноваги ( $B_m$ ), якщо перейти від спирту до кислоти. Останнє явище може бути пов'язано з специфічною взаємодією карбоксильної групи з поверхнею електроду.

Значне зменшення  $B_m$  та зростання C' при переході від ртуті до кадмію та цинку можливо пояснити більшою гідрофільністю останніх електродів. Збільшення гідрофільності в ряду Hg-Cd-Zn

погоджується з літературними даними.

Таблиця I.  
Параметри ізотерми Фрумкіна при адсорбції аліфатичних спиртів на ртуті, кадмії та цинку (T=298K)

Домішка	Hg			Cd			Zn		
	$a_m$	$B_m$	$C'$	$a_m$	$B_m$	$C'$	$a_m$	$B_m$	$C'$
	л/моль	мкФ/см <sup>2</sup>	мкФ/см <sup>2</sup>	л/моль	мкФ/см <sup>2</sup>	мкФ/см <sup>2</sup>	л/моль	мкФ/см <sup>2</sup>	мкФ/см <sup>2</sup>
	Спирти								
Пропіловий	0.9	2.3	5.32	0.98	1.25	8.5	1.02	1.05	11.9
Бутиловий	1.2	11.0	5.2	1.24	4.25	8.0	1.35	2.82	10.7
Аміловий	1.4	40.4	5.1	1.41	18.2	7.6	1.44	11.6	10.3
Гексиловий	1.6	262.4	4.5	1.55	63.6	7.3	1.54	38.7	10.0
	Кислоти								
Масляна	1.09	8.93	5.4	0.89	7.1	7.3	1.01	6.5	10.5
Валеріанов.	1.19	44.0	4.25	0.94	23.2	7.3	1.12	15.9	10.4
Капронова	1.26	200.6	4.30	1.06	79.0	7.2	1.14	55.3	10.2
Енантова	1.32	986.0	4.25	1.20	254.9	7.1	1.22	179.6	10.0
Каприлова	1.4	25600	3.95	1.31	990.0	7.1	1.37	525.6	9.8

Примітка. Дані по адсорбції на ртуті з роботи [Данилов Ф.И. Кинетические и технологические закономерности процессов электроосаждения металлов с участием поверхностно-активных веществ. -Диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук. -Днепропетровск, 1985. -524с.]

Скористувавшись лінійністю графіків, що описують залежності вільної енергії, ентальпії та ентропії адсорбції від числа метильних груп, ці залежності термодинамічних параметрів адсорбції були апроксимовані з допомогою рівняння:

$$\Delta F_{\infty}^{\circ} = \Delta (F_{\infty}^{\circ})_f + n \cdot \Delta (F_{\infty}^{\circ})_i \quad (I)$$

де  $F$  - термодинамічний параметр адсорбції (вільна енергія  $G$ , ентальпія  $H$ , ентропія  $S$ ),  $\Delta (F_{\infty}^{\circ})_i$  и  $\Delta (F_{\infty}^{\circ})_f$  - внески відповідально метильної й функціональної груп у термодинамічні параметри.

Аналіз величин внесків у вільну енергію адсорбції, що отримані з допомогою рівняння (I), показав, що вклад метильної групи у вільну енергію адсорбції  $\Delta (\Delta G_{\infty}^{\circ})_i$  не залежить від природи

функціональної групи. Величина  $\Delta(\Delta G_{\text{о}}^{\circ})_i$  для кислот більша, чим для спиртів. Це свідчить про наявність істотної специфічної взаємодії карбоксильної групи з поверхнею полікристалічних електродів.

Зі збільшенням температури спостерігалися протилежні тенденції у змінненні  $\Delta(\Delta G_{\text{о}}^{\circ})_i$  та  $\Delta(\Delta S_{\text{о}}^{\circ})_i$ , що обумовлено їх різною природою. Зменшення вкладу функціональної групи у вільну енергію адсорбції свідчить про ослаблення взаємодії функціональної групи з поверхнею електроду при зростанні  $T$  внаслідок теплового руху молекул органічного адсорбата. В той же час посилення гідрофобних взаємодій вуглеводневого радикалу з розчинником при збільшенні  $T$  призводить до зростання довільності процесу адсорбції.

Залежності  $\ln B_m - (1/T)$  лінійні для спиртів та кислот, що говорить про незмінність стандартних величин ентальпії та ентропії адсорбції, що були розраховані по формулам:

$$\frac{d \ln B_m}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{о}}^{\circ}}{R \cdot T^2} \quad (2)$$

$$\Delta G_{\text{о}}^{\circ} = \Delta H_{\text{о}}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{\text{о}}^{\circ} \quad (3)$$

Аналізуючи залежність термодинамічних характеристик від довжини ланцюга (мал.3), відмітимо слабке змінненя ентальпії та зростання ентропії адсорбції зі збільшенням числа метильних груп як для спиртів, так і для кислот. Таким чином, у всіх випадках змінненя вільної енергії адсорбції зі збільшенням числа метильних груп в основному визначається ростом ентропійної складової. При тому, на відміну від спиртів, з-за специфічної взаємодії карбоксильної групи кислот з поверхнею електроду, ентальпійна складова вільної енергії адсорбції істотно нижче аналогічного параметру для спиртів.

Порівняння термодинамічних характеристик, що отримані для фрагментів вуглеводневих радикалів, виявило, що при адсорбції спиртів та кислот вклад ентропійної складової у  $\Delta(\Delta G_{\text{о}}^{\circ})_i$  не залежить від природи електроду та набагато перебільшує  $\Delta(\Delta H_{\text{о}}^{\circ})_i$  (табл.2). Остання складова також не залежить від природи електроду й близька до нуля для обох класів речовин. Ефект незалежності  $\Delta(\Delta H_{\text{о}}^{\circ})_i$  та  $\Delta(\Delta S_{\text{о}}^{\circ})_i$  від природи електроду досить звичайний, коли припустити переважання ефектів гідрофобної

гідратації при адсорбції вуглеводневих радикалів фрагментів молекул досліджених з'єднань.

Таблиця 2.

Вклад метильної та функціональної груп у ентальпію й ентропію адсорбції ( $T=298\text{K}$ )

Електрод	$\Delta(\Delta H_{\text{с}}^{\circ})_f$ ,		$\Delta(\Delta H_{\text{с}}^{\circ})_i$ ,		$T \cdot \Delta(\Delta S_{\text{с}}^{\circ})_f$ ,		$T \cdot \Delta(\Delta S_{\text{с}}^{\circ})_i$ ,	
	кДж/моль		кДж/моль		кДж/моль		кДж/моль	
	Спирти	Кислоти	Спирти	Кислоти	Спирти	Кислоти	Спирти	Кислоти
Zn	-1.71	-15.10	-0.67	0.22	-0.92	-11.03	2.35	3.81
Cd	-4.15	-15.21	-0.10	0.17	-3.58	-9.64	3.18	3.20

Величини  $\Delta(\Delta S_{\text{с}}^{\circ})_f$  нижче нуля для -ОН і -COOH, таким чином, перенесення функціональних груп з об'єму розчину на поверхню електроду пов'язане зі зменшенням ентропії. Цей ефект більш яскраво виражений для карбонових кислот (табл.2). Значна абсолютна величина  $\Delta(\Delta H_{\text{с}}^{\circ})_f$  карбоксильної групи істотно перебільшує ентропійну складову вільної енергії адсорбції та сприяє довільному проходженню процесу адсорбції гідрофільної частини молекули кислот. У випадку спиртів величини  $\Delta(\Delta H_{\text{с}}^{\circ})_f$  та  $T \cdot \Delta(\Delta S_{\text{с}}^{\circ})_f$  приблизно однакові й при  $T=298\text{K}$  взаємно компенсують одна одну. Отже, відсутні причини протікання процесу адсорбції ОН-груп. Таким чином, як і на ртуті, адсорбція ПАОР відбувається завдяки додатному ентропійному вкладу метильних груп та від'ємній ентальпійній складовій стандартної вільної енергії адсорбції.

КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ЦИНКУ Й КАДМІЮ  
НА ОНОВЛЮВАНИХ ЦИНКОВОМУ ТА КАДМІЄВОМУ ЕЛЕКТРОДАХ  
У ПРИСУТНОСТІ ГОМОЛОГІВ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ ТА КИСЛОТ

Дослідження кінетики розряду іонів кадмію й цинку на оновлюваних електродах у присутності алифатичних спиртів (пропіловий, бутиловий, аміловий та гексиловий) та кислот (масляна, валеріанова, капронова, енантова й каприлова) проводилось з допомогою кулоностатичного методу. Результатом обробки релаксаційних кривих було визначення величин ємності

подвійного шару й Фарадеївського опору, що використовувалися для розрахунку струмів обміну ( $i_0$ ), констант швидкості ( $K_0$ ) та ступенів заповнення.

Лінійність у логарифмічних координатах графіків залежності струмів обміну реакції електровідновлення цинку й кадмію від змісту цих іонів у розчині свідчила про незмінність механізму реакції у цьому діапазоні. Коефіцієнти переносу, розраховані з цих залежностей, близькі до 0.5 для обох процесів, що приблизно вдвічі вище; чим для амальгамних електродів. Це говорить про можливу різницю у механізмах розряду іонів кадмію й цинку на амальгамних та полікристалічних електродах. У присутності ПАОР коефіцієнти переносу для розряду іонів кадмію й цинку не змінилися, що свідчить про ідентичність механізму реакції електровідновлення у відсутності органічних домішок та в області малих та середніх ступенів заповнення.

Виявлено збільшення ємності електродів з ростом концентрації деполаризатору, обумовлене адсорбцією іонів кадмію й цинку на твердих електродах.

Параметри ізотерми Фрумкіна, що отримані кулоностатичним методом для алифатичних спиртів та кислот у присутності деполаризатору у розчині, та отримані раніше з допомогою імпедансного методу, мають порівняні значення та їх зміна йде однаково зі зростанням довжини вуглеводневого радикалу й температури. Деякі відмінні значень атракційних сталих та констант адсорбційної рівноваги, що отримані різними методами, зв'язані з можливою адсорбцією іонів деполаризатору на полікристалічних електродах.

Виявлена значна різниця у величинах граничної адсорбційної ємності на кадмії, отриманої кулоностатичним методом при рівноважному потенціалі електроду, та імпедансним методом— при  $E_m$ , що пов'язана з відміною знака заряду поверхні електроду ( $q$ ) при цих потенціалах та хемосорбцією води при  $q > 0$ .

Залежності відносної константи швидкості ( $K_0/K_0$ ) реакції електровідновлення іонів міді та цинку на оновлюваних електродах в присутності спиртів та кислот від ступеню заповнення (мал.4) знаходяться значно вище аналогічних для амальгамного електроду, причому на кадмії гальмування слабше, чим на цинку. Відмітимо відсутність залежності ступеня

гальмування від довжини ланцюга вуглеводневого радикалу та природи функціональної групи, в той час як на амальгамному електроді у випадку кислот мала місце залежність від довжини ланцюга вуглеводневого радикалу. Останній ефект, як і послабшення гальмуючої дії спиртів та кислот при переході від амальгам до полікристалічних електродів, може бути пов'язане з хемосорбцією води й зміною орієнтації диполей ПАОР за рахунок специфічної взаємодії функціональних груп домішок з поверхнею оновлюваних твердих електродів. Про це свідчить істотне зменшення граничного адсорбційного стрибка потенціалу ( $E_N$ ) на полікристалічних електродах у порівнянні з ртуття. Зміна орієнтації молекул ПАОР може призвести до зниження нормальної складової дипольного моменту, а, відповідально, до зміни енергії електростатичної взаємодії у поверхневому шарі поміж іонами деполаризатора та органічними диполями ( $\Delta(\Delta G_e)$ ).

Припустимо, що зміни кінетичних параметрів при переході від амальгам до полікристалічних електродів обумовлені тільки впливом електричного фактору ( $\Phi_I$ -ефект). В такому разі вираження для  $\Delta(\Delta G_e)$ :

$$\Delta(\Delta G_e) = \ln(K_e/K_0)^{O_3^-} - \ln(K_e/K_0)^{Hg} \quad (4)$$

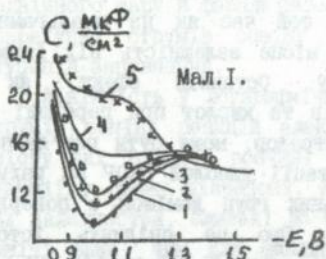
де  $(K_e/K_0)^{O_3^-}$  - відносна константа швидкості на оновлюваному зрізом електроді,  $(K_e/K_0)^{Hg}$  - відносна константа швидкості на амальгамному електроді. Співвідношення (4) припускає ідентичність стеричного фактору й параметрів міжмолекулярної взаємодії на різних електродах.

Теоретична оцінка  $\Delta(\Delta G_e)$  може бути виконана, наприклад, з використанням рівняння лінійної залежності потенціалу у площині локалізації активованого комплексу ( $\Phi_I$ -потенціал) від ступеню заповнення або статистико-механічної моделі. У першому випадку:

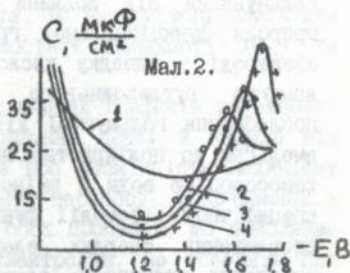
$$\Delta(\Delta G_e) = (z - \alpha + n) * F * \Delta\Phi_I / (R * T) \quad (5)$$

де  $\Delta\Phi_I = \Phi_I^{O_3^-} - \Phi_I^{Hg}$  - різниця потенціалів у площині локалізації активованого комплексу на полікристалічному оновлюваному ( $\Phi_I^{O_3^-}$ ) та амальгамному ( $\Phi_I^{Hg}$ ) електродах. Величини останніх розраховували по рівнянню:

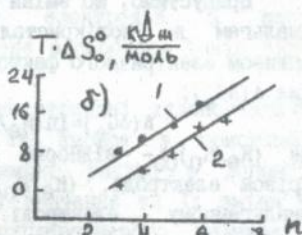
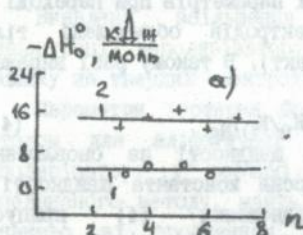
$$\Phi_I = \frac{0.33 \varepsilon_I E_N (x_d - x_0)^\theta}{\varepsilon * \sqrt{S}} \left[ \frac{2.67}{1 + ((x_d - x_0)^2 + 0.25 * \delta^2) * \theta * \pi / S} + 1 \right] \quad (6)$$



Мал.1. Залежність диференційної ємності подвійного електричного шару кадмієвого електроду від потенціалу в розчинах NaF (1- 0.005N; 2- 0.0075N; 3- 0.01N; 4- 0.025N; 5- 0.1N). Лінії- експеримент, крапки- розрахунок.



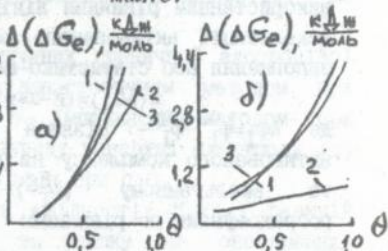
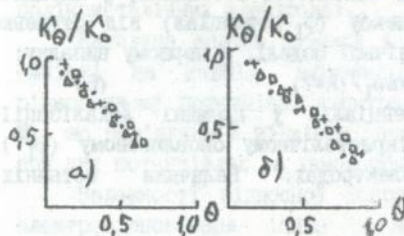
Мал.2. Залежність диференційної ємності подвійного електричного шару кадмієвого електроду від потенціалу при різних концентраціях пропілового спирту (1- 0.8M; 2- 0.8M; 3- 1.2M; 4- 1.6M). Лінії- експеримент, крапки- розрахунок.



Мал.3. Залежність ентальпії (а) та ентропії (б) адсорбції від кількості метильних груп при адсорбції аліфатичних спиртів (1) та кислот (2) на кадмії (T=298K).

Мал.4.

Мал.5.



Мал.4. Залежність ступеня гальмування реакцій  $Zn^{2+}/Zn$  (а) та  $Cd^{2+}/Cd$  (б) аліфатичними спиртами від  $\theta$  на полікристалічних електродах (+  $C_3H_7OH$ ; •  $C_4H_9OH$ ; □  $C_5H_{11}OH$ ; Δ  $C_6H_{13}OH$ ).

Мал.5. Залежність величини  $\Delta(\Delta G_e)$  від  $\theta$  при розряді іонів цинку (а) та кадмію (б) на полікристалічних електродах у присутності пропанолу (1- експеримент, 2- розрахунок по рівнянню (5), 3- розрахунок по рівнянню (7)).

Тут  $\delta$  - товщина щільної частини подвійного шару,  $S$  - площа, яку займає одна адсорбована молекула при  $\theta=1$ . Величини  $x_d$ ,  $x_0$  і  $\delta$  є літературними даними та враховувались незмінними для полікристалічного й амальгамного електродів, оскільки реально їх визначити важко.

Значення  $\Delta(\Delta G_\theta)$  у рамках статистико-механічної моделі знайшли, враховуючи, що при переході від амальгами до твердого електроду можуть змінитися лише величини  $\mu$  і  $\Gamma$ :

$$\Delta G_\theta = \frac{I}{k^*T} * \left[ \frac{4\pi k^* e^* (z-\alpha) x_0}{\epsilon \pi \delta} * (\mu_1 * \Gamma_1 - \mu_2 * \Gamma_2) - (\mu_1 - \mu_2) * \Delta \Omega_{z-\alpha}(\theta) \right] \quad (7)$$

де:  $\mu_1$ ,  $\Gamma_1$  і  $\mu_2$ ,  $\Gamma_2$  - нормальні складові дипольних моментів та величини граничної адсорбції домішок на полікристалічному й амальгамному електродах, відповідно;  $\Omega_{z-\alpha}(\theta)$  - енергія електростатичної взаємодії іона-реагента, що має у переходному реакційному стані ефективний заряд  $e^*(z-\alpha)$ , з адсорбованими диполями:

$$\Omega_{z-\alpha}(\theta) = \frac{4\pi k^* e^* (z-\alpha)}{\epsilon \pi \delta} \left[ \sum_{m,n} \sum_{p=1}^{\infty} p \cos\left(\frac{\pi p x_d}{\delta}\right) \sin\left(\frac{\pi p x_0}{\delta}\right) K_0\left(\frac{\pi p R_{m,n}}{\delta}\right) \right] \quad (8)$$

де  $R_{m,n} = \sqrt{(y_{m,n} - y_0)^2 + (z_{m,n} - z_0)^2}$ ;  $y_0$  і  $z_0$  - координати іона-реагента,  $K_0$  - функція Макдональда.

Розрахунки по формулах (5)-(8) проводили з використанням величин  $x_0=0.83\text{ \AA}$ ,  $x_d=4\text{ \AA}$  і  $\delta=5\text{ \AA}$ ,  $\epsilon=8$ ,  $S=30\text{ \AA}^2$ . Крім того, для амальгамного електроду приймали  $E_N=0.25\text{ В}$  та  $\Gamma_2=2.3 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$ ; для кадмієвого електроду:  $E_N=0.07\text{ В}$  і  $\Gamma_1=1.8 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$ ; для цинкового електроду:  $E_N=0.09\text{ В}$  і  $\Gamma_1=1.7 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$ .

Величини  $\ln(K_\theta/K_0)_{Hg}$  для визначення  $\Delta(\Delta G_\theta)$  при розряді іонів цинку й кадмію на амальгамних електродах у присутності пропанолу були взяті з літератури. Алгоритм розрахунків вмістив у собі мінімізацію суми квадратів відхилень розрахованих (по формулах (5), (7)) та експериментальних значень  $\Delta(\Delta G_\theta)$  при зміні параметра  $\mu_1$ . Найкраще  $\Delta(\Delta G_\theta)$ ,  $\theta$ - залежність описувалась при  $\mu_1=0.02\text{ Д}$ - для цинку і  $\mu_1=0.01\text{ Д}$ - для кадмію.

Розраховані залежності  $\Delta(\Delta G_\theta)$  від  $\theta$ , що отримані по

рівнянням (5) и (6), збігаються з експериментальними (мал.5) лише при малих ступенях заповнення й тільки при розряді іонів цинку. Ця модель передбачає лінійну залежність  $\psi_1$ -потенціалу від  $\theta$ , але експериментальні залежності нелінійні, що обумовлює незбіг розрахунку й експерименту. Кращий збіг теоретичних та експериментальних залежностей був отриманий з використанням статистико-механічної моделі (мал.5). Таким чином, у рамках останньої моделі зміни параметрів електрохімічних реакцій при переході від амальгамного електрода до полікристалічних можуть бути пояснені зміною електростатичних взаємодій у площині локалізації активованого комплексу.

З ареніусівських залежностей ( $\ln i_0, 1/T$ ) були розраховані теплоти активації реакцій електровідновлення іонів цинку й кадмію на полікристалічних електродах ( $\Delta H^\ddagger$ ), які відповідно дорівнювали 30 кДж/моль та 33 кДж/моль. Величина  $\Delta H^\ddagger$ , як і на амальгамному електроді, практично не змінювалася з  $\theta$  для реакції електровідновлення цинку. Однак, для реакції  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ , на відміну від амальгамного електрода, спостерігалось зниження ентальпії активації зі ступенем заповнення. Такий ефект пов'язаний з різною орієнтацією диполей адсорбату на цинковому та кадмієвому електродах через різницю в зарядах поверхні при рівноважних потенціалах цих електродів.

#### ВИСНОВКИ

1. Визначені потенціали нульового заряду й фактор шорсткості полікристалічних оновлюваних зрізом кадмієвого й цинкового електродів. Деяка різниця між цими величинами та приведеними в літературі для полікристалічних електродів пов'язана з аморфністю будови, кристалографічною однорідністю, неокисленістю поверхні досліджених електродів.

2. Установлено, що адсорбція алифатичних спиртів та кислот на кадмії та цинку при різних температурах адекватно описується теорією Фрумкіна-Дамаскіна. Відмінні параметри адсорбції алифатичних спиртів та кислот на полікристалічних електродах у порівнянні зі ртуттю зумовлені більшою гідрофільністю полікристалічних електродів, а також можливою специфічною взаємодією функціональної групи домішок з їх поверхнею.

3. Вклад метильної групи у вільну енергію адсорбції однаковий при адсорбції спиртів та кислот на кадмії та цинку, що зумовлено переважанням ефектів гідрофобної гідратації при адсорбції.

4. Вклад функціональних груп спиртів та кислот у вільну енергію адсорбції збільшився при переході від ртуті до полікристалічних електродів, що пов'язано з ростом специфічної взаємодії функціональної групи з поверхнею твердих електродів.

5. Збільшення вкладу метильної групи у вільну енергію адсорбції спиртів та кислот на кадмії та цинку з ростом температури пов'язано з посиленням ефекту гідрофобної гідратації у об'ємі розчину. Зворотна тенденція змінення вкладів функціональних груп спиртів та кислот з ростом температури обумовлена послабленням їх специфічної взаємодії з поверхнею електродів.

6. Виявлено лінійне зростання величини ентропії адсорбції спиртів та кислот на кадмії та цинку зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу, в той час як ентальпійна складова практично не змінилася з ростом числа метильних груп молекули адсорбату. Відміни термодинамічних параметрів адсорбції карбонових кислот від аналогічних для спиртів обумовлені збільшеною специфічною взаємодією карбоксильної групи з поверхнею електроду, що приводить до збільшення довільності процесу адсорбції та збільшенню частки ентальпійної складової вільної енергії адсорбції кислот.

7. Зниження константи швидкості реакції електровідновлення іонів кадмію й цинку та зменшення кута похилу залежності струму обміну від концентрації реагентів у розчині при переході від амальгамних до полікристалічних електродів пов'язані зі зміною гідрофільності поверхні й механізму електродної реакції.

8. Установлена відсутність залежності ефекту гальмування реакцій електровідновлення цинку й кадмію на полікристалічних електродах від довжини ланцюга вуглеводневого радикалу домішок, що пов'язано з площинною орієнтацією молекул адсорбату на електроді. Останнє явище викликано специфічною взаємодією функціональних груп ПАОР з поверхнею електроду.

9. Виявлено зниження ефекту гальмування реакцій електровідновлення цинку та кадмію аліфатичними спиртами й карбоновими кислотами на полікристалічних електродах у порівнянні з амальгамними, що пов'язано з можливою зміною

електростатичної взаємодії у площині локалізації активованого комплексу. Оцінка цих змін показала, що експериментальним даним більше відповідає розрахована залежність, отримана у рамках статистико-механічної моделі.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО  
В ТАКИХ РОБОТАХ

1. Образцов В.Б., Парфенов Ю.А., Шевляков И.А., Головки Д.А. Адсорбционные и кинетические исследования на поликристаллических электродах с обновляемой поверхностью. -Тезисы докладов 8-го Всесоюзного симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах". Тарту, 1988г., с.294-295.
2. Образцов В.Б., Капитонов А.Г., Парфенов Ю.А., Пташник Г.А. Импедансометрия на стационарном ртутном электроде с обновляемой поверхностью. ДХТИ, Днепропетровск, 1988, 20с. Депонировано в УкрНИИХТИ 28.03.1988г., №739-Ук88.
3. Образцов В.Б., Парфенов Ю.А., Дьяченко А.К., Адсорбционные исследования на кадмиевом поликристаллическом электроде. -Тезисы докладов областной научно-технической конференции "Студенты вузов -научно-техническому прогрессу", Днепропетровск, 1990, с.46-47.
4. Парфенов Ю.А. Адсорбционные исследования на поликристаллическом кадмиевом электроде. -Тезисы докладов 6 Всесоюзной конференции молодых ученых и специалистов по физической химии "Физхимия-90". Москва, 1990, т.2, с.58-59.
5. Образцов В.Б., Капитонов А.Г., Парфенов Ю.А., Данилов Ф.И. Автоматизированная система для кулоностатических измерений. -Электрохимия, 1991, т.27, вып.10, с.1378-1380.
6. Образцов В.Б., Парфенов Ю.А., Данилов Ф.И. Адсорбция пропилового спирта на обновляемом поликристаллическом кадмиевом электроде. -Электрохимия, 1991, т.27, вып.8, с.960-965.
7. Danilov F.I., Obratsov V.B., Parfyonov Yu.A. Temperature Effect On The Adsorption of the homologues of aliphatic alcohols and asids. -Extended Abatracts of the 9-th Symposium "Double Layer and Adsorption at Solid Electrodes", Tartu, 1991, p.35-36.



1993 г. Заказ № 219. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Формат 60x84 1/16

Подписано к печати 5 мая 1993г. Ротапринт ДЭЛ. Набережная В.И.Ленина,18

AB 26.473

**AB 26.473**