

ЗАВИСИМОСТЬ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ КИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ НА ЖЕЛЕЗЕ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ДОБАВКИ И ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

Д. В. Бальбин¹, П. Н. Бернацкий¹✉,
В. М. Тютюнник², А. А. Мещерякова¹

Кафедра химии, pasha-bern@yandex.ru (1); ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», Тамбов, Россия; кафедра «Конструирование радиоэлектронных и микропроцессорных систем» (2); ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия

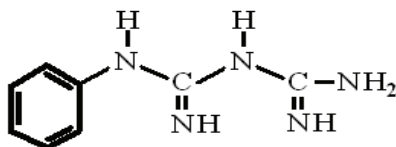
Ключевые слова: диффузия; железо; кинетика; лимитирующая стадия; разряд; рекомбинация; фенилбигуанидин; электрохимия.

Аннотация: Изучены природа лимитирующей стадии и кинетика реакции выделения водорода на железе в водно-этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой, равной 1, в присутствии фенилбигуанидина. При введении различных концентраций добавки в исследуемые системы природа лимитирующей стадии не изменяется. Кинетические параметры реакции выделения водорода с введением добавки несколько искажаются, но соответствуют теории замедленного разряда, порядки реакции по частицам добавки имеют отрицательные значения, что характеризует фенилбигуанидин как ингибитор катодного действия.

Введение

Исследование влияния природы индивидуального растворителя и растворителя, имеющего смешанный состав, на кинетику и механизм электродных реакций представляет собой глобальную научную задачу, к решению которой исследователи, по существу, только приступают. Роль растворителя как среды и как реагента не может быть однозначно без серьезных допущений выяснена без смены его природы в единых процессах. Это касается закономерностей химических и электрохимических процессов, как гомогенных, так и гетерогенных, протекающих не только в объеме жидкой фазы, но и на границе раздела фаз. Такой подход обусловлен невозможностью однозначной оценки влияния молекул сольвента на поведение системы в целом как с точки зрения состояния твердой фазы (электродов), границы раздела фаз, так и сольватационных эффектов объема раствора [1].

Цель работы – изучение кинетики реакции выделения водорода (РВВ) на железе и диффузии водорода через стальную мембрану из водно-этиленгликолевых растворов HCl с постоянной ионной силой, равной 1, содержащих фенилбигуанидин (ФБГ), молекулярная формула которого имеет вид



Методика эксперимента

Исследования проведены в водных и водно-этиленгликолевых (с 50 масс. % воды) растворах с составом электролита $xM HCl + (1 - x) M LiCl$, приготовленных насыщением исходных растворителей сухим хлористым водородом, с последующим разбавлением ими полученной системы до заданной кислотности и введением высушенного при $(107 \pm 5) ^\circ C$ хлорида лития. Кинетику РВВ исследовали при комнатной температуре на железе АРМКО в условиях потенциодинамической поляризации (скорость развертки 0,66 мВ/с, потенциостат Solartron 1255), водородной атмосферы, при комнатной температуре. Потенциалы были пересчитаны по стандартной водородной шкале. Электрохимические измерения проведены в двух экспериментальных сериях: в одной использован насыщенный водный хлоридсеребряный электрод сравнения, во второй – равновесный водородный электрод в том же рабочем растворе. Первый метод связан с возникновением потенциала жидкостной границы $HO-C_2H_4-OH / H_2O$, второй – ведет к зависимости потенциала электрода сравнения от кислотности среды, но позволяет непосредственно оценивать величину перенапряжения водорода, определяющую скорость катодного процесса. Потенциалы приведены по стандартной водородной шкале. Рабочий электрод с видимой поверхностью 1 см^2 армировали в оправу из эпоксицидной смолы, отвержденной полиэтиленполиамином, зачищали наждачной бумагой разных номеров и обезжиривали ацетоном. Фенилбигуанидин синтезирован непосредственно для рассматриваемых экспериментов.

Экспериментальные результаты

В целях идентификации характера контроля процесса рассматривали влияние скорости вращения дискового электрода на кинетику РВВ в присутствии ФБГ и в фоновых растворах. Соответствующие данные представлены на рис. 1, где видно, что РВВ протекает в условиях исключительно кинетических ограничений.

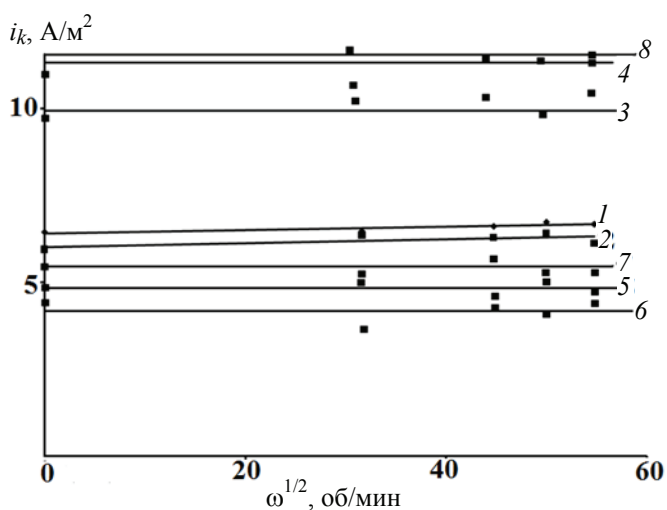


Рис. 1. Влияние частоты вращения дискового электрода СтЗ на катодный ток восстановления ионов водорода в водно-этиленгликолевых растворах:

1, 2 – 100 масс. % H_2O ; 3, 4 – содержащих 50 масс. % H_2O ; 5, 6 – содержащих 10 масс. % H_2O ; 7, 8 – условно безводный этиленгликоль. Состав электролита 0,1 М $HCl + 0,9 M LiCl$.

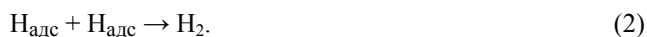
Состав раствора: 1, 3, 5, 7 – фоновые растворы; 2, 4, 6, 8 – фоновые растворы, содержащие 1 мМ ФБГ; $\Delta E_k = -50$ мВ; $\tau_{\text{выд}} = 300$ с

Таблица 1

**Влияние концентрации фенилбигуанидина
на кинетические параметры РВВ в водных растворах НС1**

$C_{\text{ФБГ}},$ ммоль/л	$-\frac{dE}{d \lg i_k}, \text{ В}$	$\frac{dE}{d \lg C_{\text{H}^+}}, \text{ В}$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{\text{H}^+}} \right)_E$	$\frac{d\eta_{\text{H}}}{d \lg i_k}, \text{ В}$	$-\frac{d\eta_{\text{H}}}{d \lg C_{\text{H}^+}}, \text{ В}$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{\text{H}^+}} \right)_\eta$
0	0,115	0,068	0,85	0,115	0,060	0,5
0,5	0,115	0,055	0,50	0,115	0	0
1,0	0,125	0,075	0,50	0,125	0	0
5,0	0,125	0,080	0,50	0,125	0,035	0,15
10,0	0,130	0,065	0,75	0,130	0,035	0,25

В чисто водных фоновых растворах закономерности, характеризующие кинетику РВВ, тождественны полученным ранее [2]. Как следует из полученных кинетических параметров (табл. 1), процесс протекает по механизму Фольмера (1) – Тафеля (2) с замедленной стадией разряда:



Однако при введении 0,5 мМ фенилбигуанидина ситуация меняется кардинально. Наличие уже столь малой концентрации ФБГ приводит к лимитирующей стадии рекомбинации (2) (см. табл. 1). Рост его содержания в 20 раз, в первом приближении, не изменяет наблюдаемой картины (табл. 2). Порядки реакции по фенилбигуанидину при $E = -0,4$ В и $\eta = 0,2$ В в растворах с $x = 0,1$ моль/л равны соответственно $-0,30$ и $-0,29$.

В целом закономерности, наблюдаемые в присутствии ФБГ, существенно отличаются от таковых при введении гуанидина, наличие которого не сказывается на природе замедленной стадии (уравнение (1)) [3].

Таблица 2

**Влияние концентрации фенилбигуанидина на кинетические параметры РВВ
в растворах, полученных растворением НС1 в водно-этиленгликолевом рас-
творителе, содержащем 50 масс. % $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$**

$C_{\text{ФБГ}},$ ммоль/л	$-\frac{dE}{d \lg i_k}, \text{ В}$	$\frac{dE}{d \lg C_{\text{H}^+}}, \text{ В}$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{\text{H}^+}} \right)_E$	$\frac{d\eta_{\text{H}}}{d \lg i_k}, \text{ В}$	$-\frac{d\eta_{\text{H}}}{d \lg C_{\text{H}^+}}, \text{ В}$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{\text{H}^+}} \right)_\eta$
0	0,130	0,075	0,85	0,100	0,065	0,55
0,5	0,110	0,090	0,90	0,110	0,035	0,45
1,0	0,125	0,050	0,55	0,125	0,050	0,40
5,0	0,080	0,080	0,80	0,080	0,065	0,40
10,0	0,120	0,080	0,75	0,120	0,050	0,45

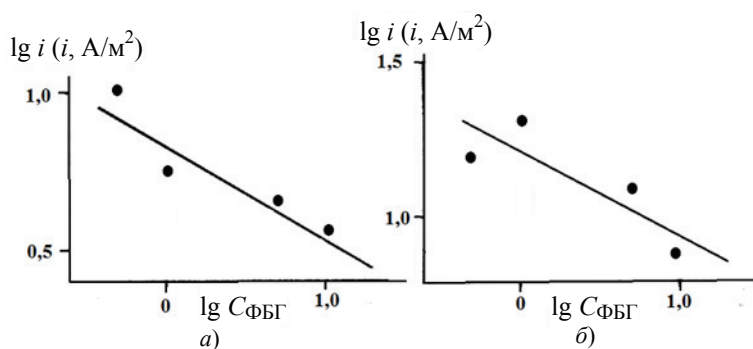


Рис. 2. Влияние концентрации ФБГ на скорость реакции выделения водорода из водных растворов x М НСl + $(1 - x)$ М LiCl с $x = 0,1$ моль/л при постоянном потенциале (а), равном 0,35 В, и перенапряжении (б), равном 0,35 В

С учетом того, что величины дробных зарядов на атомах азота гуанидина и фенилбигуанидина достаточно близки, данный результат можно считать достаточно неожиданным, если принять, что за адсорбцию молекул указанных веществ на железе ответственно донорно-акцепторное взаимодействие азота с железом. Рассмотрим картину, наблюдаемую в смешанном растворителе, содержащем 50 масс. % этиленгликоля. В фоновых растворах, не содержащих ФБГ, картина, остается прежней (см. табл. 2). Изменяется лишь незначительно величина тафелевских наклонов – $dE/d \lg i_k$ и $d\eta/d \lg i$.

Однако, несмотря на то что природа разряжающихся доноров протонов и сольватирующих поверхность железа молекул (H_2O) остается прежней, влияние ФБГ принципиально изменяется. В средах со смешанным растворителем введение ФБГ и изменение его концентрации более чем на порядок, не оказывают влияния на природу замедленной стадии (реакция (1)). В присутствии гуанидина контролирующей скорость РВВ в тех же средах на железе становилась стадия рекомбинации (2) [4]. Таким образом, вновь замена гуанидина на фенилбигуанидин кардинально меняет ситуацию.

Порядок реакции по фенилбигуанидину при $E = -0,35$ В и $\eta = 0,35$ В в растворах с $x = 0,1$ моль/л равен $-0,30$ (рис. 2).

Таким образом, показано, что влияние ФБГ на кинетику РВВ существенно отличается от такового для гуанидина, в частности, наблюдается смена лимитирующей стадии процесса катодного выделения водорода при введении ФБГ уже в малых количествах, а также порядки реакции по ФБГ в указанных растворителях различной природы приобретают близкие значения и характеризуют добавку как ингибитор, поскольку порядки имеют отрицательные значения. Катодный процесс имеет особую роль в электрохимической кинетике, так как на основе, казалось бы, простейшей электрохимической реакции строятся теоретические основы большей части всей электрохимии, поэтому углубление знаний в данном направлении будет несомненно способствовать развитию, как отдельных аспектов электрохимии, так и смежных с ней наук.

Заключение

Реакция выделения водорода в рассматриваемых средах протекает в условиях кинетического контроля процесса. При введении ФБГ в фоновые водные растворы происходит смена природы лимитирующей стадии РВВ с замедленного разряда на замедленную рекомбинацию, а затем на лимитирующую латеральную диффузию. При введении фенилбигуанидина в фоновые растворы со смешанным

водно-этиленгликолевым растворителем (50 масс. % воды) во всем изученном концентрационном интервале не происходит смены природы лимитирующей стадии процесса выделения водорода, замедленной остается стадия разряда. В рассматриваемых растворителях порядки реакции по ФБГ имеют отрицательные значения, что характеризует данную добавку как ингибитор катодного действия.

Список литературы

1. Вигдорович, В. И. Влияние анодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах / В. И. Вигдорович, Л. Е. Цыганкова, Т. П. Дьячкова // *Электрохимия*. – 2002. – Т. 38, № 6. – С. 719 – 724.
2. Tsygankova, L. E. Hydrogen diffusion through a Steel membrane in the Water-ethylene Glycol solution containing pyridine in conditions of the cathodic polarization / L. E. Tsygankova, V. I. Vigdorovich, I. V. Zarapina // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2009. – Vol. 636, No. 1. – P. 24 – 29. doi: 10.1016/j.jelechem.2009.09.005
3. Vigdorovich, V. I. Influence of guanidine on kinetics of hydrogen evolution on iron and its diffusion through steel membrane in acidic chloride media / V. I. Vigdorovich, L. E. Tsygankova, D. V. Balybin // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 653, No. 1. – P. 1 – 6. doi: 10.1016/j.jelechem.2011.01.026
4. Влияние гуанидина на выделение и диффузию водорода / В. И. Вигдорович, Л. Е. Цыганкова, Д. В. Балыбин, Д. В. Крыльский, В. А. Яковлева // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та*. – 2010. – Т. 16, № 1. – С. 94 – 107.

Dependence of the Limiting Stage of the Reaction of Hydrogen Evolution from Acidic Chloride Solutions on Iron on the Concentration of the Additive and the Nature of the Solvent

D. V. Balybin¹, P. N. Bernatsky¹✉, V. M. Tyutyunnik², A. A. Meshcheryakova¹

*Department of Chemistry, pasha-bern@yandex.ru (1);
Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russia;*

*Department of Design of Radioelectronic and Microprocessor Systems (2);
TSTU, Tambov, Russia*

Keywords: diffusion; iron; kinetics; limiting stage; discharge; recombination; phenylbiguanidine; electrochemistry.

Abstract: The nature of the rate-limiting stage and the kinetics of the hydrogen evolution reaction on iron in water-ethylene glycol solutions of HCl with a constant ionic strength of 1 in the presence of phenylbiguanidine were studied. When introducing different concentrations of the additive into the studied systems, the nature of the rate-limiting stage does not change. The kinetic parameters of the hydrogen evolution reaction with the introduction of the additive are somewhat distorted, but correspond to the theory of slow discharge, the reaction orders for additive particles have negative values, which characterizes phenylbiguanidine as an inhibitor of cathodic action.

References

1. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.Ye., D'yachkova T.P. [Effect of anodic polarization on hydrogen diffusion through a steel membrane in ethylene glycol solutions], *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2002, vol. 38, no. 6, pp. 719-724. (In Russ., abstract in Eng.)

2. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Zarapina I.V. Hydrogen diffusion through a Steel membrane in the Water-ethylene Glycol solution containing pyridine in conditions of the cathodic polarization, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, vol. 636, no. 1, pp. 24-29. doi: 10.1016/j.jelechem.2009.09.005

3. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V. Influence of guanidine on kinetics of hydrogen evolution on iron and its diffusion through steel membrane in acidic chloride media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, vol. 653, no. 1, pp. 1-6. doi: 10.1016/j.jelechem.2011.01.026

4. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.Ye., Balybin D.V., Kryl'skiy D.V., Yakovleva V.A. [The influence of guanidine on the release and diffusion of hydrogen], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2010, vol. 16, no. 1, pp. 94-107. (In Russ., abstract in Eng.)

Die Abhängigkeit der limitierenden Grenzstufe der Wasserstoffextraktionsreaktion aus sauren Chloridlösungen auf Eisen von der Konzentration des Zusatzstoffes und der Art des Lösungsmittels

Zusammenfassung: Es ist die Art des Begrenzungsstadiums und die Kinetik der Reaktion der Wasserstoffausscheidung auf Eisen in wässrigen Ethylenglykollösungen von HCl mit einer konstanten Ionenstärke von 1 in Gegenwart von Phenylbiguanidin untersucht. Wenn verschiedene Konzentrationen des Additivs in die untersuchten Systeme eingeführt werden, ändert sich die Natur des Begrenzungsstadiums nicht. Die kinetischen Parameter der Wasserstoffausscheidungsreaktion mit der Einführung des Additivs sind etwas verzerrt, entsprechen jedoch der Theorie der verzögerten Entladung, die Reaktionsordnungen der Additivteilchen haben negative Werte, was Phenylbiguanidin als Inhibitor der kathodischen Wirkung charakterisiert.

Dépendance du stade limite de la réaction de la libération d'hydrogène des solutions de chlorure acide sur le fer de la concentration de l'additif et de la nature du solvant

Résumé: Sont étudiées la nature de l'étape limitante et la cinétique de la réaction de libération d'hydrogène sur le fer dans des solutions aqueuses-éthylène glycol HCl avec une force ionique constante égale à 1 en présence de phénylbiguanidine. Lors de l'introduction de différentes concentrations d'additifs dans les systèmes étudiés, la nature de l'étape limite ne change pas. Les paramètres cinétiques de la réaction de libération d'hydrogène avec l'introduction de l'additif sont un peu déformés, ne correspondent pas à la théorie de la décharge retardée, les ordres de réaction des particules de l'additif ont des valeurs négatives, ce qui caractérise la phénylbiguanidine en tant qu'inhibiteur de l'action cathodique.

Авторы: *Балыбин Дмитрий Викторович* – кандидат химических наук, доцент кафедры химии; *Бернацкий Павел Николаевич* – доктор химических наук, профессор кафедры химии, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», Тамбов, Россия; *Тютюнник Вячеслав Михайлович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Конструирование радиоэлектронных и микропроцессорных систем», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия; *Мещерякова Алена Александровна* – студент, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», Тамбов, Россия.