цированного электрода по сравнению с исходным стеклоуглеродом. Аналогичные экспериментальные зависимости получены и для гидрохинона.

Выводы

При исследовании электрохимического окисления гидрохинона и пирокатехина на органомодифицированном стеклоуглеродном электроде в зависимости от pH среды показано, что модификация электрода не оказывает влияния на потенциалы пиков электроокисления исследуемых диоксибензолов, токи пиков гидрохинона и пирокатехина снижаются на 20...25 %. Процесс электрохимического окисления гидрохинона и пирокатехина протекает с участием одного электрона и одного протона. Рассчитанные из экспериментальных данных эффективные константы диссоциации различных форм исследуемых дигидроксибензолов составили 6,35 и 7,53 для гидрохинона и 6,64 и 7,58 для пирокатехина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабой В.А. Биологическое действие растительных фенольных соединений. – Киев: Наукова думка, 1976. – 260 с.
2. Абрамченко В. Антиоксиданты и антигипоксанты в акушерстве. – СПб.: Химия, 2001. – 400 с.
3. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. – Л.: Химия, 1986. – 592 с.
4. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: способность и реакционная эффективность. – М.: Наука, 1988. – 247 с.
5. Органическая химия. Кн. 1 / под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. Пер. с англ. – М.: Химия, 1988. – 469 с.
6. Kenji Kano, Kazuya Bunji, Tanekazu Kubota. Voltammetric determination of acid dissociation constans of pyrroloquinoline quinine and reduced form under acidic conditios // Bioelectrochemistry and bioenergetics. – 1990. – V. 24. – № 2. – P. 193–201.
7. Delamar M., Hitmi R., et al. Covalent modification of carbon surface by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts // J. Amer. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – № 5. – P. 5883–5884.

Поступила 10.03.2011 г.

УДК 543.55

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АНОДНОЙ ПЛЁНКИ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ

К.С. Чемезова, Н.М. Хлынова, В.В. Серов*

Тюменский государственный нефтегазовый университет
*Тюменский государственный университет
E-mail: khlinova@tsogu.ru

Обсуждается процесс образования новой фазы на границе электрод-раствор. Приводятся результаты математического моделирования процесса электроосаждения анодной плёнки для случая одновременного образования на поверхности электрода двух форм осадка: монослойной плёнки и трехмерной фазовой плёнки малорастворимого соединения.

Ключевые слова:
Анодная пленка, электроосаждение, электрорастворение, монослой, фазовый слой, две формы осадка.

Key words:
Anodic film, electro-sedimentation, electro-dissolution, adsorbed layer, faze layer, two forms of sediment.

При образовании малорастворимых солей на поверхности металлического электрода из сильно разбавленных растворов возможно образование двух форм осадка этих соединений. При достаточно малых значениях концентрации анионов в растворе или малом времени анодной поляризации образуется первая форма осадка, соответствующая его распределению по поверхности в виде слоя мономолекулярной толщины (адсорбционного слоя). Катодные кривые электрорастворения осадка характеризуются при этом одним пиком тока на вольтамперограмме или одной задержкой потенциала на хронопотенциограмме. С увеличением концентрации анионов в растворе или времени элекроосаждения на электроде появляется вторая форма осадка: кристаллические зародыши малорастворимой соли (фазовый слой). Экспериментально это проявляется в появлении второго пика тока на вольтамперограмме (или второй задержки потенциала на хронопотенциограмме). Количество соединения, соответствующее адсорбционному слою, стремится к постоянному, определенному для каждой системы значению, количество второй формы осадка растет непрерывно.

Указанные закономерности наблюдались различными авторами при образовании малораство-

римых соединений на металлических электродах [1–6]: для роданида, ферроцианида, арсенита серебра на серебряном электроде; йодида, вольфрамата, ферроцианида ртути на ртутном электроде; роданида, ферроцианида меди на медном электроде; сульфида таллия на электроде из амальгамы таллия.

Задача исследования состоит в создании наиболее вероятной модели процесса электроосаждения анодной пленки малорастворимого соединения на поверхности металлического электрода в разбавленном растворе.

В работе проведено математическое моделирование этих процессов. Теоретическая модель процесса предполагает следующие допущения:

1) общая скорость осаждения малорастворимого соединения определяется квазистационарной конвективной диффузией анионов к поверхности электрода;
2) образование монослоя соединения происходит как электрохимическая реакция, протекающая непосредственно на поверхности электрода по схеме:

$$\mathrm{Me} + \mathrm{A}^{z-} \rightleftarrows \mathrm{Me} + ze; \qquad (1)$$

3) образование кристаллических зародышей малорастворимой соли происходит путем перехода катиона металла в раствор с последующим осаждением соли на поверхности электрода по схеме:

$$\begin{gathered} \mathrm{Me}^{+} \rightleftarrows \mathrm{Me}^{z+} + ze, \\ \mathrm{Me}^{z+} + \mathrm{A}^{z-} \rightarrow \mathrm{MeA}\downarrow; \end{gathered} \qquad (2)$$

4) при определенных условиях эти два процесса могут протекать параллельно и являются конкурирующими.

Уравнение для скорости процесса электроосаждения монослоя соединения по реакции (1) может быть записано в виде:

$$i_1 = zFk_{S1} \times \left\{ \begin{array}{l} C_A^S \left(1 - \theta_2 - \dfrac{q_1}{q_\infty}\right) \exp\left[\dfrac{\alpha zF}{RT}(\varphi - \varphi_1^0) - \beta \mathrm{g}\dfrac{q}{q_\infty}\right] - \\ -\dfrac{q_1}{q_\infty}\chi \exp\left[-\dfrac{(1-\alpha)zF}{RT}(\varphi - \varphi_1^0) + (1-\beta)g\dfrac{q}{q_\infty}\right] \end{array} \right\}, \qquad (3)$$

где k_{S1} – константа скорости процесса электроосаждения монослоя; C_A^S – концентрация анионов у поверхности электрода; q_∞ – количество соединения, соответствующее заполнению поверхности электрода монослоем; z – заряд аниона; F – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; α, β – коэффициенты переноса; g – параметр, характеризующий изменение энергии Гиббса образования монослоя со степенью покрытия; θ_1 – поправка; учитывающая то, что при электроосаждении второй формы осадка доля свободной поверхности электрода уменьшается; φ – электродный потенциал; φ_1^0 – стандартный потенциал реакции (1).

В этом уравнении q_1 – количество соединения в монослое, образовавшегося на единице поверхности электрода к моменту времени t, причём

$$q_1 = \int_0^t i_1(t)dt. \qquad (4)$$

При χ=1 и θ_2=0 это выражение соответствует уравнению Конуэя для электроосаждения монослоёв соединений [7].

Уравнения для скорости процесса электроокисления металла электрода с последующим электроосаждением малорастворимого соединения на электроде в результате протекания реакций (2) и (3) можно записать в виде:

$$i_2 = zFk_{S2} \left\{ \begin{array}{l} a \exp\left[\dfrac{\alpha zF}{RT}(\varphi - \varphi_2^0)\right] - \\ -C_K^S \exp\left[-\dfrac{\beta zF}{RT}(\varphi - \varphi_2^0)\right] \end{array} \right\}, \qquad (5)$$

$$C_K^S \cdot C_A^S = L. \qquad (6)$$

Здесь k_{S2} – константа скорости процесса электроосаждения малорастворимого соединения, C_K^S – концентрация катионов металла у поверхности электрода; L – произведение растворимости соединения; a – коэффициент, имеющий размерность концентрации; φ_2^0 – стандартный потенциал реакции (2).

В условиях, когда величина тока электроокисления металла невелика и не превышает значение предельного тока диффузии анионов к электроду, можно принять, что скорость образования второй формы осадка равна i_2. Тогда количество малорастворимого соединения, осажденного на единице поверхности электрода из приэлектродного слоя раствора, будет равно:

$$q_2 = \int_0^t i_2(t)dt. \qquad (7)$$

Общая скорость процесса электроосаждения соединения:

$$i = i_1 + i_2 = zFD_A \frac{C_A^0 - C_A^S}{\delta}. \qquad (8)$$

Решение системы уравнений (3)–(8) позволяет получить интегральное уравнение для нахождения концентрации анионов вблизи поверхности электрода. Это уравнение имеет достаточно громоздкий вид, поэтому приведём его в компактной записи:

$$A(C_A^S)^2 + BC_A^S - C = 0. \qquad (9)$$

Здесь коэффициенты A, B и C определяются выражениями:

$$A = k_{S1}\left(1 - \theta_2 - \frac{\int_0^t i_1(t)dt}{q_\infty}\right) \times$$

$$\times \exp\left[\frac{\alpha zF}{RT}(\varphi-\varphi_1^0)-\beta g\frac{\int_0^t i_1(t)dt}{q_\infty}\right]+\frac{D_A}{\delta},$$

$$B=k_{S2}a\exp\left[\frac{\alpha zF}{RT}(\varphi-\varphi_2^0)\right]-$$

$$k_{S1}\frac{\int_0^t i_1 dt}{q_\infty}\chi\exp\left[\begin{array}{l}-\dfrac{(1-\alpha)zF}{RT}(\varphi-\varphi_1^0)+\\ \\ +(1-\beta)g\dfrac{\int_0^t i_1 dt}{q_\infty}\end{array}\right]-D_A\frac{C_A^0}{\delta},$$

$$C=k_{S2}L\exp\left[-\frac{\beta zF}{RT}(\varphi-\varphi_2^0)\right].$$

Принимая во внимание, что физический смысл могут иметь только положительные корни уравнения (9), для концентрации анионов получим:

$$C_A^S=\frac{-B+\sqrt{B^2+4AC}}{2A}. \qquad (10)$$

Подставляя выражение (10) в ур. (3) и (5) с учетом (4) и (7), получим интегральные уравнения для нахождения количеств первой и второй форм осадка на электроде. Эти уравнения по причине их громоздкости здесь не приводятся.

Для того, чтобы оценить величину поправки θ_2 в ур. (3), примем следующие допущения. Будем считать, что кристаллические зародыши малорастворимой соли имеют полусферическую форму, а распределение их по поверхности электрода является равномерным.

Обозначим N_S – число зародышей, приходящееся на единицу всей поверхности электрода (включая ту часть поверхности, которая покрыта адсорбционным слоем соединения); r – средний размер зародыша, N_S можно определить из выражения для количества второй формы осадка:

$$q_2=\frac{2\pi r^3 N_S}{3V_m}zF. \qquad (11)$$

Число зародышей на единице поверхности электрода, не занятой монослоем, будет равно:

$$N=N_S\left(1-\frac{q_1}{q_\infty}\right). \qquad (12)$$

Тогда доля поверхности электрода, свободной от монослоя и занятой второй формой осадка, равна:

$$\theta_2=N\pi r^2. \qquad (13)$$

Решая совместно (11), (12) и (13) получим:

$$\theta_2=\frac{3V_m q_2}{2r\cdot zF}\left(1-\frac{q_1}{q_\infty}\right). \qquad (14)$$

Разность стандартных потенциалов реакций (1) и (2) может быть рассчитана по формуле:

$$\varphi_2^0-\varphi_1^0=\frac{RT}{zF}\ln L. \qquad (15)$$

Задача о нахождении количества первой и второй формы осадка (q_1 и q_2), образовавшегося на поверхности электрода, представляет собой решение системы нелинейных интегральных уравнений. Исходными уравнениями для решения задачи являются выражения (3)–(7), (10), (14), (15). Эта задача решена нами численно с использованием алгоритмического языка JavaScript 2.0.

Некоторые результаты расчетов представлены на рис. 1, 2.

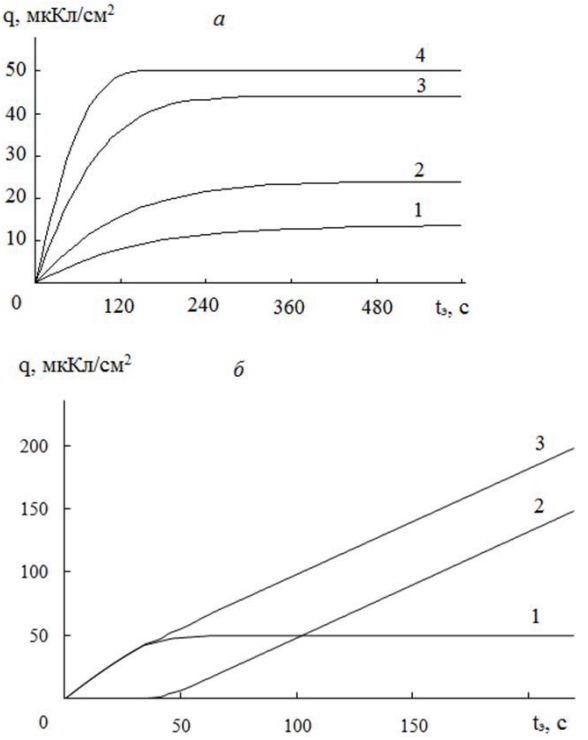


Рис. 1. *Зависимости количества образовавшегося на электроде соединения от времени электроосаждения при q_∞=1·10⁻⁴ Кл/см², δ=1·10⁻² см, φ−φ₁⁰=0,3 В, g=0: а) C_A^0, М: 1 − 1·10⁻⁶; 2 − 2·10⁻⁶; 3 − 5·10⁻⁶; 4 − 8·10⁻⁶ (первая форма осадка); б) C_A^0=1·10⁻⁵ М; 1, 2) первая и вторая форма осадка; 3) общее количество соединения на электроде*

Как показали расчеты, предложенная модель достаточно хорошо описывает совокупность наблюдаемых экспериментальных результатов. В частности, при достаточно малых значениях концентрации анионов в растворе ($C_A^0<10^{-5}$ М), если потенциал электроосаждения невелик, с течением времени имеют место квазиравновесные заполнения поверхности электрода адсорбционным слоем соединения. Вторая форма осадка (фазовый слой) при этих условиях не образуется (рис. 1, *а*). Это соответствует экспериментальным данным, полученным в работах [1–3].

При больших концентрациях анионов в растворе ($C_A^0>10^{-5}$ М) имеют место следующие закономерности. С течением времени количество первой формы осадка на электроде быстро увеличивается и стремится к некоторому постоянному значению;

возникает вторая форма осадка, ее количество на электроде возрастает неограниченно с увеличением этого параметра (рис. 1, *б*).

Расчеты показали, что увеличение концентрации анионов в растворе приводит к тем же закономерностям, что и увеличение времени электроосаждения (рис. 2), что также соответствует экспериментальным зависимостям, приведенным в работах [1, 5, 6].

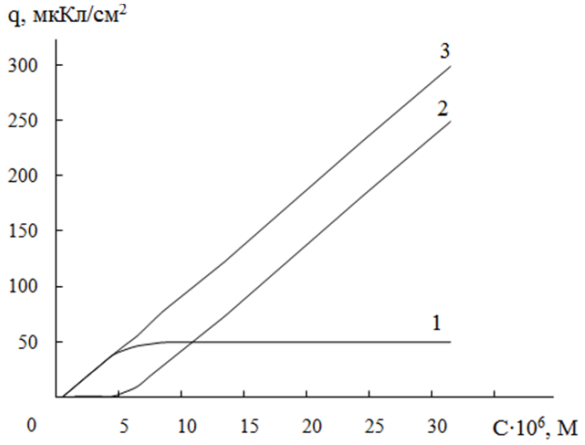


Рис. 2. *Зависимости количества образовавшегося на электроде соединения от концентрации анионов в растворе при $q_\infty=1\cdot10^{-4}$ Кл/см², $\delta=1\cdot10^{-2}$ см, $t_з=100$ с, $\varphi-\varphi_1^0=0{,}3$ В, $g=0$: 1) первая форма осадка; 2) вторая форма осадка; 3) общее количество соединения на электроде*

В тех случаях, когда вольтамперограммы электрорастворения осадка имеют сложную форму (два пика тока), или когда форма пика электрорастворения осадка изменяется при изменении концентрации или времени электроосаждения, в качестве аналитического сигнала часто используют площадь под пиками электрорастворения, эквивалентную общему количеству осадка на электроде.

Расчетные зависимости общего количества образовавшегося на электроде соединения ($q=q_1+q_2$) от концентрации анионов в растворе в общем случае не являются линейными.

В условиях, когда на электроде образуются обе формы осадка в соизмеримых количествах, существует диапазон значений потенциалов электроосаждения, для которых на кривых $q_{общ}=f(C^0)$ имеется горизонтальный участок. Необходимо отметить, что подобный характер экспериментальной зависимости максимального тока электрорастворения осадка от концентрации впервые был отмечен в работах Х.З. Брайниной с сотрудниками для образования микроколичеств йодида ртути [10] и было высказано предположение об адсорбционном характере электроконцентрирования йодид-ионов на ртути в области малых концентраций. Более детальные исследования этой системы, проведенные позднее [2], подтвердили это предположение. Таким образом, существование «плато» на экспериментальной зависимости $q_{общ}=f(C^0)$ также может указывать на образование в анодном процессе двух форм осадка малорастворимого соединения, несмотря на то, что на вольтамперограммах электрорастворения регистрируется только один пик тока.

Выводы

1. Получена математическая модель электроосаждения анодной пленки для случая одновременного образования на поверхности электрода двух форм осадка: монослойной плёнки и трехмерной фазовой плёнки малорастворимого соединения.
2. Показана возможность одновременного протекания двух конкурирующих процессов, а именно: образования монослоя соединения по поверхностному механизму и образования фазовой пленки соединения путем осаждения его из приэлектродного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парубочая К.С. Инверсионно-вольтамперометрическое изучение образования микроколичеств роданида, ферроцианида и арсенита серебра на серебряном электроде // Электрохимия. – 1981. – Т. 17. – № 12. – С. 1907–1909.
2. Баканов В.И., Иванова Т.Е., Захаров М.С., Ратников С.А. Изучение электровосстановления монослоев иодида ртути на ртутном электроде гальваностатическим методом // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1979. – Т. 22. – № 11. – С. 1239–1241.
3. Баканов В.И., Иванова Т.Е. Изучение электровосстановления монослоев вольфрамата ртути на ртутном электроде потенциодинамическим и гальваностатическим методами // Электрохимия. – 1980. – Т. 16. – № 2. – С. 165–168.
4. Иванова Т.Е., Баканов В.И., Захаров М.С. Хронопотенциометрическое изучение состояния ферроцианида ртути на ртутном электроде при различных заполнениях // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1981. – Т. 24. – № 10. – С. 1249–1254.
5. Востокова Г.К. Инверсионная вольтамперометрия роданид-иона на монокристаллическом медном электроде // Физико-химические методы исследования и анализа: сб. науч. тр. / Тюмен. индустр. ин-т. – Тюмень, 1982. – С. 89–96.
6. Парубочая К.С., Хлынова Н.М. Электроосаждение микроколичеств сульфида таллия на поверхности амальгамного таллиевого электрода из разбавленных растворов // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – № 8. – С. 1259–1261.
7. Гилеади Е., Конуэй Б.Е. Поведение промежуточных частиц в электрохимическом катализе // Современные аспекты электрохимии. – М.: Мир, 1967. – С. 392–495.
8. Парубочая К.С., Хлынова Н.М. К теории образования монослоев малорастворимых соединений на металлических электродах в условиях применения метода инверсионной вольтамперометрии // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – № 10. – С. 1353–1355.
9. Хлынова Н.М., Чемезова К.С. Анодные пленки в инверсионных электрохимических методах. – Тюмень: Нефтегазовый ун-т, 2005. – 204 с.
10. Брайнина Х.З. Определение хлорид-, бромид-, иодид-, сульфид- и сульфат-ионов // Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. – М.: Химия, 1972. – С. 130–133.

Поступила 04.10.2011 г.