

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Ivanova N.M., Tusupbekova G.K., Visurkhanova Ya.A., Izbastanova D.S. APPLICATION OF POLYANILINE AND ITS METAL COMPOSITES TO ELECTROCATALYTIC HYDROGENATION OF ORGANIC COMPOUNDS

The results of the studies of a possible catalytic activity of composites polyaniline / metal salt by its deposition on the copper cathode surface in the processes of electro-hydrogenation of

acetophenone and dimethyl ethynyl carbinol are given in the paper. A detectable promoting effect (as compared to the electrochemical reduction) is determined for composites of polyaniline with NiCl<sub>2</sub> (1:1), CuCl (1:2) and CuCl<sub>2</sub> (1:2) in a hydrogenation of dimethyl ethynyl carbinol. The hydrogenation of acetophenone occurs more intensively and with high conversion when using the Co-containing composite (1:1). Polyaniline hydrochloride also showed a catalytic activity in the investigated processes.

*Key words:* electrocatalytic hydrogenation; polyaniline-metal composites; acetophenone; dimethyl ethynyl carbinol.

УДК 620.193:547

## УПРАВЛЕНИЕ КИНЕТИКОЙ И ПРИРОДОЙ ЗАМЕДЛЕННОЙ СТАДИИ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ

© Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович, Д.В. Балыбин, О.Ю. Кузина

*Ключевые слова:* ион водорода; разряд; железо; гуанидин; производные; кислая среда; контролирующая стадия; природа; управление.

Изучено влияние природы и концентрации (1–10 мМ) поверхностно-активных веществ – гуанидина и его производных: фенилбигуанидина, о-фторфенилбигуанидина, м-нитрофенилбигуанидина на кинетику РВВ и характер лимитирующей стадии на железе в кислых хлоридных растворах с постоянной ионной силой, равной 1. Показано, что в ряде случаев ее вид меняется согласно ряду: замедленный разряд → лимитирующая химическая рекомбинация → замедленная латеральная диффузия → контролирующая стадия разряда, а ее природой можно управлять посредством изменения концентрации ПАВ.

### ВВЕДЕНИЕ

Первой стадией реакции катодного выделения водорода (РВВ) в кислых водных средах, как известно, является реакция Фольмера:



Последующее удаление адсорбированного водорода может протекать по реакциям электрохимической десорбции Гейровского:



или Тафеля



которые в ряде случаев сменяют одна другую при соответствующем сдвиге потенциала электрода в условиях катодной поляризации [1].

Возможно удаление H<sub>адс</sub> и в результате абсорбции атомарного водорода твердой фазой



Каждая из указанных стадий может быть лимитирующей.

Вместе с тем показано, что природа замедленной стадии может меняться с добавками ряда поверхностно-активных веществ или с составом смешанного бинарного растворителя. Так, введение в фоновые водные

растворы с составом электролита  $x \text{ M HCl} + (1 - x) \text{ M LiCl}$  уже 0,5 мМ Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> приводит к замене замедленной стадии разряда лимитирующей химической рекомбинацией (3). Дальнейший рост C<sub>ПАВ</sub> в десять раз не изменяет кинетики РВВ [2]. Подобная картина наблюдается и в фоновых средах при замене воды этиленгликолем.

В этанольных растворах HCl с введением воды при протекании РВВ на железе, напротив, замедленная рекомбинация сменяется лимитирующей стадией разряда [3]. Изменения природы замедленной стадии в этиленгликолевых средах наблюдаются также в присутствии тиомочевины [4] и пиридина [5].

Наблюдаются и более сложные случаи, когда далее замедленная стадия (2) по мере увеличения концентрации ПАВ (о-фторфенилбигуанидин) в растворе сменяется замедленной латеральной диффузией и далее вновь замедленным разрядом [6].

Характер влияния одних и тех же ПАВ (C<sub>ПАВ</sub> = const) существенно зависит от природы и состава смешанного растворителя. Например, в этиленгликолевых растворах с составом электролита  $x \text{ M HCl} + (1 - x) \text{ M LiCl}$  при наличии на Fe РВВ с замедленным разрядом гуанидин не изменяет природы замедленной стадии, а в присутствии 50 мас. % H<sub>2</sub>O (замедленный разряд) те же его концентрации (1–10 мМ) ведут на железе к лимитирующей реакции Тафеля [7]. В то же время в присутствии 10 мас. % H<sub>2</sub>O замедлена реакция (2) и добавка гуанидина в том же интервале концентраций ничего не меняет [8]. Введение м-нитрофенилбигуанидина вместо о-фторфенилбигуанидина обуславливает изменение ранее наблюдаемой последова-

тельности: замедленный разряд → замедленная рекомбинация → замедленная латеральная диффузия → замедленный разряд – рядом: замедленный разряд → замедленная латеральная диффузия → замедленный разряд → смешанный контроль (замедленные и протекающие с соизмеримыми скоростями разряд и латеральная диффузия [9]).

Таким образом, смена характера замедленной стадии посредством природы и концентрации поверхностно-активных веществ является достаточно распространенным явлением. Подобное явление может быть широко использовано для следующих целей:

- управления кинетическими параметрами конкретной электрохимической реакции, например, РВВ;
- управления природой замедленной стадии в условиях протекания двух- и более сложного стадийного процесса, в частности, РВВ;
- исследования кинетики последующих или сопряженных вторичных процессов, определяемых параметрами предшествующих взаимодействий.

Целью настоящей работы явилось сопоставление влияния добавок гуанидина и его производных, как правило, сильных оснований, на кинетику РВВ и природу замедленной стадии на железе в тождественных условиях эксперимента и одинаковом интервале  $C_{\text{ПВВ}}$ .

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

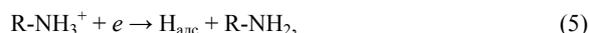
Исследования проведены при комнатной температуре в водных растворах с составом электролита  $x$  М HCl +  $(1 - x)$  М LiCl, полученных насыщением исходных растворителей сухим хлористым водородом с последующим разбавлением ими полученной системы до заданной кислотности и введением высушенного при  $107 \pm 5$  °С хлорида лития. Кинетику РВВ исследовали на железе Армко с содержанием примесей, мас. %: 0,02 – С; 0,035 – Mn; 0,14 – Cr; 0,02 – S и 0,015 – P, в условиях потенциодинамической поляризации (скорость развертки 0,66 мВ/с, потенциостат Solarton 1255), водородная атмосфера, потенциалы пересчитаны на стандартную водородную шкалу. Рабочий электрод с видимой поверхностью  $\sim 1$  см<sup>2</sup> армировали в оправу из эпоксидной смолы, отвержденной полиэтиленполиамином, зачищали наждачной бумагой разных номеров и обезжировали ацетоном. Использована трехэлектродная электрохимическая ячейка из стекла «Пирекс» с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами. Электрохимические измерения проведены в двух экспериментальных сериях: в одной использован насыщенный водный хлоридсеребряный электрод сравнения, во второй – равновесный водородный электрод в том же фоновом рабочем растворе. Гуанидин и его производные – бигуанидин, фенилбигуанидин, о-фторфенилбигуанидин и м-нитрофенилбигуанидин – были получены целевым синтезом в специализированной лаборатории с чистотой не ниже 96 %.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили по методике малых выборок [10] с доверительной вероятностью 0,95 и коэффициентом Стьюдента – 2,447.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Высокая основность гуанидина и, видимо, его производных может привести к появлению в системе их протонированной формы. В данном случае параллель-

но с (1) возможна реакция разряда, которая применительно к присутствию в среде гуанидина и его производных имеет вид:



где  $\text{R-NH}_3^+$  – продукт протонирования молекулярной формы азотсодержащего вещества. Соответственно, вероятны и параллельные реакции, аналогичные электрохимической десорбции (2), типа (6):



Согласно [11], рK<sub>a</sub> протонированной формы гуанидина (ГУ) составляет от 11 до 13,6 единиц, для ряда его производных эта величина находится в пределах 12,8–13,6 [11]. Следовательно, действительно выражение

$$K_a = [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}] [\text{H}^+] / [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+],$$

откуда

$$1/K_a = [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+] / [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}] [\text{H}^+]$$

и для рK<sub>a</sub> = 11 имеем:

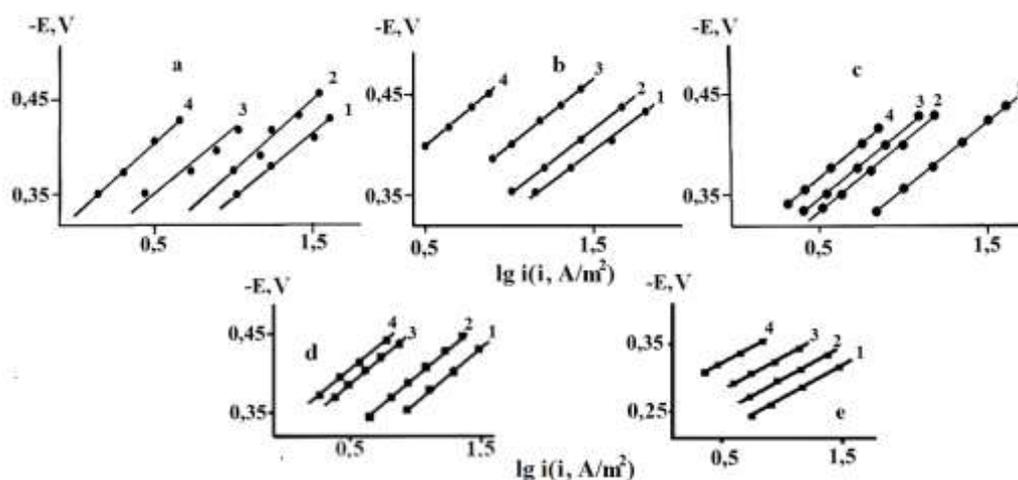
$$[(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+] / [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}] = 10^{11} \cdot [\text{H}^+].$$

Тогда, при  $C_{\text{H}^+} = 10^{-2}$ – $1,0$  моль/л отношение равновесных концентраций ионов гуанидиния и непротонированной формы составляет  $10^9$ – $10^{11}$ . Таким образом, в водных средах молекулярная форма гуанидина (ГУ) практически отсутствует при  $C_{\text{H}^+} > C_{\text{гуанидина}}$ , и одновременно понижается исходное содержание ионов гидроксония.

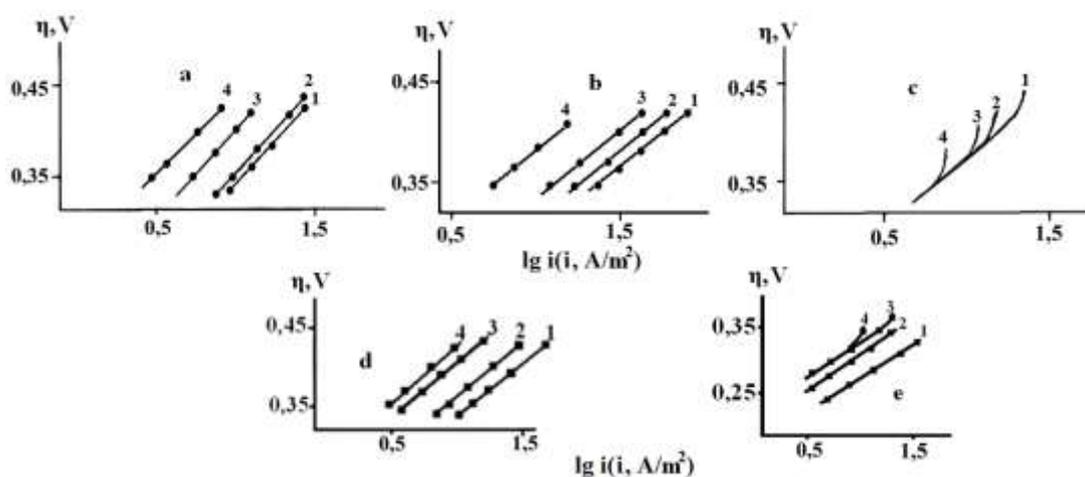
Величины рK<sub>a</sub> фенилбигуанидина (ФБГ), о-фторфенилбигуанидина (о-ФФБГ), м-нитрофенилбигуанидина (м-НФБГ) и данных по распределению дробных электрических зарядов на атомах в их молекулах в литературе нам найти не удалось. Поэтому посредством квантовомеханического расчета с использованием полуэмпирического метода сопряженных направлений была оценена электронная структура молекулярных форм гуанидина, бигуанидина, ФБГ, о-ФФБГ и м-НФБГ и соответствующих протонированных образований. Уравнение Шредингера (Schrödinger) решалось с использованием ряда приближений и упрощений с учетом, в частности, учета только валентных электронов. Применяли стандартные не оптимизированные базисные функции орбиталей.

Гуанидин  $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$  и катион  $\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}(\text{NH}_2)_2$  стабилизированы за счет делокализации электронов. Заряды на атомах азота в структуре бигуанидина (БГ) несколько ниже, хотя и незначительно, чем в гуанидине, и при протонировании не происходит полного выравнивания зарядов, а значит, и связанной с этим стабилизации структуры. Следовательно, можно сделать вывод о том, что основность бигуанидина, в первом приближении, несколько ниже, чем у гуанидина. Это удовлетворительно согласуется с величинами рK<sub>a</sub> протонированных форм ГУ и БГ, полученными экспериментально [11] и равными соответственно 13,6 и 12,8.

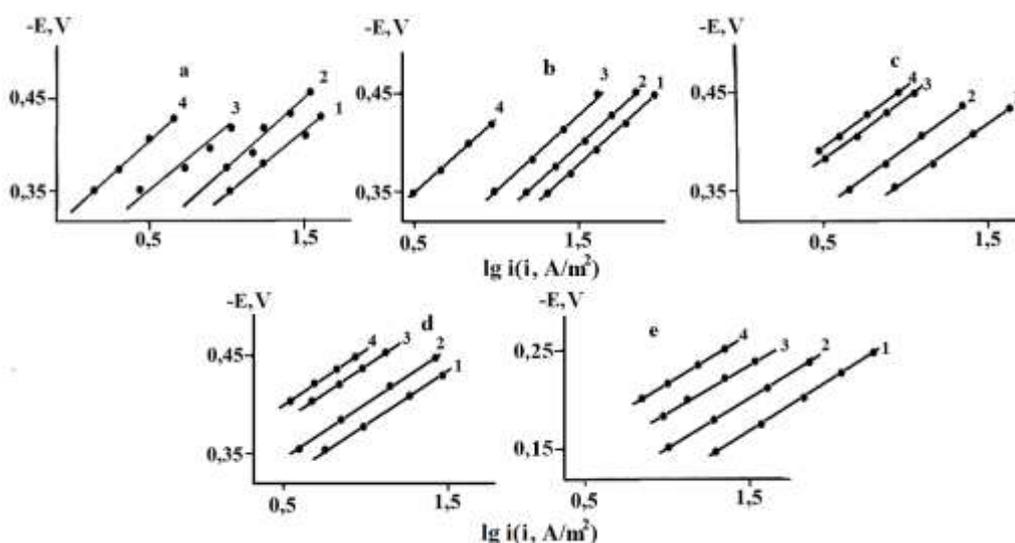
Резюмируя результаты квантово-механического расчета, можно сказать, что, вопреки ожиданиям, заряды на атомах азота фенилбигуанидина, орто-фторфенилбигуанидина и м-нитрофенилбигуанидина



**Рис. 1.**  $E, \lg i$  зависимости на железе в  $x$  М HCl +  $(1-x)$  М LiCl растворах. а – фоновые растворы и содержащие 0,5 мМ гуанидина (b), ФБГ(c), о-ФББГ (d), м-НФБГ (e).  $x$ , моль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,50; 4 – 0,99



**Рис. 2.**  $\eta, \lg i$  зависимости на железе в  $x$  М HCl +  $(1-x)$  М LiCl растворах. а – фоновые растворы и содержащие 0,5 мМ гуанидина (b), ФБГ(c), о-ФББГ (d), м-НФБГ (e).  $x$ , моль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,50; 4 – 0,99



**Рис. 3.**  $E, \lg i$  зависимости на железе в  $x$  М HCl +  $(1-x)$  М LiCl растворах. а – фоновые растворы и содержащие 5,0 мМ гуанидина (b), ФБГ(c), о-ФББГ (d), м-НФБГ (e).  $x$ , моль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,50; 4 – 0,99

Таблица 1

Кинетические параметры РВВ на железе в кислых хлоридных водных растворах с постоянной ионной силой, равной 1, в присутствии гуанидина и его производных. Числитель – эксперимент, знаменатель – требование теории

$C_{\text{ПАВ}},$ 2 ммоль/л	$-\frac{dE}{d \lg i_k}, \text{ В}$	$\frac{dE}{d \lg C_{\text{H}^+}}, \text{ В}$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{\text{H}^+}}\right)_E$	$\frac{d\eta_{\text{H}}}{d \lg i_k}, \text{ В}$	$-\frac{d\eta_{\text{H}}}{d \lg C_{\text{H}^+}}, \text{ В}$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{\text{H}^+}}\right)_\eta$
гуанидин						
0	0,110/0,116	0,085/0,116	0,85/1,0	0,110/0,116	0,060/0,058	0,55/0,50
0,5	0,110/0,116	0,100/0,116	0,85/1,0	0,110/0,116	0,050/0,058	0,45/0,50
1,0	0,120/0,116	0,100/0,116	0,85/1,0	0,120/0,116	0,080/0,058	0,55/0,50
5,0	0,120/0,116	0,070/0,116	0,80/1,0	0,120/0,116	0,060/0,058	0,45/0,50
10,0	0,120/0,116	0,065/0,116	0,80/1,0	0,120/0,116	0,050/0,058	0,45/0,50
фенилбигуанидин						
0,5	0,115/0,029*	0,055/0,058	0,50/0,50	0,115/0,030*	0/0	0/0
1,0	0,125/0,029*	0,075/0,058	0,50/0,50	0,125/0,030*	0/0	0/0
5,0	0,125/0,140	0,090/-**	0,60/0,75	0,125/0,79	0,035/-**	0,15/0,25
10,0	0,130/0,140	0,065/-**	0,75/0,75	0,130/0,79	0,035/-**	0,25/0,25
о-фторфенилбигуанидин						
0,5	0,115/0,116	0,115/0,116	0,80/1,00	0,115/0,116	0,060/0,058	0,50/0,50
1,0	0,110/0,029*	0,065/0,058	0,50/0,50	0,110/0,029*	0/0	0/0
5,0	0,115/0,140	0,075/-**	0,75/0,75	0,115/	0,035/-**	0,25/0,25
10,0	0,120/0,140	0,060/-**	0,75/0,75	0,120/	0,025/0,25	0,25/0,25
м-нитрофенилбигуанидин						
0,5	0,100/0,140	0,070/-**	0,75/0,75	0,100/0,079	0,070/-**	0,25/0,25
1,0	0,125/0,140	0,075/-**	0,75/0,75	0,125/0,079	0,040/-**	0,25/0,25
5,0	0,100/0,116	0,100/0,116	0,75/1,00	0,100/0,0116	0,060/0,058	0,50/0,50
10,0	0,130/	0,090/	0,60/0,75	0,130/0,079	0,035/-**	0,30/0,025

Примечания: \* – величина практически никогда не наблюдается; \*\* – теоретические данные отсутствуют.

несколько выше, чем в молекуле бигуанидина, но меньше, чем в молекуле гуанидина. При протонировании невозможно достичь выравнивания зарядов за счет делокализации электронной плотности в фенилбигуанидине, о-фторфенилбигуанидине и м-нитрофенилбигуанидине, поэтому нами постулируется, что ФБГ, о-ФБГ и м-НФБГ существенно не различаются по основности. Однако она все же несколько ниже, чем гуанидина, но значительно выше, чем пиридина [11]. Иначе говоря, имеет место неравенство:

$$pK_{\text{aNH}_2(\text{NH}_2)_2} > (pK_{\text{a}}^{\text{ФБГH}^+} \approx pK_{\text{a}}^{\text{о-ФБГH}^+} \approx pK_{\text{a}}^{\text{м-НФБГH}^+}) > pK_{\text{a}}^{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+}$$

и

$$(11,0-13,6) > pK_{\text{a}i} > 5,23 [11].$$

В силу этого предыдущее неравенство можно заменить следующим:

$$pK_{\text{a}}^{\text{ФБГH}^+} \approx pK_{\text{a}}^{\text{о-ФБГH}^+} \approx pK_{\text{a}}^{\text{м-НФБГH}^+} \approx 11...13,6,$$

принимая, что протонирование гуанидина, бигуанидина, ФБГ, о-ФБГ и м-НФБГ практически идентично.

Принимая, что все вводимые в фоновые растворы продукты (гуанидин, фенилбигуанидин, о-фторфенилбигуанидин, м-нитрофенилбигуанидин) протонируются практически полностью и обозначая их концентрацию  $C_i$ , следует отметить, что концентрация их протонированной формы также равна  $C_i$ . Если  $C_i = \text{const}$ , то

постоянными являются и равновесные значения  $C_{\text{H}^+}$  ( $C_{\text{H}^+}$ , равн.), равные

$$C_{\text{H}^+, \text{равн.}} = C_{\text{H}^+, \text{исх}} - C_i. \quad (7)$$

Эксперименты в подавляющем большинстве случаев проведены при соотношении  $C_i \ll C_{\text{H}^+, \text{равн.}}$ . В водных средах порядок скорости РВВ по гуанидину и его производным равен или близок к нулю. Следовательно, реакцией типа (6) можно пренебречь. В водных средах порядок скорости РВВ по гуанидину и его производным равен или близок к нулю. Следовательно, реакцией типа (6) можно пренебречь.

Во всех случаях кинетика РВВ не зависела от угловой скорости вращения дискового электрода.

Характер зависимости скорости РВВ от потенциала электрода и концентрации ионов водорода (рис. 1а – 1е) показывает, что величина  $d \lg i_k / d \lg C_{\text{H}^+}$  меняется при введении уже минимальной концентрации добавки (0,5 мМ) производных гуанидина и их замене друг другом. Это особенно четко проявляется при сопоставлении результатов, полученных в фоновых растворах (рис. 1а) и содержащих ФБГ (рис. 6с). Еще более сильное влияние этих факторов наблюдается в случае оценки зависимости скорости РВВ от величины перенапряжения водорода (рис. 2). Например, в присутствии фенилбигуанидина связь  $i_k$  с  $\eta$  вообще отсутствует (рис. 2с).

Подобная картина имеет место и при увеличении концентрации добавок на порядок (5 мМ, рис. 3), когда вновь в координатах  $\lg i_k$ ,  $\eta$  особенности в относитель-

ном расположении кривых при изменении природы добавок проявляются более четко.

Для оценки замедленной стадии использованы следующие кинетические параметры  $dE/d\lg i_k$ ;  $dE/d\lg C_{H^+}$ ;  $(\partial \lg i_k / \partial \lg C_{H^+})_E$ ;  $d\eta/d\lg i_k$ ;  $d\eta/d\lg C_{H^+}$  и  $(\partial \lg i_k / \partial \lg C_{H^+})_\eta$ . Их соответствующие величины

для достаточно широкого интервала добавок приведены в табл. 1. В ней в числителе показаны экспериментально наблюдаемые величины, в знаменателе – требуемые теорией для РВВ с соответствующей замедленной стадией.

Согласно теоретическому анализу, проведенному в [12–13], в условиях замедленной латеральной диффузии должны наблюдаться кинетические параметры  $d\eta/d\lg i_k$  и  $(\partial \lg i_k / \partial \lg C_{H^+})_\eta$ , равные, соответственно, 0,079 В и 0,25. Значение  $(\partial \lg i_k / \partial \lg C_{H^+})_E$  составляет 0,75. Величина  $d\eta/d\lg C_{H^+}$  авторами не оценивалась.

Помимо этого отметим, что в условиях замедленной стадии (3) величина тафелевского наклона катодных поляризационных кривых должна составлять  $2,303RT/2F$ , или 0,029 В при 295 К. Однако это значение практически никогда не наблюдается, что, в соответствии с [14], объясняется энергетической неоднородностью активных центров, ведущих к зависимости

$$\eta = \text{const} + (RT/2\beta F)\lg i_k$$

с  $\beta < 1$  ( $i_k$  – плотность внешнего катодного тока).

Согласно данным табл. 1 и экспериментальным величинам, полученным в [6], в фоновых растворах на железе РВВ протекает через последовательные стадии (1) и (3) в условиях замедленного разряда. Та же картина, по-видимому, наблюдается и в присутствии 0,5 мМ гуанидина и о-ФФБГ, т. к. нет основания показать, что наличие этих ПАВ может изменить стадию (3) удаления  $H_{\text{адс}}$  на реакцию (2). С введением 0,5 мМ фенилбигуанидина картина существенно отлична, а лимитирующей становится реакция Тафеля. Одновременно это является косвенным доказательством того, что в присутствии изученных ПАВ удаление  $H_{\text{адс}}$  протекает именно посредством химической рекомбинации.

Интересно, что при наличии м-НФБГ реакция Тафеля становится замедленной уже при содержании 0,1 и 0,3 мМ м-НФБГ, а увеличение концентрации м-нитрофенилбигуанидина до 0,5 мМ приводит к контролирующей латеральной диффузии.

Повышение концентрации ГУ на порядок не сказывается на природе замедленной стадии, которой остается реакция (1).

Подобное содержание в растворе ФБГ вместо ГУ, т. е. появление в молекуле фенильной группировки приводит, по-видимому, к некоторой промежуточной ситуации с РВВ, когда скорости стадий химической рекомбинации и латеральной диффузии ЛД становятся соизмеримыми при квазиравновесной реакции разряда. Это подтверждается следующим:

– некоторым увеличением значения кинетического параметра  $dE/d\lg C_{H^+}$  (табл. 1);

– значениями  $-d\eta/d\lg C_{H^+}$  и  $(\partial \lg i_k / \partial \lg C_{H^+})_\eta$ , первое приближается к 0,25, второе несколько возрастает  $(\partial \lg i_k / \partial \lg C_{H^+})_\eta$ ;

– переход к замедленной латеральной диффузии с увеличением  $C_{\text{ФБГ}}$  вдвое (табл. 1).

Замена 5 мМ ФБГ на ту же концентрацию о-ФФБГ приводит к лимитирующей стадии ЛД без промежуточной картины, когда соизмеримыми являлись бы скорости реакции Тафеля и ЛД. Видимо, эта ситуация реализуется и при  $C_{\text{о-ФФБГ}} < 5$  мМ, но в наших экспериментах в концентрационном интервале  $1 < C_{\text{о-ФФБГ}} < 5$  мМ ее обнаружить не удалось. Последующий рост  $C_{\text{о-ФФБГ}}$  до 10 мМ не изменяет природы лимитирующей стадии и лишь при  $C_{\text{о-ФФБГ}} \geq 30$  мМ вновь замедлена реакция разряда. Можно предположить, что появление атома фтора в качестве заместителя в фенильном ядре способствует переходу к лимитирующей латеральной диффузии.

м-НФБГ повел себя несколько необычно. Его сравнительно малые концентрации в объеме раствора ( $C_{\text{м-НФБГ}} \leq 1,0$  мМ) приводят к замедленной латеральной диффузии, но при  $C_{\text{м-НФБГ}} = 5$  мМ реализуются кинетические параметры, величины которых достаточно близко соответствуют требованиям теории замедленного разряда.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в раствор целого ряда поверхностно-активных веществ – гуанидина и его производных – позволяет менять природу замедленной стадии реакции выделения водорода на железе согласно последовательности: замедленный разряд → лимитирующая химическая рекомбинация → замедленная латеральная диффузия → лимитирующая стадия разряда. В последнем случае лимитирующий разряд вероятнее всего протекает на поверхности ад-атомов водорода либо молекул ПАВ, образующих первый адсорбированный монослой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kuznetsov V.V., Haldeev G.V., Kichigin V.I. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.
2. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Kopylova E.Yu. // Electrochemistry (Rus). 2003. V. 39. P. 832-839.
3. Vigdorovich V.I., Matveeva M.V. // Electrochemistry (Rus). 2006. V. 42. P. 1480-1487.
4. Vigdorovich V.I., Alyohina O.V. // Electrochemistry (Rus). 2005. V. 41. P. 1178-1184.
5. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shell N.V., Zarapina I.V., Matveeva M.V. // Electrochemistry (Rus). 2007. V. 43. P. 843-850.
6. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V., Kichigin V.I. // J. Electroanal. Chem. 2013. V. 689. P. 117-123.
7. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V. // J. Electroanal. Chem. 2011. V. 653. P. 1-6.
8. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V. // Protection of Metals a. Chemistry Surfaces. 2011. V. 47. P. 684-690.
9. Бальбин Д.В., Кузина О.Ю., Цыганкова Л.Е., Вигдорovich В.И. // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2013. Т. 18. Вып. 1. С. 375-380.
10. Физико-химические методы анализа (практическое руководство) / ред. В.Б. Алесковский и К.Б. Яцимирский. Л.: Химия, 1971. 424 с.
11. Albert A., Sergt C. Konstanty ionizatsii kislot i osnovaniy (Rus). М.: Khimiya, 1964.
12. Введенский А.В. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 23-29.
13. Введенский А.В., Гуторов И.А., Морозова Н.Б. Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 12. № 3. С. 288-300.
14. Frumkin A.N., Bogotsky B.S., Iofa Z.A., Kabanov B.N. Kinetics of Electrode Process. М.: MSU, 1952.
15. Frumkin A.N. Selected Works: Hydrogen Overvoltage. М.: Nauka, 1987 (Rus).

16. Chialvo M.R.G., Chialvo A.C. // J. Electrochim. Acta. 1998. V. 44. P. 841-845.
17. Chialvo M.R.G., Chialvo A.C. // J. Electrochim. Soc. 2000. V. 147. P. 1619-1622.
18. Gabrielli C., Grand P.P., Lasia A., Perrot H. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. P. 1925-1936.
19. Lukaszewski M., Kedra T., Czerwinski A. // J. Electroanal. Chem. 2010. V. 638. P. 123-130.
20. Daoping T. al. // J. Electroanal. Chem. 2010. V. 644. P. 144-149.
21. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V. // J. Electroanal. Chem. 2011. V. 653. P. 1-6.
22. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V., Kichigin V.I. // J. Electroanal. Chem. V. 2013. V. 689. P. 117-123.
23. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Vigdorovich M.V. // Electroanalytical Chemistry Research Developments / P.N. Yiang (Ed.). N. Y.: Nova Publishers, 2006. P. 135-182.
24. Devanathan M.A.V., Stachurski Z. // Electrochem. Soc. 1964. V. 111. № 5. P. 619-623.
25. Gokhstein A.Ya. // Electrochemistry (Rus). 1970. V. 6. P. 979.
26. Gokhstein A.Ya. // Electrochemistry (Rus). 1971. V. 7. P. 594.
27. Toya T., Ito T., Ishi I. // Electrochemistry (Rus). 1978. V. 14. P. 703-714.
28. Horiuti J., Toya T. Solid State Surface Sciences. V. 1 / M. Green, Marcel Dekker (Eds.). N. Y., 1969. P. 1-86.
29. Bucur R.V., Bota F. // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. P. 521-525.
30. Bucur R.V., Bota F. // Electrochim. Acta. 1983. V. 28. P. 1373-1378.
31. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. // Protection of Metals. 2007. V. 43. P. 628-636.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Balybin D.V., Kuzina O.Y. KINETICS AND RATE DETERMINING STAGE MANAGEMENT OF HYDROGEN EVOLUTION REACTION ON IRON

Influence of nature and concentration (1–10 mM) of surface active substances (SAS) – guanidine and its derivatives: phenylbiguanidine, o-fluorophenylbiguanidine, m-nitrophenylbiguanidine – on hydrogen evolution reaction (HER) kinetics and rate determining stage nature on iron is studied in acidic chloride solutions with constant ionic strength equal to 1. The rate determining stage of HER changes in dependence on nature and concentration of SAS. In a number of cases its type changes according to the row: slow discharge → limiting chemical recombination → slow surface diffusion → limiting discharge.

*Key words:* hydrogen ion; discharge; iron; guanidine; derivatives; acidic medium; rate determining stage; nature; management.

УДК 620.193

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА ЖЕЛЕЗЕ, УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ И МЕДИ ПОД ТОНКИМИ МАСЛЯНЫМИ ПЛЕНКАМИ

© В.И. Вигдорovich, Е.В. Дубинская, А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина

*Ключевые слова:* пленка; структура; раствор; электролит; диффузия; кинетика разряда; ионы водорода; кислород; ионизация металла.

Исследована структура масляных пленок и их влияние на кинетику реакции выделения водорода, катодного восстановления растворенного кислорода и анодной ионизации углеродистой стали и меди.

Пленки, принудительно наносимые на самые различные поверхности твердых тел или формирующиеся самопроизвольно, распространены чрезвычайно широко. Это касается и процессов коррозии металлических материалов, о которых пойдет речь в настоящей работе. Наносимыми являются, например, защитные масляные пленки, самопроизвольно формирующиеся оксидные образования в водных растворах на железе и сталях, а в сероводородных и углекислотных средах – полисульфидные или карбонатные. Пленки подобного типа всегда носят защитный характер, хотя характеризуются, конечно, весьма различной эффективностью и практически никогда не обладают способностью стимулировать коррозию.

Обычно замедление процессов, протекающих в присутствии защитных пленок, интерпретируется как результат блокировки корродирующей поверхности. При этом доля поверхности  $\Theta$ , занятой веществом-блокиратором, может находиться в интервале:

$$0 \leq \Theta \leq 1.$$

Нижний предел соответствует полному отсутствию блокиратора, верхний – максимальному монослойному

покрытию им поверхности и возможному прекращению доступа к ней реагирующих частиц, естественно, при отсутствии в покрытии пор, или непроницаемости беспористых образований. Вместе с тем подобные пленки могут иметь несплошности и быть способными за счет этого пропускать реагенты к поверхности твердой фазы. К таким веществам в условиях коррозии следует отнести молекулы воды, растворенного кислорода, ионы  $H^+$  либо другие многочисленные катодные деполяризаторы. При этом некоторые пленки, например оксидные, могут химически или электрохимически растворяться на границе раздела «пленка – среда» и нарастать со стороны границы раздела «твердая фаза – оксид». Под химическим растворением, как правило, следует понимать процессы, в которых реакции окисления и восстановления протекают в одном акте, под электрохимическим – когда они пространственно разделены. Пленки могут быть анодно- или катоднопроницаемыми, в результате чего возможен отвод продуктов коррозии и, как уже отмечалось, подвод катодного деполяризатора. Однако во всех этих случаях речь идет о классических коррозионных процессах, затормаживаемых в результате воздействия тех или иных факто-