LJOURNAL.RU
IVANOV MANAGEMENT GROUP IMG

Балыбин Д.В., Корякина Е.А., Попова О.В.
Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина
Тамбов, Россия

doi: 10.18411/sr-10-02-2017-3-01
idsp 000001:sr-10-02-2017-3-01

Влияние производных гуанидина на кинетику и природу замедленной стадии реакции выделения водорода на железе в кислых хлоридных средах

Реакция катодного выделения водорода (РВВ) – одна из наиболее изученных [1 – 4], обобщённых [5 – 7] и изучаемых в настоящее время [8 - 14], так как она во многом является определяющей для интерпретации закономерностей электрохимической кинетики. Одновременно трудно переоценить ее роль и при решении прикладных вопросов, в частности, защиты металлов от коррозии [15, 16] и проблем водородной энергетики, связанных с получением электролитического водорода и его аккумулированием [17, 18].

Известно, что за стадией разряда

$$H^{+}_{solv} + e \rightarrow H_{адс} + solvent \qquad (1)$$

где solvent – молекула, сольватирующего протон, растворителя, последующий сток Надс может протекать по реакциям Гейровского

$$H{+}solv{+}Надс + e \rightarrow H2 + solvent \qquad (2)$$

или Тафеля

$$Надс + Надс \rightarrow H2 \qquad (3)$$

и одна из стадий (1) – (3), в зависимости от природы растворителя или состава электролита, часто оказывается лимитирующей [1 – 13].

Абсолютные значения величин кинетических параметров РВВ зависят от природы лимитирующей стадии и поддержании при их оценке постоянных потенциала электрода E или перенапряжения водорода η, [1 – 5]. Помимо этого они обусловлены и характером изотермы, которой подчиняется адсорбция атомарного водорода, образующегося на стадии (1). Так, согласно [8], при выполнимости изотермы Фрумкина и реализации механизма Фольмера – Гейровского в условиях замедленного разряда (k2/k1 >> 1) величина тафелевского наклона (bk) составляет 2,303 RT/(1-α)F и соответственно при α = 0,5 bk равен 0,116 В (25 0С) [8]. Здесь ki – константа скорости реакции, а цифра в нижнем

индексе указывает на номер соответствующей стадии РВВ. При соотношении k2/k1 << 1 и η ≤ RT/F bk составляет 0,090 В и, наконец, в случае η > RT/F значение bk вновь увеличивается до 0,118 В.

В случае механизма Фольмера – Тафеля и k3/k1 << 1 bk должен составлять 2,303 RT/2F [8].

Согласно [4], в случае замедленной рекомбинации bk = 2,303 RT/2F (что практически никогда не выполняется), а величины $\partial \lg i_k / \partial \lg C_{H^+}$ и $\partial \eta / \partial \lg C_{H^+}$ равны нулю. Отмечается, что в области энергетической неоднородности поверхности и линейной зависимости энергии адсорбции от Θ, как правило, выполняется уравнение [4]

$$\eta = const + (RT/2\beta)\ln ik \qquad c \quad \beta < 1$$

Среди исследователей нет единства мнений и относительно природы замедленной стадии РВВ на различных металлах в средах с фиксированным составом электролита. Обзор подобных данных приведен в [19].

Методика эксперимента.

Исследования проведены при комнатной температуре в водородной атмосфере на железе «армко» (с химическим составом, масс. %: C – 0,02; Mn – 0,035; Cr – 0,14; S – 0,02; P – 0,025) в водных (бидистиллят) и комплексным электролитом состава x M HCI + (1 – x) M LiCI. Исходный растворитель насыщали хлористым водородом, получаемый взаимодействием NaC1 с раствором H2SO4 и последующим доведением до заданной концентрации HC1. Хлористый литий квалификации «х.ч.» предварительно сушили при 107 ± 5 ºС и затем растворяли в рабочем растворе в заданном количестве. Исследования проведены посредством потенциостатической поляризации (потенциостат IPC–PRO) в двух экспериментальных сериях: относительно равновесного водородного электрода в том же рабочем растворе (что позволяло непосредственно оценивать связь кинетики процесса с перенапряжением водорода) и водного насыщенного хлоридсеребряного электрода.

Железный электрод армировали в оправу из эпоксидной смолы с отвердителем полиэтиленполиамином. Рабочую поверхность (1 см2) полировали наждачной бумагой разных номеров, обезжиривали ацетоном, промывали рабочим растворителем и сушили фильтровальной бумагой. Использована трехэлектродная электрохимическая ячейка из стекла «Пирекс» с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами.

Экспериментальные результаты.

Квантово-механический расчёт структуры п-МФБГ.

Гуанидин является одним из наиболее сильных однокислотных органических оснований с рКа протонированной формы, равной, по одним данным 13,6, по другим – 11 [20]. Для фенилбигуанидина (ФБГ), орто-фторфенилбигуанидина (о-ФФБГ), пара-метоксифенилбигуанидина (п-МФБГ) достоверных данных о кислотно-основных свойствах в литературе нет,

можно лишь полагать на основе квантово-механического расчёта [20], что эти производные гуанидина обладают выраженными основными свойствами. Согласно данным [20], можно записать

рКап-МФБГН+ ≈ рКаФБГН+≈ рКао-ФФБГН+ ≈ рКап-МФБГН+ ≈ 11…13,6,

подчёркивая тем самым, что протонирование ФБГ, о-ФФБГ, м-НФБГ и гуанидина практически идентично.

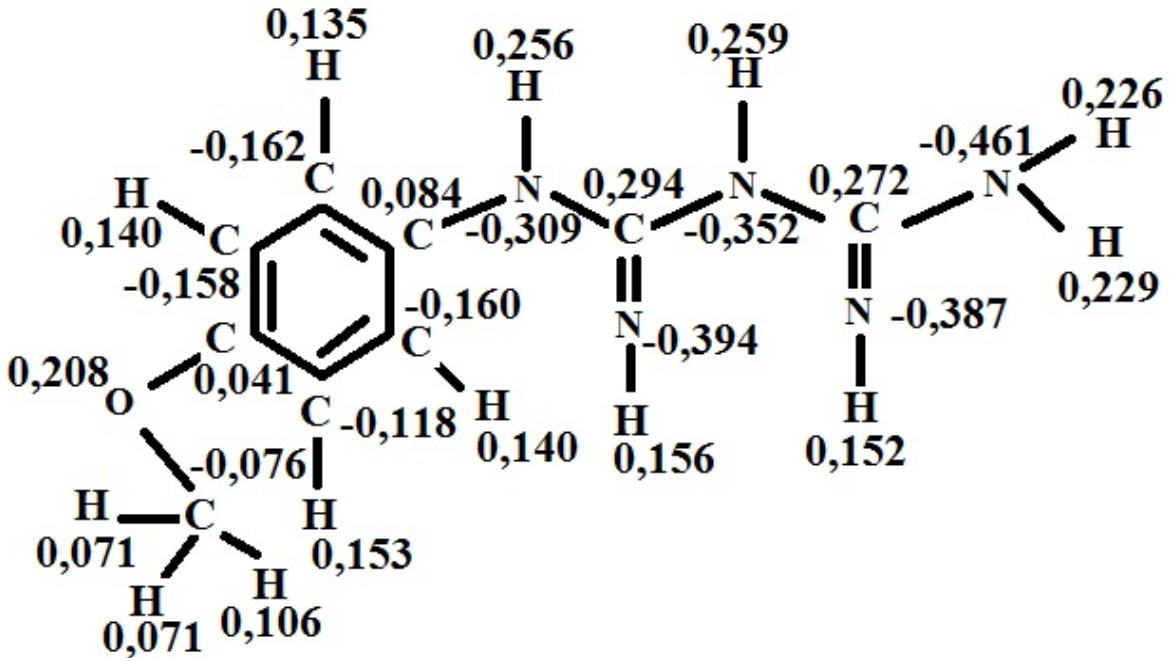

Рис. 1. Распределение электронной плотности в молекуле пара-метоксифенилбигуанидина.

Сравнивая дробные электрические заряды на атомах азота в молекулах производных гуанидина [20], в том числе и п-МФБГ (рис.1) приходим к выводу, что они существенно не изменяются, а, следовательно, и основные свойства рассмотренных соединений ряда гуанидина.

Таким образом, протонирование гуанидина, ФБГ и п-МФБГ тоже практически идентично, а, следовательно, и основные свойства рКаГУН+ ≈ рКаФБГН+ ≈ рКап-МФБГН+ ≈ 11…13. Из этого следует, что равновесие

$$H_3O^+ + n\text{-}МФБГ \rightarrow n\text{-}МФБГН^+ + H_2O$$

практически нацело сдвинуто в сторону образования ониевой формы.

Электрохимические измерения.

В фоновых водных растворах на железе замедлена стадия разряда (таблица 1). Для выяснения влияния содержания п-МФБГ на кинетику РВВ при различной кислотности (CHCl = 0,05; 0,10; 0,50 и 0,99, моль/л) добавка вводилась в рабочие растворы в количестве 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 ммоль/л.

При наличии 0,5 мМ добавки (рис. 2) величины $\left(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+}\right)_E$ и $\left(\partial \lg i_K / \partial \lg c_{H^+}\right)_\eta$ становятся равными соответственно 0,8 и 0,6 (таблица 1), что существенно не отличается от тех же кинетических параметров в фоновых растворах.

Таблица 1

Кинетические параметры РВВ на железе в растворах системы H2O – HC1 – n-МФБГ с составом электролита x M HC1 + (1-x) M LiC1.

$C_{п\text{-}МФБГ}$, ммоль/л	$-\frac{dE}{d\lg i_k}$, В	$-\frac{dE}{d\lg C_{H^+}}$, В	$\left(\frac{\partial \lg i_K}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_E$	$\frac{d\eta_H}{d\lg i_k}$, В	$-\frac{d\eta_H}{d\lg C_{H^+}}$, В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_\eta$
0	0,115	0,110	0,90	0,115	0,060	0,50
0,5	0,135	0,085	0,80	0,135	0,080	0,60
1,0	0,130	0,065	0,85	0,130	0,085	0,60
5,0	0,130	0,085	0,60	0,130	0	0
10,0	0,120	0,075	0,55	0,120	0	0

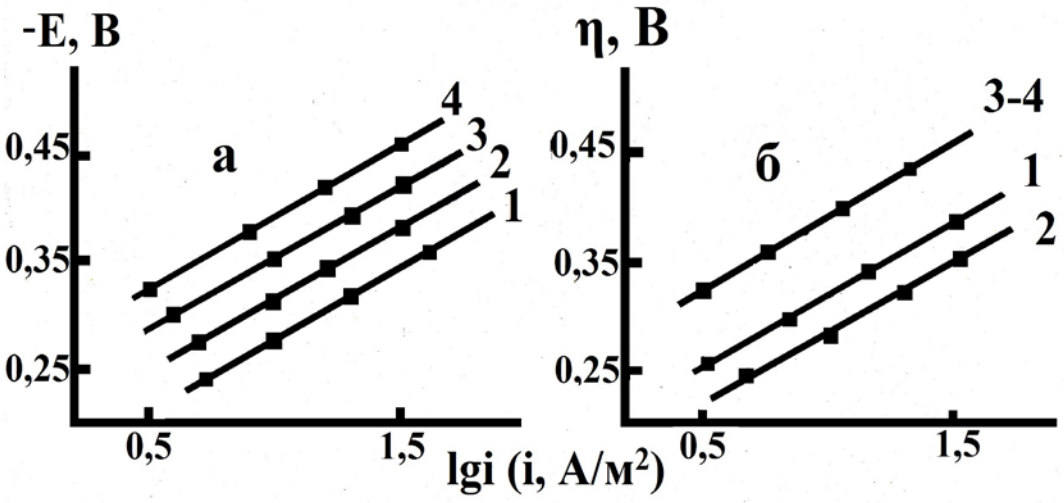

Рис. 2. Влияние концентрации ионов водорода, потенциала электрода (а) и перенапряжения (б) водорода, на кинетику реакции выделения водорода на железе в фоновых водных растворах с составом электролита x M HCl + (1 – x) M LiCl, содержащих 0,5 мМ n-МФБГ. Величина x, моль/л: 1 – 0,99; 2 – 0,50; 3 – 0,10; 4 – 0,05.

Увеличение концентрации добавки вдвое не приводит к существенным изменениям кинетических параметров (таблица 1). В присутствии 5 и 10 мМ (рис. 3) наблюдаются кинетические параметры, которые наиболее согласуются с теорией замедленной рекомбинации, в этом случае лимитирует реакция Тафеля, величины $\left(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+}\right)_E$ и $\left(\partial \lg i_K / \partial \lg c_{H^+}\right)_\eta$ становятся равными соответственно 0,6/0,55 и 0 (таблица 1). Таким образом, происходит смена природы лимитирующей стадии, что неоднократно наблюдалось в работе [20]. В данном случае лимитирующие стадии меняются в ряду: замедленный разряд – замедленная химическая рекомбинация, однако, чаще всего, такая смена происходит через лимитирующую латеральную диффузию, теоретические закономерности кинетики которой детально рассмотрены в [21] и экспериментально наблюдались в [20]. Следовательно, чтобы идентифицировать замедленную латеральную диффузию в исследуемом концентрационном интервале (0 – 10 мМ п-МФБГ), необходимо рассмотреть промежуточные концентрации, принадлежащие интервалу 1 – 5 мМ, где и наблюдается резкий

скачок кинетических параметров, соответствующих определённым лимитирующим стадиям.

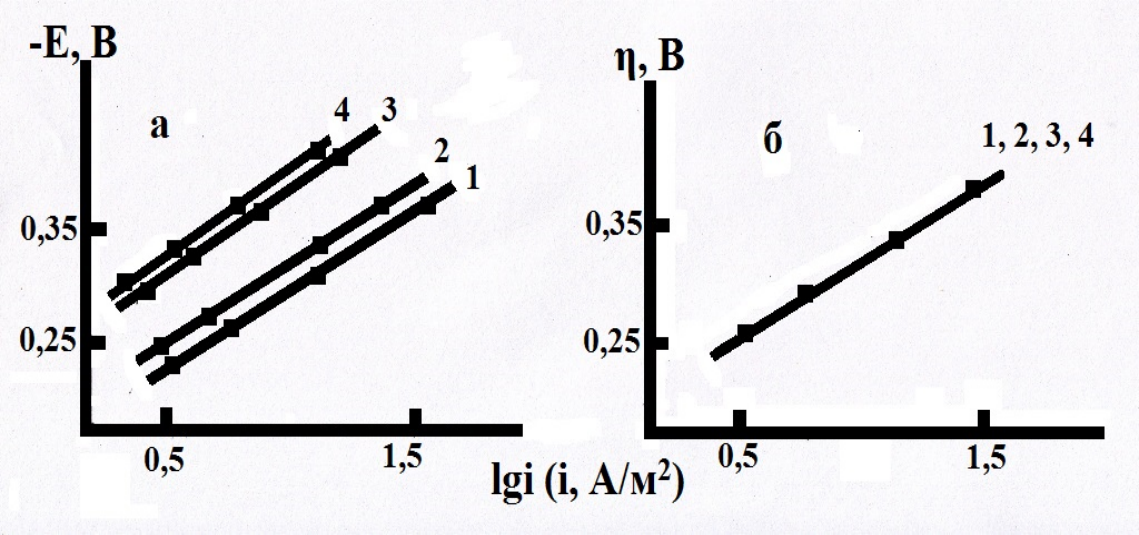

Рис. 3. Влияние концентрации ионов водорода, потенциала электрода (а) и перенапряжения (б) водорода, на кинетику реакции выделения водорода на железе в фоновых водных растворах с составом электролита x M HCl + (1 – x) M LiCl, содержащих 10,0 мМ п-МФБГ. Величина x, моль/л: 1 – 0,99; 2 – 0,50; 3 – 0,10; 4 – 0,05.

Примечательным является тот факт, что с увеличением кислотности среды возрастает порядок реакции выделения водорода на железе по ионам пара-метоксифенилбигуанидиния (таблица 2). С одной стороны, это говорит о ингибирующих свойствах данного производного гуанидина, с другой – абсолютно противоположные данные получены в [20] в отношении непосредственно гуанидина в растворителях различной природы (индивидуального водного и смешанного этиленгликоль – водного), где порядок реакции был либо нулевой, либо положительный. Таким образом, наличие дополнительных атомов азота, ответственных не только за протонирование, но и за адсорбцию на поверхности металла приводит к зависимости функциональных свойств рассматриваемой добавки от природы заместителя.

Таблица 2.

Влияние концентрации хлористого водорода на порядок катодной реакции по п-МФБГН+ на железе в водных растворах HCl с постоянной ионной силой, равной 1.

C_{H^+}, моль/л	$(dlgi_k/dlgC_{п\text{-}МФБГН^+})_{C_{H^+}}$
0,05	-0,070
0,10	-0,155
0,50	-0,145
0,99	-0,200

Как следует из таблицы 2, по мере возрастания кислотности среды при постоянной ионной силе порядок реакции по ионам пара-метоксифенилбигуанидиния становится все более отрицательным, иными словами, в рассматриваемом концентрационном интервале с увеличением концентрации кислоты возрастает ингибирующая роль п-МФБГ, что наиболее замечательно с точки зрения ингибирования коррозии металлов в кислых хлоридных средах.

Выводы

1. Согласно квантово-механическому расчёту протонирование гуанидина, ФБГ и п-МФБГ тоже практически идентично, а, следовательно, и их основные свойства.
2. Исследована кинетика и механизм катодного восстановления ионов водорода на железе в системе H2O – HCl – п-МФБГ как функция кислотности среды и концентрации п-МФБГ. В изученном концентрационном интервале наблюдается смена лимитирующих стадий: замедленный разряд → замедленная химическая рекомбинация.
3. Величина порядка реакции по ионам пара-метоксифенилбигуанидиния отрицательная и с ростом кислотности среды достигает минимального значения, равного -0,2, что указывает на ингибирующее свойства п-МФБГ.

Литература

1. 0fa5d91. Фрумкин А.Н., Долин П.И., Эршлер Б.В. // Ж. физич. химии. 1940. Т. 14. №7. С. 907 – 915.
2. Фрумкин А.Н. // Ж. физич. химии. 1950. Т. 24. №2. С. 244 – 253.
3. Фрумкин А.Н. // Ж. физич. химии. 1957. Т. 31. №8. С. 1875 – 1890.
4. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 319 с.
5. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1987. 240 с.
6. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Электродные процессы. М.: Наука, 1988. 373 с.
7. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979. 223 с.
8. Chialvo M.R.G., Chialvo A.C. // Electrochim. Acta 1998. V. 44. P. 841 – 851.
9. Chialvo M.R.G., Chialvo A.C. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 5. P.1619 – 1622.
10. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л., Цыганкова Л.Е. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437 – 1445.
11. Gabrielli C., Grand P.P., Lasia A., Perrot H. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. № 11. P.1925 – 1936.

12. Lukaszewski M., Kedra T., Czerwinski A. // J. Electroanalyt. Chem. 2010. V. 638. № 1. P. 123 – 130.
13. Daoping T. // J. Electroanalyt. Chem. 2010. V. 644. № 2. P. 144 – 149.
14. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V. // J. Electroanalyt. Chem. 2011. V. 653. № 1 – 2. P. 1 – 6.
15. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 592 с.
16. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 372 с.
17. Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.
18. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Гладышева И.Е., Кичигин В.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 2. С. 187 – 190.
19. Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение. 1993. 244 с.
20. Балыбин Д.В. Влияние гуанидина и фенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах HC1 // Автореф. дисс…канд. хим. наук. Тамбов. 2011. 20 с.
21. Введенский А.В., Гуторов И.А., Морозова Н.Б. Кинетика катодного выделения водорода на переходных металлах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. №4. С. 288 – 300.