

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 71
июль
2005

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

ВОЛКОВ С.В., КОЗИН Л.Ф., ОМЕЛЬЧУК А.О. Деякі проблеми сучасної електрохімії 3

Електрохімія

КАЗДОБИН К.О., БІЛЯКОВ В.В., ГРЕВІЙО Дж. Електрохімічно керовані сорбційні процеси на карбонових електродах 33

ПРОЦЕНКО В.С., ДАНИЛОВ Ф.Й. Використання теорій аналізу розмірностей і подібності для опису кінетики електрохімічних процесів 41

КОВАЛЬЧУК Є.П., ГРИНЧИШИН І.В., МАКСИМЧУК В.С., БЛАЖЕЙОВСЬКИЙ Є. Амперометричний глюкозний сенсор на полілюмінольній платформі 46

БЕРБЕЦЬ М.А., НЕЧИПОРУК В.В. Стійкість електродних процесів з кінетичними ускладненнями КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С., НІКІТЕНКО В.М., ЧОРНЕНЬКА Н.В. рН-потенціометричне визначення стійкості гліцинових комплексів паладію (II) 50

ЛАРИН В.І., ХОБОТОВА Е.Б. Електрохімічне розчинення та пасивація міді та її сплавів у різних розчинах СВТУШЕНКО Н.Є., ТАРАСЕНКО Ю.О. Модель імпедансного спектра двох спряжених електрохімічних реакцій з попередньою стадією адсорбції 55

58
67

Содержание

Колонка редколлегии

ВОЛКОВ С.В., КОЗИН Л.Ф., ОМЕЛЬЧУК А.А. Некоторые проблемы современной электрохимии 3

Электрохимия

КАЗДОБИН К.А., БЕЛЯКОВ В.В., ГРЕВІЙО Дж. Электрохимически управляемые сорбционные процессы на карбоновых электродах 33

ПРОЦЕНКО В.С., ДАНИЛОВ Ф.И. Использование теорий анализа размерностей и подобия для описания кинетики электрохимических процессов 41

КОВАЛЬЧУК Е.П., ГРИНЧИШИН И.В., МАКСИМЧУК В.С., БЛАЖЕЕВСКИЙ Е. Амперометрический глюкозный сенсор на полилюминольной платформе 46

БЕРБЕЦЬ Н.А., НЕЧИПОРУК В.В. Устойчивость электродных процессов с кинетическими осложнениями 50

КУБЛАНОВСКИЙ В.С., НИКИТЕНКО В.Н., ЧОРНЕНЬКА Н.В. pH-потенциометрическое определение устойчивости глицинатных комплексов палладия (II)	55
ЛАРИН В.И., ХОБОТОВА Э.Б. Электрохимическое растворение и пассивация меди и ее сплавов в различных растворителях	58
ЕВТУШЕНКО Н.Е., ТАРАСЕНКО Ю.А. Модель импедансного спектра двух сопряженных электрохимических реакций с предшествующей стадией адсорбции	67

Contents

Editorial board's column

VOLKOV S.V., KOZIN L.F., OMELCHUK A.A. Some problems of modern electrochemistry . . .	3
---	---

Electrochemistry

KAZDOBIN K.A., BYELYAKOV V.V., GREVILLOT G. Electrochemically controlled sorption processes on carbon electrodes	33
PROTSENKO V.S., DANILOV F.I. Using of the dimensions analysis and similarity theory for describing of the electrochemical processes kinetics	41
KOVALCHUK Ye.P., GRINCHISHIN I.V., MAKSIMCHUK V.S., BLAZHEEVSKII Ye. Amperometric glucose sensor on the polyluminol platform	46
BERBETS N.A., NECHYPORUK V.V. Stability of electrode processes with kinetic complications .	50
KUBLANOVSKII V.S., NIKITENKO V.N., CHORNENKA N.V. pH-potentiometric determination of the stability of palladium (II) glycinate complexes	55
ЛАРИН В.И., ХОБОТОВА Э.Б. Electrochemical dissolution and passivation of copper and its alloys in different solutions	58
YEVTUSHENKO N.Ye., TARASENKO Yu.A. Impedance spectrum model for two conjugated electrochemical reactions with preceding adsorption stage	67

Концептуальный обзор "Некоторые проблемы современной электрохимии" Оргкомитет IV Украинского съезда по электрохимии (сентябрь 2005 г.) планирует в качестве пленарного доклада, учитывая роль Института общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины и его бывшего руководителя академика АН УССР А.В. Городыского (1930–1992) в развитии электрохимии в стране. Нарочито предвосхищая открытие съезда этой публикацией, Редколлегия журнала приглашает делегатов съезда, электрохимиков страны и просто читателя к широкому и конструктивному обсуждению проблем фундаментальной и технической электрохимии.

УДК 541.135:541.138:669.793

С.В. Волков, Л.Ф. Козин, А.А. Омельчук

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Рассмотрены некоторые достижения и тенденции развития фундаментальной, технической и прикладной электрохимии, а также важнейшие проблемы и задачи, решение которых сможет стимулировать развитие электрохимии в новом тысячелетии.

Введение. Авторы публикуемой статьи были бы счастливы, если бы освещение затронутых в ней проблем принадлежало перу известных электрохимиков страны — академикам НАН Украины Ю.К. Делимарскому и/или А.В. Городыскому. Однако их уже нет среди нас, ушли из жизни и другие видные электрохимики члены-корреспонденты НАН Украины Л.И. Антропов, М.А. Лошкарев, В.И. Шаповал, полностью осиротив к 2000 году представительство электрохимиков в Национальной академии наук Украины.

С сожалением приходится констатировать, что с уходом из жизни таких лидеров электрохимии, как академики АН СССР—РАН А.Н. Фрумкин, Я.М. Колотыркин, А.Н. Барабошкин, В.Е. Казаринов, серьезно обеднела и мировая электрохимическая наука, не говоря уже о российской. Более того, в настоящее время в России Институт электрохимии РАН из-за свертывания его кадрового и научного потенциала объединен с ИФХ РАН. У нас также отмечается отток электрохимиков из научной сферы в "чиновничью", "бизнесовую" и образовательную системы.

Такой неутешительный для стран СНГ к концу XX века итог научной деятельности, особенно в электрохимии, заставляет нас, сотрудников Института общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, уч-

реждения—основоположника электрохимической науки в Украине (В.А. Плотников, В.А. Избеков, Ю.К. Делимарский, А.В. Городынский, В.И. Шаповал, О.Г. Зарубицкий и их многочисленные ученики), попытаться разобраться в сложившейся ситуации и выяснить, обусловлено ли это естественными возрастными и привнесенными экономическими причинами или тем, что сворачивается, пока что регионально, именно научная фундаментальная электрохимическая проблематика (будем надеяться, что не глобально). Подтверждением последнего мог бы служить ажиотаж, поднятый, в первую очередь самими электрохимиками, вокруг спекулятивно "открытого" холодного термояда.

Однако анализ современных проблем электрохимии в основном отвергает эти пессимистические суждения и вопросы и приводит к более оптимистическим, правда, прежде всего, для прикладной электрохимии, ответам и выводам, тем более ценным в силу объективности коллективного размышления авторов статьи — ученых разных поколений, школ, сфер и уровней интересов.

Один из авторов не только по долгу службы курирует научную электрохимическую тематику, но и принимает непосредственное участие, например, в квантово-химических работах

© С.В. Волков, Л.Ф. Козин, А.А. Омельчук, 2005

по гомогенному и гетерогенному переносу электрона и др. [1—5]. Второй автор — старейший ученый-электрохимик (в институте с 1953 года), плодотворно сотрудничавший с А.В. Городыским, Д.В. Сокольским, А.Г. Морачевским и другими учеными, известен работами по электрохимии в водных растворах [5—10]; третий — самый молодой доктор наук среди электрохимиков института, ученик школы Ю.К. Делимарского в области электрохимии ионных расплавов, в настоящее время как заместитель директора ответственен за дальнейшее развитие электрохимии, по меньшей мере, в рамках института [11—15].

* * *

Анализ мировых тенденций развития электрохимии как науки и связанных с ней технических и прикладных проблем позволяет очертить следующий круг ее важнейших направлений. К фундаментальным проблемам электрохимии можно отнести:

- кинетику сложных электрохимических реакций, включая реакции электрокатализа;
- квантово-механические модели электрохимических реакций;
- проблемы наноэлектрохимии и биоэлектрохимии — как новых, специфических разделов электрохимии.

Важнейшие технические и прикладные проблемы современной электрохимии можно условно разделить на следующие три блока:

I. Электрохимическая металлургия и материаловедение:

- электролиз, в том числе непосредственно сплавов, интерметаллидов и пр.;
- электрорафинирование;
- гальванотехника и металлообработка;
- электросинтез, включая органические соединения.

II. Электрохимическая энергетика:

- молекулярная электрохимия (электролиты, в том числе твердые, проводящие полимеры и др.);
- химические источники тока и аккумуляторы;
- топливные элементы;
- водородная энергетика;
- электрохимические преобразователи и накопители энергии, включая фотоэлектрохимию, суперконденсаторы и пр.

III. Электрохимия и экология:

- электрохимическая экология и экологическая электрохимия;
- сенсоры;
- коррозия.

Не все из перечисленных проблем, к сожалению, затронуты в статье или же затронуты не в одинаковой степени. Да это и естественно — за акценты, как всегда, ответственны профессионализм, научные интересы и объективность авторов.

1. Фундаментальные проблемы электрохимии

Кинетика сложных электрохимических реакций. Представления о кинетике и механизме электродных реакций и элементарном акте переноса заряда (электрона) через границу раздела фаз электрод—электролит определяются как достижениями в технике эксперимента, так и успехами в смежных областях знаний (в физике твердого тела, химической физике и др.). Еще сравнительно недавно электродные реакции разряда ионов многовалентных металлов M^{Z+} и ионизации металла M^0 рассматривали на макроуровне и полагали, что они подчиняются закономерностям диффузионной кинетики или теории замедленного разряда при переносе z -электронов в одну стадию [16, 17]. Исследования анодных и катодных реакций многовалентных металлов на микроуровне показали, что разряд и ионизация металлов на электродах могут протекать постадийно по одноэлектронному механизму каждой из z -стадий (концепция гомостадийности) [5, 17—19]; состоять из электрохимических реакций (ЭХР) переноса электронов с образованием интермедиатов (ионов низшей валентности) и последующих химических реакций превращения интермедиатов в конечные продукты по реакциям диспропорционирования (ДПП) (концепция гетеростадийности) [5, 7, 17—20]. Однако полностью исключать маловероятный механизм одновременного и одностадийного переноса z -электронов преждевременно, о чем свидетельствуют экспериментальные данные школ В.И. Шаповала [21, 22] и Е.Г. Полякова [23] по разряду многовалентных ионов Mo, W и других металлов в расплавленных электролитах. Пятикратно вырожденные d -электронные уровни этих ионов обуславливают возможность переноса с одной энергией до 10 электронов при действии зонных электронов катода той же энергии.

В соответствии с концепцией гомостадийности электродный процесс состоит из z -стадий одноэлектронных переходов при разряде или ионизации с образованием при $z=3$ интермедиатов ($z-i$)-й валентности (M^+ , M^{2+} ...) [5, 7, 17

—20], отвечающих переходному состоянию или, другими словами, активированному комплексу (АК) [7, 19]. Между интермедиатами M^+ , M^{2+} в двойном электрическом слое с участием АК устанавливается термодинамическое равновесие. Термодинамические свойства интермедиатов — ионов M^+ и M^{2+} — различны и поэтому они, образуясь в процессе электролиза при изменении i или E , могут вступать в реакции ДПП. Скорости электрохимического потребления M^+ , M^{2+} не равны друг другу ($i_1 \neq i_2$). Скорость установления термодинамического равновесия химических реакций, например реакций ДПП в системах $M^+|M^{2+}$, $M^+|M^{3+}$, $M^{2+}|M^{3+}$ или реакций РПП (репропорционирования) в системах $M^{2+}|M^0$, $M^{3+}|M^0$ при отсутствии пассивации на электродах, как показано в работах [5, 7, 17, 18, 20], сильно различаются. Поэтому интермедиаты в процессе электролиза могут не только переноситься из приэлектродного слоя в объем электролита ($i_2 < i_1$; $i \approx i_1$) [24], но и подвергаться реакциям ДПП с высокой скоростью (от $1.5 \cdot 10^8 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для $[\text{Zn}^+]$ до $2.2 \cdot 10^5 \text{ М}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ для $[\text{Au}^+]$) [5, 17, 18]. Как следует из данных работы [24], константа скорости диффузионного массопереноса интермедиатов M^+ , образующихся на первой стадии электролиза, имеет малое значение: $k_{D,M^+} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$. Сопоставление величин k_{DPP} и k_{D,M^+} показывает, что константы скорости реакций ДПП в миллионы раз превышают значения k_{D,M^+} . В расплавах солей также возможны электродные процессы, в которых разряду ионов M^{Z+} сопутствует реакция ДПП интермедиатов, а ионизации M^0 предшествует РПП, при этом конечный продукт образуется по электрохимической реакции их окисления [21, 22].

Детально кинетика и механизм электродных процессов многовалентных металлов с участием реакций ДПП ионов промежуточной валентности $M^{(z-j)+}$ (где $j < z$) и их образования по реакциям РПП рассмотрены в многочисленных работах [5—8, 17, 18, 20, 25, 26].

Реакции ДПП относятся к окислительно-восстановительным (окс/ред) реакциям многовалентных металлов, наиболее часто встречающимся в технической электрохимии. А.Н. Фрумкин окс/ред реакции и кислотно-основные, протекающие в объеме раствора и на границе раздела фаз, к которым относятся реакции ДПП и РПП, отнес к области современной электрохимии, из которой они выпали, по его мнению, "по случайным историческим причинам" [27].

Однако это не так. Просто вовлечение в рассмотрение кинетики электрохимических реакций сопутствующих или предшествующих электродному процессу химических реакций сильно усложняет обсуждение проблемы.

Вследствие высокой реакционной способности интермедиатов M^+ , M^{m+} , $M^{(z-j)+}$ термодинамически дозволенные реакции ДПП в объеме двойного электрического слоя (ДЭС) протекают с высокой скоростью и их время жизни мало ($\tau = h/kT$), что приводит к неопределенности в установлении механизма электродного процесса. Расчет показывает, что при 298 К минимальное время жизни (τ) частицы интермедиата M^{m+} равно 10^{-13} с . Поэтому, по нашему мнению, для выявления вклада ЭХР в скорость электродного процесса необходимо использовать экспериментальные методы, позволяющие соблюсти соответствие между длительностью воздействия электрического сигнала на электрод (без концентрационных изменений в результате химических реакций между ионами интермедиатов) и временем τ_i регистрации изменения потенциала и тока ($E-i$ -кривые). Детали методик для изучения быстрых ЭХР приведены в работах [5—10, 17, 18, 20].

В теоретической электрохимии сложных реакций остается экспериментально не подтвержденным представление о безбарьерных и безактивационных реакциях [28, 29]. Как было отмечено В.С. Багоцким, "пока еще нет четких экспериментальных доказательств появления предельных токов в результате безактивационной реакции" [30]. По нашему мнению, безбарьерные реакции ассоциируются с экзотермическими реакциями, протекающими самопроизвольно. Не развиты кинетика и механизм реакций недонапряжения (НДНП) и данному эффекту не дано термодинамическое обоснование [31]. Нам представляется, что для развития теории эффекта НДНП необходимо совершенствовать *in situ* методы наблюдения за электродной поверхностью (SECM — сканирующий электрохимический, STM — сканирующий туннельный микроскопы), сочетая их с электрохимическими методами исследования быстрых ЭХР. Только в этом случае удастся выявить влияние соосаждающихся на электроде-подложке ЭХР ($M_i^{Z+} \rightarrow M_i^{m+} \rightarrow M_i^0$) на кинетику НДНП, установить роль структуры адсорбционных слоев реагентов в процессе их электровосстановления. Кинетические данные позволят вскрыть природу механизма НДНП, обусловленного, по нашему

мнению, процессами деполяризации на границе раздела $M_i^{Z+}|M_k^0$, следствием которого является восстановление M_i^{Z+} до интермедиатов, их ДПП с образованием твердых растворов или кластеров в бинарной системе $M_i^0-M_k^0$. Изучение процесса НДНП представляет уникальную возможность получить информацию о таких электрохимических процессах, как адсорбция, перенос заряда, поверхностная диффузия, зарождение кристаллов, изменение строения ДЭС и др. Электроосаждение монослоев адатомов в условиях НДНП позволяет повысить электрокаталитическую активность, селективность и коррозионную стойкость электродов.

Для достижения успехов в установлении истинных механизмов кинетики сложных ЭХР с участием многовалентных металлов необходимы глубокие знания физико-химических свойств интермедиатов: их стандартных электродных потенциалов, констант скорости и равновесий реакций ДПП. Только в этом случае при разработке того или иного механизма на основе кинетических данных можно придерживаться принципов термодинамической микрообратимости даже для случая электродных процессов, в которых принимают участие быстрые химические реакции превращения интермедиатов электрохимических стадий. В результате электрохимия приобретет свое истинное значение как наука, в этом случае изучающая механизмы переноса заряда через границу раздела фаз металл (электрод)—раствор с образованием в объеме ДЭС интермедиатов (в органической электрохимии радикалов) и их превращений. Для современной теоретической электрохимии необходимы не формальные данные о переносе заряда через границу раздела фаз электрод—раствор, а знания истинного механизма переноса электрона с фиксацией образования интермедиатов, времени их жизни, кинетики и энергетики их превращения по реакциям ДПП в ДЭС с образованием кристаллических осадков или их растворения при анодном процессе.

Кинетика реакций электрокатализа. Известно, что с использованием каталитических процессов в промышленности получают более 80 % химических продуктов [32]. Катализаторы применяются также и в относительно новом научном направлении электрохимии — электрокатализе, в электрокаталитических системах (ЭКС), в которых реагент может находиться как в жидкой, так и в газовой фазе, а электроды, мо-

дифицированные ад-атомами, могут проявлять электрокаталитические свойства [33]. ЭКС характеризуются многостадийными процессами, включающими образование интермедиатов, адсорбцию, хемосорбцию, ориентирование молекул растворителя на поверхности электрода-катализатора, так что в этих системах наблюдаются все возможные взаимодействия реагента — реагирующей частицы с атомами поверхностного слоя решетки металла-катализатора [33—36]. Так, для изучения хемосорбционных характеристик металлических катализаторов по исследуемым реагентам (водороду, кислороду, органическим соединениям и пр.), для определения степени заполнения поверхности реагентом-адсорбатом, величины электрической емкости и энергетической неоднородности поверхности катализаторов, зависимости теплот адсорбции водорода от природы металлов-катализаторов широко применяют непрерывно совершенствующийся электрохимический метод (ЭХМ) снятия кривых заряжения [37]. Для выявления каталитических свойств поверхности металлов и каталитической активности систем металл—водород, установления электрохимических свойств интермедиатов в ЭКС широко используется также снятие потенциодинамических i , E -кривых [35]. Этот метод позволил исследовать характеристики водородной области адсорбции, изучить свойства адсорбированного водорода, который в зависимости от потенциала может быть слабо или прочно связанным и, следовательно, проявляет различную реакционную способность в реакциях ЭКС [38]. Нам представляется, что любые системы металл—жидкая или газообразная фаза, обладающие воспроизводимыми потенциалами и высокими скоростями обменных реакций, могут быть отнесены к ЭКС. С помощью ЭХМ можно исследовать каталитические свойства даже отдельных граней кристаллов катализатора. Селективность электрокаталитических реакций (ЭКР) выше селективности каталитических реакций. Особая ценность исследования ЭКС заключается в возможности изучения кинетики адсорбции реагентов на катализаторах, изучения и регулирования энергетического состояния катализатора непосредственно в момент протекания окислительно-восстановительных реакций и механизма активирования ЭКС под воздействием поляризующего электрического тока. С помощью ЭХМ можно устанавливать лимитирующие стадии и участие интермедиатов в

электрокаталитических процессах (ЭКП), механизм которого заключается в последовательных реакциях переноса электрона от одного реагента в катализатор, а затем от катализатора к другому реагенту. ЭКП представляет собой совокупность последовательно-параллельных стадий, состоящих из стадии адсорбции (хемосорбции), описываемой логарифмической изотермой Темкина и последующего преобразования адсорбированных реагентов под воздействием электрического потенциала (электрокатализ) в интермедиаты и стадии их химического превращения в конечные продукты. Кинетика адсорбции описывается уравнением Рогинского–Зельдовича. Накоплен опыт и по применению уравнения Тафеля для анализа скорости электрохимических реакций и установления механизма ЭКП [35]. В этом плане кинетика ЭКП не отличается от кинетики сложных электрохимических реакций разряда и ионизации многовалентных металлов. Таким образом, в основе теории кинетики ЭКС лежат электрохимические теории элементарного акта переноса заряда (протона) и строения границы раздела электрод-катализатор | раствор, закономерности адсорбции и кинетики химических и электрохимических реакций. Механизм ЭКП окисления и восстановления органических соединений на переходных металлах и их сплавах, модифицированных добавками каталитически активных металлов (хемосорбция или адсорбция органического соединения на электроде-катализаторе, кинетические закономерности отдельных стадий и стадии переноса заряда) исследован во многих работах [32–38].

Следует подчеркнуть, что электрохимические методы используются не только для исследования электрокаталитических систем, но и позволяют по изменению потенциала электрода или силы тока идентифицировать адсорбционные и хеoadсорбционные стадии, определять природу электрохимических стадий, стимулировать образование промежуточных соединений и, как следствие, управлять скоростью брутто каталитического процесса. Поэтому важнейшей задачей электрокатализа будущего является разработка феноменологических теорий электрокатализа для получения продуктов с заданными свойствами путем сочетания электрохимических реакций образования интермедиатов с сопутствующими быстрыми химическими реакциями их превращения в конечные продукты. Не менее актуальным является рас-

ширение исследований технически важных для энергетики и промышленности различных типов электродов-катализаторов с прогнозируемыми электроактивными центрами с целью сочетания электрохимических стадий с химическими стадиями и создания высокопроизводительных ЭКП. Особый интерес для электрокатализа, как и для его аналога — гетерогенного катализа, представляет размерный фактор. Активность и тонкодисперсных катализаторов, и катализаторов с нанесенными активными металлами, например, катализаторов гидрогенизации и электрокатализаторов для топливных элементов, зависит от размера электроактивных частиц. Наночастицы многих металлов и их соединений вследствие размерного фактора изменяют энергетические, электронные, адсорбционные и хемосорбционные свойства и приобретают свойства наноструктурированных катализаторов, обладающих высокой реакционной способностью и каталитической активностью.

Квантово-механические модели электрохимических реакций. Основателями квантово-механической теории переноса заряда в растворах, а также на границе раздела электрод | электролит являются Р.Р. Догонадзе, В.Г. Левич и А.М. Кузнецов [39, 40]. Этими учеными перенос электрона был представлен как квантовый переход между двумя поверхностями потенциальной энергии с определенным электронным состоянием. Были созданы теории адиабатических и неадиабатических электронных переходов, выявлена роль квантовых и классических колебательных степеней свободы и высокочастотных флуктуаций при поляризации растворителя, исследованы электродные окс/ред реакции и реакции в растворах различной природы с точки зрения квантового переноса заряда, включая реакции мостикового переноса электрона. Особое место в теоретической электрохимии принадлежит квантово-механической модели реакции выделения водорода, которая включает процесс переноса протона, учитывает роль полярной среды и изменения межмолекулярного расстояния в процессе туннелирования протона под энергетическим барьером. Поэтому относительно простая реакция электрохимического восстановления ионов водорода (ЭВИВ) рассматривалась как состоящая из 4–5 стадий. Некоторых успехов квантовая электрохимия достигла в области переноса электрона на примере ЭВИВ на металлических электродах [41, 42]. Основная трудность

квантовой теории ЭВИВ состоит в количественном описании энергетики перехода от нормальной области протекания (ЭХР) к безбарьерной и безактивационной.

Следует признать, что ЭХР, протекающие на реальной границе раздела электрод|раствор, являются крайне сложным объектом для квантовой электрохимии и точность получаемых расчетных количественных данных, даже для простых электрохимических моделей, крайне низка. Последнее обусловлено тем, что элементарный акт переноса заряда связан с реорганизацией растворителя и переориентацией его диполей, образованием активированного комплекса, его распадом с образованием интермедиата, который может практически мгновенно превращаться в конечный продукт по реакции ДПП [5, 18, 41, 42]. Поэтому реальные квантово-механические модели ЭХР многовалентных металлов должны включать и химические стадии, являющиеся очень сложными для их математической интерпретации. Как отмечал академик А.В. Городыский, "включение химических стадий заметно усложняет описание электродного процесса" [28].

Пока еще не создана квантовая электрохимия, используя уравнения которой можно было бы рассчитать токи обмена разряда-ионизации водорода или любого металла, получить поляризационные характеристики электродного процесса (угловые коэффициенты, коэффициенты переноса заряда, токи обмена) в том или ином электролите, величину перенапряжения, рассчитать энергию активации ЭХР и сопоставить расчетные значения с экспериментальными данными. Несмотря на прошедшие 35—40 лет со времени создания квантовой теории элементарного акта переноса заряда, до сих пор отсутствуют методики расчета параметров реакций разряда-ионизации любого металла Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Не разработаны принципы математического моделирования процесса переноса одного электрона с поверхности электрода на многовалентный ион M^{Z+} через ДЭС в системе раствор|электрод (электровосстановление) или, наоборот, перехода из иона m -й валентности и любой массы на поверхность электрода (электроокисление). Не созданы пока квантово-механические теории (модели) многоэлектронных ЭХР, с помощью которых можно было бы получить количественные энергетические обоснования вероятности образования активи-

рованных комплексов и интермедиатов при переносе одного m - или z -электрона. Квантовыми электрохимическими теориями до сих пор не обосновано, возможен ли перенос z -электронов сразу в одну стадию или более термодинамически и кинетически благоприятен z -стадийный перенос по одному электрону [1—3]. Какие превращения при этом претерпевают активированный комплекс и образующиеся интермедиаты, как изменяется при этом активационный барьер? Нам представляется, что ответ на эти фундаментальные вопросы можно получить, сочетая экспериментальные методики фемтосекундных импульсов фемтохимии с методикой электрохимической осциллографии или импульсных потенциостатов высокого разрешения. Высокая эффективность фемтохимии заключается в том, что фемтосекундные импульсы длительностью 10^{-15} — 10^{-14} с позволяют детектировать смещение ядер реагирующих частиц на расстояния, равные 0.1 Å, то есть получить высокие пространственные, энергетические и временные разрешения.

Проблемы наноэлектрохимии. Наноэлектрохимия относится к новому, только формирующемуся научному направлению. Экспериментальная электрохимия оперирует электродами с размерами от сантиметра до его микродолей (микро-, ультрамикро- и тонкопленочные электроды ($<10^{-6}$ см)) и объемами электролитов от долей дм^3 до тонкослойных или микроячеек (10^{-4} — 10^{-2} дм^3), в то время как размеры хемосорбционных слоев составляют доли нанометра (10^{-9} — 10^{-10} м). Наноэлектрохимия оперирует размерами от долей до десяти нанометров (0.1 — 10) $\cdot 10^{-9}$ м, при объемах растворов до 10 ндм³ с двумя ультрамикроэлектродами вдоль одной оси [43]. Основная трудность квантовой теории ЭВИВ состоит в количественном описании энергетики перехода от нормальной области протекания ЭХР к безбарьерной и безактивационной. Наряду с чисто электрохимическими способами исследования свойств наночастиц используют смежные — зондовые методы локального исследования поверхности, дифракционные, оптические и малоугловые рентгеновские методы.

Размерный эффект той или иной реакционной системы (например, переноса заряда M^{m+} -иона на наноэлектрод) может играть важную роль в электрохимических процессах: так, малые капли жидкостей, кластеры и мелкодисперсные частицы металлов имеют соответст-

венно большее давление пара, более высокую растворимость в ртути и более электроотрицательный потенциал по сравнению с обычными образцами. Уменьшение размеров частиц до нанометровых величин приводит к изменению температуры плавления, теплоемкости, электропроводности и появлению новых оптических, магнитных, электронных и электрохимических свойств. Установлено, что стандартный потенциал в системе с одним атомом $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ равен -1.8 В , а в системе с двумя Ag_2 и тремя атомами Ag_3 в кластере он соответственно равен -0.1 и -0.8 В . Для микроэлектрода, состоящего из кластера с $n=10$, стандартный потенциал электрода $E^\circ \text{Ag}_{10} = +0.2 \text{ В}$, а при $n \rightarrow \infty$ он приобретает стандартное значение, характерное для монолитного серебра: $E^\circ \text{Ag}_n = +0.799 \text{ В}$ (отн. н.в.э.) [44, 45].

Детальное исследование влияния размера частиц показало, что с уменьшением размера частиц стандартный потенциал системы $\text{MO}|\text{M}^+$ сдвигается в отрицательную сторону. Примерно такой же сдвиг претерпевает и потенциал нулевого заряда $E_q = 0$, при этом соответственно снижается работа выхода электрона и, как следствие, повышается химический потенциал электродов-реагентов [46].

Снижение энергии выхода электрона из наночастицы и повышение химического потенциала приводит к увеличению электрохимической активности атомов, кластеров, наночастиц металлов, материалов на их основе и, как следствие, их коррозионной неустойчивости. Высокая реакционная способность металлических наночастиц обусловлена наличием некомпенсированных химических связей поверхностных атомов. Анализ строения наноструктурированных частиц металлов показал, что кластеры и наночастицы размером 1 нм содержат $10\text{--}15$ атомов, которые почти все являются поверхностными. В частицах размером 10 нм находятся примерно $10^4\text{--}10^5$ атомов, причем из них только 15% являются поверхностными. Наибольшей химической реакционной способностью обладают наночастицы с размером не более 4 нм . Проявляется влияние размера частиц и на строение двойного электрического слоя (ДЭС). Размер частиц сказывается и на кинетике электрохимических реакций. При диффузионном контроле плотность предельного диффузионного тока пропорциональна коэффициенту диффузии D^m ($m \leq 2/3$) и квадрату характерного размера (r^2) электрода. При нанораз-

мерном электроде, соизмеримом с толщиной диффузионного слоя, определяющую роль играют краевые эффекты, и плотность предельного диффузионного тока пропорциональна коэффициенту диффузии $D^{1/2}$ и обратно пропорциональна величине r .

При замедленном разряде или ионизации закономерности переноса электрона в системе нанoeлектрод | реагент зависят от размеров реакционного слоя, максимального приближения реагента к поверхности электрода $\chi_{\min}$, которое зависит от стерических ограничений, а также определяется адсорбционными, хемосорбционными и электростатическими взаимодействиями в электродной системе. Обычно перенос электрона для реагентов осуществляется на расстояния от десятых долей нанометра до $\chi_{\min} > 1 \text{ нм}$, но преобладает перенос в тонком приэлектродном слое, называемом реакционным слоем, равном $\delta\chi$ [73]. Уравнение для скорости, например, катодного электродного процесса с учетом размерного фактора в этом случае приобретает вид:

$$i = \text{const} \cdot \chi_{\min} \cdot \delta\chi \cdot \exp(-E_a/RT) = \text{const}' \cdot \chi_{\min} \cdot \delta\chi \cdot \exp(-\alpha z F \Delta E / RT).$$

Величина $\chi_{\min}$ включает не только электронное перекрытие электронных оболочек реагента и нанoeлектрода, определяющее величину предэкспоненциального множителя в уравнении скорости, но и значения энергии активации E_a и перенапряжения ΔE электродной реакции.

При изучении межфазного перехода электронов [43] на Au-нанoeлектродах (диаметром несколько нм) и Au-наночастицах размером $1\text{--}3 \text{ нм}$, для стабилизации покрытых тиолом или алкантиолами, с помощью *in situ* STM наблюдали туннельный последовательный переход единичных электронов при комнатной температуре. Однако последовательный переход единичных электронов зависел от конструктивных особенностей STM (внешнего напряжения V_{ext} , межфазных емкостей C_1 , C_2 , заданных сопротивлений первого R_1 и второго R_2 переходов электронов $R_2 \gg R_1$ и пр.).

Нанoeлектрохимия, теоретической основой которой является квантово-химическая теория электронного переноса, находится в начальной стадии становления и во многом зависит от накопления экспериментального материала, осуществляемого с применением следующих со-

временных методик: *in situ* сканирующей туннельной микроскопии (STM); сканирующей электрохимической микроскопии (SECM); методики туннелирования отдельного электрона (ТОЭ). Пока что продвижение наноэлектрохимии определяется сложностью постановки эксперимента, обусловленной трудностью изготовления наноэлектродов и измерения малых величин токов и смещения потенциалов, а также малой достоверностью данных из-за флуктуации заряда и потенциала на границе раздела фаз.

Проблемы биоэлектрохимии. Хотя биоэлектрохимия имеет достаточно длинную историю среди прочих разделов электрохимии, она из-за сложности изучаемых объектов наименее разработана теоретически. Многие функции — восприятие зрительного образа, усвоение пищи с получением энергии, дыхание, сокращение мышц, перемещение индивидуума и т.д. — биологический организм выполняет с помощью команд и действий нервных импульсов, сходных с передачей электронов, протонов и другими электрохимическими проявлениями. Так, биоэлектрохимия изучает механизмы фотосинтеза и дыхания, в которых главную роль выполняют окс/ред реакции. Системы фотосинтеза трансформируют приносимую квантами света энергию высокого уровня (~1.8 эВ) в энергию низкого уровня (~0.3 эВ) и в аденозинтрифосфорные кислоты (АТФ), никотинамидаденин-нуклеотиды (НАД⁺) и никотинамидаденин-нуклеотидфосфаты (НАДФН). В системах фотосинтеза выделяют энергопреобразующий и химический блоки. Химический блок осуществляет связывание СО₂ и последующее его восстановление до сахаров в ферментативном цикле Кальвина. Энергопреобразующий блок, включающий систему дыхания, трансформирует энергии высокого уровня (~1.2 эВ) при окислении кислородом органических соединений (сахаров, жиров, аминокислот) в энергию фосфатных связей АТФ в соответствии с циклом Кребса [47]. В процессе дыхания осуществляется множество обратимых, полувобратимых и необратимых окс/ред реакций. В обратимых реакциях перенос электронов протекает с высокой степенью обратимости только в том случае, если переход реагирующей молекулы из окисленного состояния в восстановленное или обратно не связан с существенной перестройкой ее конфигурации и, как следствие, обусловлен сравнительно ма-

лым изменением свободной энергии Гиббса. Высокая степень обратимости реакций биосинтеза и окисления, в том числе и белков, реализуется благодаря электрокаталитическим и ферментным реакциям [47]. Существует огромное множество биологических редокс-систем, в которых переносится один электрон (железопорфирины, железосернистые белки), два электрона (хиноны), а также в зависимости от условий — один или два (флавины). Перенос электронов часто сопряжен с биосинтезом целой гаммы природных соединений. Тем не менее, фундаментальные уравнения электрохимии оказываются применимыми для количественного описания равновесий в биологических редокс-системах переноса электронов, включающих митохондриальные цепи, системы фотосинтеза АТФ, НАД, НАДФ⁺, НАДФН, ДНК, олигонуклеотиды и пр. [47, 48].

Биоэлектрохимия играет важнейшую роль в генерации и передаче нервного импульса в живых организмах, которая осуществляется с высокой скоростью и лежит в основе информационных и энергопреобразующих систем, начиная от бактериальной клетки до клетки организма животного. Для биоэлектрохимических систем представляет интерес изучение сложных реакций переноса электронов, приводящих к электрической активности возбудимой среды, моделирующей поведение сердечной мышцы. В живом организме вырабатывается целая система ферментов — белков, осуществляющих последовательные химические и электрохимические реакции с переносом протонов и электронов. Ферменты образуют комплексные образования, крепящиеся на стенках биомембран. На биомембранах происходит электросинтез богатых энергией соединений, которые в случае возникшей потребности в энергии используются живым организмом. Причем многие мембранные ферменты являются молекулярными генераторами тока [27].

В последние годы исследование переноса электронов, протонов в электрохимических системах ДНК, белков, фермент-субстратов ES и биологических мембран с привитыми ферментами проводят методом *in situ* STM на уровне отдельных молекул для создания "карт" функционирования редокс-ферментов и ДНК [47, 49]. Планируется также получить изображение отдельной молекулы для биосенсоров, металлических имплантантов, биологических слоев, представляющих интерес для биоэлектро-

химии и наноэлектрохимии, однако эта задача пока полностью не решена. Наиболее обнадеживающие данные получены для синего медьсодержащего белка азурина (*Pseudomonas aeruginosa*) — единственного электрохимически функционального белка; разработаны наиболее приемлемые методики адсорбции и иммобилизации белков в электродных системах, изучены их электронные функции в водных буферных растворах [47, 49].

Заслуживают внимания результаты исследования белка дрожжей цитохром с *Saccharomyces cerevisiae* [47—50]. В трехмерной структуре этого белка выделены гемм- и тиольная группы. По данным авторов работы [50], тиольная группа удобна для мягкого присоединения к поверхности Au (III), однако, как показал эксперимент, связь Au—S ослаблена частичным экранированием другими поверхностными остатками, что приводит к слабому заполнению поверхности подложки Au (III)-нанoeлектрода, значительно меньшему, чем наблюдается в случае азурина.

В дальнейшем развитие биоэлектрохимии предполагает решение четырех проблем [47]: сочетание метода *in situ* STM с количественной вольтамперометрией и спектроскопией; развитие профессиональных навыков получения изображений с умением управлять свойствами организованных ансамблей одно- и двухнитиевых фрагментов ДНК на поверхности металлов; использование в методе *in situ* STM нового способа контроля проводимости единичных молекул ДНК; исследование процесса гибридизации ДНК с помощью метода *in situ* STM на уровне одной молекулы. Во многих таких исследованиях перспективно использование электрохимических методов, например, для количественного анализа ДНК с чувствительностью определения $5 \cdot 10^{-13}$ — 10^{-14} моль/л [51].

Мы полагаем, что значительный интерес представляет изучение механизмов переноса протонов и образования радикалов, выяснение роли радикалов в деструкции белков, а также определение времени жизни радикалов *in vivo* и в контакте с ДНК. Особый интерес представляют величины электрохимических потенциалов радикалов, энергетика реакций радикалов с простыми и сложными белками и ДНК, а также исследование механизмов передачи электрических сигналов в системах мозг—орган движения; глаз—мозг—энерговыделение; глаз—

мозг—накопление информации; механизмы считывания и стирания информации *in vivo*.

2. Технические и прикладные проблемы электрохимии

Электрохимическая металлургия и материаловедение. Проблемы электрохимической металлургии и материаловедения по праву являются глобальными, поскольку подавляющее большинство используемых промышленностью металлов и сплавов производят электролизом, при чем половину из них (Al, Mg, Li, Na и т.д.) получают в расплавленных электролитах, остальные — (Zn, Cu, Ni, ...) — в водных. По объему промышленного производства в мире алюминий занимает второе место (~21.2 млн. т) после железа (~752 млн. т), третье и четвертое делят никель, хром (~12.2 млн. т) и медь (~11.3 млн. т) и, наконец, пятое место занимает цинк (~7.44 млн. т).

Электролиз с получением металлов, сплавов и интерметаллидов. Для извлечения металлов методами гидроэлектрометаллургии или электролизом расплавленных солей используют концентраты, получаемые обогащением рудного сырья. Методами гидроэлектрометаллургии извлекают из водных растворов цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец, медь, индий, галлий, таллий, висмут, свинец, сурьму, олово, рений и др. Алюминий, щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные металлы, титан, цирконий, гафний, тантал, ниобий, молибден, вольфрам, как правило, получают или рафинируют электролизом в расплавленных солях. Общим для процессов электролиза металлов из водных растворов и расплавов солей является изучение кинетики разряда ионов металлов, определение катодных выходов металлов по току, установление закономерностей поведения примесей при электролизе и глубокая очистка от них [5, 8—10, 52—56]. Особое внимание уделяется исследованию парциальных реакций совместного разряда примесей, обладающих близкими электрохимическими свойствами с основным металлом, например, цинка и водорода, цинка и примесей железа, никеля, кобальта, германия, сурьмы, меди и др., никеля и меди, никеля и таллия, теллура, серебра и др., кобальта и водорода и др., марганца и серы, селена, теллура и др. [53—62]. Процесс разряда основного металла и сопутствующих примесей — многофакторный, поскольку, наряду с разрядом элек-

троположительных ионов основного металла, разряжаются как положительные сопутствующие примеси на предельном токе, так и отрицательные примеси из-за реакций деполяризации (ДПЛ), РПП и др. [5, 17, 59, 60]. Реакции ДПЛ обусловлены образованием твердых растворов или интерметаллических соединений (металлидов) с основным металлом, что значительно стимулирует переход примесей в катодные осадки [5, 17, 57, 61, 62]. Примером реакции ДПЛ является соосаждение электроотрицательного цинка с металлами группы железа (Fe, Co, Ni) [63]. Реакции же РПП, а также коррозионные процессы, в основе которых зачастую лежат реакции РПП, приводят к уменьшению катодных выходов металлов по току, особенно при электролизе расплавленных солей и, как следствие, к снижению качества металла и падению эффективности электролиза [5, 7]. С другой стороны, именно реакции ДПЛ позволяют, как показано в работах А.Л. Ротиняна, Б.П. Юрьева, Ю.М. Полукарова и др., получать электролизом сплавы и интерметаллиды электроположительных металлов с электроотрицательными, например Co—Zn, Cu—Zn, W—Co, W—Fe, W—Mo, W—V, Co—Zn, Mo—Fe—Ni, Zn—Mn, Sm—Co и др.

Хотелось бы привлечь внимание к следующей важной проблеме. Стратегическим путем развития, особенно прикладной и высокотемпературной электрохимии, конструкционного и отчасти функционального материаловедения, на наш взгляд, является получение электролизом непосредственно сплавов, лигатур и интерметаллидов металлов, различающихся температурами плавления и кипения, в первую очередь, легких, легкоплавких и тугоплавких металлов (Li, Na, Be, Mg, B, Al, Ti, Zr, Hf, Ta, которые получают из расплавленных сред). При этом следует отметить следующее. Во-первых, такие металлы, как Al, Sc, Ti, Li, Be, Mg, B и др., а главное, их сплавы, справедливо рассматриваются как конструкционные материалы современности и, особенно, будущего из-за их большого кларка в природе, прочностных характеристик при легком весе, а следовательно, меньших энергетических затрат на передвижение транспортных устройств или других объектов на их основе.

Во-вторых, благодаря образованию на многих из них плотных пассивационных пленок (принцип Пиллинга—Бедворса), эти металлы и их сплавы (Al—Li—Mg, Al—Mg—Sc (0.25 %),

Al—Mg—Mn (0.5 %), Al—Mg—Si (0.5 %) и др.) существенно атмосферно-коррозионно-устойчивы (по сравнению с железом и его сплавами), что решает или облегчает решение коррозионной проблемы.

В-третьих, именно легкие металлы и их сплавы (Li, Na, Al—Mg, Al—Li и др.) рассматриваются в качестве наиболее перспективных электродных материалов мощных аккумуляторов нового поколения.

В-четвертых, одновременное электролитическое получение сплавов может существенно снизить энергетические расходы (и потери металлов из-за окисления) за счет исключения первоначальной стадии бесполезной потери тепла при застывании высокотемпературных расплавов (Al, Mg и др.) до твердых слитков, а затем и следующей стадии — затраты тепла при нагреве заданной шихты для необходимого сплавообразования.

Для решения задачи совместного электролитического получения сплавов, лигатур, интерметаллидов заданного состава необходимо реализовать соответствующие системы электрод—электролит, достигаемые при детальном изучении кинетики совместного разряда и ионизации металлов из соответствующих координационных соединений $Me_i^{Z+}—Me_j^{Y+}$, сближающих их потенциалы выделения из-за комплексообразования в равновесных, квазиравновесных и кинетических режимах при заданной плотности тока.

Хотя изложенное выше относилось к получению электролизом сплавов легких металлов (необходимых в конструкционном материаловедении), сама эта электрохимическая концепция имеет давнюю историю и в принципе распространяема на выделение из электролитов строго определенного состава сплавов и интерметаллидов заданного состава, важных и в "функциональном материаловедении". Работ такого направления становится все больше, и лишь для иллюстрации этого можно привести некоторые из публикаций, посвященных получению в расплавах сплавов: Al—La, Al—Sr, Al—Cu (Electrochem. Acta. -2002. -**47**, № 17; Mater. Lett. -2003. -**57**, № 7; J. Electrochem. Soc. -2002. -**149**, № 5); Ti—Co—Cu, Cr—Ni—Cu, W—Cu—Co (Surf. Coat. Tech. -2002. -**50**, № 2–3); Dy—Fe, Sm—Co, Yb—Ni (Electrochem. Acta. -2002. -**47**, № 21; -2003. -**48**, № 17; -2003. -**48**, № 11) и др.

Вернемся к эффективности отделения при-

месей при электролизе, которая характеризуется с помощью коэффициентов разделения [5, 8, 17, 18, 62]. Значение стандартного коэффициента разделения при совместном замедленном разряде компонентов M_1 и M_2 на гетерогенной поверхности пропорциональна разности потенциалов и перенапряжений электродных реакций: $K_p = \exp\{\alpha F[(E^0_2 - E^0_1) - (\eta^0_2 - \eta^0_1)]/RT\}$. Исследования показали, что если компоненты M_1 и M_2 при разряде их ионов не образуют твердых растворов, то постоянство K_p наблюдается в ограниченном интервале концентраций компонентов в растворе. Если компоненты при электролизе образуют идеальный раствор, то коэффициент разделения рассчитывают по уравнению $K_p = \exp\{zF(E^0_2 - E^0_1)/RT\}$. В этом случае K_p сохраняет постоянство в широком интервале концентраций компонентов M_1 и M_2 . Следует отметить, что при экспериментальной проверке поведения примесей было обнаружено, что разряд более электроотрицательных примесей подавляется ионами основного металла и более положительными примесями, разряжающимися на предельном токе [62]. В целом, количество соосаждаемых примесей пропорционально содержанию их в электролитах, коэффициентам их диффузии и обратно пропорционально толщине диффузионного слоя. Поэтому основными условиями при получении относительно чистых металлов электролизом являются: максимально возможная очистка электролитов от примесей; повышение плотности тока; снижение толщины диффузионного слоя; уменьшение коррозионных процессов. Для снижения скорости коррозии цинка и свинца используют неорганические (сульфат титана, 10—50 мг/л) и органические (метилвиолет, малахитовый зеленый и др.) ингибиторы [54]. Содержание основного металла, получаемого электроэкстракцией из водных растворов, составляет, % мас.: Zn Ц0 99.975; Ni Н0 ≤ 99.99 (Ni+Co); H4 ≤ 97.6.

При производстве цинка, кадмия, металлов группы железа и других в качестве нерастворимых анодов используют свинцовые, свинцово-серебряные (1 % мас. Ag), свинцово-серебряные, легированные таллием и кальцием [52—56]. Предложены коррозионно-устойчивые свинцовые аноды, легированные Ag и Ca [63] и Ag, Ti, Sn, Co, Mn, Sn, Si [64]. Свинец анодов является основным источником ионов свинца в электролите, концентрация которых может до-

стигать 2—5 мг/л [53, 63—65]. Свинцовые семи-компонентные аноды [64] практически электрохимически не растворимы и не корродируют в сернокислых цинковых растворах. Минимальное содержание свинца в катодных осадках цинка составляло $(1—4) \cdot 10^{-4}$ % мас. при $i_a = 5—10$ А/дм² [64].

Электроположительные и электроотрицательные примеси, попадающие в катодные осадки приведенных выше металлов, по реакциям ДПЛ и механизму НДНП, являются, по нашему мнению, причиной коррозионных процессов. Коррозия в этом случае протекает с кислородной деполяризацией, о чем свидетельствуют низкие токи обмена водорода на цинке (10^{-11} А/см²), которые в 10^6 раз меньше, чем токи обмена цинка (10^{-5} А/см²) [52], а также высокое перенапряжение выделения водорода на цинке ($\eta = 1.32 + 0.17 \lg i_k$, В [66, 67]).

На практике напряжение на цинковой ванне (U_B) составляет 3.45 В, из него 2.4 В приходится на анодный процесс выделения кислорода (67—69 % [67]) при расходе 3000 ± 100 кВт·ч/т Zn. Такое же соотношение напряжений, затрачиваемых на полезный катодный процесс и "бесполезный" анодный, наблюдается при электролизе никеля, кобальта, алюминия, магния и др. Например, в случае алюминия $U_B = 4.0—4.4$ В и расход электроэнергии составляет примерно 16000 ± 500 кВт·ч/т Al. При этом на "бесполезные" анодные процессы (в том числе анодный эффект) расходуется 10720 ± 335 кВт·ч/т Al, а на полезный катодный — только 5280 ± 165 кВт·ч/т Al. Анодный процесс выделения балластного кислорода в криолит-глиноземном расплаве приводит к деградации анодов, выделению вредных примесей фтора и фторуглеродпроизводных в окружающую среду. Эти "бесполезные" затраты электроэнергии при анодных процессах можно устранять либо путем деполяризации in situ выделения кислорода водородом, при катодных процессах — деполяризацией in situ выделения водорода кислородом (при синтезе персульфатов, кислородных соединений галогенидов и пр.) [68] или деполяризацией кислорода окисью углерода [69], либо заменой электролитов на низкотемпературные хлоридные расплавы [70—72]. Поэтому, несмотря на сложность практического осуществления, представляют интерес и процессы деполяризации выделения хлора при электролизе хлоридных расплавов солей (алюминия, титана, бора, циркония, гафния, магния и др.). Исследо-

вания деполяризационных кислородно-водородно-диффузионных катодов в водных растворах при синтезе пероксида водорода были проведены еще в 50-х годах в КПИ и ИОНХ АН СССР [68]. В 70-х годах в ДХТИ (Днепропетровск) были исследованы "газовые аноды" для деполяризации на пористом электроде анодного кислорода (выделяющегося при электролизе алюминатных криолит-глиноземных расплавов) с помощью окиси углерода ($2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$) [69]. Двуокись углерода можно утилизировать для получения исходного СО ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$), биомассы и продуктов питания в блоках фитотронов [73]. Термодинамический анализ реакций деполяризации выделения кислорода, хлора, брома на импрегнированных каталитически активными добавками анодах (или катодах при полезном анодном процессе) указывает на возможность их осуществления в больших масштабах. Фирма Prototech (США) планирует заменить свинцовые аноды, используемые в гидроэлектрометаллургии цинка, на кислородно-водородно-диффузионные пористые деполяризационные платиновые электроды.

При замене при производстве алюминия криолит-глиноземных электролитов на хлоридные температура электролиза понижается примерно на 300°C , сокращаются удельные энергозатраты и эффективность электролиза возрастает примерно на 30 % [70]. Анализируя результаты промышленных испытаний проекта компании ALCOA по электролизу хлоридных расплавов с применением биполярных электродов, можно сделать следующие выводы. Очевидно, в будущем, с использованием новых конструкторских решений и материалов при конструировании электролизеров, теоретические преимущества хлоридных расплавов, возможно, будут реализованы на практике.

В последние годы появились публикации о прямом электрохимическом восстановлении ряда оксидов металлов из расплавленных хлоридных электролитов, содержащих кальций [71, 72]. Сущность метода состоит в том, что из оксидов металлов, подлежащих восстановлению, изготавливают электроды, на которых электролизом выделяют кальций, восстанавливающий оксиды до металла. Возможность получения алюминия таким методом подтверждена в лабораторных условиях [72].

Электрорафинирование. Успехи в развитии многих отраслей современной науки, техники

и промышленности в значительной степени зависят от достижений в получении чистых и высокочистых металлов (ВЧМ) [5, 8—10]. Содержание примесей в металлах и металлоидах, применяемых в электронике, информационных системах, оптоэлектронике, инфракрасной технике и пр., в которых присутствуют чуть ли не все химические элементы Периодической системы Д.И. Менделеева, не должно превышать 10^{-6} — 10^{-10} % мас. Причем требования к чистоте материалов непрерывно растут. Анализ тенденций роста требований к чистоте металлов и металлоидов показывает, что уже в ближайшие годы промышленностью должны выпускаться металлы и другие химические элементы с содержанием примесей 10^{-10} — 10^{-14} % мас.

Такие высокочистые металлы не могут быть получены с помощью традиционных технологий. Поэтому разрабатываются новые нетрадиционные технологии получения высокочистых металлов и металлоидов: многостадийный электролиз с жидкими биполярными электродами, электролиз с твердыми электродами, реакционный электролиз, гидридные электрохимические технологии (ГЭХТ) глубокой очистки металлоидов [5, 8—10, 74—77], тонкослойный электролиз [11—15, 78—80].

При многостадийном электролизе в качестве жидких биполярных электродов — металлов-носителей — используют ртуть, галлий, сплав Вуда (Sn, Pb, Zn, Mn), а также амальгамы (Mn, Zn, Cd, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi, Sb) и галламы (Zn, Mn ...) [5, 8—10, 74—77]. При высокотемпературных процессах рафинирования щелочных (Li, Na, K и др.), щелочно-земельных (Be, Mg, Ca и др.), редкоземельных металлов (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd), а также Al, Fe, Co, Ni, Mn, Cr и других рекомендуется в качестве металла-носителя использовать олово [75]. Для рафинирования до высокой чистоты Ti, Zr, Nb, Hf, Th, U, Mo, V и других более приемлемыми металлами-носителями являются индий и алюминий [75]. Для электроотрицательных металлов в качестве растворителя и металла-носителя можно использовать галлий.

В гидроэлектрометаллургических процессах электролитами служат водные хлоридно-хлорнокислые растворы высокой чистоты [5, 8—10, 74—77]. Рафинирование металлов осуществляют в электролизерах с 3—4-мя биполярными электродами. При одностадийном электролизе эффективность очистки металла от

примесей низка [5, 8—10, 74]. Последнее обусловлено процессами ДПЛ, РПП и ДПП интермедиатов металлов-примесей, эффектом НДНП, а также, в некоторых случаях, присутствием слабо диссоциирующих металлидов, образованных атомами металла-носителя и металлов-примесей. В этом случае не удается удалить даже электроотрицательные примеси при их дробном растворении [5, 8, 62]. Избежать этих затруднений удается, если процесс рафинирования металлов (Mn, Zn, Cd, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi и др.) вести в четырех- или пяти-секционных электролизерах с тремя или четырьмя жидкими биполярными электродами. В четырехсекционном электролизере (при сумме примесей $10^{-2}\%$ и реальном коэффициенте разделения 10^2) должен быть получен металл чистоты 99.999999999 % (сумма примесей $\leq 1 \cdot 10^{-10}\%$). В реальных случаях (Pb-0000, Bi-00000, Cd-00000, In-00000, Ga-00000, Tl-00000 и др.) содержание основного металла составляло 99.99999—99.999999 %, а сумма примесей по данным нейтронно-активационного анализа — $\leq (2.3—3.0) \cdot 10^{-7}\%$ [5, 75], так что потенциальные возможности многостадийного рафинирования пока еще полностью не реализованы.

В альтернативном методе глубокой очистки металлов реакционным электролизом с твердыми электродами для увеличения разделительной способности в состав матриц анодов черновых металлов вводят добавки химически активных депрессантов (S, Se, Te, Si и др.), взаимодействие которых с сопутствующими примесями переводит их в малорастворимые электрохимически неактивные соединения — сульфиды, селениды, теллуриды, силициды, не принимающие участия в электродном процессе, а накапливающиеся на поверхности анодов и пропускающие в раствор только ионы рафинируемого металла [5, 8, 75, 81, 82]. Содержание основного металла при рафинировании кадмия, индия, свинца, висмута и других составляет 99.999995—99.999998 %.

Теория и практика ГЭХТ глубокой очистки металлоидов рассмотрены в работах [5, 82]. Содержание основного компонента при очистке селена, теллура, мышьяка и других методами ГЭХТ составляет 99.999999—99.9999999 %.

Оригинальное техническое решение, позволяющее реализовать электролиз с жидкими электродами в расплавленных электролитах при относительно небольших межэлектродных расстояниях (порядка нескольких сантимет-

ров), а следовательно, и при невысоких удельных энергозатратах, было предложено еще в середине прошлого века представителями Киевской школы электрохимиков [83].

В основе тонкослойного электролиза [11, 13, 14] лежат принципы разделения жидких масс анодов и катодов в электролизерах с помощью тонкослойных матричных электролитов. В качестве матриц используют любые пористые материалы со сквозными порами малых диаметров, не допускающими проток и смешивание жидких анодных и катодных металлов. Авторы работ [11, 13, 14, 78—80] при тонкослойном электролизе использовали термостойкие тонкие тканые материалы, что обеспечивало межэлектродные расстояния порядка 0.5—1.0 мм. Тонкослойный электролиз позволяет существенно сократить не только энергозатраты, но и расход электролита, а также значительно уменьшить перенос примесей на катод. Разработанный метод освоен в промышленных масштабах для рафинирования индия на Челябинском электролитном цинковом заводе [80].

Расширение области практического применения данного метода в настоящее время ограничено составом пористых термостойких материалов (на основе кремнезема, базальта, оксидов алюминия или кремния), проявляющих кислотные свойства. При высоких температурах большинство металлов окисляется кислородом воздуха, образуя при этом оксиды основного характера, которые могут разрушать материал диафрагмы. Например, магний и свинец довольно активно взаимодействуют с кремнеземными огнеупорами. Более устойчивыми по отношению к ним являются материалы, изготовленные на основе оксида алюминия. Поэтому подбор пористого материала нужно осуществлять, исходя из свойств металла, подлежащего электролизу.

Гальванотехника и металлообработка. Теория и, особенно, практика гальванических производств интенсивно развивались в течение всего XX века, но до сих пор в них больше искусства, чем науки. Поскольку гальванические цеха на приборостроительных и машиностроительных предприятиях являются, как правило, масштабно-серийными производствами, их технологические операции должны быть максимально автоматизированы. Однако лишь некоторых успехов в автоматизации гальванических технологий достигли предприятия автомобилестроения,

строения [84]. В связи с успехами в робототехнике, вычислительной технике, развитии искусственного интеллекта представляется возможным создание безлюдных автоматизированных гальванических производств с замкнутым, во избежание загрязнения окружающей среды, циклом технологических растворов.

Значительных успехов электрохимия достигла в высокоскоростной обработке поверхности металлов, в высокоскоростном электрохимическом формообразовании, модифицировании поверхностных слоев конструкционных материалов [85, 86] и пр. Известно, что введение в состав конструкционных материалов (сталей) небольших количеств добавок легирующих компонентов (W, Mo, Pt, Pd, N, B, S, Si и т.д.) коренным образом изменяет их трибофизические свойства (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость и т.д.). Эти свойства обусловлены, главным образом, поверхностными, а не внутренними слоями конструкционных материалов, поэтому в целях снижения производственных расходов целесообразно направленно изменять состав поверхностных слоев конструкционных материалов, а не их объем в целом. Приемы и методы, например, высокотемпературной электрохимии позволяют коренным образом изменять состав поверхностных слоев конструкционных материалов (алитирование, борирование, азотирование, сульфидирование и т.д.), поэтому есть основания полагать, что уже в ближайшем будущем будут созданы новые технологии, обеспечивающие производство материалов с заданными трибофизическими свойствами. Исследования в данной области, безусловно, являются приоритетными для электрохимиков.

Оригинальный метод азотирования металлических поверхностей предложен в работе [87]. Сущность предлагаемой разработки состоит в анодном окислении на обрабатываемой поверхности нитридных ионов (N^{3-}) в расплавленной смеси хлоридов щелочных металлов, например, KCl—LiCl. Выделяющаяся в процессе анодной реакции окисления $N^{3-} \rightarrow N + 3e^-$ часть атомарного азота успевает до процесса молификации ($2N \rightarrow N_2$) прореагировать при высоких температурах с поверхностью большинства металлов и проникнуть во внутренние слои. Отличительной особенностью предлагаемого метода является то, что толщину и структурные характеристики модифицированного слоя можно контролировать, задавая условия окисления

(потенциал, температуру, продолжительность электролиза, состав электролита и т.д.). Так, например, толщина азотированного слоя на нержавеющей стали в режиме потенциостатического электролиза в течение 10 ч при 450 °C и содержании $Li_3N = 1.0\%$ мол. достигает 50 мкм. Для восполнения нитридных ионов в расплаве авторами предложено восстанавливать азот на газовом катоде [87]: $N_2 + 6e^- \rightarrow 2N^{3-}$. Возможность азотирования поверхностных слоев предложенным методом была проверена на изделиях из углерода и следующих металлов и сплавов: Ti, Zr, Fe, Al, Co, Ga, Sm—Fe, нержавеющая сталь. Показана возможность внедрения в поверхностные слои металлов и сплавов атомов никеля, железа, кобальта, палладия и некоторых редкоземельных металлов, подобно внедрению лития и щелочных металлов в никель и другие металлы [88]. Отмечено, что в подавляющем большинстве случаев в поверхностных слоях формируются фазы интерметаллических соединений. Толщина поверхностного слоя контролируется условиями электролиза и достигает нескольких десятков мкм. Поскольку рассматривать наблюдаемое явление с позиций только диффузии в твердом теле довольно сложно, обнаруженный эффект назван "электрохимической имплантацией" и объяснен тем, что при электролизе образуются микроскопические трещины по границам зерен основной фазы материала катода, которые и обеспечивают пути относительно быстрого проникновения выделяющегося металла в поверхностные слои. Всестороннее исследование обнаруженного эффекта, выявление механизма имплантации металлов в поверхностные слои, а также закономерности образования модифицированных поверхностных слоев, несомненно, представляет не только научный, но и прикладной интерес.

Электрохимический синтез. Обсуждая проблемы электрохимии, нельзя обойти вниманием, несомненно, один из самых крупных ее разделов — электрохимический синтез неорганических и органических соединений. И дело не в том, что именно благодаря электрохимическому синтезу достигнут существенный прогресс в освоении промышленного выпуска наиболее потребляемых в мире неорганических реагентов — хлора и каустической соды, кислородных соединений хлора, фтора и его соединений, перманганатов, перекиси водорода и др. Так же обстоит дело и с синтезом органических сое-

динений методами электрохимии, достигшей необычайных успехов в получении различных классов соединений: при катодном восстановлении углеводов, органических галогенидов, нитросоединений, карбоновых кислот и их производных (реакции Кольбе); при анодном окислении кислородсодержащих соединений (бензиловых, алифатических, вторичных спиртов и др.), серусодержащих соединений (ди-, тритиокарбаматы, тиокислоты, сульфиды, дисульфиды и др.), при синтезе катион-радикалов, анионных и катионных промежуточных частиц, металлоорганических и гетероциклических соединений, электросинтезе нитрила адипиновой кислоты для производства полиамидных волокон, электрохимической полимеризации с получением полимеров с заданными свойствами и др. [89, 90]. Привлекательность электрохимического синтеза состоит в том, что он позволяет создать такие условия в реакционной среде (окислительно-восстановительный потенциал, скорость электродного процесса, напряженность электрического поля), которые нельзя обеспечить приемами и методами обычного препаративного синтеза, и реализовать возможность получения многих уникальных соединений, например, электросинтез интерметаллических соединений тугоплавких и легкоплавких металлов (см. выше), углеродных нанотрубок [91] и металлизированных фуллеренов [92]. Склонность многих органических соединений к электрохимической полимеризации можно использовать для непосредственного нанесения защитных полимерных покрытий на металлические поверхности. В многообразии потенциальных возможностей электрохимического синтеза нельзя не отметить еще одну, имеющую, пожалуй, наибольшую привлекательность, — это возможность "мягкого" решения проблемы связанного азота. Недавно опубликовано сообщение [93] о том, что, используя катод из пористого никеля, можно в расплавленной смеси хлоридов лития и калия восстановить азот до нитрид-ионов (N^{3-}). Далее, нитрид-ионы взаимодействуют с H^+ — продуктом окисления H_2 на электроде, изготовленном из пористого материала, проницаемом для водорода, с образованием аммиака: $3/2H_2 + N^{3-} \rightarrow NH_3 + 3e^-$. Выход аммиака по току при напряжении 0.3 В составляет 72 %. Представляется, что это неплохой результат для всестороннего исследования процесса и испытания в опытно-промышленных условиях.

3. Электрохимическая энергетика

Молекулярная электрохимия. Эффективное осуществление тех или иных электрохимических процессов зависит от физико-химических свойств среды-электролита, с участием которого осуществляются электродные реакции в системе катод | электролит | анод. Электролит должен обладать рядом необходимых свойств по отношению к катоду и аноду: значительной растворимостью соединений (солей кислот, оснований, комплексов основного металла в растворах), склонностью к диссоциации на катионы и анионы в воде или неводных растворителях, электропроводностью ($20\text{—}80\text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$), термической устойчивостью, нетоксичностью, низкой упругостью паров, химической и электрохимической коррозионной стойкостью основного металла и конструкционных материалов в электролите и пр. Подбор электролитов оптимального состава для электрометаллургических процессов электроэкстракции металлов (цинка, кадмия, никеля, кобальта, марганца и др.) и получения покрытий с заданными свойствами в гальванотехнике (никель, хром, серебро, сплавы — латунь, бронза и др.) осуществляется на основе результатов исследования кинетики катодных и анодных реакций основного металла и сопутствующих примесей, выходов по току в том или ином растворе. Особенно жесткие требования предъявляются к электролитам, используемым в ХИТ, на основе щелочных металлов, в частности лития. Высокая коррозионная способность лития в водных растворах привела к разработке неводных растворов на основе апротонных растворителей (γ -бутиролактон, 1,2-диметоксиэтан, пропиленкарбонат, этиленкарбонат, тетрагидрофуран), а также неорганических соединений (Li_2CO_3 , $LiClO_4$, HBf_4 , SO_2 , $SOCl_2$, SO_2Cl_2) [94—96]. Существенным недостатком неводных растворов является то, что их электропроводность значительно ниже ($10^{-6}\text{—}10^{-2}\text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$), чем водных растворов. Показано, что электропроводность литийсодержащих неводных растворов при увеличении числа атомов фтора в молекулах лигандов комплексов лития возрастает примерно на три порядка (с 10^{-7} до $6.6\cdot 10^{-3}\text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$). Примерно такую же электропроводность имеют и твердые полимерные электролиты на основе поли(винилкарбоната) или поли(2-оксо-1,3-диоксолан-4,5-диилоксалата) с запolyмеризованными солями лития ($LiCF_3SO_3$) или же с солями

других щелочных металлов. В случае литий-содержащих твердых полимерных электролитов с комплексами повышение температуры с 20 до 97 °С приводит к увеличению электропроводности на два порядка — с 10^{-5} до $2 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Удельная электропроводность полимерных электролитов на основе полианионных литиевых комплексов при тех же температурах увеличивается до $3 \cdot 10^{-2}$ — $2 \cdot 10^{-1}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, то есть на 3–4 порядка [97].

Значительной ионной проводимостью обладают бинарные и тернарные оксидные соединения, получившие название "твердые электролиты". Например, монокристаллы твердого раствора $(\text{ZrO}_2)_{0.9}$ — $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$; $(\text{ZrO}_2)_{0.85}$ — $(\text{CaO})_{0.15}$ [98], кислороддефицитные перовскиты типа $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ и оксидные соединения со структурой пироклора $\text{La}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ (где Ln — Lu, Yb, Tm; $x = 0$ —0.4) [99] обладают ионной проводимостью по ионам кислорода O^{2-} . Твердые растворы в фосфатных системах $\text{K}_{3-2x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) проявляют катионную проводимость, а твердые электролиты на основе нитридов Li_3N , Li_3AlN_2 , Li_5SiN_3 , Li_6MoN_4 , Li_6WN_4 ($\sigma = 3 \cdot 10^{-5}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, 350 °С — $20 \cdot 10^{-5}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, 300 °С соответственно) и твердых растворов нитридов в системах Li_6MoN_4 — Li_7NbN_4 и Li_6WN_4 ($\sigma = 0.8 \cdot 10^{-4}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, 300 °С) и Li_7NbN_4 ($\sigma = 2.1 \cdot 10^{-4}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, 300 °С) — проводимость по ионам водорода и лития. Ионная проводимость многих кристаллических твердых веществ и соединений обусловлена наличием ионных дефектов, вакансий в кристаллических решетках и часто их разупорядоченностью.

Твердые оксидные электролиты широко применяются в металлургии в качестве датчиков для контроля технологических процессов, при раскислении железа, электрохимическом анализе содержания алюминия, азота и других примесей в сталях и легированных сплавах [100].

К разновидности твердых электролитов относятся ионообменные мембраны (ИМ), которые называют твердотельными электролитами [101]. Гомогенные ИМ изготавливают в виде листов, пленок поликонденсацией или полимеризацией химических соединений, содержащих функциональные ионогенные группы — катиониты и аниониты. Армированные гетерогенные мембраны получают нанесением на инертную капроновую, лавсановую или пропиленовую сетку или ткань тонкодисперсного порошка ионита. Набухание гомогенных ИМ

составляет 13–15 %, а гетерогенных VRD — 7–8 %, МКЛ, МАЛ — 3–4 %. Удельное сопротивление ИМ в 1.0 М NaCl — 150–180 Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Обычно электропроводность ИМ на один–два порядка ниже, чем водных растворов электролитов. Для снижения омических потерь в различных устройствах (ХИТ, ТЭ, опреснительные установки, электролизеры и пр.) ИМ изготавливают очень тонкими. С увеличением температуры омические потери также уменьшаются. Устойчивы при средних температурах фторированные полиэтиленовые иониты с функциональными группами $-\text{SO}_3\text{H}$, обладающие катионной проводимостью. Основными проблемными вопросами ИМ является их коррозионная активность по отношению к металлам, деградация с течением времени и при набухании и, как следствие, недолговечность.

Насыщенные электролитами или расплавленными солями пористые диафрагмы (асбест, мипор, поровинил, пористый Al_2O_3 , MgO , стекловолно и др.) — матричные электролиты — имеют высокую электропроводность. Например, у $\text{Li}|\text{Al}_2\text{O}_3$ при повышении температуры с 10 до 250 °С она возрастает с $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$.

Рассмотренные электролиты используются в качестве ионных проводников, сепараторов, но, главным образом, в химических источниках тока, аккумуляторах и топливных элементах. Однако, как отмечено в работе [97], до сих пор не известна природа носителей заряда и механизм его переноса во многих электролитах. Традиционные представления об эстафетном и ион-миграционном механизмах оказываются неприменимыми во многих случаях. Важнейшей прикладной задачей в электролитах является разработка полимеров и апротонных органических растворителей с высокой электропроводностью.

Химические источники тока и аккумуляторы тока. Химический источник тока (ХИТ) представляет собой гальванический элемент, в котором энергия химических реагентов (энергия Гиббса) преобразуется в электрическую энергию [94–96]. Различают ХИТ одноразового действия — первичные и многократного действия — вторичные ХИТ, или аккумуляторы тока (АК). В качестве активных химических реагентов отрицательного электрода (анода) используют Li, Mg, Al, Zn, Fe, Pb и др., а в качестве реагентов положительного электрода (катода) — оксиды Mn, Ag, Ni, Pb, хлориды Ag,

Cu, халькогениды ряда металлов и др. Во многих типах ХИТ жидкий электролит содержится по технологическим причинам в материале сепаратора или сорбента. Важнейшими характеристиками ХИТ и АК являются: ЭДС и напряжение при разряде; внутреннее сопротивление, теоретическая энергетическая емкость и реальная разрядная емкость, интервал рабочих температур, сохранность (малый саморазряд) [94—96, 101—105]. Для АК важны также: число зарядно-разрядных циклов, КПД по энергии — отношение энергии, получаемой при разряде к затрачиваемой при заряде, и конструктивные особенности (прочность и долговечность корпуса, электродов, сохранность электролита, термическая стойкость) [106, 107]. В связи с экологическими проблемами интенсивно используемые в 60—90-х годах XX века ХИТ и АК Zn|HgO, Cd|HgO постепенно выводятся из употребления и заменяются на Na|β-AlO₂|Na₂S, Zn|MnO₂, Li|MnO₂.

В специфических областях, например, в оборонной технике используют силовые резервные батареи: Mg|морская вода|AgCl, Li|морская вода|AgO, Zn|AgO (или AgCl), Na|β-AlO₂|Na₂S, батареи с магниевым анодом (магний или его сплавы) и катодными реагентами на основе хлоридов меди, свинца или серебра [94—96, 101—107]. В автомобилестроении находят применение Pb|H₂SO₄|PbO₂, Cd|KOH|NiOOH, Na|β-AlO₂|Na₂S и другие АК. Объемы продаж первичных ХИТ и АК на мировом рынке примерно удваиваются каждые 10 лет и в 2003 году составили 60 млрд. ед. в год. При этом на долю ХИТ приходится 54 млрд., АК — 6 млрд.

Электрохимические анодные материалы имеют следующие удельные емкостные электрические характеристики, соответственно равные (А·ч/г): Н 26.59; С 8.93; В 7.43; Li 3.86; Al 2.98; Mg 2.2; Fe 0.96—1.44; Na 1.17; Со 0.910; Cd 0.48; Pb 0.26, а катодные реагенты: AgO 0.433; MnO₂ 0.308; CuCl 0.270; AgCl 0.248; PbO₂ 0.224 [94, 96, 103—108]. Оксиды и сульфиды таких многовалентных металлов, как V 2.63; Mo 1.67 и Zr 1.18, могут быть использованы в качестве активаторов электрокаталитических реакций катодных материалов ХИТ, а In (высокоочищенный 1.43) — для ингибирования коррозии цинка (анодного материала) в щелочных электролитах. В отношении удельных электрических характеристик наиболее эффективными токообразующими системами ХИТ являются: Li|AgO; Li|MnO₂; Li|CuCl; Al|AgO; Al|MnO₂;

Al|CuCl; Mg|AgO; Mg|MnO₂; Mg|CuCl, МН|NiOOH. С экономической точки зрения наибольшее распространение получили ХИТ на основе систем МН|NiOOH, Zn|MnO₂, Li|MnO₂. ХИТ на основе LiH (7.8 % H₂), CaH₂ (5.2 %), NaBH₄ (10.9 %) имеют теоретические удельные энергии, соответственно равные 2540, 1700 и 3590 кВт·ч/кг [96]. С точки зрения электрохимической отдачи энергии в будущем получат развитие ХИТ на основе Al|MnO₂ и Al|CuCl, а также Fe(Zn,Mg,Al)|Кт-воздух (табл. 1).

Эти ХИТ весьма наукоемки и поэтому недостаточно исследованы. Энергетические удельные характеристики АК на основе Pb|PbO₂, Cd|NiOOH, МН|NiOOH, Li|MnO₂, Zn|MnO₂, Zn|AgO, Na|Na₂S₃ соответственно равны 47.0, 53.4, 100, 100.3, 145.1, 148.6 и 190—239 Вт·ч/кг [94, 95, 103—107], некоторые из них активно применяются (например, Cd|NiOOH, 42 %). В табл. 1 приведены наиболее эффективные АК, которые в будущем найдут более широкое применение. Наряду с литий-ионными АК широкое распространение получают АК с интеркалированными литием катодами (CF)_n, комбинируемыми с другими анодами. Такие АК энергоемки и найдут применение в автотранспорте. Для ХИТ M_i|Кт-воздух (кислород воздуха) созданы катализаторы для воздушного электрода (La_{0.5}Ca_{0.4}CO₃, (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.04}(Yb₂O₃)_{0.06} и др.) [108—109] и разрабатываются более перспективные [110—112]. Из данных табл. 1 следует, что многие АК являются высокоэффективными, однако они еще мало изучены и поэтому не достигли близкой к теоретической отдачи энергии. Примером таких АК являются Li|LiNiO₂, Li|LiCoO₂, LiC₆|LiCoO₂, Li|FeS₂, Na|Na₂S₃, LiAl|PAn (полианилин), Fe(Zn,Al)|воздух и др. Значительный интерес представляют никель-водородные и металл-гидридные АК, например, H₂|NiOOH, МН|NiOOH, МН|CoOOH, МН|AgO, МН|PbO₂, которые обратимо разряжаются, заряжаются, а отдельные образцы выдерживают до 6000 циклов. Для АК используют три типа металлгидридов (МГ): AB₅ (LaNi₅; LaNi₂Fe₂Co₉; La_{0.5}Ni₂Ce_{0.2}Co₃), AB₂ (ZrNi₂; Zr—Ti—V—Cr—Ni), AB|AB₂ (TiNi|TiNi₂) [94, 96, 103—108]. Удельная плотность энергии таких АК зависит от содержания водорода в МГ и составляет 300—500 Вт·ч/кг.

Для электрохимических реакций в ХИТ и АК определяющее влияние на токоотдачу имеют объемная микрооднородность катодных масс, сопротивление сепараторов (мембран,

Т а б л и ц а 1

Основные характеристики некоторых ХИТ и АК

ХИТ и АК	Среднее напряжение, В		Удельная энергия, Вт·ч/кг		Емкость экспериментальная, мА·ч/кг	Число циклов	
	теоретическое	экспериментальное	теоретическая	экспериментальная		экспериментальное	ожидаемое
Li (CF) _n	3.1	3.0	2189	250	706	—	—
Mn NiOOH	1.35	1.2	240	75	178	>400	>1000
Li LiNiO ₂	3.6	3.2	450	155	450	100	800
Li LiCoO ₂	3.8	3.2	500	95	500	200	400
Li _x C ₆ LiCoO ₂	4.1	4.1	410	150	100	400	800
Li MnO ₂	3.5	3.0	1001	120	286	200	3000
Li(Al) FeS	1.33	1.3	459	130	345	>1800	3000
Li(Al) FeS ₂	1.73	1.7	493	180	285	2100	3000
Na Na ₂ S ₃	2.5	2.1 (623 K)	377	170–239	792	1138	3000
Zn MnO ₂	1.5	1.5	358	145	225	300	500
Fe Kт-воздух	1.3	1.0	960	100	65	—	—
Zn Kт-воздух	1.25	1.25	825	415	350	—	—
Al Kт-воздух	2.73	1.4	2980	150–200	200–250	—	—

токопроводящих пленок) и коррозионная стойкость материалов. При использовании углеродных нанотрубок (УНТ) в литиевых АК обратимая энергетическая емкость при циклировании составляет 460—780 мА·ч/г и зависит от удельной поверхности УНТ, которая при окислительной обработке может достигать 170 Ф/г [113]. Поэтому важнейшей проблемой при создании новых поколений ХИТ и АК является разработка технологий получения наноразмерных материалов, обладающих высокой электроактивностью и коррозионной стойкостью. Проблемны и технологии синтеза PbO₂, MnO₂, LiNiO₂, LiCoO₂, MoS₂, а также методы их допирования каталитически активными компонентами для увеличения скорости и обратимости электродных реакций [114, 115]. Не развиты нанотехнологии получения металлгидридов заданного состава, многие из них еще недостаточно отработаны, что обуславливает высокую стоимость катодных материалов на их основе.

Топливные элементы. Топливные элементы (ТЭ) представляют собой устройства для прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую [116—121]. Их интенсивное исследование началось во второй половине XX века в связи с освоением космоса, созданием оборонной техники и пр. ТЭ относятся к кате-

гории наукоемких производств, состоящих из целого ряда различных приборов и устройств, и классифицируются: по рабочей температуре — как низкотемпературные (–60—100 °С), среднетемпературные (100—550 °С), высокотемпературные (выше 550 °С); по химическим свойствам электролита — кислотные и щелочные; по физическим свойствам электролита — ТЭ с жидким, твердым электролитом; по физическому состоянию топлива — ТЭ с газообразными, жидкими и твердыми топливами; по природе топлива — прямого (H₂, метанол и др.) и непрямого действия (конверсия NH₃, CH₄). В качестве реагента отрицательного электрода используют топливо — водород, гидразин, синтез-газ (CO+H₂), метан, метанол, аммиак, альдегиды и др., а как реагент положительного электрода применяют окислители — кислород, перекись водорода, хлор, гипохлорит, бром и др. Водород и кислород обладают наибольшей энергоемкостью на единицу массы. Поэтому для обеспечения космического аппарата энергией, а экипажа — водой используют водородно-кислородные ТЭ (ВКТЭ). Единичный ВКТЭ состоит из трех камер, в которые помещают тонкослойные конструкционные составляющие — пористый катод, ионный проводник и пористый анод, насыщенные электролитом, напри-

мер, едким натром. Электроды в первых ВКТЭ были покрыты тонкодисперсной (скорее всего, наноструктурированной) платиной. На электродах ВКТЭ протекает ЭХ реакция "холодного горения" H_2 и O_2 с образованием воды ($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$), выделением тепла и электроэнергии, которая поступает потребителю. КПД ВКТЭ составляет 60—75 % и зависит от нагрузки. Некоторые характеристики ВКТЭ приведены в табл. 2. Видно, что энергетические характеристики ТЭ, даже на основе такой простой системы, как $\text{H}_2|\text{электролит}|\text{O}_2$, зависят от природы электролита и используемого катализатора, температуры, изменяясь в десятки раз. Поэтому для проектируемого ТЭ детально исследуются электрохимические свойства как катодных, так и анодных реакций системы топливо—катод-катализатор|электролит|анод-катализатор—окислитель с целью выбора оптимальных электролитов, катализаторов и условий функционирования ТЭ на основе исследуемых ингредиентов.

Анализ результатов, полученных при исследовании электровосстановления O_2 и окисления H_2 в ВКТЭ с применением тугоплавких металлоподобных соединений *d*-, *f*-металлов с неметаллами (карбиды, бориды, нитриды), показал, что, например, карбид вольфрама (WC) имеет преимущества перед платиной (табл. 2). Электрокатализаторы WC-катоды проявляют высокую селективность при выделении H_2 и его окислении в ТЭ даже в присутствии диоксида серы ($\leq 0.01 \text{ M SO}_2$), обладают высокой

коррозионной стойкостью и могут использоваться в ТЭ с кислым электролитом, в которых они превосходят платину. ЭК на основе TiC, ZrC, TaC обладают по сравнению с их металлами более высокой активностью в реакциях выделения и окисления H_2 в растворах серной и фосфорной кислот. Причем ТЭ с фосфорной кислотой обладают электрической емкостью от 100 кВт до 1 МВт (табл. 2), имеют умеренную стоимость и являются более распространенными по сравнению с другими.

Для снижения перенапряжения окисления H_2 и восстановления O_2 на поверхность электродов ТЭ наносят КТР на основе следующих металлов и их соединений: Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Mo, BNi, NiS, MoS₂ и др. Особенно активно используются в ТЭ для электромобилей и космической техники платина, палладий, родий. Фирма Westinghouse Electric Corp. (США) планировала до 2005 года расходовать на производство топливных элементов с платиновыми катализаторами и фосфорнокислыми электролитами 26.5 т платины.

Электрохимические генераторы (батареи) ТЭ с расплавленными карбонатами (РКТЭ) емкостью 1—2 МВт электроэнергии выпускаются в промышленных масштабах в Японии и США. Разработаны ТЭ с твердыми окисными электролитами (ТОЭТЭ) с рабочей температурой 850 °С, критической температурой 1000 °С и емкостью от 5 кВт до 5 МВт с КПД 75 %. Кооперируясь, фирмы США, Японии, Германии и Канады, Нидерландов (Westinghouse

Т а б л и ц а 2

Напряжение, концентрация электролита, температура, давление газов, состав анода и катода, сила рабочего тока, удельная энергия, ресурс работы $\text{H}_2|\text{электролит}|\text{O}_2$ ТЭ

Топливный элемент	Среднее напряжение, В	Концентрация элемента, % мас.	T , °С	P , МПа	Анод	Катод	I_p , кА/м ²	Удельная энергия, кВт·ч/м ³	Ресурс, ч
$\text{H}_2 \text{KOH} \text{O}_2$	0.85	30–50	65	0.02–0.06	Ni(Pt)C^1	Ni(C)^2	1.0	270	8000
$\text{H}_2 \text{KOH} \text{O}_2$	0.90	25–35	90	0.20	Ni(Pt-Pd)^3	Ni(C)^4	2.5	500	5000
$\text{H}_2 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{O}_2$	0.50	36	70–90	0.02	C+WC	Ni(Pt-Au)^5	1.0	1000	1000
$\text{H}_2 \text{H}_3\text{PO}_4 \text{O}_2^5$	0.72	98	180–200	0.34	C+Pt ⁶	Ni(Pt-Au)^7	2.7	2000 ⁸	5000

¹ Ni гидрофильный, поверхность платинирована (10 г/м² Pt), уголь (C) гидрофобизированный; ² Ni гидрофильный, уголь (C) и шпинельный КТР гидрофобизированы; ³ Ni пористый, покрытый КТР Pt–Pd; ⁴ Ni пористый, покрытый КТР Ag; ⁵ H_3PO_4 — в матрице; ⁶ Pt, 2.5 г/м²; ⁷ Ni — сетка, покрытая КТР Pt–Au; ⁸ 100 кВт—5 МВт.

Electric, Mitsubishi, Chubu, Material R@D и др.) отработывают ТООЭТЭ в промышленных масштабах [120, 121]. В ТООЭТЭ с тонкопленочным электролитом на основе церия с Ru-катализатором на аноде используют в качестве топлива углеводороды, включая метан, этан и пропан при 600 °С, обеспечивая удельную пиковую удельную мощность 750 мВт/см² [122]. Прикладные исследования в области ТЭ в ведущих мировых центрах достигли в настоящее время чрезвычайно высокого уровня и аккумулировали большой массив фундаментальных знаний.

Топливные элементы с электролитом на основе полимерных мембран (ПМЭТЭ) имеют 30-летнюю историю. Впервые ТЭ с мембранами были разработаны General Electric Co для программ НАСА. Существенным их недостатком является высокая стоимость, составляющая в %: катализаторов — 5, мембран — 10, труда и автоматизации — по 10, покрытий и материалов — 10 [120]. Поэтому важнейшей проблемой ТЭ является удешевление стоимости вырабатываемой электрической энергии. Активно ТЭ применяются в космических аппаратах и оборонной технике (подводные лодки на водородно-кислородных ТЭ). Большой цикл работ выполнен по использованию водорода в водородно-кислородных ТЭ применительно к автотранспорту. Уже разработаны водородно-кислородные ЭХГ, обеспечивающие скорость автомашин > 100 км/ч, длительность пробега без подзарядки 640—1000 км при удельной энергии 400—800 Вт·ч/кг [120]. Однако для широкого использования и удовлетворения потребностей общества в электроэнергии они пока недоступны из-за высокой стоимости.

Водородная энергетика. Водородная энергетика как новое направление в науке и технике начала активно формироваться в 80-х годах XX века. Мировое производство водорода в 1988—1990 гг. составляло $6.0 \cdot 10^7$ т, в 1997—1998 достигло $8 \cdot 10^7$ т, а в первом десятилетии XXI века, возможно, превысит $(1.5—3) \cdot 10^9$ т. Бывший СССР являлся пионером в разработке и организации промышленного многотоннажного производства электролитического водорода, а также конверсионных методов получения водорода из углеводородного сырья [73, 84]. Однако необходима разработка более производительных и менее энергоемких электролизеров для производства водорода, некоторые из них описаны в работе [73]. Преобразование

химической энергии водорода в электрическую в ЭХГ на основе ТЭ является одной из актуальнейших задач современной науки и техники [101]. Вообще водород и углеводородные соединения высокоэнергетичны, обладают ценными физико-химическими свойствами и в настоящее время широко используются в промышленности. В химической промышленности 50 % водорода потребляется при производстве аммиака и азотной кислоты, 30 % — при синтезе метанола, синтетических топлив, при глубокой переработке нефти, газификации угля, производстве высокооктанового моторного топлива, гидрогенизации жиров и получении различных органических соединений [32—35]. От 5 до 10 % получаемого водорода находит применение в малотоннажных наукоемких отраслях новой техники и промышленности — электронной, фармацевтической, выплавке металлов и сплавов с заданными свойствами, синтезе высокоактивных химических соединений и др. По минимальной теплоте сгорания 1 т водорода эквивалентна 4.1 т условного топлива, поэтому интенсивно проводятся исследования по использованию водорода в качестве топлива в космической технике и авиации, автотранспорте и промышленности. Жидкий водород все шире применяется в космической и ракетной технике как основное топливо, а газообразный, получаемый на космическом корабле электролизом с использованием энергии солнечных батарей, — как вспомогательное для коррекции орбиты полета. Предполагают, что до 20 % произведенного водорода в первом десятилетии XXI века будет использоваться в качестве топлива и в автономном энергообеспечении.

Значительный вклад в получение водорода высокой чистоты вносят электрохимические методы. Напряжение на водородно-кислородной ячейке электролизера (U_v) составляет 2.45—2.5 В [124], на долю "бесполезного" выделения O_2 приходится 1.615 В, что составляет 64.6—65.9 % от общего напряжения при $I_{к,а} = 3330$ А/м² и расходе 6.03 кВт·ч на 1 м³ H_2 + 0.5 м³ O_2 . Полезный расход электроэнергии на выделение H_2 составляет лишь 1/3 общего расхода и равен 2.01 кВт·ч на 1 м³ H_2 . Для снижения энергоемкости получения водорода электролизом особый интерес представляют исследования по деполяризации выделения кислорода на пористых углеродных электродах, активированных платиновыми металлами CPt_x , CRh_y , сплавами CPt_xRu_{1-x} , CPt_xRh_{1-x} , оксидами CCo_xO_y , CTi

RuO_y , TiTiRuO_y , путем его каталитического ингибирования водородом. В случае освоения такой реакции ингибирования выделения кислорода электролизно получаемый H_2 будет более конкурентоспособным по сравнению с любыми другими способами его получения. Поэтому особый интерес в области электрохимии водорода представляют исследования по деполяризации выделения кислорода каталитическим ингибированием с целенаправленным получением пероксидов, персульфатов и других соединений.

В связи с изложенным следует учитывать следующие три обстоятельства. Во-первых, полезные затраты электроэнергии на выделение H_2 на катоде и "бесполезные" затраты на выделение O_2 на аноде зависят от перенапряжения соответствующих реакций. Поэтому важнейшей проблемой водородной энергетики является синтез электродных материалов с малым перенапряжением выделения O_2 и H_2 , например, на основе активированного добавками графита анодов ОРТА (окись рутения на титане), карбидов вольфрама, молибдена, наноструктурированных электродных материалов и др. Последнее позволит снизить удельный расход электроэнергии на получение водорода. Во-вторых, процесс деполяризационного каталитического ингибирования выделения кислорода в анодном пространстве электролизера необходимо организовать так, чтобы продуктом реакции деполяризации была перекись водорода, пероксид натрия (калия) [68] или другие химические соединения. В этом случае коммерческая стоимость "побочного продукта" превысит стоимость затрат на получение водорода. И, в-третьих, в технической электрохимии получения водорода не решены проблемы создания ни мощных энергосберегающих диафрагменных (особенно мембранных) электролизеров для электролиза воды, ни высокотемпературных электролизеров с твердыми электролитами для электролиза водяного пара.

Побочной, но важной задачей водородной энергетики является разработка способов экономичного аккумулирования и хранения H_2 , например, в растворенном (твердофазном) состоянии в металлгидридах и углеродных наноструктурированных материалах, обладающих высокой емкостью по водороду, достигающей 2—5 % мас.

Фотоэлектрохимия. Хотя солнечная фото-энергетика как самостоятельная область зна-

ний возникла много лет тому назад, значительные ее успехи достигнуты в последнее время при конструировании и изготовлении солнечных батарей для космических аппаратов (КА) и искусственных спутников Земли (ИСЗ).

Фотоэлектрические преобразователи солнечного излучения в электрическую энергию подразделяют на твердотельные (ФТПСЭЭ) и фотоэлектрохимические (ФЭХПСЭЭ) [125—131]. Для ФЭХПСЭЭ по сравнению с ФТПСЭЭ характерна более низкая себестоимость получаемой электроэнергии из-за менее высоких требований к чистоте используемых полупроводниковых материалов и более дешевых способов нанесения фоточувствительных полупроводниковых материалов на матрицу электрода [131—135]. Теоретический коэффициент полезного действия (КПД) солнечных электрохимических элементов выше (29—50 %), чем у твердотельных фотопреобразователей. В связи с этим электроэнергия, получаемая с помощью ФЭХПСЭЭ, в 3—4 раза дешевле электроэнергии ФТПСЭЭ. Однако ФЭХПСЭЭ обладают и существенным недостатком — имеют низкую единичную мощность, могут подвергаться коррозии из-за наличия в системах электролитов.

Первостепенной задачей в области создания ФЭХПСЭЭ, на наш взгляд, является разработка теоретических основ фотоэлектрохимического аккумулирования химической энергии, ее решение позволит в полной мере использовать преимущества фотоэлектрохимических систем, позволяющих преобразовывать солнечную энергию в электрическую и аккумулировать энергию в химических соединениях в едином устройстве — фотоаккумуляторе. Наиболее разработан процесс для аккумулирования химической энергии ФЭХПСЭЭ на основе водорода [5, 126, 129, 134]. Теоретически возможный КПД фотопреобразующих устройств солнечного излучения близок к 50 % [129, 130]. Конструирование фотоэлементов на гетероструктурах с использованием концентраторов солнечного излучения позволяет достичь КПД, близкого к 30—36 %. При сочетании систем ФЭХПСЭЭ с фотоэлектрохимическим аккумулированием химической энергии КПД установки возрастает до 85—90 %.

Следующей важной задачей является увеличение плотности энергии систем ФЭХПСЭЭ. Известно, что КПД ФТПСЭЭ зависит от природы исходных материалов для фотопреобразующих элементов, их химической чистоты (не

более 1 атома примеси на 109 атомов основного компонента) и кристаллической структуры. Наиболее широко применяются фотоэлементы на основе аморфного и кристаллического кремния, сульфида кадмия, а также арсенида галлия, лучшие образцы которых имеют КПД 16—24 % [126, 129—135]. КПД ФЭХПСЭЭ на основе селенида кадмия (CdSe) превышает 20—25 %. Весьма перспективны тонкопленочные преобразователи солнечного излучения на основе теллурида кадмия (CdTe) и медь-индиевого диселенида CuInSe_2 , обладающие КПД 15 и 17—25 % соответственно [132—134]. Использование тонких пленок соединений CdTe и CuInSe_2 в преобразователях солнечной энергии обусловлено стремлением снизить стоимость фотоэлементов для массового производства. Тонкие пленки полупроводниковых соединений получают методом электролиза [132—134]. Совершенствование тонкопленочных фотоэлектрохимических устройств может привести к увеличению плотности энергии систем ФЭХПСЭЭ.

Третьей важной задачей разработчиков ФЭХПСЭЭ, по нашему мнению, является применение твердотельных ионноэлектропроводных пленок, способных заменить жидкие электролиты, что позволит значительно расширить температурный диапазон работы фотоэлектрических устройств и избежать коррозионных проблем.

Кроме того, можно повысить КПД фотопреобразующих устройств и снизить материалоемкость систем ФТПСЭЭ и ФЭХПСЭЭ, используя полупроводниковые наноматериалы. В этом случае более эффективному развитию фотоэлектрохимии будет способствовать решение следующих проблем: разработка теоретических основ нанофотоэлектрохимии; раскрытие механизма влияния наноразмерных и наноструктурированных электродных материалов на кинетику переноса заряда; исследование закономерностей строения ДЭС на наноразмерных и наноструктурированных полупроводниковых электродах и установление его влияния на фотоэлектрохимический перенос заряда; исследование закономерностей процессов фотоэлектрокаталитического выделения водорода, кислорода на наноструктурированных полупроводниковых наноматериалах, частицы которых обладают высокой каталитической активностью; установление функциональной зависимости КПД фотоэлектрохимических реакций на наноразмерных и на-

неструктурированных фотоэлектрохимических материалах — преобразователях солнечной энергии — от температуры, буферной емкости и коррозионной стойкости фотоэлектродов в электролитах и пр.

Для всего этого необходимо разработать автоматизированные способы нанесения наноразмерных фотоэлектроактивных частиц на матрицы электродов и их закрепления без потери электроконтактов, исследовать коррозионные свойства наноразмерных фотоэлектрохимических материалов в электролитах различной природы и состава, разработать способы стабилизации свойств электродов из наноразмерных частиц и т.п.

В заключение следует отметить, что энергетика на основе ФТПСЭЭ и ФЭХПСЭЭ обладает непревзойденной экологической чистотой и запасами энергии Солнца (на 4—5 млрд. лет), однако из-за высокой стоимости материалов и фотопреобразующих установок сегодня на долю ФТПСЭЭ и ФЭХПСЭЭ приходится только 0.033 % от всей потребляемой энергии в мире.

4. Электрохимия и экология

Еще в начале XX века наш великий ученый и соотечественник В.И. Вернадский, организатор Академии наук Украины и Химической лаборатории — будущего ИОНХ НАН Украины — обратил внимание на возникающую соизмеримость масштабов хозяйственной деятельности Человека с планетарными природными явлениями и выдвинул концепцию о ноосфере. Но только в июне 1972 года ООН провела в Стокгольме международную конференцию, на которой было показано, что результаты практической деятельности человека отрицательно влияют не только на окружающую среду, но и на население планеты в целом. Участники конференции пришли к выводу, что человек из *субъекта*, изучавшего экологию животных и растений, в условиях научно-технического прогресса должен стать *объектом* многосторонних экологических исследований. По сути, после этой конференции понятийный термин *экология* приобрел то содержание, которое мы вкладываем в него в настоящее время, а именно: охрана окружающей среды.

Электрохимическая экология и экологическая электрохимия. Охрана окружающей среды может проводиться по двум принципиальным направлениям — экологической электрохимии

(разработка все новых и новых именно электрохимических технологий в максимально возможном "чистом" варианте) и электрохимических подходов для очистки от загрязнений других технологий). Сконцентрируем внимание на втором направлении. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), ежегодно в мире из-за низкого качества питьевой воды умирает около 5 млн. человек, а инфекционная заболеваемость населения, связанная с водоснабжением, достигает 500 млн. случаев в год.

Выполненные исследования показали [136], что эффективную очистку воды не только от различных соединений органического и неорганического происхождения, бактериальных, микробных и вирусных загрязнений, но и от радионуклидов может обеспечить так называемый низкотемпературный плазменный электролиз. В основу метода положен тлеющий разряд между электродом (анодом) и поверхностью обрабатываемого раствора. В этих условиях в раствор интернируются высокоэнергетические заряды (порядка 100 эВ), образующиеся в плазме тлеющего разряда. Благодаря им протекают окислительные процессы, реализовать которые при обычном электролизе невозможно.

Не менее привлекательным представляется развитие исследований в области электро-сорбционных процессов очистки воды. Показано [137, 138], что некоторые неорганические и сорбционные материалы, в частности на основе кислых фосфатов циркония, полианилина и других соединений, при электрохимической активации обеспечивают эффективное извлечение из водных растворов ионов токсичных, а в ряде случаев ценных компонентов. На основе полученных материалов разработаны энергетически эффективные оригинальные сорбционно-мембранные методы, обладающие дополнительным преимуществом — реверсной токовой десорбцией. Показана возможность разработки нового поколения аппаратов для получения качественной питьевой воды и предотвращения загрязнения окружающей среды созданием замкнутых циклов водооборота.

В 1975 году было экспериментально установлено интересное явление: при пропускании электрического тока через обычную воду в электролизере с разделенными пространствами и инертными электродами в катодном пространстве накапливается вода с $\text{pH} > 7$, а в анодном — с $\text{pH} < 7$, как и следовало ожидать. Но, во-

первых, приобретенные свойства катода и анода сохраняют в течение длительного периода времени (порядка нескольких месяцев), во-вторых, свойства полученной "воды" с разрушенными водородными связями оказались, по мнению исследователей, весьма специфичными. Активированная "живая" вода (католиз) быстро и надежно излечивает раны и язвы, почечную недостаточность и другие болезни, стимулирует рост растений, способствует раскислению почв и т.д. [139, 140]. Активированная "мертвая" вода (анодизация) обладает бактерицидными свойствами, способствует дезинфекции ран и стерилизации инструмента, позволяет продлить сроки хранения при консервации, удаляет накипь в теплообменной аппаратуре и нагревателях [140]. Имеются сведения о том, что электрохимически активированная вода влияет на протекание биохимических превращений реакций в организме человека [139].

Авария на 4-м энергоблоке Чернобыльской АЭС обусловила загрязнение радионуклидами огромных территорий не только Украины, но и других регионов Европы. Значительное загрязнение почв наблюдается вблизи крупных промышленных предприятий, транспортных магистралей, поэтому проблема рекультивации почв приобретает особую значимость.

Как известно, электроосмотическое движение жидкости еще в начале прошлого века использовали для осушения грунтов [141], что может свидетельствовать о целесообразности применения электрохимии для решения и таких экологических проблем. При переводе соединений, загрязняющих почву, в раствор, можно собрать их электроосмосом в специальные приемники и удалить из загрязненных участков.

Важной и актуальной проблемой ядерной энергетики является разработка и совершенствование дезактивации технологического оборудования атомных электростанций. Выполненные исследования [142] показали высокую эффективность электрохимических методов дезактивации как в стационарных ваннах, так и с выносными электродами и возможность обработки труднодоступных поверхностей сложной конфигурации. Сущность их состоит в электрохимическом стравливании очень тонких поверхностных слоев металлических поверхностей в электролитах разного состава — на основе смесей минеральных и органических кислот, гидроокисей и нейтральных солевых композиций. Представляется, что прогресс в данной об-

ласти следует ожидать в развитии исследований по использованию выносного катода [142] и разработке нейтральных солевых электролитных композиций. Режим электролиза при выносном катоде позволяет работать при малых (порядка нескольких миллиметров) междуэлектродных расстояниях, а следовательно, и малых удельных расходах не только электроэнергии, но и электролита, что, в свою очередь, обеспечивает накопление значительно меньших объемов отработанных электролитов. Работа с малыми количествами неагрессивных электролитов повышает безопасность обслуживающего персонала, а режим электролиза обеспечивает более интенсивное стративание поверхностных слоев.

Изложенное выше позволяет рассматривать электрохимические методы как привлекательные и перспективные в решении экологических проблем. По сравнению с традиционными реагентными методами электрохимические обладают, пожалуй, самым важным преимуществом. Они не являются источником дополнительных загрязнений, как это имеет место в случае применения хлора, фтора, озона, водоокагулянтов и т.п. Электрохимические методы позволяют избавиться от значительно большего количества примесей как органического, так и неорганического происхождения по сравнению с реагентными методами.

Электрохимические сенсоры. В современных условиях угрозу существованию человека представляет не только низкое качество питьевой воды, но и воздух, которым он дышит. В подавляющем большинстве высокоразвитых стран существуют программы мониторинга геоэкологических процессов — наблюдения, анализа и оценки состояния окружающей среды, ее изменений под влиянием хозяйственной деятельности человека, а также прогнозирования этих изменений. Чтобы наблюдать за окружающей средой вообще и за воздухом в частности, необходимо соответствующее оборудование. В решении этой проблемы незаменимыми являются приемы и методы электрохимии. Общеизвестно, что под воздействием различных соединений, в том числе загрязняющих воздух (аммиак, хлор, галогенводороды, окислы углерода и т.д.), ряд материалов, получивших название сенсоров, проявляют способность изменять свои физико-химические свойства — сопротивление, потенциал, состав и т.д. Как правило, фиксируют эти изменения электрохимическими методами — амперометрией ли-

бо потенциометрией. Ионоселективные электроды, получившие широкое применение в аналитической химии, также относятся к электрохимическим сенсорам. По существу раздел электрохимии, исследующий сенсорные свойства материалов, можно отнести к разделу электроаналитической химии.

В Украине приоритет в области разработки и создания сенсоров и сенсорных систем для электрохимического мониторинга воздуха, тестирования продуктов питания растительного и животного происхождения, коррозионной активности техногенных сред принадлежит представителям киевской школы электрохимиков из Национального технического университета "КПИ" [143].

Повышенный интерес стран с высокоразвитым промышленным потенциалом к мониторингу окружающей среды, необходимость создания собственной национальной программы мониторинга геоэкологических процессов ставят развитие исследований в данной области в разряд первоочередных.

Не менее актуальной задачей является разработка сенсоров для клинической диагностики в медицине и биологических исследованиях. Представляется, что успехи, достигнутые за последние годы в области ионоселективных электродов [144], делают это направление одним из перспективных в современной электрохимии. С помощью ионоселективных электродов определяют кислотно-основные равновесия, содержание кислорода и оксида углерода, ионно-электролитный баланс в плазме и крови, желудочном соке, концентрацию глюкозы в крови и моче и многое другое. Сенсоры, чувствительные к органическим молекулам, позволяют исследовать обширный класс равновесий в гуморальных секретах, тканевых и других биологических жидкостях.

Своего рода разновидностью ионоселективных электродов являются так называемые ионоселективные полевые транзисторы [144]. Принцип их действия аналогичен металлооксидным полевым транзисторам, отличие состоит в том, что в качестве запирающего слоя используют материал мембраны ионо- (или молекулярно-) селективного электрода. Подобно ионоселективным электродам их также приводят в контакт с исследуемой жидкостью и анализируют отклик системы на приложенное к электродам напряжение. По сравнению с ионоселективными электродами при одинаковой

селективности диапазон измерений у известных ионоселективных транзисторов уже, однако время отклика меньше. Преимуществом устройств такого типа является то, что преобразование и усиление сигнала происходит в самом датчике, поэтому можно устранить возникающие при его анализе помехи и применять более простые электронные схемы. Ионоселективные полевые транзисторы применяют в медицине и биологии для определения pH, ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ и других в тканях и растворах. Чувствительность метода — в пределах 10^{-4} моль/дм³.

Развитие исследований в области электрохимических ионо- и молекулярно-селективных электродов, других сенсорных систем, несомненно, является актуальным, поскольку создание новых мембранных материалов позволит не только расширить область их применения, но и повысить чувствительность определения. В качестве примера можно привести ионоселективный электрод с новым классом супрамолекулярных ионофоров, получивших название "молекулярных звездочек" [145]. Эти ионофоры сконструированы с "держателями" из повторяющихся фениленсульфидных единиц, отходящих от остова из восьми бензольных колец или короненов. Подвижность "держателей", а также открытая внешняя геометрия и свойства мягкого основания Льюиса делают эти молекулы перспективными для использования в качестве ионофоров в ионоселективных электродах, в частности для мягких кислот Льюиса. Показана высокая селективность ионофоров по отношению к ионам Ag^+ по сравнению с другими катионами — нернстовский отклик электрода наблюдали при концентрации Ag^+ в пределах от 10^{-6} до 10^{-5} М. Установлено также, что природа молекулярного окна и длина "держателя" имеют значение для селективности такого рода ионофоров.

Коррозия. Решение проблем коррозионного разрушения материалов, а главное, поиск методов защиты от него — одна из главнейших задач электрохимии. И потому, что чрезвычайно велики материальные расходы, обусловленные восполнением конструкционных материалов и мероприятиями по защите от коррозии, и потому, что сами продукты коррозии, а также производства, обеспечивающие выпуск средств защиты от нее (лаки, краски, полимеры, ингибиторные композиции и т.д.) и нанесение защитных покрытий (фосфатирование,

цинкование, никелирование, лужение и т.д.), наносят огромный ущерб окружающей среде. По оценкам специалистов, примерно треть ежегодного производства в мире чугуна и стали расходуется на восполнение потерь от коррозии. В смете расходов по защите от коррозии затраты на изготовление и нанесение защитных покрытий составляют примерно 40 %. Эти обстоятельства заставляют считать проблемы коррозии не только одними из самых главных, но и первоочередными.

Из многообразия проблем коррозии можно выделить, на наш взгляд, следующие — разработку новых и совершенствование существующих неразрушающих методов контроля и диагностики коррозионных повреждений, совершенствование электрохимических методов защиты от коррозии, моделирование коррозионных процессов в различных средах и дефектов защитных покрытий, коррозионное разрушение конструкционных материалов при высоких температурах ("горячая коррозия").

В затронутой выше проблеме электрохимических сенсоров большое внимание уделяется сенсорам коррозионной активности окружающей среды. Исследования в данном направлении начали еще в середине прошлого века [146]. В основу метода был положен анализ тока (поляризационного сопротивления), проходящего через комплект электродов из изучаемых металлов, разделенных изолятором и подключенных к источнику постоянного напряжения. Функцию электролита в предлагаемом методе должна выполнять коррозионная среда (воздушная атмосфера, растворы различного технологического назначения, грунты и т.д.), в которой находится сенсорное устройство. Количество зарегистрированного таким устройством электричества позволяет оценить не только степень коррозионного повреждения, но и периоды времени, когда эти повреждения проявлялись в наибольшей мере.

Учитывая разнообразие коррозионных сред, технологических процессов и конструкционных материалов, развитие исследований в данном направлении и разработка новых методов контроля степени коррозионных повреждений, по-прежнему является одной из актуальных проблем электрохимии.

К неразрушающим методам контроля и диагностики коррозионных повреждений относятся не только описанные выше сенсорные системы, в основу которых положен анализ то-

ков коррозии [146], но и анализ изменения потенциала корродирующего материала [147]. Несмотря на широкое применение потенциометрического метода, он не лишен недостатков, которые вносят большую погрешность при оценке истинных скоростей коррозии. Анализ возможных факторов, влияющих на достоверность диагностики коррозионных повреждений, и пути устранения их изложены в работе [148]. Существенный прогресс в диагностике и контроле коррозии может быть достигнут при использовании метода электрохимического импеданса [149]. Сопоставляя измеренную величину переходного сопротивления с калибровочными зависимостями, характеризующими зависимость его от количества пропущенного через электрод электричества, можно прогнозировать степень его повреждения и срок эксплуатации [150].

Обсуждая проблемы электрохимической защиты металлов от коррозии, следует отметить, что развитие исследований в данной области может идти по следующим направлениям: электрохимическое осаждение защитных покрытий, катодная защита с применением внешних источников тока, смещение потенциала металла в область пассивного состояния без применения внешних источников тока (гальваническая катодная и анодная защиты). Электрохимический метод позволяет осаждать не только металлические защитные, но и металлокерамические, лакокрасочные и полимерные покрытия [150], а также, как было отмечено выше, модифицировать поверхность металлов различными элементами [87], повышая тем самым их коррозионную устойчивость. Приемы и возникающие при этом проблемы коррозионной защиты металлов методом смещения потенциала в катодную либо анодную область как с применением внешних источников тока, так и без них детально проанализированы в работах [147, 148].

Развитие науки и техники обусловило появление новых технологий и процессов, в которых конструкционные материалы контактируют с самыми разными реакционными средами — солевыми и металлическими расплавами, газами, органическими и другими соединениями. Нередко их приходится эксплуатировать при высоких температурах, давлениях, а также в условиях радиационного облучения. Поэтому не случайно появилось новое научное направление — "горячая коррозия" (hot corrosion) [150], исследующее закономерности кор-

розионных процессов, в которых отсутствуют такие хорошо известные деполяризаторы катодных реакций, как вода и кислород, а общепринятые подходы не всегда позволяют корректно оценить совместимость конструкционных материалов с той или иной реакционной средой.

Исследования последних лет показали, что одним из наиболее приемлемых методов решения проблем атомной энергетики является трансмутация долгоживущих нуклидов в ядерных реакторах, управляемых ускорителем [151]. Анализ возможных концептуальных решений данной проблемы [151, 152] показал, что материалами-кандидатами для использования в качестве конструкционных являются особые сорта жароустойчивых сплавов и углеродных материалов, причем нередко они образуют в расплавленной солевой смеси короткозамкнутую гальваническую пару. Электрохимическое поведение таких пар, равно как и каждого из конструкционных материалов в отдельности, при облучении и в присутствии продуктов деления трудно предсказать априори, поэтому развитие исследований в области оценки коррозионной устойчивости различных конструкционных материалов и прогноза их поведения является актуальной не только познавательной, но и прикладной задачей.

Развитие исследований в данном направлении предполагает решение не только стратегических задач отдаленного будущего, но и получение вполне конкретных результатов для использования в настоящее время. Например, в электрохимическом производстве алюминия, магния, щелочных и других металлов, при котором в электролизерах используют также графитовые материалы и жаропрочные сплавы. В этой связи решение проблемы высокотемпературной коррозии, методов защиты от нее и прогнозов устойчивости используемых конструкционных материалов не должно выпадать из поля зрения электрохимиков.

* * *

Анализ проблем и современных тенденций развития фундаментальной, технической и прикладной электрохимии демонстрирует преимущественно экстенсивное ее развитие во второй половине XX века. Безусловно, проникновение идей и принципов электрохимии в такие науки, как катализ, фотохимия, биохимия, нанохимия и другие (как и взаимное обогащение) привели к рождению новых научных на-

правлений — электрокатализа, фотоэлектрохимии, биоэлектрохимии, наноэлектрохимии и интенсивному их развитию. Еще большее распространение получили электрохимические методы, исследовательские и, особенно, инструментальные, в так называемой прикладной электрохимии: в аналитической химии, сенсорике, медицине, информатике, электрохимическом моделировании и др. Надо полагать, что это направление — методологическое использование электрохимии — безгранично и мы будем свидетелями еще большего его распространения. В блоке технической электрохимии, наряду с эволюционным, на наш взгляд, развитием электрохимической металлургии высокочистых металлов, сплавов и материаловедения, особых достижений следует ожидать в решении задач электрохимической энергетики. Однако успех здесь в большей степени определяется решением материаловедческих, конструкторских и технологических проблем, а не давно обсужденных электрохимических.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто деякі дослідження і тенденції розвитку фундаментальної та прикладної електрохімії, а також найважливіші проблеми і задачі, вирішення яких стимулюватиме розвиток електрохімії в новому тисячолітті.

SUMMARY. The paper considers some achievements and trends in the development of fundamental, technical and applied electrochemistry and the most important problems, the solution of which will be able to stimulate the development of electrochemistry in the new millennium.

1. Волков С.В., Засуха В.А. Квантовая химия координационных конденсированных систем. - Киев: Наук. думка, 1985.
2. Волков С.В. // Электрохимия. -1978. -**19**, № 10. -С. 1528—1532.
3. Volkov S.V., Zasukha V.A. // Int. J. Quant. Chem. -1979. -**16**, № 4. -Р. 761—767.
4. Шаповал В.И., Волков С.В., Потоцкая В.В. // Доп. НАН України. -2001. -№ 2. -С. 152—157.
5. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов: в 2-х т. -Киев: Наук. думка, 2002, 2003.
6. Городынский А.В., Козин Л.Ф., Нагибин С.Н. // Электрохимия. -1985. -**21**, № 5. С. 608—613.
7. Козин Л.Ф., Сокольский Д.В. // Тр. Ин-та орган. катализа и электрохимии АН КазССР. -1971. -2. -С. 3—44.
8. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. Физикохимия и металлургия высокочистого свинца. -М.: Металлургия, 1991.

9. Козин Л.Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. -Алма-Ата: Наука, 1964.
10. Козин Л.Ф. Физикохимия и металлургия высокочистой ртути и ее сплавов. -Киев: Наук. думка, 1992.
11. Omelchuk A.O., Zarubitskii O.G., Gorbach V.N., D'yakov V.E. // J. Appl. Electrochem. -1999. -**26**, № 10. -Р. 277—281.
12. Omelchuk A.O., Zarubitskii O.G., Opanasyuk V.P. et al. // J. Appl. Electrochem. -2003. -**33**, № 6. -Р. 519—524.
13. Omelchuk A.O., Volkov S.V., Zarubitskii O.G. // J. of Mining and Metallurgy. -2003. -**39**, № 1—2. -Р. 93—109.
14. Омельчук А.А. // Журн. прикл. химии. -1993. -**66**, № 8. -С. 1704—1709.
15. Omelchuk A.O., Zarubitskii O.G. // Electrochim. Acta. -1999. -**44**, № 11. -Р. 1779—1787.
16. Фрумкин А.Н. Электродные процессы. -М.: Наука, 1987.
17. Козин Л.Ф. // Теоретические вопросы электрохимической кинетики. -Киев: Наук. думка, 1984. -С. 3—38.
18. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1989.
19. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
20. Козин Л.Ф., Лепесов К.К. // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, вып. 7. -С. 715—729.
21. Куишхов Х.Б., Новоселова И.А., Супаташвили Д.Г., Шаповал В.И. // Электрохимия. -1990. -**26**, вып. 1. -С. 48—51.
22. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А. и др. // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 7. -С. 483—493.
23. Polyakova L.P., Bukatava G.A., Polyakov E.G. et al. // J. Electrochem. Soc. -1996. -**143**, № 10. -С. 3178—3186.
24. Данилов Ф.И., Проценко В.С. // Электрохимия. -2004. -**40**, № 1. -С. 3—13.
25. Кривенко А.Г. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. -Черноголовка (Моск. обл.): Ин-т проблем хим. физики РАН, 2003.
26. Loyrecek B., Mekjavic J. // Electrochim. Acta. -1969. -**14**, № 4. -Р. 301—316.
27. Фрумкин А.Н. // XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Пленарные заседания. -М.: Наука, 1977. -С. 185—194.
28. Городынский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
29. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1983.
30. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. -М.: Химия, 1988.
31. Иванов Д.К., Позняк С.К., Осипович Н.П. и др. // Электрохимия. -2004. -**40**, № 10. -С. 1212—1220.
32. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. -Новосибирск: Наука, 1987.
33. Кобозев Н.И., Монбланова В.В. // Журн. физ. химии. -1935. -**6**, № 2—3. -С. 308—333; -1939. -**13**, № 3. -С. 326—340.
34. Сокольский Д.В., Заботин П.И. Электрохимические аспекты гетерогенного катализа окислительно-вос-

- становительных реакций. -Алма-Ата: Наука, 1979.
35. Багоцкий В.С., Богдановская В.А., Васильев Ю.Б. и др. Проблемы электрокатализа. -М.: Наука, 1980.
 36. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Итоги науки и техники. Электрохимия. -М.: ВИНТИ, 1988. -27. -С. 3—110.
 37. Фрумкин А.Н., Шлыгин А.И. // Докл. АН СССР. -1934. -2, № 3. -С. 173—179.
 38. Балыбин Ю.Ф., Козин Л.Ф. // Вестн. АН Каз. ССР. -1973. № 1. -С. 70—76.
 39. Левич В.Г. // Электрохимия. Итоги науки. -М.: ВИНТИ, 1965. -С. 5—116.
 40. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М., Левич В.Г. // Электрохимия. -1967. -3, вып. 6. -С. 739—790.
 41. Кузнецов А.М., Шапник М.С., Маслий А.Н., Зелецкая К.В. // Там же. -2002. -38, № 7. -С. 755—762.
 42. Назмутдинов Р.Р. // Там же. -2002. -38, № 2. -С. 131—143.
 43. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Успехи химии. -2001. -70, № 4. -С. 330—344.
 44. Henglein A. // Elektrochemie der Metalle-gewinnung. Verarbeitung und Korrosion. Dechema Monograph. -1983. -93. -S. 163—175.
 45. Henglein A. // Ber. Bunzenges. Phys. Chem. -1990. -94, № 5. -S. 600—603.
 46. Kolb D.M. // Surface Sci. -2002. -500, № 1—3. -P. 732—740.
 47. Хансен А.Г., Вакербарт Х., Нильсен Дж.У. и др. // Электрохимия. -2003. -39, № 1. -С. 117—128.
 48. Ксенжек О.С., Петрова С.А. Электрохимические свойства обратимых биологических редокс систем. -М.: Наука, 1986.
 49. Zhang J., Chi Q., Kuznetsov A.M. et al. // J. Phys. Chem. B. -2002. -106. -P. 1131—1142.
 50. Louie G.V., Brayer G.D. // J. Mol. Biol. -1990. -214. -P. 527—538.
 51. Patolaky F., Lichtestein A., Willner I. // Chem. Eur. J. -2003. -9, № 5. -P. 1137—1145.
 52. Баймаков Ю.В., Жулин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. -М.: Metallurgia, 1977.
 53. Салин А.А., Сыроежкин М.Е. Электролиз сернокислого цинка. -М.: Изд-во черн. и цветн. металлургии, 1959.
 54. Кирьяков Г.З. Электродные процессы в сернокислых растворах цинка. -Алма-Ата: Наука, 1964.
 55. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнейерсон Я.М. Никель. -Т. 3. -М.: ООО Наука и технологии, 2003.
 56. Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. Кобальт. -Т. 2. -М.: Машиностроение, 1995.
 57. Делимарский Ю.К. // Физическая химия расплавленных солей и шлаков. -М.: Metallurgizdat, 1962. -С. 7—21.
 58. Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. -М.: Metallurgizdat, 1975.
 59. Ротинян А.Л., Шошина И.А. // Журн. прикл. химии. -1963. -37, № 9. -С. 2052—2055.
 60. Волков Л.В. // Изв. вузов. Цветн. металлургия. -1984. -№ 5. -С. 55—58.
 61. Дроботенко Г.А., Юрьев Б.П., Гель Р.П. // Сб: Электрохимия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1979. -С. 147—151.
 62. Козин Л.Ф. Амальгамная металлургия. -Киев: Техника, 1970.
 63. Юрьев Б.П., Езрохина А.М. // Журн. прикл. химии. -1974. -47, вып. 6. -С. 1424—1425.
 64. Козин Л.Ф., Козин В.Ф. // Защита металлов. -1997. -33, № 6. -С. 609—615.
 65. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. -Алма-Ата: Наука, 1978.
 66. Хейфец В.Л., Красиков Б.С., Ротинян А.Л. // Электрохимия. -1970. -6, вып. 6. -С. 916—924.
 67. Гудима Н.В., Шейн Я.П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. -М.: Metallurgia, 1975.
 68. Павленко И.Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев: ИОНХ, 1958.
 69. Стендер В.В. // Хим. технология. -1968. -Вып. 11. -С. 154—158.
 70. Nissen S.S., Sadoway D.R. // Light Metals / Ed. by R. Huglen. -TMS, Warrendale, PA, 1997. -P. 159—164.
 71. Okabe T.H., Oishi T., Ono K., Sadoway D.R. // J. Alloys Comp. -1996. -237. -P. 841—847.
 72. Chen G.Z., Fray D.J. // Progress in Molten Salt Chemistry: Special Volume in honour of the 60th birthday of Prof. N.J.Bjerrum, October 6, 2000 / Eds R.W. Berg, H.A. Hjuler. -New York; London; Amsterdam: Elsevier SAS, 2000. -P. 157—161.
 73. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. -Киев: Наук. думка, 2002.
 74. Козин Л.Ф. // Металлы высокой чистоты. -М.: Наука, 1976. -С. 162—212.
 75. Козин Л.Ф. // Кинетика и электродные процессы в водных растворах. -Киев: Наук. думка, 1983. -С. 37—63.
 76. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. // Тез. докл. VIII Кольского семинара по электрохимии редких металлов, апрель 1995 г. -Апатиты: Б.и., 1995. -С. 31—32.
 77. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г., Шека И.А. // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 5. -С. 495—498.
 78. Омельчук А.А. // Там же. -2001. -67, № 7. -С. 37—44.
 79. Pat. Canada 1 167 410, IC3 C25C 3/26, C25C 3/34. -Publ. 15.05.1984.
 80. Казанбаев Л.А., Гейхман В.В., Козлов П.А., Марченко А.К. // Цвет. металлы. -2000. -№ 5. -С. 46—49.
 81. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. // Журн. прикл. химии. -1990. -63, № 9. -С. 1913—1926.
 82. Зарубицкий О.Г., Козин Л.Ф. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 7. -С. 52—60.
 83. Павленко И.Г., Гринюк А.П. // Там же. -1963. -29, № 6. -С. 868—873.
 84. Колотыркин Я.М. // Электрохимия. -1981. -17, № 2. -С. 163—167.
 85. Дикусар А.И., Энгельгарт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю.Н. Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов. -Кишинева: Штиинца, 1983.
 86. Давыдов А.Д., Волгин В.М., Любимов В.В. // Электрохимия. -2004. -40, № 12. -С. 1438—1480.
 87. Ito Y., Nishikiori T. // J. of Mining and Metallurgy. -2003. -39, № 1—2. -P. 233—249.
 88. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Петухова П.И. // Электрохимия. -1976. -12, № 2. -С. 213—217.

89. Каргин Ю.М., Чичиров А.А. // Итоги науки и техники. Сер. электрохим. -М.: ВИНТИ, 1993. -С. 184—206.
90. Жуйков В.В. // Успехи химии. -1997. -**66**, № 6. -С. 564—597.
91. Chen G.Z., Fray D.J. // J. of Mining and Metallurgy. -2003. -**39**, № 1-2. -Р. 309—343.
92. Магдесиева Т. В., Кравчук Д. Н., Башилов В. В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. -2002. -№ 8. -С. 1459—1463.
93. Murakami T., Nishikiori T., Nihira T., Ito Y. // J. Amer. Chem. Soc. -2003. -**125**. -Р. 334—339.
94. Химические источники тока. Справочник / Под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. -М.: МЭИ, 2003.
95. Багоцкий В.С., Флеров В.Н. Новейшие достижения в области химических источников тока. -М.: Госэнергоиздат, 1963.
96. Handbook of batteries / Eds. D. Linden, T.B. Reddy. -New York; Toronto: McGraw-Hill, 2002.
97. Афанасьев В.Н., Гречин А.Г. // Успехи химии. -2002. -**71**, № 9. -С. 878—892.
98. Шкерин С.Н., Гормсен С., Могенсен М. // Электрохимия. -2004. -**40**, № 2. -С. 161—168.
99. Шляхтина А.В., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю. и др. // Неорг. материалы. -2004. -**40**, № 12. -С. 1501—1504.
100. Рыженков Д.И., Паддерин С.Н., Серов Г.В. Твердые электролиты в металлургии. -М.: Металлургия, 1992.
101. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. -М.: Энергоатомиздат, 1991.
102. А.с. 722454 СССР, МКП² Н 01 М 6/14. Открытия. Изобрет. -1980. -№ 10. -С. 217.
103. А.с. 843667 СССР, МКП³ Н 01 М 10/39. Открытия. Изобрет. -1984. -№ 24. -С. 323.
104. А.с. 1575868 СССР, МКП⁵ Н 01 М 10/39. Открытия. Изобрет. -1990. -№ 24. -С. 261.
105. Huot J-Y., Daniel-Ivad J. // New materials for cell and Modern battery systems. II. Montreal (Quebec), Canada, July, 6—10, 1997. -Montreal: Ecole Polytechnique, 1997. -Р. 194—206.
106. Дасоян М.А., Агуф И.А. Современная теория свинцового аккумулятора. -Л.: Энергия, 1975.
107. Козин Л.Ф., Усач Л.Е. // Журн. прикл. химии. -1995. -**68**, № 3. -С. 398—407.
108. Коровин Н.В. Новые химические источники тока. -М.: Энергия, 1978.
109. Korovin N.V. // New materials for cell and Modern battery systems. II. Montreal (Quebec), Canada, July 6—10, 1997. -Montreal: Ecole Polytechnique, 1997. -Р. 207—217.
110. Пирский Ю.К. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Киев, 1990.
111. Пирский Ю.К., Прокопчук А.Л. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 72—57.
112. Пирский Ю.К., Левчук Я.Н., Рейтер Л.Г. и др. // Там же. -2003. -**69**, № 3. -С. 77—80.
113. Frackowiak E. // Carbon. -2002. -**40**, № 10. -Р. 1775—1787.
114. Козин Л.Ф., Усач Л.Е. // Укр. хим. журн. -1993. -**59**, № 10. -С. 1034—1040.
115. Козин Л.Ф., Усач Л.Е. // Там же. -1993. -**59**, № 11. -С. 1127—1132.
116. Волков С.В., Присяжный В.Д. Холодные горіння. -Кіів: Наук. думка, 1972.
117. Donitz W., Gutmann G., Urban P. // New materials for cell and Modern battery systems. II. Montreal (Quebec), Canada, July 6—10, 1997. -Montreal: Ecole Polytechnique, 1997. -Р. 14—26.
118. Космонавтика. Энциклопедия. -М.: Совет. энциклопедия, 1985.
119. Резников Г.Л. Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. Т.1. Итоги науки и техники. -М.: ВИНТИ, 1974.
120. Kordesch K., Daniel-Ivad J. // New materials for cell and Modern battery systems. II. Montreal (Quebec), Canada, July 6—10, 1997. -Montreal: Ecole Polytechnique, 1997. -Р. 2—13.
121. Kordesch K., Simader G. Fuel Cells and their Applications. -Berlin: VCH Verlag Weinheim, 1995.
122. Hibino T., Hashimoto A., Yano M. et al. // Electrochim. Acta. -2003. -**48**, № 17. -Р. 2531—2537.
123. Цырлина Г.А., Добровольский Ю.А. // Электрохимия. -2004, № 10. -С. 1273—1276.
124. Якименко Л.М., Моделевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. -М.: Химия, 1970.
125. Киселев А.И., Медведев А.А., Меньшиков В.А. Космонавтика на рубеже тысячелетий. Итоги и перспективы. -М.: Машиностроение, 2001.
126. Колбасов Г.Я., Городыский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системах полупроводник—электролит. -Киев: Наук. думка, 1993.
127. Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. -М.: Химия, 1990.
128. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. -М.: Наука, 1983.
129. Кузміньський Є.В., Колбасов Г.Я., Тевтуль Я.Ю., Голуб Н.Б. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. -Кіів: Наук. думка, 2002.
130. Кузміньський Є.В., Колбасов Г.Я., Тевтуль Я.Ю., Голуб Н.Б. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. Фото-, термо- та біопаливні елементи. -Чернівці: Рута, 2003.
131. Bockris J.O'M. // Int. J. Hydrogen Energy. -2002. -**27**. -Р. 731—740.
132. Дергачева М. // Наука и высш. шк. Казахстана. -2003. -№ 20. -С. 8.
133. Дергачева М.Б., Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Абдрахманова А.Р. // Журн. прикл. химии. -1998. -**71**, вып. 4. -С. 616—618.
134. Dergacheva M.B., Statsyuk V.N., Fogel L.A. // 8th Intern. Conf. of II—VI Compounds. -Grenoble, France, 1997. -Р. 36.
135. Андреев В.М., Грилихес В.А., Румянцев В.Д. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. -Л.: Наука, 1989.
136. Кравченко А.В., Рудницький А.Г., Нестеренко А.Ф., Кублановский В.С. // Журн. прикл. химии. -2002. -**75**, № 8. -С.1291—1294.
137. Maltseva T.V., Kotvitsky A.G., Vasiluk S.L., Belyakov V.N. Inorganic cation-exchangers for ion-exchange-assisted electrodialysis, Role of Interfaces in

- Environmental Protection / Ed. S.E. Barany. -Kluwer Academ. Publ., 2003. -Р. 481—488.
138. Беляков В.Н., Пальчик А.В., Котвицкий А.Г., Рождественская Л.М. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 7. -С. 38—45.
 139. Прилуцкий В.И., Бахир В.М. // Международ. информ. система по резонансным технол. (электронный журнал на CD-ROM, [ikar.udm. ru/mis-rt/htm](http://ikar.udm.ru/mis-rt/htm)). -**10**, 1999.
 140. Прилуцкий В.И. // Активированная вода. -1996. -№ 3. -С. 1—21.
 141. Стендер В.В. Прикладная электрохимия. -Харьков: Изд-во Харьков. ун-та, 1961.
 142. Пат.України 60694 А, МПК 7 C25F 7/00. -Опубл. 15.10.2003.
 143. Чвирук В.П., Кушмирук А.И. // Электрохимия. - 2000. -**36**, -5. -С. 605—612.
 144. Хаваши Е. Иono- и молекулярно-селективные электроды в биологических системах. -М.: Мир, 1988.
 145. Johnson R.D., Pinchart A., Badr I.H.A. et al. // Electroanalysis. -2002. -**14**, № 19—20. -Р. 1419—1428.
 146. Томашев Н.Д., Берукич Г.К., Локотилев А.А.// Завод. лаборатория. -1956. -**22**. -С. 345—350.
 147. Глазов Н.П. // Защита металлов. -2001. -**37**, № 5. -С. 464—470.
 148. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. -М.: Металлургия, 1985.
 149. Алькозин А.П., Бекетаева Л.А., Давыдов А.Д. и др. // Электрохимия. -2000. -**36**, № 10. -С. 1279—1283.
 150. Roberge P.R. Handbook of Corrosion Engineering. -New York; London: McGraw-Hill, 2000.
 151. Bowman C.D. // Proceed. of the III Intern. Conf. of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. -Praha, June 7—11, 1999.
 152. Furukawa K., Lecocq A., Kato Y. et al. // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 7. -Р. 456—472.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадського НАН України, Київ

Поступила 04.05.2005

УДК 541.135.5: 541.128.4

К.А. Kazdobin, V.V. Byelyakov, G. Grevillot

ELECTROCHEMICALLY CONTROLLED SORPTION PROCESSES ON CARBON ELECTRODES

The brief overview of results obtained on electrochemical control in adsorption phenomena on carbon electrodes presented. As the examples, adsorption of phenol, benzoic acid and chloroform on the fixed flow-through beds of granulated and fiber carbon materials studied. The ability of surface charge control on electrochemically controlled adsorption phenomena is shown both from the choice of material and application of current. Polarization profiles of 3D-carbon electrodes measured. Characteristics of power consumption during electrochemical regeneration are determined. Laboratory scale experiments on water purification have shown the problems of electrochemical regeneration due to the accumulation of sorbate in the microporous structure of adsorbent.

One of the ways to control adsorption and ion exchange of substances of different nature (ionic or molecular) on carbon materials is changing the structure of interfacial double electric layer (DL), or, in other words, changing the sign and value of interface charge. The surface of sorption electrode acts as a capacitor. According to Frumkin [1], the adsorption of negatively charged species preferably takes place, on the positive charged electrode surface, while on the negative charged surface the adsorption of positively charged ones occurs. In the area of the zero charge potential (zcp) the species of molecular structure are mainly adsorbed. In this way, at the formation of needed surface charge or at application of electric current, the electrochemically controlled adsorption or *electrosorption* takes place.

The phenomena electrosorption were studied practically completely on the surface of metal electrodes [1]. The changes in surface tension correlate with energy dissipation upon the act of adsorption. The place of electrosorption in the field of parametric pumping is well defined [2, 3]. The couple of theoretical models and experimental data dealing with these processes exist [4–7]. Still the problem is constantly under consideration [8–11].

Situation is more complicated on carbon electrode, where not only the semiconductivity of the carbon body is to be taken into account [12] but, as it shown by Soffer et al. [4], even the changes in dimensions of disperse carbon electrode. This property, in turn, could be utilized, for example, in design of artificial muscles [13].

Electrochemically controlled adsorption on carbon materials can be operated in two ways, namely from the synthesis of the prescheduled carbon material and from the application of polarizing current.

The volume of investigation of porous structure on electrosorption processes is quite sufficient [14–18]. It was shown [15] that the sorbents with $250 < S_{sp} < 450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and with average pore radii more then 5 nM are most efficient in electrosorption processes. Such materials combine the sufficient adsorption capacity with high electrosorption reversibility. The depth of porous electrode polarization has been investigated with potentiodynamic impulse technique [16]. It was shown that the part of working surface on micro- and mezoporous sorbents depends on potential sweep rate. In the range from 0.04 up to $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ the internal surface of mezoporous sorbents can be used completely without any influence of granulometric composition of carbon material. For full penetration into the internal surface of microporous carbon electrode it is necessary to keep very small potential sweep rate. Moreover, it depends also on granule size of carbon material [17].

Some limitations exist in the processes of porous carbon materials polarization, and therefore the efficiency of such electrodes decrease. One of these limitations is impossibility of DL formation in microprobes. The efficiency of regeneration process is also determined by porous structure of carbon adsorbent. According to [18], the electrochemical regeneration is possible for mezoporous adsorbents only.

The electrosorption processes have been investigated in the application to some organic compounds, such as aliphatic and aromatic alcohols [18–20], dyes [8], organic acids [19]. It was shown for the extraction of aliphatic alcohols on mezoporous carbon adsorbent under conditions of whole adsorbent surface accessibility [18] that adsorption maximum was reached in the region of own carbon stationary potential E_{st} , and adsorption value reduced on anodic or cathodic potential shift. The maximum efficiency for samples with surface values of 200–400 m²·g⁻¹ and pore radii of 5–10 nM was confirmed.

At studies of the dependence of aromatic alcohol adsorption–desorption on polarizing potential at graphite surface [18] the influence of material structure on adsorption, as well as competitive electrolyte molecules adsorption was discussed. It was concluded that reversion of electrodes polarity could be used in the regeneration of adsorbent and obtaining of concentrated solutions.

Some unusual results were obtained in [20] for electrosorption of phenol, *p*-aminophenol and *p*-nitrophenol on the fibers based on pyrolyzed polyacrylonitrile (PAN). Even on microporous samples of PAN the complete desorption was possible, while on the samples produced from hydrated cellulose it took place only partially.

In spite of a large volume of studies in this field the structure of carbon body solution interface with the reference to electrochemically controlled adsorption was not taken into account. Therefore, studies of material design for electrosorption are quite rare [12, 21, 22]. Problems of the influence of the material surface charge and of the adequacy of applied potential to its real value inside the bed of material in electrosorption processes are quite unclear. Therefore, the aims of present work consisted in: determination the influence of the surface charge of carbon body on its sorption properties; measurement of potential profiles of 3D-carbon electrosorption electrode to ensure the influence of polarization; determination of the influence of porous structure on electrosorption characteristics during the cyclic process of adsorption — electrochemical regeneration of material. The main goal was to show the state-of-art in electrosorption studies and trends in technolo-

T a b l e 1

Structure sorption characteristics of studied samples

Sample	V_s , benzene	Sorption of MB, Mg·g ⁻¹	S_{mi}	S_{me}	S_{ma}	S_{total}
8–23 Fiber ¹	0.36	320	651	31.1	0.005	682
4–97 Fiber ¹	0.42	310	225	405	1.125	682
9–186 Fiber ¹	0.83	520	468	450	0.45	918
SCS granules ²	0.70	250	750	100	1.20	850
SCN granules ²	0.71	250	770	90	0.56	860

C o m m e n t. S_{ma} — specific surface area of macropores, S_{me} — mezopores, S_{mi} — micropores, S_{total} — carbon material, m²·g⁻¹; MB — Methylene Blue; ¹ Institute of Material Sciences NAS Ukraine; ² Institute of Sorption and Endoecology NAS Ukraine.

gical application of the process.

The studies of electrochemically controlled adsorption–desorption processes of some organic molecules in the fixed and dynamic beds of different carbon materials were carried out.

The fiber and granulated carbon materials, obtained from the Institute of Material Sciences NAS Ukraine, and the Institute of Sorption and Endoecology NAS Ukraine were used as sorption electrodes. Their characteristics obtained by Hg porosimetry and sorption methods are shown in the table 1.

Prior to experiment, the materials were washed in boiling ultra pure water to remove air from porous structure and than rapidly placed into the cell. The samples of granulated carbon SCN were also oxidized in the boiling 5 % solution of HNO₃ (20 volumes for 1 volume of material) during 1.5 h. All the experimental data on adsorption are shown for equilibrating times no less than 120 min.

The electrochemical measurements were held in the electrochemical cell shown in fig. 1. The cell consisted of two coaxial compartments divided by porous separator. The working space of 30 mm diameter had the Platinum mesh current collector in the bottom. It was placed onto the current flow predistributor. Platinum counter electrode was used. It was placed in the upper part of the cell behind the porous separator.

The bed of carbon granules or carbon fiber sheets was placed onto the current collector. The mesh packet was additionally pressed with plastic ring for better contact. The ring was attached clo-

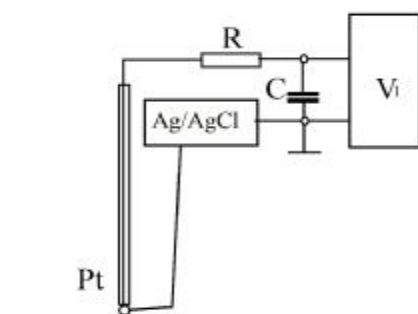
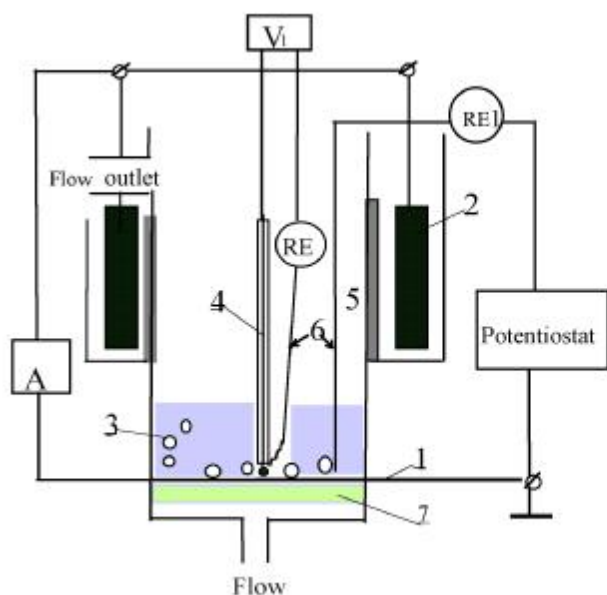


Fig. 1. Electrodesorption cell design: 1 — current collector; 2 — counter electrode; 3 — the bed of electroadsorption material; 4 — composite probe; 5 — separator of electrode spaces; 6 — Luggin capillaries; 7 — flow pre-distributor; A — ammeter of the potentiostat circuit; V_1 — independent multimeter; V_2 — voltmeter of the potentiostat. RE1 — reference electrode of the potentiostat; RE — reference electrode of the composite probe. Separately the circuit of T-Integrator Bridge is shown (right).

sely to the wall of working compartment of the cell.

The measurements of electrode potentials for carbon materials were made by two independent sources. The first was the voltmeter of the potentiostat PI-50-1 connected to the current collector and Luggin capillary of the Ag/AgCl reference electrode, RE1, near the surface of current collector.

The second source was the composite probe, which could move inside of the bed by means of micrometric screw. The composite probe consisted of the small Platinum sphere welded to insulated Platinum wire. The Luggin capillary with Ag/AgCl reference electrode RE was placed near to the surface of the sphere. In this case the polarizing current was applied from the potentiostat on 3-electrode circuit with the control of working electrode by RE 1. Such method was used successfully in measurements of electrode potential of solid phase in porous and fluidized bed electrodes [23—26]. The mode of measurements allows to avoid ohmic drops inside of 3-dimensional electrode and to obtain pure values of electrode potential.

To obtain average values of electrode potential the T-integrator bridge was used in the input chain of voltmeter V_1 analogously to [25]. Its time constant was $\tau = RC = 1 \text{ s}$ ($R = 1 \text{ mOhm}$, $C = 1 \text{ microfarad}$).

All the electrode potential values are given in the scale of Hydrogen electrode.

The benzoic acid, phenol and chloroform were under consideration. Their dilute solutions were prepared of the chemical purity grade reagents on

ultra pure water in the presence of strong background electrolyte — 0.007 M Na_2SO_4 of different pH. The pH value of solutions in desired range was maintained by means of 0.1 N solutions of H_2SO_4 or NaOH.

The residual concentration of sorbates was measured on standard methodic with Pye Unicam PU 8800 UVVis Spectrophotometer. The 4-aminoantipyrine was added for measurements in the case of phenol and chlorophenol, and pyridine in the case of chlorophorm.

The influence of surface charge on adsorption.

To show the influence of the surface charge of carbon material the adsorption of a weak electrolyte was studied. Despite of multiplicity of studied influences on adsorption act, such as a magnitude of a free energy [16—18], change of activity of functional groups [6], influence of porous structure of a material and particulate size [17], a competitive adsorption of a weak electrolyte in its molecular and ionized forms [16—18], the electrical charge of a material surface was not considered. As we have shown recently [12], the surface charge of carbon material may be set at the stage of its preparation. This allows us to consider the adsorption of a weak electrolyte in the terms of change of a carbon surface charge.

The SCSTM and SCNTM charcoals (containing N in amounts up to 2%) and their oxidized forms were studied in sorption of weak electrolyte. The benzoic acid (BA) was used as the sorbate. It is known [6], that BA is sorbed on carbon materials mainly in the molecular form and its $pK_a = 4.2$.

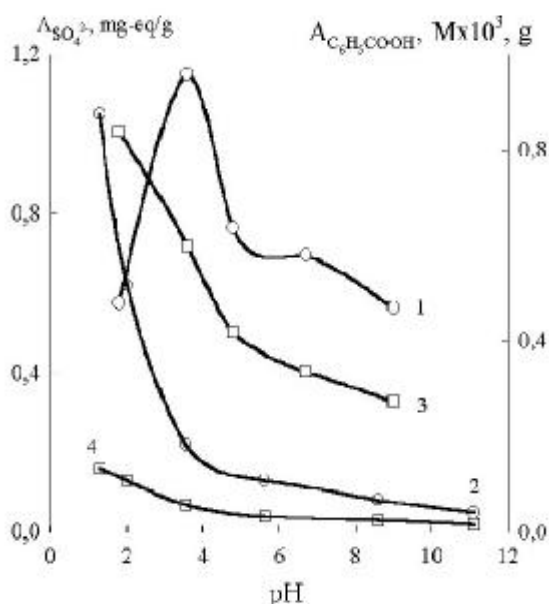


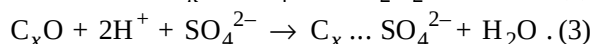
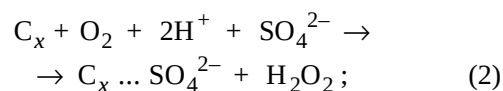
Fig. 2. The dependence of the adsorption of the weak electrolyte – benzoic acid (BA) in the bed of granulated carbon SCSTM and its oxidized form, SCS₀, on pH of the solution: 1 — adsorption of BA on SCS; 2 — adsorption SO₄²⁻ on SCS; 3 — adsorption of BA on SCS₀; 4 — adsorption SO₄²⁻ on SCS₀. Electrolyte composition: Benzoic acid (BA) — 0.007, Na₂SO₄ — 0.1 M.

The adsorption BA on active charcoal SCS and its oxidized form SCS₀ as the function of the solution pH is shown in a fig. 2. The values of adsorption of the strong electrolyte SO₄²⁻ are also shown here. It is visible, that on starting charcoal SCS the capacity on BA is small in the field of small pH and passes through the maximum laying in the area of pK_a BA (curve 1). The adsorption of a strong electrolyte is smoothly diminished with pH increase. On oxidized carbon, the adsorption of BA increases with diminishing of pH (curve 3), and the adsorption of the strong electrolyte is inappreciable (curve 4). The obtained data are similar for all charcoals studied; quantitative features of the adsorption of BA differ at the value dependent on the surface area of different carbon materials.

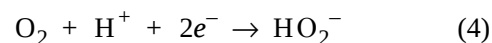
The competitive adsorption of weak and strong electrolytes is obvious. Its nature can be explained taking into account the surface charge of the material. This charge results from the oxygen chemisorption on the surface [1], when the DL is formed. The surface equilibrium is characterized by a stationary electrode potential E_{st} and is defined [1] as:

$$E_{st} = E_0 - 0.0591\text{pH} - 0.0295\lg a(\text{H}_2\text{O}_2) + 0.0295\lg P(\text{O}_2). \quad (1)$$

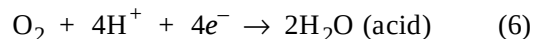
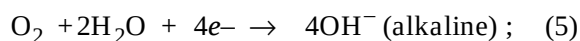
The ion exchange on the carbon surface may thus occur in two steps depending on the quantity of oxygen chemisorbed [1]:



From eqns. (2)–(3) it comes that the first stage of oxygen chemisorption with consumption of 2 electrons per Mol of oxygen



yields on changing pH the isoelectric shift of potential $\partial E/\partial \text{pH} = -29.5 \text{ mV/pH}$, while in the complete chemisorption act with the consumption of 4 electrons



the isoelectric shift value is of -59 mV/pH . Therefore, at the surface of materials with weak electron donor ability the oxygen chemisorption runs only over the first stage and yields generation of mainly some superoxide species. The same on the surface with pronounced electron donor ability forms mainly OH⁻ groups.

Therefore, the isoelectric shifts of electrode potentials of granulated carbon materials were studied after [11, 27]. Obtained data are enlisted in the table 2. The value of pzc obtained in [9, 11, 27] in inert media, when after [1] the DL is not formed, were taken into account. The positional relationship of zcp and E_{st} allows determining the surface charge of different carbons (fig. 3). If $\Delta E = E_{st} - E_{zcp} > 0$ (positive), the surface char-

T a b l e 2

The electrochemical parameters of granulated carbon materials studied

Type of charcoal	A_{BA} at pH 4, mg·eq·g ⁻¹	zcp, V	E_{st} , V	$\partial E/\partial \text{pH}$, mV
		pH		
SCN (N=2 %)	1.56	−0.08	0.48	46
SCN ₀	0.44	0.49	0.45	29
SCS	1.22	0.10	0.38	47
SCS ₀	0.28	0.58	0.37	29

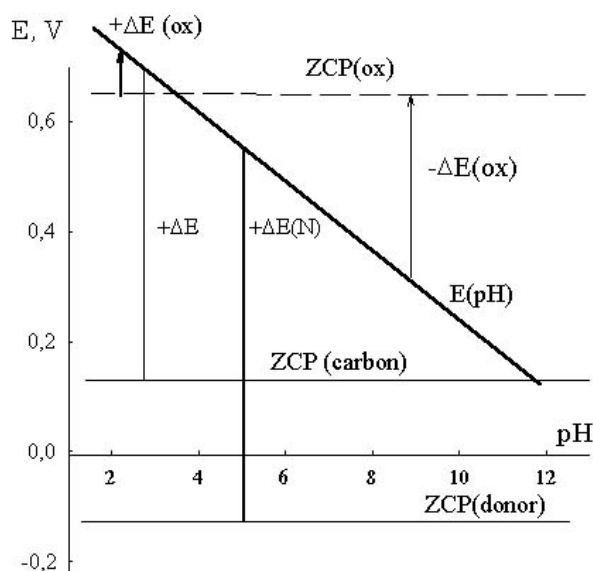


Fig. 3. The diagram of the surface charge formation for carbon material in oxygen containing electrolyte [10].

ge is positive and adsorption of anions takes place on the surface; in opposite, if $\Delta E < 0$ (negative), the adsorption of cations takes place. The $\Delta E = 0$ means zcp point. The value of ΔE gives initial information on adsorption capacity of the material.

It comes from table 2 that the presence of heteroatom-donor N the zcp value shifts towards cathodic potentials, while in presence of heteroatom-acceptor, =O on oxidation the isoelectric shift lowers down to -30 mV indicating the lowering of the ability to chemisorb oxygen. The correlation of E_{st} and zcp values for relevant initial and oxidized materials gives the information on the interfacial charge of charcoals (fig. 3).

The adsorption of a strong electrolyte increases with the increase of this charge for the charcoal with the positive surface charge. Accordingly, BA, as the weak acid, is sorbed in the molecular form in the area of neutral pH. Below pH 4 its dissociation is suppressed, and the adsorption of the strong acid becomes more preferable. In contrary, for oxidized charcoal, in which the surface charge is small and changes the sign in the area of $3 < \text{pH} < 4$, the adsorption of a strong electrolyte is suppressed, and in the area close to pzc the partially dissociated substance is sorbed.

The difference of the values of BA adsorption on pure carbon charcoal SCS and N-containing charcoal SCN is mirroring the role of heteroatom-donor in adsorption of BA.

Thus, on the particular example the influence of the surface charge of charcoal on the adsorption of a weak electrolyte was shown. Observed phenomenon gives the opportunity to control the adsorption rate by means of forming the electrode potential of carbon material.

The behavior of the carbon bed under polarization. Usually the application of electrosorption using carbon electrodes is considered as not enough efficient [3]. It was supposed to be connected to the non-uniform potential distribution within the bed of carbon material. Therefore, polarization profiles in the bed of carbon fibers were measured with the composite probe (fig. 1). They are shown in fig. 4. Obtained potential profiles look similarly to the same in the fixed or fluidized beds of carbon granules [27]. They depend not only on bed porosity and conductivity. The changes of potential values in time are observed, too.

The polarization phenomena on 3D-carbon electrode differ from known for electrodes containing metallic particles, as with increasing of electrolyte conductivity the average polarization shifts not to the current collector, but to the front of the electrode. It may be caused by charging of internal micropores of carbon body, which can influence the changes in the structure of DL.

On this reason, in diluted electrolytes the application of current is unproductive. Electrode potential of the carbon bed slightly changes in time, and differs from those of current collector. Increasing the concentration of electrolyte gives the

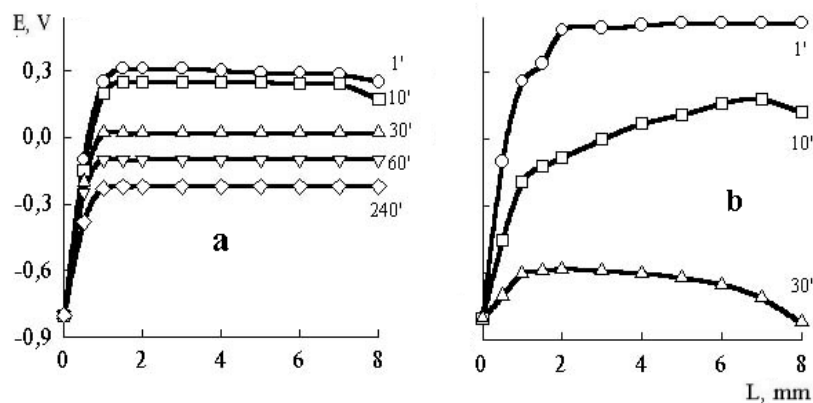


Fig. 4. Polarization profiles of carbon fiber beds (15 layers of sample № 4-97) in 0.007 M (a) and 0.08 M (b) solution of Na_2SO_4 , pH 5. Current collector is placed at $L=0$.

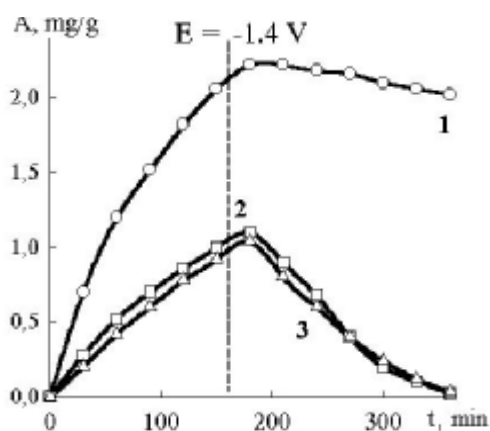


Fig. 5. Adsorption and electrodesorption of CHCl_3 at a potential of -1.4 V on microporous (1, 2) and mezoporous (3) carbon fibers. Samples: 1 — 9-186; $S_1=918 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; 2 — 4-97; 3 — 8-23; $S_{2,3}=682 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

possibility to control the potential distribution within the bed.

The surface areas and porous structure are known to play significant role, too, in electrosorption process. This point was checked out during electrodesorption of CHCl_3 on different carbon fiber materials. The uptake of CHCl_3 was conducted from the solution modeling drink water and containing 0.007 M solution of Na_2SO_4 , pH 5. The electrodesorption was conducted from the solution containing 0.08 M Na_2SO_4 at pH 5.

As it comes from fig. 5, carbon materials with S_{sp} of average $600 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and mainly mezoporous structure are efficient in electrodesorption. On the microporous carbon material with large surface area the rate of adsorption-desorption practically cannot be controlled electrochemically.

It is also shown that the cathodic polarization is optimum for the desorption of most organic molecules. In such conditions adsorbed hydrogen atoms displace each molecule being adsorbed previously.

Power consumption during electrochemical regeneration. Polarization of the beds of carbon materials in time is determined by the sum of electrochemical processes: changing the DL structure in the porous media of carbon materials; electroreduction of dissolved oxygen; adsorption of hydrogen.

The processes of charging and Faradays processes could not be divided, as in any case two systems of current distribution exist, namely the first in the 3D bed, and the second in 3D granule media.

The dependence of current density on time in

the bed of fiber and granulated carbon materials during electrochemical regeneration is shown at figs. 6, 7. On increasing of polarizing potential the current density reaches its plateau. As the overvoltage of hydrogen evolution on carbon materials is rather high (Tafel coefficient $a = -0.9 \text{ V}$) [7], the current is mainly spent on the electroreduction of dissolved oxygen. So the current in the cell may be considered as the i_d for oxygen.

On the stationary value of i_d at the long times of polarization the working area of the carbon bed was determined for granulated carbon sample SCN^{TMTM} (fig. 7, curve 3) according to equation:

$$i_d = nFc_0D/\delta, \quad (7)$$

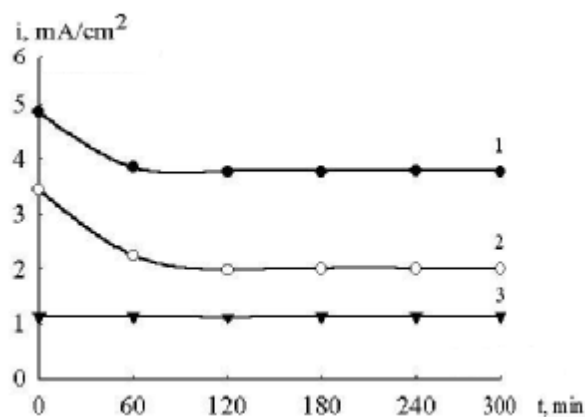


Fig. 6. Dependence of current density on time in the bed of carbon fiber material during electrochemical regeneration. Sample 4-97, 5 layers ($L=2.5 \text{ mm}$); electrolyte — Na_2SO_4 $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, pH 6.5. Potential of current collector, V: 1 — 0.2; 2 — 0.4; 3 — 0.8.

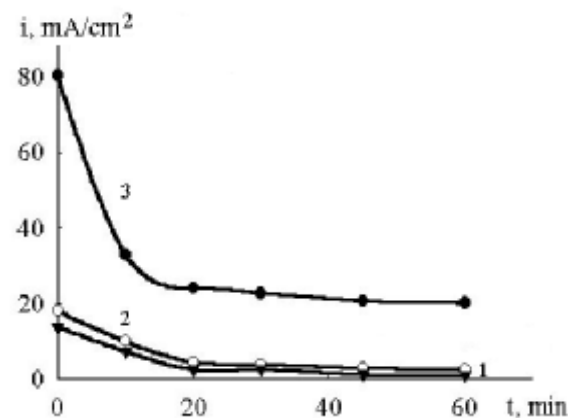


Fig. 7. Dependence of current density on time in the bed of granulated carbon material during electrochemical regeneration. Sample SCN^{TMTM} , $L=10 \text{ mm}$, $0.6 < d_p < 0.9 \text{ mm}$; electrolyte — Na_2SO_4 $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, pH 6.5. Potential of current collector, V: 1 — 0.0; 2 — 0.3; 3 — 0.6.

where i_d — diffusion current density, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; c_o — concentration of dissolved oxygen, $c_o = 8.3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ after [23]; diffusion coefficient, $D_{ox} = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [23]; thickness of diffusion layer, $\delta = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, determined by us [24].

From the values of total current and taking into account the condition, that all the electrode area is working under diffusion current conditions [23], the effective working surface, S_{ef} , was estimated. The value of $S_{ef} = 44.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$.

The geometrical surface area was calculated as:

$$S = 6(1 - V)/d_p, \quad (8)$$

where V — voidage, $V = 1 - V_{bed}/V_{particles}$ ($V = 0.39 - 0.4$ for packed bed); d_p — average particle size, cm; $S = 46.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$, and so S_{ef} is practically equal to geometric surface.

This result shows that the part of current, spent in porous structure, is negligibly small.

It may also be seen from fig. 6 and 7, that current density on fiber materials is more then order higher then on granulated materials due to its open surface structure. This confirms the better sorption capacity of fibers compared to granules.

Laboratory scale electrosorption cell. On the basis of microkinetic measurements, the laboratory scale electrosorption cell was designed (fig. 8). Its working electrode consisted of 5—15 layers of carbon fibers, each 0.5 mm thickness. Electrode was pressed by the system of screws to the current collector 4, made of impregnated graphite MPG7,

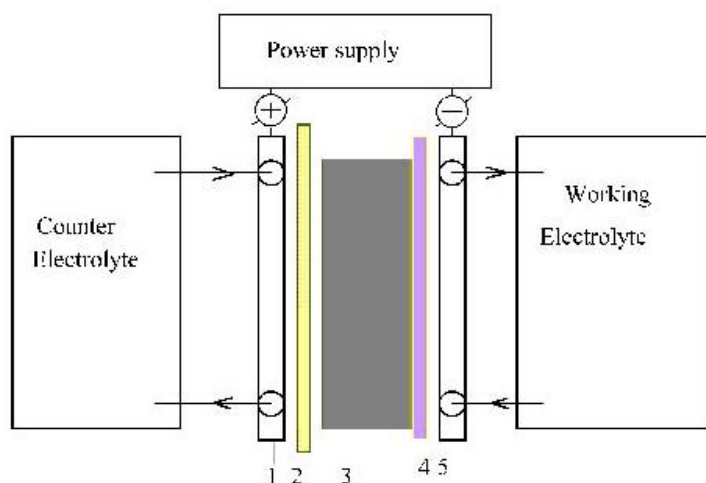


Fig. 8. Laboratory scale electrosorption cell: 1 — current collector of counter electrode; 2 — porous separator; 3 — carbon fiber material; 4 — current collector and 5 — current feeder of working electrode.

with the contact mesh, made of stainless steel X18N9T. Counter electrode is divided from working electrode by means of polypropylene fiber separator 2.

The system of inlet–outlet couples made possible to change flow directions of electrolyte. Such cell could be used in cathodic regeneration regime only. This regime is most reasonable, taking into account literature overview and experimental data, and also from the point of choice of electrode material, stable under anodic polarization. The problem of anodic passive oxide films on carbon materials thus was also avoided.

Proposed cell design is made to minimize interelectrode spaces and thus to minimize the working voltage. The single module was tested, but it could be contacted in bipolar side-by-side connection of cells, in parallel to electrolyte flow and in consequence on current flow.

Laboratory scale runs were aimed on the removal of phenol from drink water. The working electrode consisted of 5 sheets of carbon fibers (sample 4-97, dimensions of each sheet $50 \times 60 \text{ mm}$). The volume of treated solution modeling drink water was 200 ml. It contained av. $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ of NaCl and $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ of Na_2SO_4 . The initial concentration of phenol was $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. The 100 ml of electrolyte containing $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Na_2SO_4 was used for the regeneration. Regeneration was provided in steady state and cyclic mode; regenerate was then removed. Calculations on the rate of regeneration of sorption electrode were made by following equation:

$$R_{reg} = (m_{sorb} - m_{desorb}) \Sigma m_{sorb}. \quad (9)$$

The data of laboratory scale runs are listed in table 2.

As it follows from the pilot runs, both sorption capacity of electrode material and the regeneration rate decrease in time. It is connected to the storing of phenol in the micropores of studied material. Only using materials with prevailing mezoporous structure can improve the process.

Adsorption of phenol, benzoic acid and chloroform on the fixed flow-through beds of granulated and fiber carbon materials studied. The capability of surface charge control on electrochemically controlled adsorption phenomena is shown. The adsorption of organic species on carbon materials can be controlled by the surface charge of the material. The needed properties of

Table 2

List of laboratory scale runs on water purification from phenol (Ph)

Run №	Quantity of sorbed Ph, mg		Quantity of desorbed and left Ph, mg		τ , h	U, V	P, Wt	Rate of, %	
	Initial	Total	De-sorbed	Left				purification	regeneration
1	2.82	2.82	2.26	0.56	0.5	2.1	0.255	70	80
2	2.53	3.09	1.08	2.01	0.5	2.0	0.24	49	35
3	3.75	5.75	1.88	3.88	0.5	2.0	0.24	57	33
4	3.72	7.60	1.67	5.93	0.5	2.0	0.24	46	22
5	3.12	9.05	1.62	7.43	0.5	2.0	0.24	27	13
6	3.33	10.76	1.00	9.76	0.5	2.0	0.255	46	9
7	3.51	13.27	0.88	12.4	0.5	2.0	0.24	29	6
8	3.57	15.96	0.82	15.14	0.5	2.0	0.24	23	5
9	3.67	18.82	0.81	18.01	0.5	2.0	0.24	23	4
10*	3.71	21.72	3.45	18.27	10	3.0	0.36	21	16
11*	2.73	21.00	1.38	19.62	30	3.0	0.36	62	6
12*	3.1	22.72	1.52	21.20	3.5	3.0	0.36	44	7

* Flow-through regime.

material can be achieved by its choice and surface treatment. Polarization profiles of 3D-carbon electrodes measured. Efficient electrodesorption is shown to be possible only in the electrolyte solutions with concentrations more than 1–5 g·l⁻¹. Characteristics of power consumption during electrochemical regeneration process determined. Electric current in electrodesorption is spent mainly on oxygen reduction reaction. Its average magnitude (15–25 mA·cm⁻² for carbon fibers) determines the power consumption for regeneration process. Laboratory scale experiments on water purification have shown the problems of electrochemical regeneration due to the accumulation of sorbate in the microporous structure of adsorbent.

РЕЗЮМЕ. Представлено короткий огляд результатів вивчення електрохімічно керованої адсорбції на вуглецевих матеріалах. Як приклади розглянуто адсорбцію фенолу, бензойної кислоти і хлороформу на проточних об'ємних волокнистих і гранульованих електродах. Виміряно профілі потенціалів об'ємних вуглецевих электродів. Показано можливість керування зарядом поверхні електрода як з боку синтезу, так і накладенням поляризації. У той же час, спроби очистки води від органічних речовин електросорбцією в циклічному режимі поглинання–регенерації нашо́вхну-

лися на проблему нагромадження сорбату в мікропористій структурі матеріалу.

РЕЗЮМЕ. Представлен краткий обзор результатов изучения электрохимически управляемой адсорбции на углеродных материалах. В качестве примеров рассмотрена адсорбция фенола, бензойной кислоты и хлороформа на объемных проточных волокнистых и гранулированных электродах. Измерены профили потенциалов трехмерных углеродных электродов. Показана возможность управления зарядом поверхности электрода, как со стороны синтеза, так и наложением тока. В то же время, попытки очистки воды от органических веществ электросорбцией в циклическом режиме поглощения–регенерации натолкнулись на проблему накопления сорбата в микропористой структуре материала.

1. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. -М: Наука, 1982.
2. Grevillot G. // Handbook of Heat and Mass Transfer. -Gulf Publ. Co., 1986. -P. 1429–1474.
3. Grevillot G. // Adsorption. Science and Technology / Ed. by A.E. Rodrigues. -Kluwer Acad. Press Publ., 1989. -P. 193–221.
4. Golub D., Oren Y., Soffer A. // Carbon. -1987. -25. -P. 109–117.
5. Alkire R.C., Eisinger R.S. // J. Electrochem. Soc. -1983. -130. -P. 85–93.
6. Mayne, P.J., Shackleton R. // J. Appl. Electrochem. -1985. -15, № 5. -P. 745–754.
7. Woodard F.E., McMackins D.J., Jansson R.E.W. // J. Electroanal. Chem., -1986. -214. -P. 303–330.
8. Ban A., Shafer A., Wendt H. // Ext. abstr. of 4th Europ. Symp. on Chem. Engng., Prague, 28–30 Aug. 1996. -P. 198–205.
9. Цветнов М.А. Дисс. ... канд. хим. наук. -Владивосток, 2002.
10. Каздобин К.А. Дисс. ... докт. хим. наук. -Киев, 2001.
11. Хабалов В.В. Дисс. ... докт. хим. наук. -Владивосток, 2003.
12. Kazdobin K., Byelyakov V., Volkov V. // New promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries. NATO Scientific ser., Hi-Tech. -Vol. 3. -Kluwer Acad. Press, 1996. -P. 349–364.
13. Раков Э.Г. // Успехи химии. -2001. -70, № 10. -С. 934–973.
14. Шевелева И.В. Деп. ВИНТИ 23.07.90, № 4132-В 90. -Владивосток, 1990.
15. Хабалов В.В., Артемьянов А.П., Гантман А.И., Глуценко В.Ю. // Докл. АН СССР. -1989. -306, № 5. -С. 1177–1179.
16. Лазарева Л.П., Артемьянов А.П., Хабалов В.В., Глуценко В.Ю. / Дальневост. ун-т., Владивосток. -1986. Деп. ОНИИТЭхим, Черкасы 31.07.86, № 965-хп.
17. Лазарева Л.П., Артемьянов А.П., Хабалов В.В., Глу-

иценко В.Ю. // Электрохимические процессы в водных растворах. -Владивосток: ДВУ, 1987. -С. 106—117.

18. Хабалов В.В., Моргунов Н.П., Жидачевская В.Л. и др. // Химия и технол. воды. -1989. -**11**, № 7. -С. 598—600.
19. Muller G., Radke C.R., Prausnitz J.M. // Ber. Bunsens. Phys. Chem. -1979. -**83**. -Р. 1123—1129.
20. Шевелева И.В., Хабалов В.В., Павлова Г.С. // Журн. физ. химии. -1990. -**64**, № 1. -С. 166—170.
21. Стрелко В.В., Картель Н.Т., Клименко Л.А., Каздобин К.А. // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 2. -С. 167—170.
22. Клименко Л.А., Стрелко В.В., Каздобин К.А. и др. // Там же. -1990. -**56**, № 7. -С. 715—720.
23. Fleischmann M., Oldfield J.W. // J. Electroanal. Chem. -1971. -**29**. -Р. 241—250.
24. Городынский А.В., Шваб Н.А., Каздобин К.А. // Укр. хим. журн. -1980. -**46**, № 8. -С. 899—904.
25. Цанак С.Л. // Журн. прикл. химии. -1983. -**56**, № 9. -С. 1994—2000.
26. Coeuret F., Le Goff P. // Electrochim. Acta. -1976. -**21**. -Р. 195—202.
27. Каздобин К.А., Клименко Л.А., Шваб Н.А. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 1. -С. 33—36.

V. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry
NAS Ukraine, Kiev
Laboratoire des Sciences du Genie Chimique, CNRS-ENSIC,
Nancy, France

Received 24.05.2004

УДК 541.138

В.С. Проценко, Ф.И. Данилов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИЙ АНАЛИЗА РАЗМЕРНОСТЕЙ И ПОДОБИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Показана возможность использования теории обобщенных переменных для описания кинетики простейшей электрохимической реакции. Получены три комплексные безразмерные величины, характеризующие соответственно относительную скорость, степень нелинейности и степень необратимости электродного процесса. Путем численного моделирования установлена количественная взаимосвязь между этими комплексами для электрохимической реакции с лимитирующей стадией разряда-ионизации.

Разработка и анализ кинетических моделей электрохимических реакций представляет собой в общем случае весьма сложную задачу. Затруднения, с которыми приходится сталкиваться при решении этой проблемы, обусловлены как непростым физико-химическим содержанием процессов переноса массы и заряда через границу раздела фаз проводник 1-го рода—проводник 2-го рода, так и сложной формой соответствующего математического аппарата. Большое число разнородных переменных, вводимых для описания кинетики электрохимических реакций, зачастую затемняет общую картину явлений и не позволяет найти скрытые связи системы и объединить эти связи в простые количественные закономерности.

Однако в действительности влияние отдельных факторов, представленных разными величинами, проявляется не по отдельности, а совместно, и анализируя поведение сложных систем, к числу которых можно отнести любой электрохимический процесс, следует рассматри-

вать эти величины в совокупности, объединяя их в комплексы, определяющие конечный результат воздействия ряда факторов и имеющие, таким образом, ясный физический смысл.

Данная идея лежит в основе теорий подобия и анализа размерностей (теории обобщенных переменных) [1, 2], широко используемых в различных областях науки и техники для анализа поведения самых разнообразных сложных систем и процессов. В то же время в современной электрохимии эти теории еще не находят широкого применения, хотя могут оказаться весьма полезными и плодотворными в целом ряде случаев [3, 4]. Цель нашей работы заключалась в рассмотрении возможности применения методов теории обобщенных переменных для описания кинетики простейшей электрохимической реакции.

Особенностью и достоинством данных теорий является то, что они применимы, даже если уравнения, определяющие процесс, неизвестны. В таком случае для получения комплексов, опи-

© В.С. Проценко, Ф.И. Данилов, 2005

сывающих поведение рассматриваемой системы, необходимо лишь провести рациональный и исчерпывающий выбор основных параметров и характеристик данной системы.

Рассмотрим некоторую электрохимическую реакцию, для которой основными параметрами будем считать следующие величины: 1) плотность тока i , А/м²; 2) электродную поляризацию ΔE , В; 3) дифференциальную поляризационную проводимость $D = \frac{\partial i}{\partial \Delta E}$, А/(м²·В); 4) концентрацию реагента C , кг/м³; 5) гетерогенную константу скорости электродного процесса k , м/с; 6) электрохимический эквивалент реагента в данной реакции ϵ , кг/(А·с).

Допустим, что уравнения, связывающие приведенные выше параметры, неизвестны. Для установления структуры безразмерных комплексов, характеризующих электродный процесс, используем методику, подробно описанную в работе [2].

Степени размерностей основных параметров системы сведены в табл. 1.

Число параметров рассматриваемой системы равно 6. Легко показать, что ранг матрицы, составленной из коэффициентов табл. 1, равен 3. Поэтому можно получить три комплексные безразмерные величины ($6-3=3$), характеризующие данную систему:

$$\pi_i = [R_1]^{z_{i,1}} [R_2]^{z_{i,2}} \dots [R_6]^{z_{i,6}},$$

где $i = 1, 2, 3$.

Для нахождения коэффициентов $z_{i,1}, \dots, z_{i,6}$ на основании данных табл. 1 составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} -2z_{i,1} + 2z_{i,2} - 4z_{i,3} - 3z_{i,4} + z_{i,5} = 0 \\ z_{i,2} - z_{i,3} + z_{i,4} + z_{i,6} = 0 \\ -3z_{i,2} + 3z_{i,3} - z_{i,5} - z_{i,6} = 0 \\ z_{i,1} - z_{i,2} + 2z_{i,3} - z_{i,6} = 0 \end{cases}$$

Так как ранг матрицы коэффициентов данной системы равен 3, то система имеет три независимых решения ($6-3=3$). Эти решения несложно найти, например, методом подбора:

– первое решение

$$z_{1,1}=1; z_{1,2}=z_{1,3}=0; z_{1,4}=z_{1,5}=-1; z_{1,6}=1;$$

– второе решение

$$z_{2,1}=-1; z_{2,2}=z_{2,3}=1; z_{2,4}=z_{2,5}=z_{2,6}=0;$$

Т а б л и ц а 1

Степени размерностей первичных величин (L — длина, M — масса, T — время, I — сила тока) для параметров электрохимической системы

Параметры системы	Величина и ее размерность	Степени размерностей величин			
		L	M	T	I
R_1	i , А/м ²	-2	0	0	1
R_2	ΔE , В = (кг·м ²)/(с ³ ·А)	2	1	-3	-1
R_3	$D = \frac{\partial i}{\partial \Delta E}$, А/(м ² ·В) = (А ² ·с ³)/(м ⁴ ·кг)	-4	-1	3	2
R_4	C , кг/м ³	-3	1	0	0
R_5	k , м/с	1	0	-1	0
R_6	ϵ , кг/(А·с)	0	1	-1	-1

– третье решение

$$z_{3,1}=z_{3,2}=1; z_{3,3}=0; z_{3,4}=-1; z_{3,5}=-3; z_{3,6}=0.$$

Таким образом, искомые безразмерные комплексы имеют вид:

$$\pi_1 = \frac{i\epsilon}{kC}; \quad \pi_2 = \frac{\Delta E \cdot D}{i}; \quad \pi_3 = \frac{i \Delta E}{k^3 C}.$$

Проанализируем физический смысл полученных комплексов.

Величина $i\epsilon$ в числителе комплекса π_1 имеет размерность кг/(м²·с) и фактически характеризует скорость электродной реакции как гетерогенного процесса при данных условиях. Знаменатель выражения π_1 есть приближенная мера скорости прямой и обратной стадий электрохимической реакции при равновесном потенциале ($\Delta E=0$). Действительно, в соответствии с теорией замедленного разряда ток обмена $i_0 = nFkC_O^{1-\alpha} \cdot C_R^\alpha$, а соответствующая ему скорость реакции $\omega_0 = kC_O^{1-\alpha} \cdot C_R^\alpha$, где C_O и C_R — концентрации окисленной и восстановленной форм реагента, моль/м³; α — коэффициент переноса. При $C_O = C_R$ получаем $\omega_0 = kC_O$, то есть величину, отличающуюся от знаменателя комплекса π_1 на постоянный множитель $M_r = C_O/C$ — молярную массу деполяризатора.

Ясно, что величина kC/ϵ имеет тот же порядок, что и ток обмена электрохимической реакции i_0 . Поэтому комплекс π_1 позволяет приблизительно сопоставить реальный ток электрохимической реакции при данной поляризации с ее током обмена, являющимся здесь характерной величиной. При равновесном потенциале (когда $i=0$) $\pi_1=0$, с ростом поляризации (и тока) значение π_1 увеличивается. Таким образом, комплекс π_1

выступает в роли безразмерной относительной характеристики скорости электродного процесса.

Числитель комплексной величины π_2 , выражение для которой можно записать в виде $\pi_2 = i^*/i$, представляет собой воображаемый ток $i^* = \Delta E \cdot D$, который проходил бы через электрод при данной поляризации и соответствующей дифференциальной проводимости в соответствии с законом Ома, если бы электрод вел себя как электрически линейная система (рис. 1).

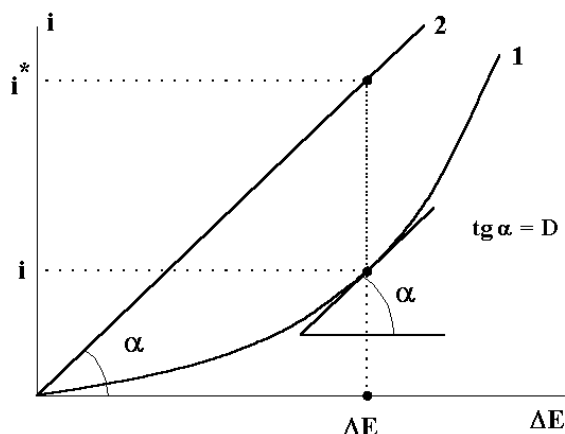


Рис. 1. Зависимость плотности тока от электродной поляризации: 1 — реальная поляризационная кривая, 2 — воображаемая прямая, построенная на основании закона Ома для данной поляризации E и соответствующей поляризационной проводимости D .

В структуре комплекса π_2 величина i^* соотносится с реальным током i , проходящим через электрод.

Очевидно, что при малых отклонениях от равновесия, при которых поляризационная характеристика электрода практически линейна ($i = \Delta E \cdot D$), величины i и i^* совпадают, следовательно $\pi_2 = 1$. С ростом поляризации отклонения от линейности все более увеличиваются и значение π_2 возрастает. Таким образом, комплекс π_2 является мерой степени нелинейности электродного процесса, рассматриваемого как электро-технический объект.

Отметим, что комплекс π_2 в принципе может равняться нулю (предельный ток, случай идеально поляризуемого электрода) и даже быть отрицательным (отрицательная дифференциальная проводимость для ниспадающих участков i , ΔE кривых).

Несложно показать, что выражения в числителе и знаменателе комплекса π_3 имеют размерность мощности (Дж/с). Что касается произве-

дения $i \cdot \Delta E$, то оно, очевидно, характеризует энергию, рассеиваемую за единицу времени в электрохимической системе в результате поляризации электрода.

Для выяснения физического смысла произведения $k^3 C$ укажем, что любая электрохимическая реакция, как частный случай гетерогенного физико-химического процесса, может формально рассматриваться как процесс переноса массы через некоторую контрольную поверхность (границу раздела фаз проводник 1-го рода—проводник 2-го рода). Вступающие в электрохимическую реакцию частицы в силу своего движения через эту поверхность обладают определенной кинетической энергией, равной $1/2 m V^2$, где V — скорость реального или воображаемого перемещения реагирующих частиц, масса которых равна m . При равновесном потенциале скорость этого переноса характеризует гетерогенная константа скорости k , м/с. При этом масса вещества, проходящего через единицу площади поверхности раздела фаз за единицу времени, равна, очевидно, kC , а соответствующая кинетическая энергия — $1/2 k^3 C$. Так как при равновесном потенциале сосуществуют два противоположно направленных потока вещества (в катодном и анодном направлениях электрохимической реакции), то, допуская равенство концентраций окисленной и восстановленной форм, получаем окончательно следующее выражение для суммарной кинетической энергии: $k^3 C$, то есть знаменатель комплекса π_3 .

Видимо, можно утверждать, что величина $k^3 C$ является характеристикой скорости обмена электрохимической системы в равновесных условиях, выраженной в энергетических единицах. Итак, величина π_3 есть приближенная мера отношения энергии, рассеиваемой в виде теплоты за счет поляризации, к кинетической энергии переноса частиц окисленной и восстановленной форм в электродной реакции при равновесном потенциале. Ясно, что при $\Delta E = 0$ комплекс π_3 равен нулю. С ростом поляризации величина π_3 увеличивается тем быстрее, чем меньше значение гетерогенной константы скорости.

Таким образом, численное значение комплекса π_3 является характеристикой степени необратимости электродной реакции.

В соответствии с π -теоремой [2] между комплексами π_1 , π_2 , π_3 должна существовать функциональная зависимость типа:

$$f(\pi_1, \pi_2, \pi_3) = 0. \quad (1)$$

Установление конкретного вида этой функции выходит за рамки возможностей теорий подобия и анализа размерностей и может быть осуществлено на основании экспериментальных данных или путем численного моделирования по известным уравнениям электрохимической кинетики.

Рассмотрим одноэлектронную электрохимическую реакцию с коэффициентом переноса $\alpha = 0.5$. В этом случае, если не учитывать замедленность транспортной стадии и влияние ДЭС на скорость разряда, уравнение поляризационной кривой можно записать в виде:

$$i = 2i_0 \operatorname{sh} \left(\frac{E}{2RT} \Delta E \right). \quad (2)$$

Если принять, что $C_O = C_R = C$, то ток обмена равен $i_0 = FkC_0$.

Дифференциальная поляризационная проводимость электрода определяется по формуле:

$$D = \frac{\partial i}{\partial \Delta E} = i_0 \frac{E}{RT} \operatorname{ch} \left(\frac{E}{RT} \Delta E \right).$$

С использованием этих уравнений для различных сочетаний значений k и C нами получены зависимости комплексов π_1 , π_2 и π_3 от электродной поляризации. Результаты расчетов для одной из комбинаций значений k и C ($k = 10^{-7}$ м/с, $C_0 = 1000$ моль/м³, $C = 100$ кг/м³, $M_r = 0.1$ кг/моль — молярная масса деполяризатора) представлены в табл. 2.

Как было отмечено выше и подтверждается полученными данными, с ростом поляризации и тока наблюдается увеличение всех трех комплексов. При небольших отклонениях от равновесного потенциала комплекс π_2 практически равен 1, то есть в этих условиях система является линейным электротехническим объектом.

Очень большие значения комплекса π_3 указывают на то, что рассеиваемая в результате поляризации энергия несопоставимо превосходит кинетическую энергию переноса частиц через межфазную границу. В теории подобия принято считать, что если комплекс принимает слишком большие или слишком малые значения, то он теряет свой смысл и вырождается, то есть должен быть исключен из числа анализируемых безразмерных относительных параметров.

Очевидно, что вырождение комплекса π_3

Т а б л и ц а 2

Расчетные значения комплексов π_1 — π_3

ΔE , В	π_1	π_2	π_3
0.001	0.039	1.000	$3.76 \cdot 10^{15}$
0.002	0.078	1.000	$1.504 \cdot 10^{16}$
0.005	0.195	1.003	$9.41 \cdot 10^{16}$
0.010	0.392	1.013	$3.78 \cdot 10^{17}$
0.020	0.799	1.050	$1.54 \cdot 10^{18}$
0.050	2.27	1.298	$1.095 \cdot 10^{19}$
0.100	6.87	2.027	$6.63 \cdot 10^{19}$

снимается (то есть он принимает не слишком большие значения и должен быть учтен в кинетическом анализе) только для достаточно "быстрых" (обратимых) электрохимических реакций с большим значением гетерогенной константы скорости и при невысокой поляризации электрода. Однако в таких случаях уже при небольших отклонениях от равновесного потенциала следует учитывать диффузионные ограничения и принятая в данной работе кинетическая модель становится неадекватной *. Поэтому такие случаи здесь не рассматриваются.

С учетом вырождения критерия π_3 уравнение (1) упрощается:

$$f(\pi_1, \pi_2) = 0.$$

Зависимость комплексов π_1 и π_2 в билигарифмической системе координат имеет сложный вид и соответствующая кривая может быть условно разделена на три участка (рис. 2).

Участок I характеризуется постоянным значением $\pi_2 = 1$ (электрод ведет себя как линейная система) и соответствует небольшим отклонениям от равновесия и сравнительно невысоким относительным скоростям реакции ($\pi_1 < 1$).

Участок II (область умеренной поляризации, где $1 < \pi_1 < 20$) в координатах $\ln \pi_2$, $\ln \pi_1$ с хорошей точностью может быть аппроксимирован отрезком прямой, тангенс угла наклона которой близок к 0.13. На этом участке уже существенно проявляется нелинейность электрохимической системы ($\pi_2 > 1$).

Наконец, на участке III (область высокой по-

* Несложно показать, что диффузионный массоперенос может быть учтен при введении безразмерного комплекса d/k , где d — константа скорости диффузионного массопереноса. В данной работе полагаем, что $d > k$, то есть этот комплекс вырожден и в кинетическом анализе не принимается во внимание.

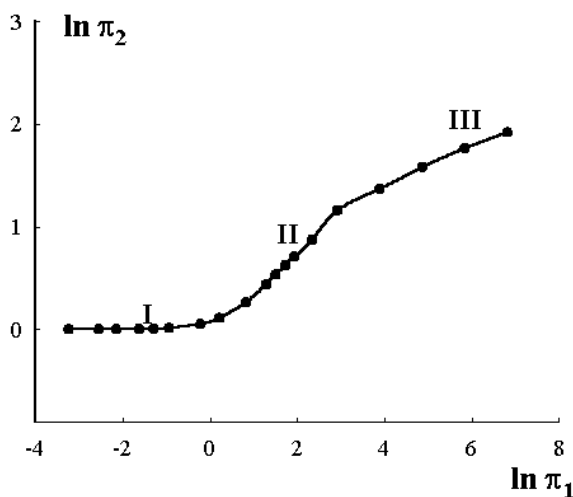


Рис. 2. Зависимость между комплексами π_1 и π_2 в билогарифмических координатах.

ляризации, $\pi_1 > 20$) зависимость $\ln \pi_2$, $\ln \pi_1$ теряет линейный характер и представляет собой монотонно возрастающую кривую с выпуклостью вверх.

Очевидно, что комплекс π_1 не может принимать бесконечно большие численные значения. Даже если не принимать во внимание возможные диффузионные ограничения скорости реакции, пределом роста комплекса π_1 является достижение области безактивационного разряда, что в принятой выше кинетической модели не учитывается.

При варьировании значений k и C на основании уравнения (2) может быть получено бесконечно большое число различных поляризационных кривых. Однако ясно, что любая точка на этих кривых соответствует определенной и единственной точке на кривой рис. 2. Таким образом, данная единственная кривая объединяет в себе (включает в себя) бесконечно большое число разнообразных поляризационных кривых, так как определенному значению безразмерных комплексов π_1 и π_2 отвечает бесконечно большое множество сочетаний первоначальных величин k и C . В этом заключается

специфика и характерная черта анализа с позиций теорий обобщенных переменных — исследование приобретает обобщенный характер, недостижимый при использовании традиционных методов.

Очевидно, что для рассмотренной выше относительно простой кинетической модели анализ с использованием относительных комплексных величин не может заменить, а лишь дополняет классические кинетические уравнения. В то же время несомненно, что применение этого метода может оказаться чрезвычайно полезным для описания поведения более сложных многофакторных систем, при котором принципиально важным является существенное снижение числа используемых в анализе параметров и аргументов [3, 4].

РЕЗЮМЕ. Показано можливість використання теорії узагальнених перемінних для опису кінетики найпростішої електрохімічної реакції. Отримано три комплексні безрозмірні величини, що характеризують відповідно відносну швидкість, ступінь нелінійності та ступінь необоротності електродного процесу. Шляхом чисельного моделювання встановлено кількісний взаємозв'язок між цими комплексами для електрохімічної реакції з уповільненою стадією розряду-йонізації.

SUMMARY. It is shown that the generalized variables theory can be used for analyzing of the elementary electrochemical reaction kinetics. Three complex dimensionless quantities describing accordingly relative rate, degree of nonlinearity and degree of nonreversibility of electrode process are obtained. The quantitative dependencies between these complexes for electrochemical reaction with a limiting discharge-ionization stage are received by numerical modeling.

1. Гухман А.А. Введение в теорию подобия. -М.: Высш. шк., 1973.
2. Алабужев П.М., Геронимус В.Б., Минкевич Л.М., Шеховцев Б.А. Теории подобия и размерностей. Моделирование. -М.: Высш. шк., 1968.
3. Проценко В.С., Данилов Ф.И. // Электрохимия. -41, № 1. -С. 116—120.
4. Проценко В.С., Данилов Ф.И. // Там же. -41, №1. -С. 121—125.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 01.03.2004

АМПЕРОМЕТРИЧНИЙ ГЛЮКОЗНИЙ СЕНСОР НА ПОЛІЛЮМІНОЛЬНІЙ ПЛАТФОРМІ

Досліджено хімічне (з використанням KIO_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) та електрохімічне окиснення люмінолу на платиновому електроді. Імобілізація глюкозооксидази (GOx) на поверхні електрода, модифікованого електропровідним полімером, дозволяє застосувати одержаний ферментний електрод як амперометричний глюкозний сенсор. Даний ферментний електрод був протестований на вміст глюкози в аналіті в інтервалі концентрацій 0.2—100 мМ при рН 7.4. Лінійність залежності струм насичення—концентрація глюкози спостерігається на ділянці 0—10 ммоль/л глюкози, що свідчить про високу чутливість амперометричного сенсора до мінімальних кількостей глюкози в пробі.

Пізнання суті функціонування живих організмів можливе на молекулярному рівні і успіхи пізнання таємниці живого безпосередньо пов'язані з умінням маніпулювати окремими молекулами. Тому розробка методів аналітичного визначення ультра-малих кількостей біологічно активних речовин є однією з вузлових передумов прогресу в молекулярній біології. Біосенсорні системи, в яких біологічні структури (ензим, клітини, тканини, антитіла) іммобілізовані на поверхні перетворювача сигналів — трансдуцера, є типовим прикладом цього. Серед численних стратегій закріплення біологічно активних частинок на поверхні твердого тіла найбільш широко використовуються високомолекулярні речовини, нанесені на поверхню метала або напівпровідника у вигляді тонкої плівки. Використання полімерних платформ вирішує проблему сумісності, а у випадку електропровідних полімерів, макромолекули яких являють своєрідне продовження поверхні електронного провідника, досягається кращий контакт біологічних компонентів з трансдуцером [1]. Перевага цієї стратегії ще полягає також в тому, що індуковані частинками субстрату в аналізі фізико-хімічні зміни біологічно активного компонента можна зафіксувати у простий спосіб, наприклад вимірювати зміни величини струму, як це робиться у випадку амперометричних сенсорів [2]. Біосенсорні платформи з електропровідних полімерів найкраще створювати шляхом електрохімічної полімеризації піролу [3], аніліну [4], пара-хлорфеніламіну [5], N,N-диметиланіліну [6], метилен зеленого [7], люмінолу [8]. В роботі [8] були досліджені умови електрохімічного синтезу полілюмінолу і методом циклічної вольтамперометрії та електрохімічного кварцевого мікробалансу був вивчений процес формування полілюмінольної плівки *in situ*. Однак внаслідок мізерних кіль-

костей утвореного на поверхні електрода полілюмінолу його неможливо було виділити і через це структура продукту поліконденсації люмінолу залишилась нез'ясованою.

Нами був розроблений метод синтезу полілюмінолу шляхом окиснення люмінолу KIO_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ у змішаних водно-диметилформамідних (ДМФА), диметилсульфоксидних (ДМСО) і N-метил-2-піролідоні (NM-2-П) сумішах. Одержані продукти ідентифікувались ІЧ-спектрами, елементним аналізом. У роботі здійснено також електрохімічний синтез полілюмінолу на поверхні платинового електрода при багатократній розгортці потенціалу і створенні ензимного електрода шляхом іммобілізації глюкозооксидази. Ензимний електрод забезпечував добрий амперометричний відклик у присутності глюкози, що давало можливість її кількісного визначення в аналіті.

Люмінол, NM-2-П, ДМСО, ДМФА, глюкозооксидаза і глутаровий альдегід використовували марки ALDRICH без подальшої очистки. KIO_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ були марки ч.д.а. В роботі використовували глюкозооксидазу (ГОД) — фермент із *Penicilium Vitale* з активністю 85 од/мг, препарат виробництва КНПО Діагностикум (Львів), глюкозу і 50 %-й водний розчин глутарового альдегіду (Sigma-Aldrich Chimie S.a.r.l, Франція). В ролі робочого фосфатного буферу використовували $(\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ із рН 7.4.

Хімічний синтез полілюмінолу здійснювали окисненням люмінолу KIO_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ у водно-органічних сумішах (1:9). Задану наважку люмінолу розчиняли в органічному розчиннику, а окислювача — у воді. Розчини зливали і залишали стояти протягом доби при температурі 20 °С. Утворений осад полілюмінолу відфільтровували, промивали багатократно водою і сушили у вакуумній сушильній шафі протя-

гом доби при температурі 50 °С. ІЧ-спектри одержували на спектрофотометрі Bruker IFS 66. Елементний аналіз здійснювали з допомогою елементного аналізатора ПФ 1108 (Carlo Erbo, Італія). Циклічні вольтамперограми одержували з використанням електрохемілюмінесцентного аналізатора, який був комутований з персональним комп'ютером (виробництво Фізико-механічного інституту НАН України, Харків).

Ензимний електрод виготовляли шляхом адсорбції на поверхні Pt-електрода, модифікованого електропровідним полімером (ЕПП). Адсорбцію проводили з буферних водних розчинів протеїнових молекул фермента, які іммобілізували на поверхні макромолекулярного шару ЕПП з допомогою парів глутарового альдегіду [12]. Для запобігання дифузії адсорбованих ферментних протеїнів у розчин на поверхню сформованого електрода накладали полікарбонатну плівку певної пористості, яка є проникною для молекул субстрата і низькомолекулярних продуктів реакції (виробництво Sigma-Aldrich.com, D9777, Lot2140628).

Раніше виявлена нами аналогія між електро- і хімічною поліконденсацією аніліна була поширена на окиснення люмінолу [9]. Переваги електрохімічного окиснення полягають у легкому регулюванні потенціалу окиснення, але тут одержуються незначні кількості продукту окиснення внаслідок малих фарадєївських струмів. На рис. 1 приведені циклічні вольтамперограми платинового електрода в розчині, що містив люмінол при розгортці потенціалу від 0 до 1.3 В.

На циклічній вольтамперограмі спостері-

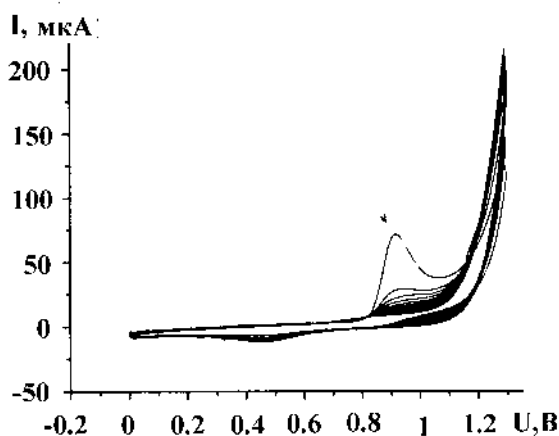


Рис. 1. ЦВА 0.01 М розчину люмінолу. Швидкість розгортки потенціала 50 мВ/с.

Т а б л и ц я 1

Залежність виходу люмінолу від природи і кількості компонентів у змішаних водно-органічних розчинах (співвідношення вода : органічний компонент = 1:9; $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 24\text{ год}$)

Розчинник	Концентрація, моль/л		Вихід полілюмінолу, %
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈			
N-метилпіролідон	0.22	0.11	26.5
ДМФА	0.22	0.11	26.9
ДМСО	0.22	0.11	26.9
	0.22	0.22	27.5
	0.22	0.33	27.8
	0.44	0.22	41.6
	0.55	0.22	42.5
KIO ₃			
ДМСО	0.22	0.11	5.7

гається максимум струму при 0.92—1.04 В, який, очевидно, відноситься до окиснення люмінолу за місцем аміногрупи, оскільки потенціал окиснення аніліну дорівнює 1.13 В [10]. Кожне наступне сканування потенціалу приводить до депресії струмів окиснення внаслідок екранування поверхні електрода шаром утвореного на його поверхні нерозчиненого продукту. З електрохімічних вимірювань можна дійти висновку, що при низьких значеннях електродного потенціалу люмінол зазнає окиснення за місцем фталімідних груп, а при високих — за місцем аміногрупи. Тому для хімічного синтезу ми вибрали два окисники $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ із стандартним значенням редокс-потенціалу 2.05 В і KIO_3 , стандартний потенціал якого в два рази менший (1.085 В) [11]. Очевидно, що редокс-потенціал KIO_3 недостатній для окиснення люмінолу за місцем аміногрупи. Внаслідок малої розчинності неорганічних окисників в органічних розчинниках у співвідношенні 1:9, в яких досить добре розчинний люмінол, довелося використовувати змішані водно-органічні розчинники, в яких органічним компонентом був ДМСО, ДМФА і NM-2Р. Якщо розчинність люмінолу у воді становить $8.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, то у змішаному диметилсульфоксид-водному можна досягнути концентрації люмінолу 0.55 моль/л. Вихід

продукту поліконденсації люмінолу не залежить від природи розчинника, а визначається співвідношенням мономер : розчинник (табл. 1).

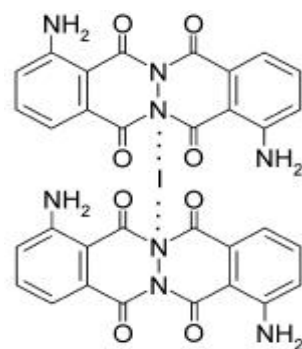
Найнижчий вихід поліконденсату спостерігався у випадку KIO_3 . Слід зазначити, що колір кінцевого продукту залежить від природи окислювача. У випадку KIO_3 утворювався продукт чорного кольору, тоді як при використанні $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ полімер був темно-зеленого кольору, подібний за виглядом до поліаніліну. Співставлення ІЧ-спектрів вихідного люмінолу і продуктів окислювальної конденсації в присутності $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ і KIO_3 при інших ідентичних умовах дало підстави вважати, що процес окиснення протікає по-різному в залежності від природи окиснювача. Наслідком цього є відмінності у структурі продуктів окиснення, що витікає із ІЧ-спектроскопічних досліджень (ІЧ-спектри тут не приводяться). Продукти, що одержані при окисненні $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, мало відрізняються за структурою від вихідного люмінолу, тоді як у випадку KIO_3 вони докорінно відмінні. Дані елементного аналізу також суттєво відмінні для продукту конденсації в присутності KIO_3 (табл. 2).

Редокс-потенціал KIO_3 недостатній для окиснення люмінолу за місцем аміногрупи і тут можуть зазнавати окиснення імідні групи атома азоту. Внаслідок окиснення утворюються поряд з іншими продуктами і атоми йоду, які є ефективними комплексоутворювачами. Структуру продукту окиснення можна зобразити у вигляді двох зв'язаних через місток йоду димерних ланок (схема (1)).

Розрахунок складу на основі цієї структури дав наступні результати: С 49.7409 %; N 4.5077; Н 2.8497; О 16.5803 і І 16.3212 %, які виявилися близькими до експериментально знайдених

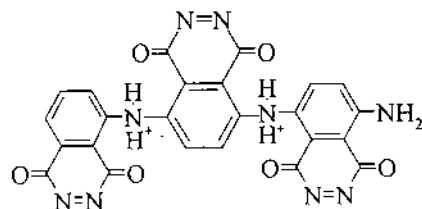
Т а б л и ц я 2
Дані елементного аналізу

Сполука	С	Н	Н	О
Знайдено, %				
Люмінол	54.2354	3.9385	23.6088	
Розраховано, %				
Люмінол	54.2372	3.9648	23.7342	18.0791
Полілюмінол $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	54.2454	3.8816	23.6648	
Полілюмінол KIO_3	47.3914	3.0773	18.3376	



(1)

(табл. 2). Окиснення люмінолу $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ відбувається за місцем аміногрупи люмінолу, і структура утвореного поліконденсату містить мономерні ланки, які майже не відрізняються від структури вихідного люмінолу. На користь цього свідчать дані елементного аналізу, а



(2)

також ІЧ- і КР-спектри продуктів окиснення. Для цього випадку структура конденсату може бути зображена наступним чином:

Структура, що подібна до цієї, була запропонована авторами для продукту електрохімічного окиснення люмінолу [8]. Внаслідок наявності в ній гідрофільних і гідрофобних ділянок, а також заряджених центрів вона виявилась доброю матрицею для інкорпорації в ній частинок ферменту.

Попередніми дослідженнями було встановлено, що адсорбована на поверхні Рт глюкозооксидаза не впливає на форму циклічної вольтамперограми, як це можна бачити з рис. 2, а. В присутності глюкози спостерігається незначний максимум струму при $E=0.6$ В, який повільно зростає із збільшенням числа циклів (рис. 2, б).

Даний ферментний електрод був протестований на вміст глюкози в аналіті в інтервалі концентрацій від 0.2 до 100 мМ при рН 7.4. При цьому фіксувалась сила струму при навантаженому потенціалі +0.6 В відносно насиченого хлорсрібного електрода при рН 7.4. Фіксувалося стаціонарне значення струму, яке встановлювалось через 15—30 хв. До вмісту глюкози 10.0

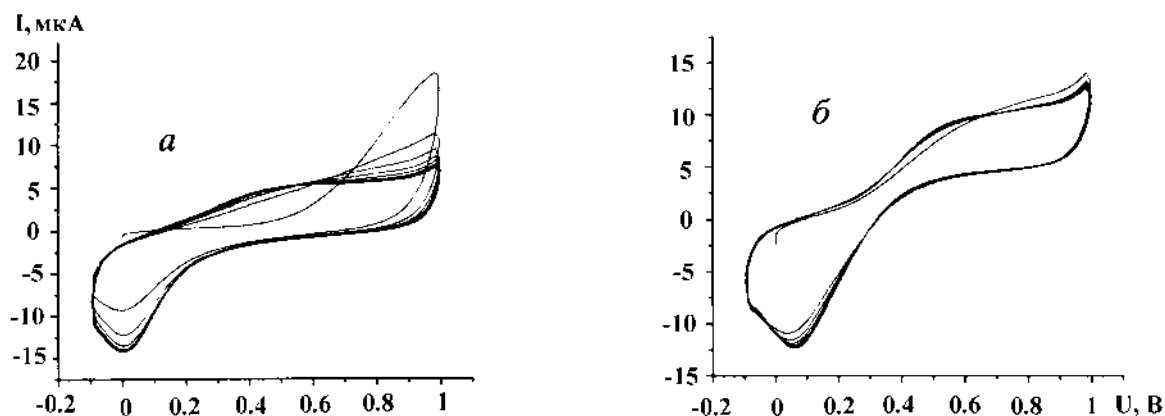


Рис. 2. ЦВА: *a* — фосфатний буфер, pH 7.4 на Pt-електроді з глюкозооксидазою, *б* — фосфатний буфер, pH 7.4 + 10 мМ глюкози. Швидкість розгортки потенціала 50 мВ/с.

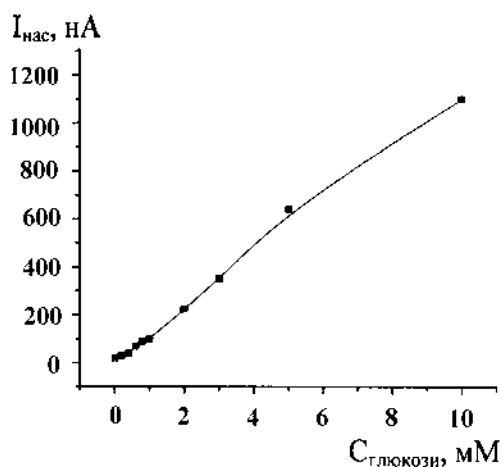


Рис. 3. Калібрувальна крива для відклику глюкозооксидазного сенсора в присутності різних кількостей глюкози при pH 7.4. Прикладений потенціал 0.6 В.

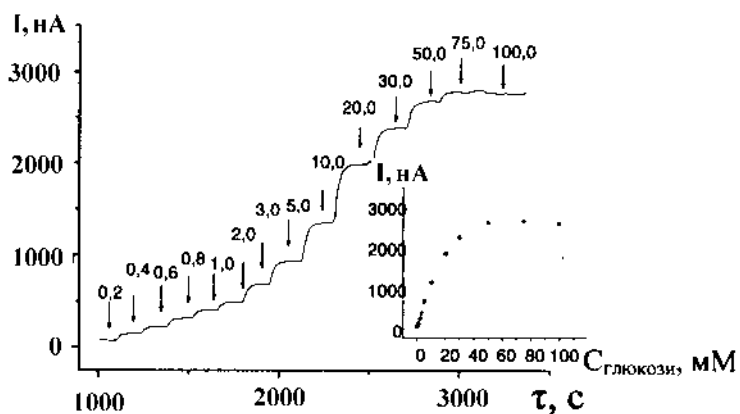


Рис. 4. Амперометричний відклик глюкозного сенсора в перемішуваному фосфатному буферному розчині, pH 7.4.

ммоль/л спостерігалась лінійна залежність струму відклику від кількості доданої глюкози. Подальше збільшення кількості глюкози в аналіті приводить до порушення лінійної залежності (рис. 3).

Наступна видозміна роботи сконструйованого амперометричного глюкозного сенсора полягає в тому, що у фосфатний буферний розчин послідовно вводили все більші кількості глюкози при постійному перемішуванні розчину і фіксації струму відклику (рис. 4).

Величина струму відклику визначається швидкістю ферментативного окиснення глюкози, внаслідок якого вивільняється пероксид водню. Експериментально фіксуються струми окиснення H_2O_2 , величина якого пропорційна кількості глюкози в аналіті. Лінійність залежності струм насичення—концентрація глюкози спостерігається на ділянці 0—10 ммоль/л глюкози, що свідчить про високу чутливість амперометричного сенсора до мінімальних кількостей глюкози в пробі.

Отже, модифікований полііміном платиновий електрод придатний як платформа для іммобілізації глюкозооксидази з допомогою глутарового альдегіду і захистом полікарбонатною мембраною. Зазначимо, що моніторинг глюкози в крові людини вкрай важливий при захворюванні на цукровий діабет, про що свідчить поява недавнім часом огляду [13]. Використовувана в роботі процедура виготовлення ензимного електрода виявилась

оптимальною, оскільки іммо-білізація ензиму шляхом адсорбції або сумісної з ензимом електрохімічної конденсації люмінолу не дали позитивних результатів.

РЕЗЮМЕ. Осуществлен синтез химического (с использованием KIO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), а также электрохимического окисления люминола на платиновом электроде. Иммобилизация глюкозооксидазы (GOx) на поверхности электрода, модифицированного электропроводным полимером, позволяет применять полученный ферментный электрод как амперометрический глюкозный сенсор. Данный ферментный электрод был протестирован на содержание глюкозы в анализе в интервале концентраций 0.2—100 мМ при pH 7.4. Линейность зависимости ток насыщения—концентрация глюкозы наблюдается на участке 0—10 ммоль/л глюкозы, что свидетельствует о высокой чувствительности амперометрического сенсора к минимальным количествам глюкозы в пробе.

SUMMARY. The chemical oxidation of luminol by KIO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and electrochemical luminol oxidation on the platinum electrode was studied. Immobilization of glucose oxidase on the electrode surface was made. The electrode as amperometric glucose sensor was used. In this conditions this electrode could be detected in the range 0.2—100 mmol/l (pH 7.4). The linear range current saturation—concentration was obtained 0—10

mmol/l. The sensor is highly sensitivity for the detection of some analytes.

1. Cosnier S. // Biosensors and Bioelectronics. -1999. -14. -P. 443—456.
2. Albery W.J., Banlett P.N., Cnaston D.M. // J. Electroanal. Chem. -1985. -194. -P. 223—228.
3. Ramanathan K., Kam M.K., Verghese M.M., Malhotre B.D. // J. Appl. Polym. -1996. -60. -P. 2304—2316.
4. Chanbey A., Paude K.K., Singh V.S., Malhotre B.D. // Anal Chim. Acta. -2000. -400. -P. 97—10.
5. Jing-Juan Xu., Zhi-Hao Yu., Hong-Yuan Chen. // Anal. Chim. Acta. -2002. -463. -P. 239—247.
6. Roy P.R., Okajima T., Ohsaka T. // J. Electroanal. Chem. -2004. -561. -P. 75—82.
7. Yang R., Ruan C., Deng J. // J. Appl. Electrochem. -1998. -28. -P. 1269—1275.
8. Chen Eh-M., Lin K-Ch. // J. Electroanal. Chem. -2002. -523. -P. 93—105.
9. Koval'chuk E. P., Whittingham M.S., Skolozdra O.M., et al. // Mater. Chem. Phys. -2001. -69. -P. 154—162.
10. Malinauskas A., Holze R. // J. Electroanal. Chem. -1999. -461. -P. 184—193.
11. Некрасов Б.В. Основы общей химии. -М.: Высш. шк., 1967. -Т. 2.
12. Шкотова Л.В., Солдаткин А.П., Дзядевич С.В. // Укр. биохим. журн. -2004. -76, № 3. -С. 114—121.
13. Ross S.A., Gulve E.A., Wang M. // Chem. Rev. -2004. -104. -P. 125—128.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 22.11.2004

УДК 541.13

Н.А. Бербец, В.В. Нечипорук

УСТОЙЧИВОСТЬ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ С КИНЕТИЧЕСКИМИ ОСЛОЖНЕНИЯМИ

Исследована устойчивость стационарных состояний достаточно широкого класса электродных процессов, в которых могут иметь место кинетические и каталитические токи. Показано, что в зависимости от соотношения кинетических констант процесса реализуется различный тип устойчивости этих состояний. Это дает возможность качественно предсказать ход потенциостатических кривых, наступление колебательного режима и в этой связи произвести суждение о предполагаемой схеме и природе лимитирующих стадий того или иного электродного процесса, используя данные эксперимента.

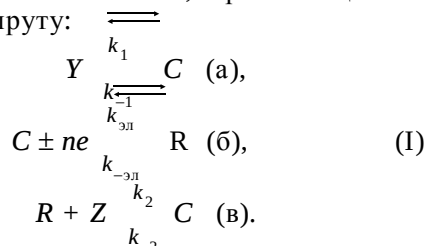
Метод первого приближения является наиболее распространенным в исследовании устойчивости движения. Между тем в некоторых, так называемых критических, случаях, когда характер устойчивости определяется нелинейными членами, этот метод может отказать. Однако именно такие ситуации представляют особый интерес, как в химической, так и в электрохимической кинетике. В частности, в электрохимической системе с наличием сопутствующих химиче-

ских превращений по той или иной причине может установиться стационарное значение тока. Под воздействием флуктуаций, которые существуют всегда в любой системе, стационарное состояние может оказаться устойчивым либо неустойчивым, обуславливая соответствующее значение электрического тока. Как оказалось при исследовании, устойчивость стационарного состояния зависит от природы скоростьопределяющих стадий, соотношения

© Н.А. Бербец, В.В. Нечипорук, 2005

кинетических констант, и этот факт может оказаться полезным при выяснении механизма протекания того или иного процесса.

Рассмотрим в этой связи электродные процессы, когда электрохимическая реакция сопряжена с предшествующей и последующей химическими обратимыми реакциями первого и второго порядка соответственно, протекающие по такому маршруту:



Заметим, что ему соответствует достаточно большое число электродных процессов, в частности таких, в которых имеют место кинетические и каталитические токи [1—3]. Последние весьма интересны и в практическом отношении. Так, каталитические волны водорода в полярографии позволили повысить чувствительность аналитических определений на два-три порядка по сравнению с классической полярографией с использованием диффузионных токов. В качестве скоростьопределяющих могут выступать различные стадии (а)—(в). Примем, что система открытая, находится в изотермических условиях. Электродный потенциал и концентрация электрохимически неактивного вещества поддерживаются постоянными. В первом приближении будем считать, что диффузия не ответственна за доставку вещества к электроду и химические превращения протекают в непосредственной близости от него.

Предположив, что скоростьопределяющими стадиями для этого маршрута есть стадии (а) и (б), запишем соответствующие кинетические уравнения, в которых символы означают концентрации соответствующих участников процесса, а в химических уравнениях — вещества:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= k_1 Y - k_{-1} C - k_{эл} C + k_{-эл} R, \\ \frac{\partial R}{\partial t} &= k_{эл} C - k_{-эл} R. \end{aligned} \quad (1)$$

Под влиянием постоянно действующих случайных флуктуаций концентрации веществ C и R претерпевают отклонения от стационарных значений C_0 и R_0 :

$$C = C_0 + c, \quad R = R_0 + r, \quad (2)$$

где c и r — возмущения концентраций соответствующих веществ, временное поведение которых и определяет, будет ли стационарное состояние устойчивым или нет. Стационарные значения C_0 и R_0 находятся из условия $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, $\frac{\partial R}{\partial t} = 0$, откуда $C_0 = \frac{k_1}{k_{-1}} Y_0$, $R_0 = \frac{k_{эл}}{k_{-эл}} C_0$.

Дифференциальные уравнения для возмущений можно получить из уравнений (1) и (2), которые в данном случае будут иметь вид:

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= -(k_{-1} + k_{эл})c + k_{-эл}r, \\ \frac{dR}{dt} &= k_{эл}c - k_{-эл}r. \end{aligned} \quad (3)$$

В силу линейности системы дифференциальных уравнений движения (1) система уравнений возмущенного движения также будет линейной, как это видно из (3), то есть в данном случае задача устойчивости исходного движения может быть решена полностью. Здесь необходимо исследовать решение системы (3) дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, теория которых хорошо разработана, и в случае однородных уравнений первого порядка его можно получить не только в квадратурах, но и в виде элементарных функций. Однако для выяснения вопроса об устойчивости нет необходимости решать уравнения возмущенного движения до квадратур или до явного вида. Для этого, согласно основным положениям теории устойчивости [4], достаточно установить структуру корней характеристического уравнения. Вековое уравнение для системы (3) имеет вид:

$$D(\lambda) = \begin{vmatrix} -(k_{-1} + k_{эл} + \lambda) & k_{-эл} \\ k_{эл} & -(k_{-эл} + \lambda) \end{vmatrix} = 0. \quad (4)$$

Уравнение (4) получается из (3), если возмущения c и r выбрать в виде $c = c^0 e^{\lambda t} = r^0 e^{\lambda t}$. Временное поведение возмущений будет зависеть от знака постоянной λ . Раскрыв определитель (4), получим

$$\lambda^2 + \lambda(k_{-1} + k_{эл} + k_{-эл}) + k_{-1}k_{-эл} = 0,$$

откуда

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= -\frac{(k_{-1} + k_{эл} + k_{-эл})}{2} \pm \\ &\pm \frac{1}{2} \sqrt{(k_{-1} + k_{эл} + k_{-эл})^2 - 4k_{-1}k_{-эл}}. \end{aligned}$$

Поскольку вещественные части обоих характеристических корней отрицательны, то данное стационарное состояние C_0R_0 является устойчивым и притом асимптотически. Следовательно, при поддержании неизменной во времени концентрации электрохимически неактивной формы Y потенциостатическая кривая будет параллельна оси времени, не проявляя тенденции к наступлению ощутимых колебаний плотности тока или неустойчивости. При этом можно различить два подслучая, в зависимости от структуры характеристических корней. Если первое слагаемое подкоренного выражения для λ больше второго, то при таком соотношении кинетических констант процесса λ_1 и λ_2 полностью вещественны. Поэтому особая точка на фазовой плоскости в координатах возмущений будет представлять собой устойчивый узел. Здесь потенциостатическая кривая не будет проявлять тенденции к затухающим колебаниям. В противном случае будет иметь место пара комплексно сопряженных корней с отрицательной действительной частью, и особая точка в тех же координатах будет представлять собой устойчивый фокус. Это обстоятельство обуславливает возможность возникновения затухающих колебаний потенциостатической кривой. Таким образом, то или иное сочетание значений кинетических констант процесса обуславливает различную самоорганизацию в электрохимической системе [5].

Исследуем далее, каковым будет временное поведение электрохимической системы (I), если скоростьопределяющими в ней будут стадии (б) и (в). В этом случае система может обнаруживать наличие каталитических токов. Записав дифференциальные уравнения изменения концентрации веществ для этой ситуации и приняв во внимание условие стационарности, будем иметь:

$$k_2R_0Z_0 = k_{-2}C_0, \quad k_{эл}C_0 = k_{-эл}R_0.$$

Поступая, как и в предыдущем случае, получим уравнения возмущенного движения в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dc}{dt} &= -k_{эл}c - k_{-2}c + k_{-эл}r + k_2Z_0r + k_2R_0z + k_2rz, \\ \frac{dr}{dt} &= k_{эл}c + k_{-2}c - k_{-эл}r - k_2Z_0r - k_2R_0z - k_2rz, \\ \frac{dz}{dt} &= k_{-2}c - k_2Z_0r - k_2R_0z - k_2rz, \end{aligned} \quad (5)$$

из которых видно, что они являются нелинейными, в отличие от системы (3). Исследуем вна-

чале характер устойчивости невозмущенного движения по линеаризованным уравнениям возмущенного движения:

$$\frac{dc}{dt} = -(k_{эл} - k_{-2})c + (k_{-эл} + k_2Z_0)r + k_2R_0z, \\ D(\lambda) = \begin{vmatrix} -(k_{-эл} + k_{-2} + \lambda) & (k_{-эл} + k_2Z_0) & k_2R_0 \\ (k_{эл} + k_{-2}) & -(k_{-эл} + k_2Z_0 + \lambda) & -k_2R_0 \\ k_{-2} & -k_2Z_0 & -(k_2R_0 + \lambda) \end{vmatrix} = 0. \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= (k_{эл} + k_{-2})c - (k_{-эл} - k_2Z_0)r - k_2R_0z, \\ \frac{dz}{dt} &= k_{-2}c - k_2Z_0r - k_2R_0z, \end{aligned} \quad (6)$$

для которого соответствующее характеристическое уравнение есть

Для выяснения структуры характеристических корней λ_i раскроем определитель (7):

$$\begin{aligned} \lambda^3 + \lambda^2(k_2R_0 + k_{эл} + k_{-эл} + k_{-2} + k_2Z_0) + \\ + \lambda(k_{эл}k_2R_0 + k_{-эл}k_2R_0) = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Из уравнения (8) видно, что

$$\begin{aligned} \lambda_1 = 0, \quad \lambda_{2,3} = -\frac{(\varphi + k_{эл} + k_{-эл} + k_{-2} + \chi)}{2} \pm \\ \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\varphi + k_{эл} + k_{-эл} + k_{-2} + \chi)^2 - 4(k_{эл} + k_{-эл})\varphi}, \end{aligned}$$

где $k_2R_0 = \varphi$, $k_2Z_0 = \chi$.

Ввиду наличия одного нулевого корня судить об устойчивости невозмущенного движения системы (I) при скоростьопределяющих стадиях (б) и (в) нельзя, ибо характер устойчивости здесь обусловлен нелинейными членами системы возмущенных уравнений (5). Чтобы решить в этом случае вопрос о временном поведении (I), необходимо привести систему уравнений (5) к так называемому специальному виду [4, 6]. Каким образом получить этот специальный вид при наличии одного нулевого корня, более детально рассмотрено в работе [7]. Поэтому, не останавливаясь на промежуточных выкладках, введем новую переменную $m = a_1y_1 + a_2y_2 + a_3y_3$, таковую, чтобы $\frac{dm}{dt} = 0$. Если ввести обозначения $c = y_1$, $r = y_2$, $z = y_3$:

$$\begin{aligned} -(k_{эл} + k_{-2}) = g_{11}, \quad (k_{эл} + k_2Z_0) = g_{12}, \quad k_2R_0 = g_{13}, \\ (k_{эл} + k_{-2}) = g_{21}, \quad -(k_{-эл} + k_2Z_0) = g_{22}, \quad -k_2R_0 = g_{23}, \\ k_{-2} = g_{31}, \quad -k_2Z_0 = g_{32}, \quad -k_2R_0 = g_{33} = g_{33} \end{aligned} \quad (9)$$

и к тому же принять для определенности, что для нашей системы $a_2 \neq 0$, то можно ввести переменную m вместо y_2 . Остальные переменные сохраним прежними, обозначив их соответственно через $y_1 = m_1$, $y_3 = m_3$, $y_2 = \frac{1}{a_2}(m - m_1 a_1 - m_3 a_3)$. После этого линеаризованная система уравнений (6) запишется в виде:

$$\begin{aligned}\frac{dm_1}{dt} &= (g_{11} - \frac{1}{a_2} g_{12} a_1) m_1 + (g_{13} - \frac{1}{a_2} g_{12} a_3) m_3 + g_{12} \frac{1}{a_2} m, \\ \frac{dm_3}{dt} &= (g_{31} - \frac{1}{a_2} g_{32} a_1) m_1 + (g_{33} - \frac{1}{a_2} g_{32} a_3) m_3 + g_{32} \frac{1}{a_2} m, \\ \frac{dm}{dt} &= 0.\end{aligned}\quad (10)$$

Обозначив коэффициенты в этих уравнениях через p_{11} , p_{13} , p_1 и p_{31} , p_{33} , p_3 соответственно, для сохранения симметрии, можно записать выражения для коэффициентов p_{sk} , p_s в общем виде для $a_n \neq 0$:

$$p_{sk} = g_{sk} - \frac{1}{a_n} g_{sn} a_k, \quad p_s = \frac{1}{a_n} g_{sn} p, \quad s, k = 1, 2, \dots, n+1, \text{ кроме } n.$$

Из системы (5) и (6) видно, что $a_1 = a_2 = 1$, $a_3 = 0$, так как $\frac{dc}{dt} + \frac{dr}{dt} = 0$ (и значит $C + R = M_0 = \text{const}$), тогда для системы (10) можно записать, что

$$\begin{aligned}p_{11} &= g_{11} - g_{12}, & p_{13} &= g_{13} \\ p_{31} &= g_{31} - g_{32}, & p_{33} &= g_{33} \\ p_1 &= g_{12}, & p_3 &= g_{32}.\end{aligned}\quad (11)$$

Используя (11) и (9), система уравнений (10) примет вид:

$$\begin{aligned}\frac{dm_1}{dt} &= -(k_{\text{эл}} + k_{-2} + k_{-\text{эл}} + k_{-\text{эл}} + k_2 Z_0) m_1 + \\ &+ k_2 (M_0 - C_0) m_3 + (k_{-\text{эл}} + k_2 Z_0) m, \\ \frac{dm_3}{dt} &= (k_{-2} - k_2 Z_0) m_1 - k_2 (M_0 - C_0) m_3 - k_2 Z_0 m, \\ \frac{dm}{dt} &= 0.\end{aligned}\quad (12)$$

Нелинеаризованная система будет такой:

$$\begin{aligned}\frac{dm_1}{dt} &= -(k_{\text{эл}} + k_{-2} + k_{-\text{эл}} + k_2 Z_0) m_1 + k_2 (M_0 - \\ &- C_0) m_3 + (k_{-\text{эл}} + k_2 Z_0) m + M_1(m, m_1, m_3), \\ \frac{dm_3}{dt} &= (k_{-2} - k_2 Z_0) m_1 - k_2 (M_0 - C_0) m_3 - \\ &- k_2 Z_0 m + M_3(m, m_1, m_3), \\ \frac{dm}{dt} &= M(m, m_1, m_3) \equiv 0,\end{aligned}$$

то есть система уравнений (5) наконец приведена к специальному виду. Здесь

$$\begin{aligned}M_1(m, m_1, m_3) &= k_2 m m_3 - k_2 m_1 m_3, \\ M_3(m, m_1, m_3) &= 0.\end{aligned}$$

Поскольку критическое уравнение $\frac{dm}{dt}$ тождественно равно нулю и, следовательно, $M^0(m, 0, 0)$, $M_1^0(m, 0, 0)$, $M_3^0(m, 0, 0)$, представляющие собой совокупности всех членов в функциях M , M_1 , M_3 , не содержащих m_1 , m_3 , равны нулю, то в силу известной теоремы А.М. Ляпунова данное невозмущенное движение является всегда устойчивым. Устойчивость при этом не будет асимптотической.

Исследовав подобным образом устойчивость невозмущенного движения при учете скорость-определяющих стадий только химических превращений (а) и (в), можно прийти к выводу, что и здесь мы снова имеем дело с критическим случаем ввиду наличия в характеристическом уравнении одного нулевого корня. Поэтому оно также является всегда устойчивым и устойчивость снова не будет асимптотической. Здесь всякое возмущенное движение, достаточно близкое к невозмущенному, не стремясь при $t \rightarrow \infty$ к последнему, стремится все же к одному из установившихся движений. Это означает, что под воздействием случайных флуктуаций возможны "срывы" плотности тока и переход из одного устойчивого состояния в другое.

Таким образом, из сравнения трех различных сочетаний скорость-определяющих стадий системы (I), в которой возможно наличие кинетических и каталитических токов, видно, что в одном случае имеет место асимптотическая устойчивость, а в двух других — устойчивость стационарных состояний C_0 , R_0 , Z_0 .

Интересно выяснить, каким будет поведение системы (I), если все стадии (а)—(в) будут соизмеримыми. Здесь имеют место следующие уравнения возмущенного движения:

$$\begin{aligned}\frac{dc}{dt} &= -(k_{-1} + k_{\text{эл}} + k_{-2})c + (k_{-\text{эл}} + k_2 Z_0)r + \\ &+ k_2 R_0 z + k_2 r z, \\ \frac{dr}{dt} &= (k_{\text{эл}} + k_{-2})c - (k_{-\text{эл}} + k_2 Z_0)r - k_2 R_0 z - k_2 r z, \\ \frac{dz}{dt} &= k_{-2}c - k_2 Z_0 r - k_2 R_0 z - k_2 r z,\end{aligned}\quad (13)$$

для которых характеристическое уравнение системы первого приближения имеет вид:

$$\lambda^3 + \lambda^2(k_{-1} + k_{\text{эл}} + k_{-2} + k_{-\text{эл}} + k_2 Z_0 + k_2 R_0) +$$

$$+ \lambda(k_{-1}k_2R_0 + k_{\text{эл}}k_2R_0 + k_{-\text{эл}}k_2R_0 + k_{-1}k_2Z_0) + k_2k_{-1}k_{-\text{эл}}R_0 = 0. \quad (14)$$

Из последнего выражения видно, что получилось полное уравнение третьей степени. Следовательно, нулевых корней здесь быть не может, к тому же пары чисто мнимых корней также не будет, как показывает дальнейшее исследование. Поэтому судить об устойчивости стационарного состояния в данном случае можно по линеаризованным уравнениям возмущенного движения.

Чтобы произвести оценку относительно устойчивости стационарных состояний, необходимо получить аналитическое выражение для корней характеристического уравнения (14). Для временного поведения системы (I) достаточно установить лишь знаки вещественных частей этих корней, поэтому можно привлечь критерий Рауса–Гурвица [4]:

$$a_0 = 1, \quad a_1 = (k_{-1} + k_{\text{эл}} + k_{-2} + k_{-\text{эл}} + k_2Z_0 + k_2R_0), \\ a_2 = (k_{-1}k_2R_0 + k_{\text{эл}}k_2R_0 + k_{-\text{эл}}k_2R_0 + k_{-1}k_{-\text{эл}} + k_{-1}Z_0), \\ a_3 = k_2k_{-1}k_{-\text{эл}}R_0.$$

По физическому смыслу $k_i > 0$, следовательно, $a_1 > 0$, $a_3 > 0$, $a_0 > 0$, $\begin{vmatrix} a_1 & a_0 \\ a_3 & a_2 \end{vmatrix} = 0$, так как члены $k_2k_{-1}k_{-\text{эл}}R_0$ и $k_{-1}k_2k_{-\text{эл}}R_0$ взаимно уничтожаются и остается сумма остальных членов, каждый из которых больше нуля. Поскольку критерий Гурвица выполняется, и он дает как необходимые, так и достаточные условия отрицательности вещественных частей характеристических корней, то, следовательно, невозмущенное движение при учете в качестве лимитирующих всех стадий электродного процесса будет устойчивым. Устойчивость при этом будет асимптотической и характер особой точки в фазовом пространстве δs , δr , δz будет обладать свойствами устойчивого узла или фокуса, по аналогии с фазовой плоскостью для лимитирующих стадий (а)–(б).

Таким образом, изучение устойчивости достаточно сложных электрохимических систем дает возможность качественно предсказать ход потенциостатических кривых, наступление колебательного режима [8] — затухающих или автоколебаний — и в этой связи высказать суждение о предполагаемой схеме и природе лимитирующих стадий того или иного электродного процесса, используя данные эксперимента.

РЕЗЮМЕ. Досліджено стійкість стаціонарних станів достатньо широкого класу електродних процесів, в яких можуть мати місце кінетичні та каталітичні струми. Показано, що в залежності від співвідношення кінетичних констант процесу реалізується різний тип стійкості цих станів. Ця обставина надає можливості якісно передбачити хід потенціостатичних кривих, появу коливального режиму і, в зв'язку з цим, надати судження про передбачувану схему і природу лімітуючих стадій того чи іншого електродного процесу, використовуючи дані експерименту.

SUMMARY. The stability of stationary states of a wide class of electrode processes with kinetic and catalytic currents is investigated. It is shown that the type of the stability depends on the relationship among the kinetic constants of the processes. This gives a possibility to predict qualitatively the run of the potentiostatic curves, the onset of the oscillations, and thereby, using experimental data, to make some statements on the assumed mechanism of the rate-determining steps of an electrode process under consideration.

1. Майрановский С.Г. Каталитические и кинетические волны в полярографии. -М.: Наука, 1966.
2. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. -Л.: Химия, 1975.
3. Турьян Я.И., Рувинский О.Е., Зайцев П.М. Полярографическая каталиметрия. -М.: Химия, 1998.
4. Ляпунов А.М. Общая задача об устойчивости движения. -М.: Гостехиздат, 1950.
5. Нечипорук В.В., Эльгурт И.Л. Самоорганизация в электрохимических системах. -М.: Наука, 1992.
6. Малкин И.Г. Теория устойчивости движения. -М.: Наука, 1966.
7. Лопушанская А.И., Бербей Н.А. // Журн. физ. химии. -1977. -51, № 3. -С. 708—710.
8. Эйдельберг М.И., Сандулов Д.Б., Устименко В.Н. // Журн. прикл. химии. -1991. -№ 3. -С. 665—667.

В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, Н.В. Чорненька

рН-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ГЛИЦИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) *

рН-потенциометрическим методом изучено комплексообразование палладия (II) с глицином (HGl). Установлено, что палладий (II) образует с глицином в зависимости от соотношения основных компонентов и рН раствора комплексы состава PdGl_n^{+2-n} , где $1 \leq n \leq 4$. Определены константы устойчивости глицинатных комплексов PdGl_3^- , PdGl_4^{2-} и рассчитано распределение ионных форм палладия (II).

Комплексоны и комплексонаты металлов применяются в различных отраслях народного хозяйства [1]. В гальванотехнике для нанесения функциональных покрытий металлами и сплавами в последнее время используются электролиты на основе комплексонов, что обусловлено их нетоксичностью, широкой доступностью и легкой утилизацией. Покрытия, полученные из растворов координационных соединений, как правило, обладают высокими защитными и декоративными свойствами [2].

В качестве объекта исследования выбран аминоацетатный (глицинатный) электролит палладирования, поскольку он представляет научный [3, 4] и практический [5] интерес. Достижение существенных успехов при использовании глицинатного электролита палладирования возможно только при сознательном управлении процессами торможения электродными реакциями, протекающими в данной системе, что невозможно без достоверных сведений об ионном составе электролита.

Из литературных данных [3, 4] известно, что палладий (II) образует с глицином (HGl) в зависимости от соотношения основных компонентов и рН раствора непротонированные комплексы состава PdGl_n^{+2-n} , где $1 \leq n \leq 4$. Константы устойчивости глицинатных комплексов PdGl^+ и PdGl_2 , определенные рН-потенциометрическим методом в растворах с невысокой ионной силой (0.01 М) при 25 °С, равны: $\lg \beta_1 = 9.12$ и $\lg \beta_2 = 17.55$ [6, 7]. Сведения о константах устойчивости комплексов PdGl_3^- и PdGl_4^{2-} в литературе отсутствуют. Существование протонированных глицинатных комплексов $\text{Pd}(\text{HGl})_n\text{Gl}_{4-n}^{n-2}$, где $1 \leq n \leq 4$, в отличие от аналогичных комплексов платины (II) [8] не было установлено.

Поскольку для получения качественных палладиевых покрытий применяется глицинатный

электролит со сравнительно высокой ионной силой [5], представляет интерес изучение комплексообразования в системе палладий (II)—глицин—вода при большой концентрации индифферентного электролита. В этом случае активность ионов пропорциональна соответствующим концентрациям ионов [9, 10].

Изучение протонированных комплексов металлов представляет значительные трудности, поскольку измеряемое свойство системы является функцией трех переменных — концентрации ионов металла, лиганда, рН раствора и позволяет определить равновесную концентрацию, как правило, только одной переменной [10].

Цель работы — исследование комплексообразования в системе палладий (II)—глицин—вода рН-потенциометрическим методом и определение констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II). Возможность образования протонированных глицинатных комплексов палладия (II) будет рассмотрена в дальнейшем.

Выбор метода исследования обусловлен тем, что глицин является комплексоном и обладает кислотно-основными свойствами. Следовательно, равновесная концентрация свободного лиганда может быть определена путем измерения рН исследуемого раствора.

Гидратированные ионы палладия (II) устойчивы и не подвержены гидролизу только в очень кислых растворах ($\text{pH} < 1$). Следовательно, равновесия с их участием следует изучать в области $\text{pH} < 1$, в которой рН-метрический метод не обеспечивает необходимой точности [11]. Поэтому в качестве объекта исследования выбраны не гидратированные ионы палладия (II), а диглицинатный комплекс PdGl_2 , который синтезировали по методикам [12, 13].

рН-метрические измерения проводили при 20 °С на приборе рН-673М со стеклянным и хлор-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины, проект № 03.07/117.

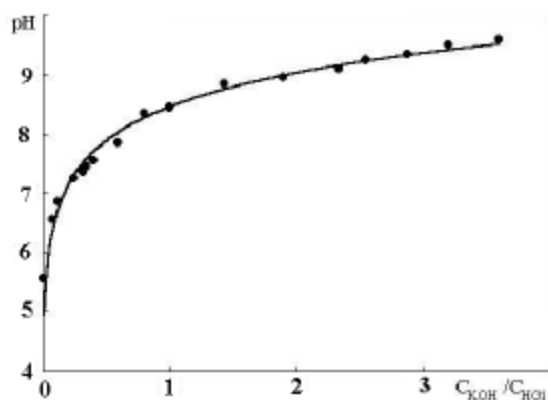


Рис. 1. Кривая pH-метрического титрования раствора, содержащего, моль·л⁻¹: $C_{\text{PdGl}_2} = 5 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{HGl}} = 1 \cdot 10^{-2}$; $C_{\text{NaClO}_4} = 1.0$, при 20 °С 0.490 н. раствором едкого кали.

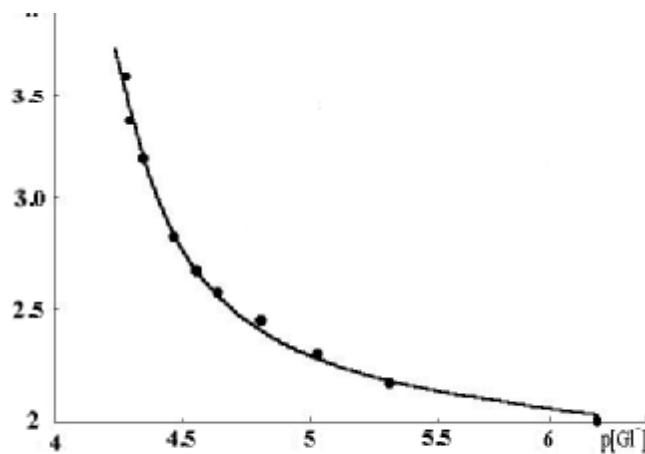


Рис. 2. Кривая образования глицинатных комплексов палладия (II) в 1 моль·л⁻¹ растворе перхлората натрия при 20 °С.

серебряным электродами. Раствор гидроксида калия стандартизировали 0.1 н. раствором H_2SO_4 .

Экспериментальные данные, полученные при pH-метрическом титровании 10 мл раствора, содержащего, моль·л⁻¹: $C_{\text{PdGl}_2} = 5 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{HGl}} = 1 \cdot 10^{-2}$; $C_{\text{NaClO}_4} = 1.0$, 0.490 н. раствором едкого кали приведены на рис. 1, а соответствующие им кривые образования $\bar{n} = f(-\lg[\text{Gl}^-])$ — на рис. 2.

Значения констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II) определяли методом Бьеррума [14—16]. Значения равновесной концентрации свободного лиганда $[\text{Gl}^-]$ и соответствующие им значения функции образования $\bar{n}$, используемые при расчете констант устойчивости изучаемых комплексов, вычисляли из кривых pH-метрического титрования по уравнениям [17, 18]:

$$[\text{Gl}^-] = \frac{mC_{\text{Gl}^-} - C_{\text{KOH}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{\sum_{i=1}^{i=2} iK_i [\text{H}^+]^i}; \quad (1)$$

$$\bar{n} = 2 + \frac{C_{\text{Gl}^-} - [\text{Gl}^-] \left(1 + \sum_{i=1}^{i=2} K_i [\text{H}^+]^i\right)}{C_{\text{Pd}^{2+}}}. \quad (2)$$

В этих уравнениях $C_{\text{Pd}^{2+}}$ и C_{Gl^-} — общие концентрации ионов палладия (II) и глицина в исследуемом растворе соответственно, моль·л⁻¹; C_{KOH} — концентрация щелочи, добавленной при титровании исследуемого раствора, моль·л⁻¹; m — основность лиганда; K_i — общие константы устойчивости глицина, определенные экспериментально в данных условиях (1 моль·л⁻¹ NaClO_4): $pK_1 = 9.83$; $pK_2 = 12.26$ [11].

Как видно из рис. 2, значения функции образования $\bar{n}$ в системе PdGl_2 —глицин—вода, вычисленные из данных pH-метрического титрования, не превышают величину, равную четырем, что свидетельствует об образовании в исследуемой системе в зависимости от соотношения основных компонентов и pH раствора непротонированных комплексов состава PdGl_3^- и PdGl_4^{2-} , поскольку в исходном растворе присутствуют не гидратированные ионы палладия (II), а комплексы PdGl_2 . На кривой образования $\bar{n} = f(-\lg[\text{Gl}^-])$ при значении функции образования $\bar{n}$, равном трем, не наблюдается соответствующей ступени, следовательно, ступенчатые константы устойчивости глицинатных комплексов PdGl_3^- и PdGl_4^{2-} отличаются менее чем на два порядка.

Значения ступенчатых констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II), вычисленные из кривой образования $\bar{n} = f(-\lg[\text{Gl}^-])$ при половинных значениях функции образования $\bar{n}$ по уравнению [14—16]:

$$\lg k_n = (p[\text{Gl}^-])_{\bar{n}=n-1/2}, \quad (3)$$

равны: $pk_3 = 4.70$; $pk_4 = 4.25$ соответственно.

Ступенчатые константы устойчивости глицинатных комплексов PdGl_3^- и PdGl_4^{2-} определяли графически [19] из зависимости функции $F([\text{Gl}^-])$ от равновесной концентрации лиганда $[\text{Gl}^-]$ (рис. 3). Экстраполируя функцию $F([\text{Gl}^-])$ на $[\text{Gl}^-] \rightarrow 0$, находили значение константы устойчивости β_1 как отрезок, отсекаемый кривой на оси ординат, а из величины тангенса угла наклона касательной к кривой, равного $2\beta_2 - \beta_1^2$, определяли значение константы β_2 (таблица).

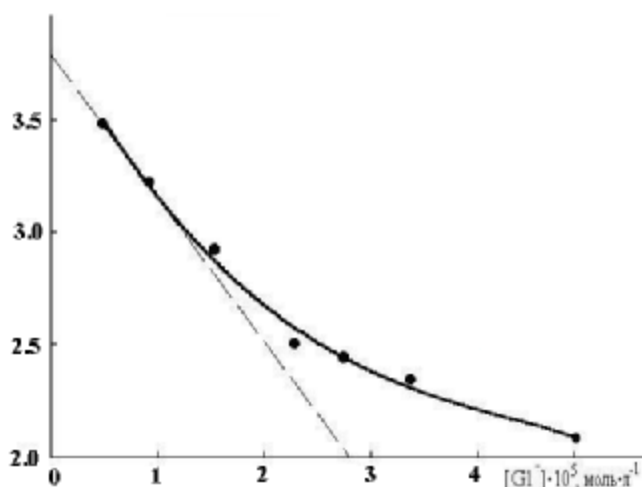


Рис. 3. Зависимость функции $F([G])$ от равновесной концентрации лиганда $[G]$.

Уточнение полученных значений ступенчатых констант устойчивости глицинатных комплексов PdGl_n^{+2-n} производили методом последовательных приближений до получения постоянных значений констант k_n . Значения ступенчатых констант устойчивости глицинатных комплексов PdGl_n^{+2-n} , вычисленные из данных рН-метрического титрования методами Бьеррума [14—16] и К. Поульсена, Я. Бьеррума и И. Поульсена [19], приведены в таблице.

Полученные данные свидетельствуют о том, что палладий (II) образует с глицином в зависимости от соотношения основных компонентов и рН раствора комплексы состава PdGl_n^{+2-n} , где $1 \leq n \leq 4$. В кислой и щелочной области рН при избытке лиганда глицин является однократно замещителем, координируемым к центральному атому металла через атомы азота аминогруппы, поскольку палладий (II) имеет более

Значения констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II)

Комплексный ион	Значения констант устойчивости $\lg k_n$			
	по [6, 7]	по ур. (3)	по [19]	уточненные
$[\text{PdGl}]^+$	9.12	—	—	—
$[\text{PdGl}_2]^0$	8.43	—	—	—
$[\text{PdGl}_3]^-$	—	4.70	4.58	4.70
$[\text{PdGl}_4]^{2-}$	—	4.25	4.43	4.32

выраженную способность к образованию аминов, чем оксидов. Тенденция к образованию прочной связи металл—азот является отличительной особенностью комплексонов платиновых металлов [20]. Связь металл—кислород носит ионный характер и в растворе сравнительно легко разрывается, в особенности при протонировании, что приводит к повышению реакционной способности комплексонов [1]. Тетрааминоацетатные комплексы палладия (II) в отличие от диаминоацетатных обладают повышенной лабильностью и реакционной способностью [3, 4], что обусловлено, по-видимому, их нециклическим строением.

На основании равновесий, протекающих в глицинатном электролите, и их констант ($\lg k_1 = 9.12$; $\lg k_2 = 8.43$ [6, 7]; $\lg k_3 = 4.70$; $\lg k_4 = 4.25$; $\lg K_1 = 9.83$; $\lg K_2 = 12.26$ [11]) рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации лиганда и рН раствора.

Диаграмма распределения ионных форм палладия (II) в глицинатном электролите в зависимости от равновесной концентрации лиганда приведена на рис. 4, из которого видно, что комплексообразование в исследуемой системе наблюдается при концентрации свободного лиганда $[G] \geq 10^{-11}$ моль·л⁻¹. Гидратированные ионы палладия (II) в значительных количествах присутствуют в глицинатном электролите при концентрации свободного лиганда $[G] < 10^{-8}$ моль·л⁻¹.

Степень образования глицинатных комплексов PdGl_n^{+2-n} , где $1 \leq n \leq 4$, в исследуемой системе возрастает с увеличением соотношения осно-

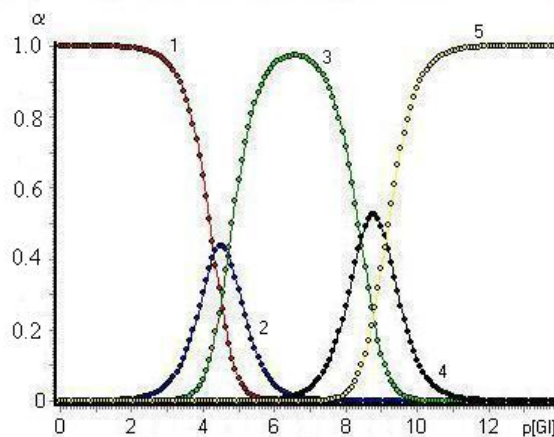


Рис. 4. Распределение ионных форм палладия (II) в глицинатном электролите в зависимости от равновесной концентрации лиганда: 1 — $[\text{PdGl}_4]^{2-}$; 2 — $[\text{PdGl}_3]^-$; 3 — $[\text{PdGl}_2]^0$; 4 — $[\text{PdGl}]^+$; 5 — $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

вных компонентов электролита $C_{\text{G}^-}/C_{\text{Pd}^{2+}}$ и с повышением его pH.

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что основными формами существования ионов палладия и лиганда в кислом глицинатном электролите, не содержащем избытка лиганда, являются комплексы PdGl_2 , ионы G^- и протонированная форма лиганда HGl , а при избытке лиганда и в щелочном электролите — PdGl_4^{2-} и G^- соответственно. Соотношение данных форм внутри диффузионного слоя предопределяет кинетику и механизм восстановления палладия (II) из глицинатного электролита, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [3, 4, 21].

РЕЗЮМЕ. pH-потенциометрическим методом вивчено комплексоутворення паладію (II) з гліцином (HGl). Установлено, що паладій (II) утворює з гліцином у залежності від співвідношення основних компонентів і pH розчину комплекси PdGl_n^{+2-n} , де $1 \leq n \leq 4$. Визначено константи стійкості гліцинових комплексів PdGl_3^- , PdGl_4^{2-} та розраховано розподіл йонних форм паладію (II).

SUMMARY. The complex formation of palladium (II) with glycine (HGl) has been studied by the pH-potentiometric method. It has been found that palladium (II) forms PdGl_n^{+2-n} complexes (where $1 \leq n \leq 4$) with glycine depending on the ratio of the main constituents and solution pH. Stability constants of the glycinate complexes PdGl_3^- and PdGl_4^{2-} have been determined, and the distribution of the ionic species of palladium (II) has been calculated.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. -М.: Химия, 1988.
2. Дж. Бейлар. Химия координационных соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
3. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -40, № 12. -С. 1494—1502.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 12.05.2004

УДК 621.794.42:546.56

В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ И ПАССИВАЦИЯ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРАХ

Рассмотрены закономерности электрохимического растворения меди и ее сплавов в хлоридных растворах различного состава. Развита теория послойной анодной пассивации меди. Раскрыты механизмы модификации поверхностных соединений на меди под действием различных факторов и показаны пути управления их

© В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, 2005

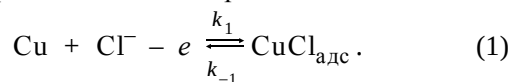
4. Кравцов В.И., Никуфорова Т.Г. // Там же. -1998. -34, № 3. -С. 313—322.
5. А. с. № 323467, СССР, С 23b 5/30. -Опубл. 10.12.1971.
6. Maley L.E., Mellor D.P. // J. Austral Sci Res. (A). -1949. -2. -P. 579.
7. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. -London: Chem. Soc., 1964.
8. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. -М.:Л.: Химия, 1966.
9. Кравцов В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. -Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1969.
10. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. -М.: Мир, 1965.
11. Anderegg G., Malik S.C. // Helv. Chim. Acta. -1976. -59, № 5. -P. 1498—1511.
12. Pinkard F.W., Sharratt E., Wardlaw W., Cox E.G. // J. Chem. Soc. -1934. -2. -P. 1012—1016.
13. Coe J.S., Lyons J.R. // J. Chem. Soc. (A). -1971. -№ 6. -P. 829—833.
14. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. -М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
15. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. -М.: Изд-во АН СССР, 1959.
16. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.:Л.: Химия, 1964.
17. Chaberek S., Martell A.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1952. -74, № 20. -P. 5052—5056.
18. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.
19. Poulsen K.G., Bjerrum J., Poulsen I. // Acta Chem. Scand. -1954. -8, № 6. -P. 921—931.
20. Спицин В.И. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. -1984. -29, № 3. -С. 265—272.
21. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренькая Н.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2002. -№ 3. -С. 497—502.

свойствами. Для медных сплавов (Л-62, Fe–Cu, Cu–Ni) определены селективность, основные стадии процесса, причины их лимитирования и влияния соотношения компонентов в сплавах на кинетику и механизм активного растворения и пассивации поверхности как при коррозии, так и при анодном растворении.

Характерной особенностью электрохимического растворения меди в хлоридных растворах является его стадийность. В области потенциалов до 0.3 В лимитирующей является диффузия ионов хлора, при более положительных потенциалах — диффузия и перенос заряда [1]. Относительно состава образующихся комплексов Cu (I) в литературе нет единого мнения. Для хлоридных и бромидных комплексов Cu (I) наиболее часто встречается координационное число 2 или 3 [2].

Авторы работы [1] представляют анодный механизм ионизации меди включающим первую основную стадию — формирование малорастворимого слоя CuCl, который затем растворяется в избытке Cl[−]-ионов с образованием растворимых комплексов Cu (I). С увеличением анодного потенциала медного электрода протекает вторая ступень окисления меди до ионов Cu²⁺ [2]. Лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов CuCl₂[−] или CuCl₃^{2−} к поверхности электрода, вызывающая появление предельного тока диффузии. Путем упрощения подхода с точки зрения формальной кинетики авторами [3] был установлен первый порядок по Cu(II). Энергия активации имеет невысокое значение 22.8 кДж·моль^{−1}, свидетельствующее о диффузионном лимитировании процесса. На концентрационную природу поляризации указывает значение эффективной энергии активации процесса растворения CuCl в концентрированных хлоридных электролитах: 28.3 кДж·моль^{−1} [4].

В работах [5, 6] изучен механизм электрохимического растворения меди в кислых хлоридсодержащих растворах в области активного растворения и предельного тока. В области активного растворения начальную стадию электроадсорбции можно выразить как



Скорость электрохимической реакции определяется по уравнению:

$$\frac{j_1}{F} = k_1 C_2(0) \cdot (1 - \Theta) - k_{-1} \Theta, \quad (2)$$

где Θ — доля площади поверхности медного электрода, покрытая адсорбционным слоем CuCl_{адс}; $C_2(0)$ — концентрация Cl[−]-ионов у поверхности меди.

Поскольку адсорбционный слой CuCl раст-

воряется в избытке Cl[−]-лигандов с образованием анионных комплексов, то скорость образования CuCl_{адс} в итоге определяется по уравнению материального баланса:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \frac{j_1}{F} - k_2 C_2(0) \Theta + k_{-2} C_1(0), \quad (3)$$

где $C_1(0)$ — концентрация CuCl₂[−] в слое раствора у поверхности электрода.

Упрощенная модель процессов переноса, происходящих при активном растворении меди, приведена на рис. 1, а. Если предположить, что Θ достаточно мала, тогда $1 - \Theta \approx 1$. Концентрационный градиент Cl[−]-ионов практически исче-

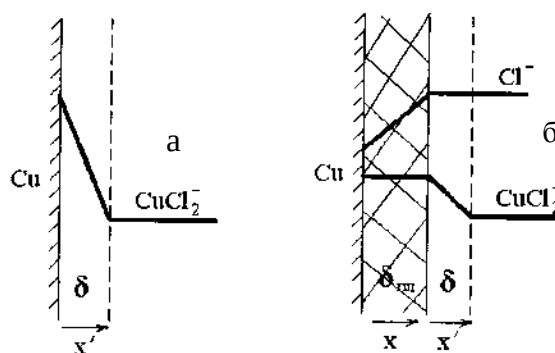


Рис. 1. Схематическая диаграмма диффузионных процессов, происходящих в области: а — активного растворения меди; б — предельного тока (δ — толщина диффузионного слоя; $\delta_{\text{пл}}$ — толщина фазовой пленки).

зает, то есть $C_2(0) = C_2$, где C_2 — концентрация Cl[−]-ионов в объеме раствора. Тогда уравнение (2) можно преобразовать так:

$$\frac{j_1}{F} = k_1 C_2 - k_{-1} \Theta. \quad (4)$$

Уравнение, описывающее кинетику активного растворения меди, следующее:

$$\frac{F}{j} = \frac{1}{k_1 C_2} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2 C_2^2} + \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_1 k_2 C_2^2} \cdot \frac{\delta}{D_1'}, \quad (5)$$

где $\delta = 1.805 D_1'^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2}$ — толщина диффузионного слоя на ВДЭК.

Уравнение (5) можно преобразовать к виду:

$$\frac{F}{j} = \frac{1}{k_1' C_2 \exp\left(\frac{\alpha F E}{RT}\right)} + \frac{k_{-1}'}{k_1' k_2 C_2^2 \exp\left(\frac{F E}{RT}\right)} +$$

$$+ \frac{k'_{-1}k_{-2}t\omega^{-1/2}}{k'_1k_2C_2^2\exp\left(\frac{FR}{RT}\right)}, \quad (6)$$

где $t=1.805D_1'^{-2/3}\cdot v^{1/6}$; v — вязкость раствора.

Образующийся CuCl имеет низкую растворимость и осаждается в виде пористой кристаллической фазы на меди. Этому предшествует адсорбция частиц CuCl. При этом уравнение (2) преобразуется так:

$$\frac{j_1}{F} = k_1C_2(0)\cdot(1 - \Theta). \quad (7)$$

Пористый слой CuCl может растворяться за счет образования анионных комплексов и ионизации до Cu^{2+} . При этом скорость электрохимической реакции равна:

$$\frac{j_2}{F} = k_6\Gamma, \quad (8)$$

где Γ — доля площади поверхности меди, покрытая $\text{Cu}^+_{\text{адс}}$.

Скорость образования $\text{CuCl}_{\text{адс}}$ подчиняется материальному балансу:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \frac{j_1}{F} - k_3\Theta - k_5\Theta + k_{-5}\Gamma C_2(0), \quad (9)$$

а формирование и растворение пористого слоя задается материальным балансом:

$$\rho_{\text{CuCl}}(1 - \epsilon)\frac{d\delta_{\text{пл}}}{d\tau} = k_3\Theta - k_4C_{\text{в}} + k_{-4}C'_1(0), \quad (10)$$

где ϵ — пористость; ρ_{CuCl} — молярная плотность кристаллического слоя CuCl.

Первый член правой части выражения (10) соответствует росту слоя на границе электрод—пленка, а второй и третий члены описывают растворение слоя на межфазной границе пленка—раствор. Отсюда материальный баланс для интермедиатов $\text{Cu}^+_{\text{адс}}$ составляет:

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = k_5\Theta - k_{-5}\Gamma C_2 - k_6\Gamma. \quad (11)$$

Упрощенная модель растворения меди в области предельного тока показана на рис. 1, б. Концентрация CuCl_2^- достигает насыщения внутри пор слоя CuCl, поэтому величина потока CuCl_2^- внутри пленки равна нулю. Так как в области предельного тока образуется мало частиц CuCl_2^- , концентрация интермедиата $\text{CuCl}_{\text{адс}}$ может быть определена как

$$\Theta = \frac{k_1C_2(0) + k_{-5}\Gamma C_2(0)}{k_1C_2(0) + k_3 + k_5}. \quad (12)$$

Если предположить, что k_6 мала, то

$$\Gamma = \frac{k_5\Theta}{k_{-5}C_2(0)}. \quad (13)$$

Толщина пленки CuCl $\delta_{\text{пл}}$ описывается выражением

$$\frac{\delta_{\text{пл}}}{D_2} = \frac{\delta_{-4}}{D_1k_4} - \frac{1}{k_1}. \quad (14)$$

Выражение для предельной плотности тока, включающее рассматриваемые переменные, будет следующим:

$$\frac{j_1}{F} = \frac{D'_1C_2k_4}{k_{-4}} = \frac{C_2k_4\omega^{1/2}}{\tau k_{-4}}. \quad (15)$$

Ток на кольце за счет регистрации ионов Cu^{2+} определяется по уравнению:

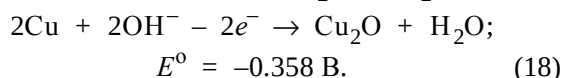
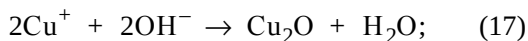
$$\frac{j_2}{F} = \frac{k_6k_5k_1\tau\omega^{-1/2}}{k_{-5}k_4C_2}. \quad (16)$$

При анодной ионизации меди в щелочных растворах появляются растворимые и нерастворимые частицы Cu (I) и Cu (II). Большинство из предложенных механизмов [7] включают электроадсорбцию OH^- -ионов на поверхности меди в начальной стадии реакции, затем электро растворение меди с образованием растворимых частиц и рост пассивирующего слоя Cu_2O . В основном реализуются две степени окисления меди, хотя в работе [8] утверждается, что в 1 моль-л⁻¹ КОН найдены соединения Cu (I), Cu (II), Cu (III). При депротонировании гидросокомплексов меди возможны следующие формы: CuO_2^{2-} или $\text{Cu}_2\text{O}_2^{2-}$, $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{H}^-$ [7].

При электрохимическом растворении меди в водных растворах возможна как оксидная, так и солевая пассивация. Физико-химическому состоянию поверхностных слоев на меди в кислых хлоридсодержащих растворах уделялось довольно много внимания [9—11]. Осаждение CuCl происходит в результате пересыщения при электро- дного пространства комплексами типа CuCl_2^- и CuCl_3^{2-} . Постепенно слой CuCl из аморфного превращается в хорошо кристаллизованный. Помимо CuCl в хлоридных растворах может образовываться Cu_2O как при анодной поляризации, так и в условиях коррозии меди [12]. При отсутствии в кислом растворе Cl^- -ионов на поверхности меди возможно формирование Cu_2O , CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [13]. Слой Cu_2O может быть различных модификаций. Большинство механизмов, предложенных для объяснения анодных процессов на меди в щелочных растворах,

включают: электроадсорбцию OH^- с образованием монослоя CuOH с толщиной не более 0.5 нм [14]; зародышеобразование и рост трехмерного слоя Cu_2O или CuOH ; образование на внешней поверхности Cu_2O гидроксида или оксида Cu (II), осаждающегося в результате насыщения приэлектродного пространства растворимыми соединениями Cu (II); полное пассивирование в результате электроформирования CuO в порах слоя Cu_2O . Слой $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — главное препятствие для ионной миграции, сила электрического поля $(4-7) \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ [15].

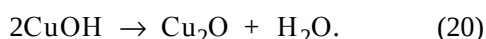
С ростом потенциала слой Cu_2O нарастает изнутри. Авторы работы [16] предлагают два возможных пути образования Cu_2O по химической и электрохимической реакциям:



В осадках, полученных при $E_{\text{АП}}$, обнаружена смесь Cu_2O и CuOH . Предполагаются следующие реакции:



и дегидратация CuOH :



Увеличение концентрации Cl^- приводит к изменению механизма ионизации и пассивации меди в щелочных растворах. При $C_{\text{Cl}^-} \leq 1.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ образуются CuO и хлороксид $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$; при $C_{\text{Cl}^-} \sim 4-5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ — CuCl и Cu_2O [17].

Результаты исследований [18—29] процессов пассивации меди в медно-аммиачных растворах показали, что на ее поверхности образуется многослойная пленка из малорастворимых соединений. Характерная циклическая вольтамперограмма для меди в растворах $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ без перемешивания представлена на рис. 2. Она имеет три четко выраженных анодных пика тока AI, AII и AIII. Образующиеся анодные соединения обладают различной плотностью и реактивностью, поэтому в начале обратной развертки потенциала в катодном направлении часто наблюдается превышение тока над прямым, а также пики анодного тока, обозначенные $A_{\text{сIV}}$, $A_{\text{сIII}}$, $A_{\text{сII}}$ и $A_{\text{сI}}$, которые отвечают растворению соединений при катодной развертке потенциала. Корреляция электрохимических данных с рентгенографическими позволяет утверждать, что пик AI соответствует образованию CuCl , AII — Cu_2O . Когда окисление CuCl и Cu_2O ста-

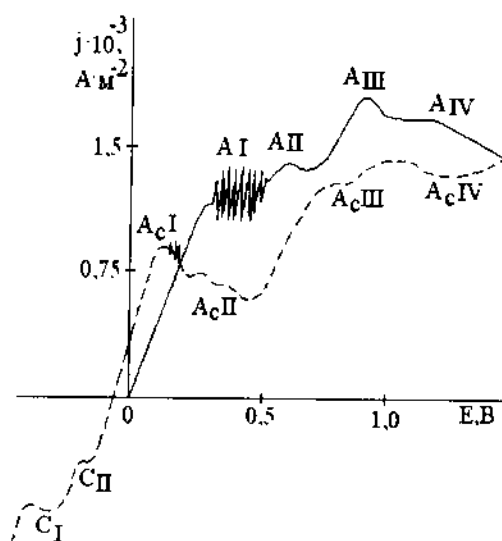
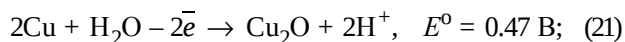


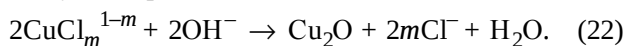
Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма для медного электрода в растворе, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 0.75 CuCl_2 + 1.0 NH_4Cl + 1.5 NaCl + 5.0 NH_3 при скорости развертки потенциала $S = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ и граничных катодном и анодном потенциалах: $E_{\text{с}} = -0.25 \text{ В}$; $E_{\text{а}} = 1.4 \text{ В}$.

новится возможным, на внешней стороне анодного слоя образуется $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (пики AIII и AIV). Основная часть слоя CuCl образуется по механизму растворения—осаждения при насыщении приэлектродного пространства растворимыми комплексами CuCl_3^{2-} . Осадок CuCl пористый, он недолго служит эффективным диффузионным барьером. Слой Cu_2O также формируется по механизму растворения—осаждения. Контакт меди с электролитом при этом осуществляется через поры и несплошности первоначально сформировавшегося слоя CuCl . Постадийное катодное восстановление слоев показывает, что слой Cu_2O — главное препятствие для диффузии ионов. Пористый осадок Cu_2O может образовываться в результате протекания реакций:

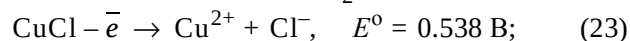
в основании пор CuCl :



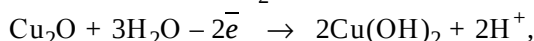
у поверхности CuCl :



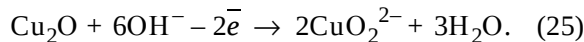
Электрохимические реакции включают в основании пор Cu_2O :



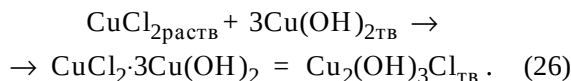
у поверхности Cu_2O :



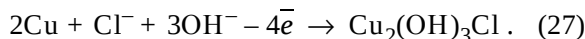
$$E^0 = 0.747 \text{ В}; \quad (24)$$



При взаимодействии CuCl_2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ у поверхности Cu_2O



Непосредственно при взаимодействии металлической меди в основании пор



Наибольшему анодному уплотнению подвержен слой CuCl . Об этом свидетельствуют микрофотографии поверхности медного электрода, расчет толщины слоев (рис. 3) и зависимости максимальных значений токов от скорости развертки потенциала (рис. 4). Иной ход зависимостей j_{Cl} и j_{Ad} от S свидетельствует о существенном уплотнении слоя CuCl в отличие от Cu_2O и $\text{CuCl}_{2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2}$. Последний как при старении, так и в условиях анодной поляризации разрыхляется. Причем процесс уплотнения CuCl и Cu_2O более медленный, чем разрыхление. Электрохимическое старение CuCl и Cu_2O вызывает изменение структуры слоев и потерю способности растворяться.

Подробное изучение электрохимического поведения меди в растворах CuCl_2 приводит к выводу [30—32] о модифицировании одного поверхностного осадка CuCl во времени и под действием анодной поляризации, что отражается на вольт-амперной кривой в виде раздвоения анодного пика, соответствующего его образованию.

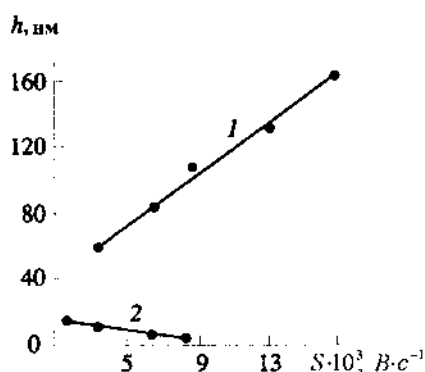


Рис. 3. Зависимость толщины осадков на медном электроде в растворе с концентрациями, моль·л⁻¹: CuCl_2 — 0.5; NH_4Cl — 1.0; NH_3 — 5.0 при циклическом сканировании потенциала между $E_c = -0.16 \text{ В}$; $E_a = +1.4 \text{ В}$ от скорости сканирования потенциала (то же для рис. 4.)

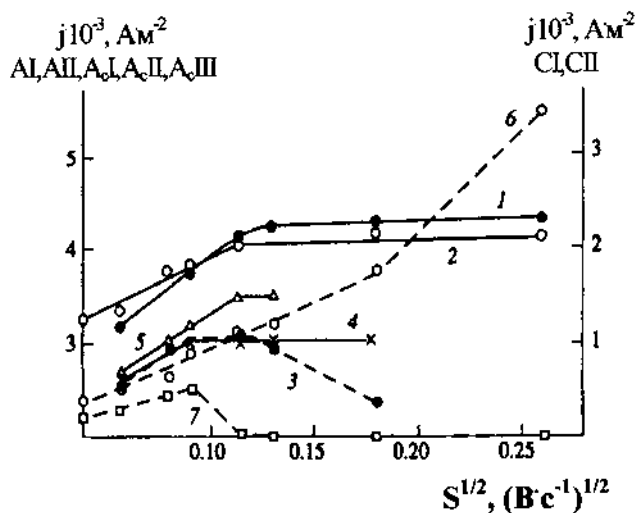


Рис. 4. Зависимость максимальных токов пиков циклических вольтамперограмм для медного электрода от скорости сканирования потенциала для пиков: 1 — AI; 2 — AII; 3 — AIII; 4 — AIV; 5 — AV; 6 — VI; 7 — VII.

Образование CuCl протекает параллельно с его рекристаллизацией до более крупных кристаллов, вклад которой увеличивается во времени, при вращении медного электрода при быстрой анодной развертке и при уменьшении концентрации хлорид-ионов.

В работах [33—37] показано, что при растворении меди в растворах FeCl_3 наблюдается пассивация меди соединениями Cu_2O , CuCl и твердыми растворами на основе CuCl . Для слоя CuCl так же, как и в растворах CuCl_2 , установлено раздвоение пика пассивации. В области потенциалов первого пика образуется рыхлый слой CuCl , а в области второго пика происходит его уплотнение. Синхронный и противоположный ход зависимостей токов $j_{\text{ПАII}}$, $j_{\text{ППAI}}$ и $j_{\text{ПАI}}$ (рис. 5) от концентрации растворов хлорида $\text{Fe}(\text{III})$ свидетельствует о том, что процесс образования рыхлого слоя CuCl более быстрый. При высоких анодных потенциалах слой CuCl становится настолько компактным, что влияние ионов $\text{Fe}(\text{III})$ не проявляется (рис. 6, кривые 8, 10). При меньших поляризациях ведущую роль играет концентрация ионов $\text{Fe}(\text{III})$ (рис. 6, кривые 1—3).

С ростом концентрации растворов FeCl_3 увеличивается диффузия ионов $\text{Fe}(\text{III})$ в слой CuCl , повышается его проводимость, плотность и ограничивается доступ электролита в поры слоя. Диффузия ионов $\text{Fe}(\text{III})$ по границам зерен кристаллов CuCl была изучена в работах

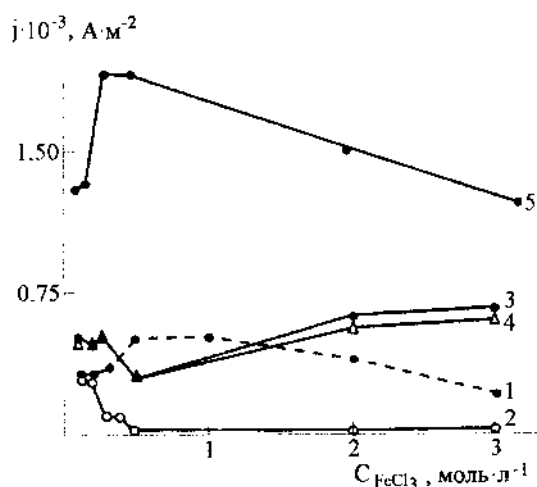


Рис. 5. Зависимость токов пассивации $j_{\text{ПАI}}$ (1); $j_{\text{ПАII}}$ (3); $j_{\text{ПАIII}}$ (5) и полной пассивации $j_{\text{ППAI}}$ (2), $j_{\text{ППAII}}$ (4) от концентрации растворов FeCl_3 по данным цикловольтамперограмм, снятых при скорости развертки потенциала $6.66 \cdot 10^{-2} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

[30, 37] методом радиоактивных индикаторов с изотопом ^{59}Fe . При сравнении скорости диффузии ионов $\text{Fe}(\text{III})$ в слой CuCl , предварительно образованный в растворах FeCl_3 и $\text{FeCl}_3 + \text{CuCl}_2$, было отмечено ее уменьшение во втором случае, что связано со встречной диффузией ионов $\text{Cu}(\text{I})$, конкурентной диффузией $\text{Cu}(\text{II})$, уплотнением слоя CuCl в результате "залечивания" структурных дефектов и уменьшением различий структуры между границей и телом зерна. Эффективность "залечивания" возрастает с увеличением радиуса катиона, соотношение же между радиусами катионов следующее: $r_{\text{Cu}^{2+}} \approx r_{\text{Cu}^{+}} > r_{\text{Fe}^{3+}}$, поэтому ионы $\text{Fe}(\text{III})$ в подобных пленках скапливаются на внешней поверхности осадка CuCl , не проникая в его внутренние слои. Экспериментально определенный коэффициент граничной диффузии имеет пределы $(0.133\text{--}2.4) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Для электрохимического растворения меди характерны колебательные явления. Приведем основные причины возникновения колебаний в электрохимических системах, акцентируя внимание на системе медь—электролит: изменение значения pH приэлектродного слоя, вызывающее сдвиг потенциала перехода активного — пассивного состояния [38]; процессы адсорбции на поверхности металла продуктов электрохимической реакции [39] или других соединений (например, ПАВ); диффузия реагирующих веществ и продуктов электролиза [39]. С этих позиций

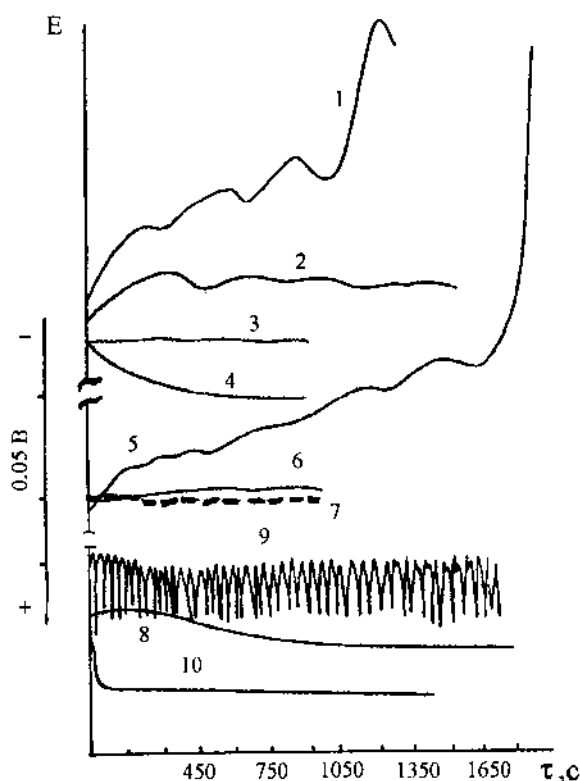


Рис. 6. Хронопотенциограммы для медного электрода, полученные при $j_c = 14.7 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ и предварительной выдержке 960 с при потенциалах: 1–4 — стационарном; 5–7 — $E_{\text{ПАI}}$; 8–10 — $E_{\text{ПАII}}$ в растворах FeCl_3 , моль · л $^{-1}$: 1, 5 — 0.07; 2, 6 — 0.09; 3, 7 — 0.27; 8 — 0.30; 9 — 1.0; 4, 10 — 2.0.

авторы [40] объяснили механизм осцилляций в системе $\text{Cu—H}_3\text{PO}_4$ при возникновении ламинарного потока раствора электролита у поверхности электрода; диэлектрический или механический разрывы поверхностного слоя [38]; структурные особенности поверхности кристаллического тела, градицию по активности и последовательность вступления в реакцию групп кристаллов одинакового размера и частиц однофракционного и многофракционного состава и их самодробление [41]. Определенную роль играет обработка поверхности. Предварительная полировка меди приводит к длительному незатуханию осцилляций [40], превращению пассивной твердофазной пленки, процессам рекристаллизации и ионного транспорта, накоплению активирующих анионов в решетке, тонким изменениям в стехиометрии твердых анодных слоев, переходам от изолятора к проводнику и др. [38].

Образование оксидных пленок на меди оказывает различное влияние на протекание

осцилляций. Так, в работе [42] отмечено, что слой Cu_2O стабилизирует колебательный процесс, а в работе [43] пленку Cu_2O рассматривали как причину установления стационарного значения тока. Подчас периодические явления связаны с изменением природы оксида, например с переходами $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO}$ [44], или со смешанным образованием оксидно-солевой пленки $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuCl}$ [45] и $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [46]. В работе [47] показано, что токовые осцилляции связаны с ростом и разрушением анодных пленок на меди, то есть с периодически протекающими процессами пассивации и активации.

Как показано в работе [48], осцилляции потенциала медного электрода в хлоридных растворах имеют пилообразную форму и проявляются только при снятии ограничений диффузии. Колебания затухают во времени, при этом возрастает частота и уменьшается средняя амплитуда колебаний. Рост концентрации хлорид-ионов до определенного значения снижает амплитуду колебаний, они становятся более продолжительными во времени. С ростом концентрации Cu (II) амплитуда осцилляций увеличивается. Действие повышения температуры аналогично по своему растворяющему слой CuCl эффекту увеличению концентрации ионов хлора. С увеличением j величина частоты резко увеличивается до предельного значения. Дальнейшее повышение j не может ускорить процессы, обуславливающие периодические явления. В работе [48] обосновывается следующий механизм осцилляций. Окончание формирования малорастворимого слоя CuCl определенной толщины вызывает увеличение концентрации ионов меди в приэлектродном слое раствора и падение плотности тока в случае колебаний тока в потенциостатических условиях. Это резко уменьшает концентрацию раствора в порах и разрывах сплошности пленки CuCl и электродный потенциал. Ниже его критического значения прекращается формирование и начинается химическое растворение слоя CuCl , продолжающееся до тех пор, пока поверхность меди не очистится настолько, что начнется новый цикл. Изменение толщины слоя в течение периода сказывается на отличающихся значениях потенциала электрода в максимуме и минимуме колебательного цикла. Колебательный процесс разрыхляет плотный слой CuCl .

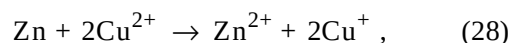
При коррозионных и анодных процессах на сплавах каждый из компонентов проявляет

свои собственные электрохимические свойства. Из ме- дных сплавов наиболее изучены латуни. В рабо- те [49] показано, что возможно как селектив- ное растворение (СР) Zn с обогащением поверх- ностного слоя медью, так и равномерное растворение обоих компонентов с последующим восстановлением меди на поверхности латуни. Анодное растворение латуней обычно отличается от коррозионного отсутствием псевдоселективного растворения. Повышенные значения коэффициента селективности Zn (Z_{Zn}) и более ранний переход от СР к равномерному наблюдаются с ростом j . Z_{Zn} снижается во времени и при пе-ремешивании раствора. В результате СР на поверхности латуни образует- ся тонкий обедненный цинком слой.

Равномерному растворению латуней способствуют сдвиг потенциала в анодную область и наличие в коррозионной среде окислителя. Со- отношение $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ зависит от pH раствора: при малых pH доля ионов Cu^+ мала, в щелочных растворах эта величина возрастает. В работе [50] показано, что в аммиачных растворах на α -ла- туни возможно образование поверхностного слоя Cu_2O , а на Cu38Zn -латуни в боратном электролите — CuCl [51].

Проведены исследования [52, 53] по ионизации сплава Л-62 в концентрированных растворах FeCl_3 , CuCl_2 и в водно-ацетонитрильных растворах. При растворении Л-62 в растворах хлоридов происходит селективное растворение цинка, процесс контролируется растворением меди. Растворение латуни лимитируется диффузией продуктов в объем раствора. Обогащение поверхности медью более интенсивно в медно-хлоридных растворах, что объясняется протеканием реакции контактного обмена. Поверхностными фазами являются слой, обогащенный медью, и CuCl .

При анодном растворении латуни в водно-ацетонитрильных растворах до определенной концентрации ацетонитрила (70 % мас.) увеличивается скорость ионизации сплава. Контролирующей стадией процесса является катодная. Обесцинкование, характерное для смесей с малой концентрацией ацетонитрила, быстро уменьшается во времени, сменяясь равномерным растворением латуни. В результате прямой ионизации Zn и Cu до ионов Zn (II) и Cu (II):



а также в результате реакций репропорционирования между ионами Cu (II) и участками, обо-

гашенными медью, контактного обмена образуется совокупность ионов цинка и меди как растворимых продуктов электрохимической коррозии, а также нерастворимые продукты ZnO , $CuCl$ и в меньшем количестве $CuOH$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$. Увеличение концентрации ацетонитрила вызывает исчезновение ионов $Cu(I)$, образующихся в смесях, богатых ацетонитрилом, по реакциям репропорционирования и контактного обмена.

Для медно-никелевых сплавов в начальный период растворения характерно СР никеля с последующим переходом к равномерному растворению при более длительной поляризации. Содержание Ni в поверхностной зоне (3–4 атомных слоя) понижается приблизительно на 30 % [54]. Интегральный коэффициент селективности составляет 47, причем при анодном растворении из общего количества электричества на растворение Ni расходуется 70–80 %, а на Cu — только 10 % [55].

В работе [56] исследована коррозионная стойкость сплавов $Cu-Ni$ с различным содержанием никеля. Граница стойкости наблюдается при 50 % ат. Ni , а граница скорости коррозии — при 31–37 % ат. Ni . Показано превышение нестационарного анодного тока у сплава $Cu30Ni$ по сравнению с $Cu10Ni$. Зависимость скорости электро растворения сплава от C_{Cl^-} изменяется в зависимости от его состава. Определена [57] критическая C_{Cl^-} , ниже которой сопротивление коррозии возрастает с уменьшением содержания никеля в сплаве, а выше — с его увеличением. В отсутствие окислителей анодный процесс контролируется диффузией, а катодный — переносом заряда. Введение в электролит ионов Fe^{3+} изменяет контроль стадий: анодная лимитируется переносом заряда, а катодная — диффузией [58]. В хлоридных растворах $Cu-Ni$ сплавы могут пассивироваться соединениями $CuCl$ [54], Cu_2O и $Cu_2(OH)_3Cl$ [59].

В работах [53, 60] на примере сплавов МН19, МНЖ Мц 30-0,8-1, МН Мц 40-1,5, МН Мц 43-0,5 было изучено коррозионное и анодное поведение $Cu-Ni$ систем в кислых хлоридных и аммиачных растворах. Селективность растворения сплавов определяется как природой раствора, так и содержанием никеля в сплаве. В хлоридной среде сплавы с содержанием никеля до 29 % мас. активно растворяются с образованием ионов $Ni(II)$ и $Cu(I)$. Поверхность сплава обогащается $CuCl$ и медью. При более высоком содержании никеля анодное растворение

сплавов лимитируется его растворением. Такие сплавы обладают высокой поляризуемостью, характерной для пассивного состояния. При высокой анодной поляризации резкое увеличение тока сопровождается разрыхлением поверхности (рис. 7, кривые 1, 2). Предварительная выдержка сплавов с высоким содержанием никеля в растворах $NaCl$ активирует поверхность, вероятно, за счет специфической адсорбции Cl^- -ионов в широком диапазоне потенциалов (рис. 7, кривая 5). Аналогичный эффект оказывает повышение температуры. Растворенный кислород переводит сплавы в пассивное состояние.

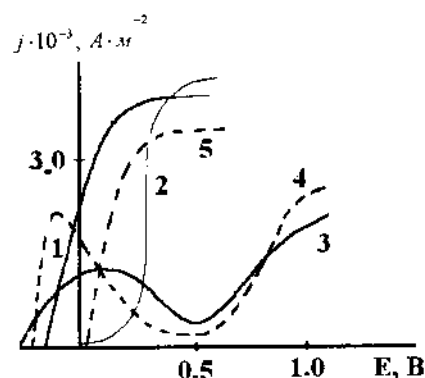


Рис. 7. Анодные поляризационные кривые, снятые на сплавах с содержанием Ni , % мас.: 1, 3 — 18; 2, 4, 5 — 43.5 в растворах, моль·л⁻¹: 1, 2, 5 — 1.0 $NaCl$ (5 — после выдержки в концентрированном растворе $NaCl$ в течение 72 ч); 3, 4 — 5.0 NH_3 при $S=1.66 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\omega=0 \text{ об/с}^{-1}$.

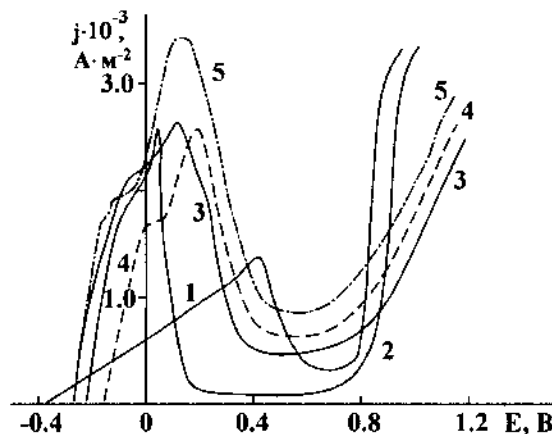


Рис. 8. Анодные поляризационные кривые, снятые при $S=1.66 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ в 1.0 моль·л⁻¹ растворе $NaOH$ на железе (1), меди (5) и сплавах $Fe-Cu$ с содержанием Fe : 2 — 77; 3 — 38; 4 — 15 % мас.

С целью выяснения возможности электролитического получения гидроксидов меди и железа как основы для производства ферритов в работах [61—63] изучены влияние компонентов сплавов на электрохимическое поведение системы Fe—Cu в щелочных растворах и природа пассивирующих соединений. В области высоких поляризации основными пассивирующими соединениями сплавов являются $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Область пассивации (рис. 8) глубокая с малыми значениями тока. Для сплава с 38 % мас. Fe подобран режим электролиза с получением гидроксидного сырья для синтеза моноферрита меди. Последующая его термическая обработка дает возможность получить феррит CuFe_2O_4 .

РЕЗЮМЕ. Розглянуто закономірності електрохімічного розчинення міді та її сплавів у хлоридних розчинах різного складу. Розвинуто теорію пошарової анодної пасивації міді. Розкрито механізми модифікації поверхневих сполук на міді під дією різних факторів. Показано шляхи керування їхніми властивостями. Для мідних сплавів (Л-62, Fe—Cu, Cu—Ni) визначено селективність, основні стадії процесу, причини їх лімітування та впливу співвідношення компонентів у сплавах на кінетику та механізм активного розчинення та пасивації поверхні як при корозії, так і при анодному розчиненні.

SUMMARY. The main regularities of copper and its alloys dissolution in chloride solutions with different compositions were considered. The catalytic mechanism of process was showed, the forms of catalytic and inhibiting complexes were defined. The theory of layer anodic copper passivation in chloride solutions of different acidity was developed. The mechanisms of surface copper compounds modification under of different factors were discovered. For copper alloys (Brass-62, Fe—Cu, Cu—Ni) the selectivity, main process stages, causes of its limitation and influence of alloy's component correlation on kinetics and mechanism of active dissolution and surface passivation under corrosion and anodic dissolution were determined.

1. Lee H.P., Nobe K. // J. Electrochem. Soc. -1986. -**133**, № 10. -P. 2035—2043.
2. Fontana A., Van Muylder J., Winand R. // Electrochim. Acta. -1985. -**30**, № 5. -P. 641—647.
3. Ivascan S., Bandrabur F. // Rev. chim. -1980. -**31**, № 11. -P. 1066—1069.
4. Дроздович В.Б., Жарский И.М., Новиков И.И. Деп. в ВИНТИ 24.10.77. -№ 4087—77 Деп. -Минск, 1977.
5. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Пищеничная С.В., Бородинкина А.А. // Вісн. Харк. нац. ун-ту. -2002. -Вип. 8. -№ 549. -С. 172—175.
6. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Пищеничная С.В., Бородинкина А.А. // Там же. -2002. -Вип. 9. -№ 573. -С.

215—220.

7. Gennero de Chialvo M.R., Zerbino J.O., Marchiano S.L., Arvia A.J. // J. Appl. Electrochem. -1986. -**16**, № 4. -P. 517—526.
8. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. -М.: Наука, 1987.
9. Crousier J., Pardessus L., Crousier J.-P. // Electrochim. Acta. -1988. -**33**, № 8. -P. 1039—1042.
10. Лежава Т.И., Ананиашвили Н.Ш. Деп. в ВИНТИ, 20.10.87. -№ 7576—B87. -М., 1987.
11. Moller F., Magnussen O.M., Behm R. // J. Electrochim. Acta. -1995. -**40**. -Spec. Issue 6th Int. Fischer Symp. Nanotechniques in Electrochem. -P. 1259—1265.
12. Gu Z.N., Fahidy T.Z. // J. Appl. Electrochem. -1989. -**19**, № 3. -P. 354—360.
13. Невская Е.Д., Горичев И.Г., Зайцев Б.Е., Шаплыгин И.С. // Журн. физ. химии. -1992. -**66**, № 9. -С. 2396—2403.
14. Gennero de Chialvo M.R., Zerbino J.O., Marchiano S.L., Arvia A.J. // J. Appl. Electrochem. -1986. -**16**, № 4. -P. 517—526.
15. Strehblow H.-H., Titze B. // Electrochim. Acta. -1980. -**25**, № 6. -P. 839—850.
16. Gomez Becerra J., Salvarezza R.C., Arvia A.J. // Ibid. -1988. -**33**, № 5. -P. 613—621.
17. Metikos-Hukovic M., Babic R., Paic I. // J. Appl. Electrochem. -2000. -**30**, № 5. -P. 617—624.
18. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. и др. // Журн. прикл. химии. -1989. -**62**, № 9. -С. 2077—2082.
19. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. и др. // Там же. -1989. -**62**, № 9. -С. 2077—2082.
20. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. и др. // Электрохимия. -1990. -**26**, № 2. -С. 165—170.
21. Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. // Там же. -1993. -**29**, № 5. -С. 616—621.
22. Хоботова Э.Б., Глушко В.И. // Там же. -1994. -**30**, № 5. -С. 616—624.
23. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Сващенко В.В. // Вісн. Харк. ун-ту. -1997. -№ 395. -С. 284—288.
24. Хоботова Э.Б., Сващенко В.В., Ларин В.И. // Журн. прикл. химии. -2000. -**73**, № 11. -С. 1843—1849.
25. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -2002. -**45**, № 4. -С. 87—90.
26. Хоботова Э.Б. // Журн. прикл. химии. -1992. -**65**, № 8. -С. 1761—1768.
27. Хоботова Э.Б. // Вестн. Харьк. ун-та. -1993. -№ 378. -С. 13—27.
28. Хоботова Э.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1996. -**39**, № 6. -С. 40—42.
29. Хоботова Э.Б. // Электрохимия. -1999. -**35**, № 5. -С. 641—644.
30. Хоботова Э.Б., Красноперова А.П. // Там же. -1996. -**32**, № 5. -С. 610—615.
31. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 10. -С. 107—112.
32. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -2003. -**46**, № 1. -С. 93—97.
33. Хоботова Э.Б. // Там же. -1996. -**39**, № 6. -С. 40—42.

34. Хоботова Э.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1996. -**39**, № 6. -С. 40—42.
35. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н. // Там же. -1992. -**35**, № 2. -С. 90—95.
36. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н. // Электрохимия. -1993. -**29**, № 2. -С. 188—193.
37. Хоботова Э.Б., Красноперова А.П. // Журн. прикл. химии. -1994. -**67**, № 11. -С. 1808—1811.
38. Cooper J.F., Muller R.H., Tobias C.W. // J. Electrochem. Soc. -1980. -**127**, № 8. -Р. 1733—1744.
39. Talbot J.B., Orlani R.A. // Electrochim. Acta. -1985. -**30**, № 10. -Р. 1277—1284.
40. Галушко В.П., Мешко В.Д., Ковтун В.Н. // Укр. хим. журн. -1972. -**38**, № 11. -С. 1100—1103.
41. Продан Е.А., Пытлев С.И. // Докл. АН БССР. -1990. -**34**, № 4. -С. 341—344.
42. Kohler J.M.Z. // Phys. Chem. (DDR). -1989. -**270**, № 3. -S. 545—554.
43. Bassett M.R., Hudson J.L. // J. Phys. Chem. -1988. -**92**, № 24. -Р. 6963—6966.
44. Amariglio A., Benals O., Amariglio H. // J. Catal. -1989. -**118**, № 1. -Р. 164—174.
45. Deward H.D., Parmananda P., Rollins R.W. // J. Electroanal. Chem. -1991. -**306**, № 1—2. -Р. 297—300.
46. Tritsopoulos L.T., Tsotsis T.T., Webster I.A. // Surface Sci. -1987. -**191**, № 1—2. -Р. 225—238.
47. Al-Kharafi F.M., El-Tantawy I.A. // Corros. Sci. -1982. -**22**, № 1. -Р. 1—12.
48. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. // Журн. прикл. химии. -1995. -**68**, № 3. -С. 416—420.
49. Маришаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Г.А. Бобков В.Ю. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. -Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988.
50. Breslin C.B., Macdonald D.D. // Electrochim. Acta. -1998. -**44**, № 4. -Р. 643—651.
51. Ismail K.M., El-Egamy S.S., Abdelfatah M. // J. Appl. Electrochem. -2001. -**31**, № 6. -Р. 663—670.
52. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Добриян М.А., Даценко В.В. // Вісн. Харк. нац. ун-ту. -2002. -№ 532. -С. 183—188.
53. Хоботова Е.Б., Ларин В.И., Даценко В.В. // Вісн. Львів. ун-ту. -2002. -№ 42, ч. 1. -С. 21—24.
54. Золотарев Е.И., Пчельников А.П., Скурятник Я.Б. и др. // Защита металлов. -1987. -**23**, № 6. -С. 922—929.
55. Золотарев Е.И., Пчельников А.П., Скурятник Я.Б. и др. // Электрохимия. -1989. -**25**, № 2. -С. 208—213.
56. Борщевский А.М., Скорчеллетти В.В., Куликова Г.А. // Защита металлов. -1977. -**13**, № 1. -С. 93—96.
57. Milosev I., Metikos-Hukovic M. // J. Appl. Electrochem. -1999. -**29**, № 3. -Р. 393—402.
58. Maciel J.M., Agostinho S.M.L. // Ibid. -2000. -**30**, № 8. -Р. 981—985.
59. Kato C., Pickering H.W. // J. Electrochem. Soc. -1982. -**129**, № 8. -Р. 321 С.
60. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В., Добриян М.А. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 5. -С. 32—35.
61. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Добриян М.А., Даценко В.В. // Вісн. Харк. нац. ун-ту. -2002. -№ 532. -С. 180—182.
62. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В. // Электрохимия. -2003. -**39**, № 7. -С. 850—852.
63. Khobotova E.B., Larin V.I., Datsenko V.V. // Russian J. Electrochem. -2003. -**39**, № 7. -Р. 769—770.

Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина

Поступила 13.09.2004

УДК 541.138

Н.Е. Евтушенко, Ю.А. Тарасенко

МОДЕЛЬ ИМПЕДАНСНОГО СПЕКТРА ДВУХ СОПРЯЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПРЕДШЕСТВУЮЩЕЙ СТАДИЕЙ АДСОРБЦИИ

Рассчитан импедансный спектр двух сопряженных электрохимических реакций с учетом конечных скоростей адсорбции и переноса заряда в рамках модели Гельмгольца для двойного электрического слоя. Импеданс представлен в виде дробно-рационального разложения по степеням частоты, а также в виде эквивалентной схемы.

При изучении поверхностных явлений одним из важнейших методов исследования является импедансная спектроскопия. Функциональная зависимость электрохимических импедансных характеристик от частоты под действием сигналов тока малой величины позволяет описывать динамическое поведение межфазной гра-

ницы электрод—раствор. Анализ спектров электрохимического импеданса обычно проводится с помощью эквивалентных схем, которые являются структурной моделью импеданса, построенной по данным экспериментов [1—5].

Одним из достижений теории электрохимических процессов является доказательство того,

© Н.Е. Евтушенко, Ю.А. Тарасенко, 2005

что вследствие взаимной зависимости электродных процессов обычно невозможно выделить вклады каждого из них. Поэтому параметры эквивалентных схем не могут быть дискретными — взаимная связь делает их распределенными. Исключение составляют идеально поляризуемые электроды с большим избытком индифферентного электролита [6—9].

Теория импеданса, учитывающая и формирование диффузного двойного слоя, и конечную скорость электродного процесса, окончательно не разработана. В такой полной постановке задача была решена авторами работы [7] для случая катодного осаждения катионов одного вида на фоне избытка инертного электролита; случай бинарного электролита рассмотрен в [8].

В данной статье учитывается конечная скорость реакций на электроде в простейшей модели Гельмгольца двойного слоя. Рассмотрен обратимый процесс, включающий установление стационарного состояния на погруженном в раствор электроде, на котором начинают протекать две электрохимические реакции, а также последующий отклик этого электрода на возмущение внешним потенциалом малой величины.

Модель предполагает, что процессы начинаются в момент погружения электрода в электролит при отсутствии свободных электрических зарядов на поверхности электрода и в отсутствие внешнего потенциала:

$$A_i \xrightleftharpoons[V_i]{W_i} A_{iads} \quad X_i \pm e z_i, \quad i=1, 2, \quad (1)$$

A_i — активные частицы в объеме электролита; A_{is} — эти же частицы в поверхностном слое вблизи электрода; A_{iads} — молекулы в адсорбированном состоянии на поверхности электрода.

Реакции с переносом заряда на электроде сопровождаются перераспределением зарядов в приповерхностном слое электролита и образованием двойного электрического слоя. В предположении, что весь скачок потенциала на границе раздела электрод/раствор сосредоточен в слое Гельмгольца с удельной емкостью C_{DL} , перераспределение зарядов в нем может быть описано так:

$$C_{DL} \frac{d\phi}{dt} + z_1 F W_1 - z_2 F W_2 = 0. \quad (2)$$

Исключая миграционные и электрохимические процессы в объеме электролита, полагаем, что кинетическими уравнениями для процессов (1) являются уравнения диффузии молекул из объема электролита к электроду и уравнения материального баланса, учитывающие измене-

ние состояния этих молекул на электроде:

$$D_i \frac{\partial^2 n_i(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial n_i}{\partial t}; \quad J_{D_i} = V_i; \quad (3;4)$$

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = V_i - W_i; \quad \frac{d\theta_i}{dt} = W_i, \quad i = 1, 2, \quad (5;6)$$

где J_{D_i} , V_i , W_i — потоки диффузии, скорости адсорбции и электрохимических реакций частиц A_i соответственно.

Скорости V_i и W_i представлены в виде:

$$W_2 = \frac{1}{z_2 F} \{k_2 \theta_2 e^{b(1-\beta)(\phi-\phi_p^{(2)})} - k_2' \Gamma_2 e^{b\beta(\phi-\phi_p^{(2)})}\}, \quad (9)$$

$$V_i = K_a^{(i)} (\Gamma^0 - \Gamma_1 - \Gamma_2) n_i(0,t) e^{\gamma_i \sum_{i=1}^2 \Gamma_i} - K_d^{(i)} \Gamma_i e^{-\gamma_i \sum_{i=1}^2 \Gamma_i}; \quad (7)$$

$$W_1 = \frac{1}{z_1 F} \{k_1 \Gamma_1 (\theta_a^0 - \theta_1) e^{b(1-\beta)(\phi-\phi_p^{(2)})} - k_1' \theta_1 e^{b(1-\alpha)(\phi-\phi_p^{(1)})}\}; \quad (8)$$

где $\phi_p^{(1)}$ и $\phi_p^{(2)}$ — стандартные равновесные потенциалы частиц A_i в данном растворе; Γ^0 — число посадочных мест на единице поверхности электрода; n_i^0 — объемная концентрация активных частиц A_{is} ; $n_i(0)$ — их концентрация в приэлектродном слое; Γ_i — поверхностная плотность A_{is} ; θ_a^0 — число активных центров на единице поверхности электрода; $n_i(0,t)$ — концентрация молекул A_{is} вблизи поверхности электрода; $K_a^{(i)}$ и $K_d^{(i)}$ — константы скоростей адсорбции и десорбции для частиц A_i ; k_i и k_i' — константы скоростей переноса заряда.

В соотношениях (8) и (9) полагали, что адсорбированные частицы A_1 окисляются только на активных центрах электрода, а молекулы A_2 восстанавливаются на всей поверхности электрода в местах их адсорбции. При решении системы уравнений (3)—(9) концентрация частиц A_i вблизи поверхности электрода представлена в виде:

$$n_i(0,t) = n_i^0 - \frac{1}{\sqrt{\pi D_i}} \int_0^t \frac{J_{D_i}(u)}{\sqrt{t-u}} du \quad (10)$$

(уравнения (10) получены из уравнений (3) и (4)).

Выражая диффузионные потоки $J_{D_i}(u)$ в (10) через скорости появления на электроде адсорбированных частиц A_{iads} и X_i , а также используя (5) и (6), представляем уравнение (10) в виде:

Т)

$$n_i(0,t) = n_i^0 - \frac{1}{\sqrt{\pi D_i}} \int_0^t \frac{d\Gamma_i}{du} + \frac{d\theta_i}{du} du. \quad (11)$$

Тогда кинетическое уравнение (5) для изменения числа частиц A_{ads} на электроде представляется в виде:

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = K_a \left(\Gamma_i^0 - \sum_{i=1}^2 \Gamma_i \right) \left[n_i^0 - \frac{1}{\sqrt{\pi D_i}} \int_0^t \frac{d\Gamma_i}{du} + \frac{d\theta_i}{du} du \right] - \gamma_i \sum_{i=1}^2 \Gamma_i - K_d \Gamma_i - \frac{d\theta_i}{dt}. \quad (12)$$

В результате была получена система уравнений (2), (6), (8), (9) и (12), которая позволяет при известных константах скоростей адсорбции и переноса заряда найти зависимости от времени величин Φ , Γ_i и θ_i вплоть до установления их стационарных значений.

Импедансный спектр для таких реакций был вычислен с использованием системы уравнений (2)–(9). Методом линеаризации переменных были рассчитаны отклонения величин Φ , Γ_i , θ_i от их стационарных значений под действием внешнего возмущения, прикладываемого к электроду потенциала малой величины. Используя найденные отклонения указанных величин, вычислили ток Δi — отклик системы на действие приложенного потенциала $\Delta \Phi$:

$$\Delta i = C_{DL} \frac{d\Delta \Phi}{dt} + z_1 F \Delta W_1 - z_2 F \Delta W_2.$$

Представив Δi в виде

$$\Delta i = Z^{-1} \Delta \Phi, \quad (13)$$

вычислили импеданс системы Z . Линеаризованные уравнения (2)–(6) решали с помощью интегрального преобразования Лапласа, то есть все функции, зависящие от времени (оригиналы), представлялись в виде преобразованных функций от независимой переменной $s = j\omega$ (j — мнимая единица, ω — круговая частота): $\tilde{f}(s) = \int_0^\infty f(t) e^{-st} dt$.

В результате были получены следующие уравнения для преобразованных отклонений соответствующих функций от их стационарных значений:

$$\Delta \bar{n}_i \Big|_{x=0} = \frac{\Delta \bar{J}_{D_i}}{\sqrt{s D_i}}; \quad \Delta \bar{J}_{D_i} = \Delta V_i; \quad s \Delta \bar{\Gamma}_i = \Delta V_i - \Delta \bar{W}_i. \quad (14)$$

Из решения уравнений (14) следует, что

$$\Delta \bar{W}_1 = \frac{\Delta_1(s)}{\Delta(s)} \Delta \bar{\Phi}; \quad \Delta \bar{W}_2 = \frac{\Delta_2(s)}{\Delta(s)} \Delta \bar{\Phi}; \quad (15)$$

$$\Delta_1(s) = P_1(s) - Q_1(s); \quad \Delta_2(s) = P_2(s) - Q_2(s);$$

$$\Delta(s) = P(s) - Q(s).$$

Вычисленные функции P_i и Q_i имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} P_1(s) &= \left[p(s) \frac{r_{12}}{r_{10}} - \frac{r_3 r_9}{r_7} \right] \left[q(s) \left(1 - \frac{r_8}{r_7 \Gamma_0 s} \right) - \frac{r_4}{\sqrt{s D_2}} + 1 \right]; \\ Q_1(s) &= -r_3 \left(1 - \frac{r_8}{\Gamma_0 s r_7} \right) \left[-\frac{r_5 r_{12}}{r_{10}} + q(s) \frac{r_9}{r_7} \right]; \\ P_2(s) &= \left[p(s) \left(1 - \frac{r_{11}}{\theta_a^0 s} \right) \frac{1}{r_{10}} + 1 - \frac{r_1}{\sqrt{s D_1}} \right] \left[q(s) \frac{r_9}{r_7} - \frac{r_4 r_{12}}{r_{10}} \right]; \\ Q_2(s) &= - \left[\frac{r_{12}}{r_{10}} p(s) - \frac{r_3 r_9}{r_7} \right] \frac{r_5}{r_{10}} \left(1 - \frac{r_{11}}{\theta_a^0 s} \right); \\ P(s) &= \left[p(s) \left(1 - \frac{r_{11}}{\theta_a^0 s} \right) \frac{1}{r_{10}} - \frac{r_1}{\sqrt{s D_1}} + 1 \right] \cdot \left[q(s) \left(1 - \frac{r_8}{\gamma_0 s r_7} \right) - \frac{r_4}{\sqrt{s D_2}} + 1 \right]; \\ Q(s) &= \frac{r_5}{r_{10}} \left(1 - \frac{r_{11}}{\theta_a^0 s} \right) r_3 \left(1 - \frac{r_8}{\Gamma_0 s r_7} \right); \\ p(s) &= s \Gamma_0 - \Gamma_0 \sqrt{\frac{s}{D_1}} r_1 - r_2; \\ q(s) &= s \Gamma_0 - \Gamma_0 \sqrt{\frac{s}{D_2}} r_4 - r_6. \end{aligned} \quad (16)$$

В уравнении (16) все величины определяются константами скоростей адсорбции, переноса заряда и величинами, характеризующими стационарное состояние электрода:

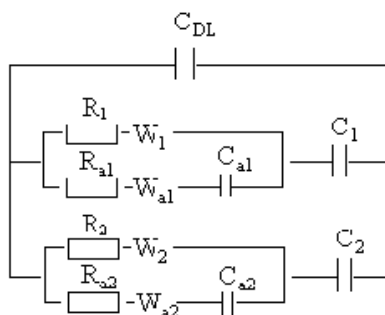
$$\begin{aligned} r_1 &= K_{a_1} E_1 g_0^s; & E_1 &= e^{\gamma_1 \Gamma_0 (g_1^s + g_2^s)}; \\ g_0^s &= 1 - g_1^s - g_2^s; & g_i^0 &= \frac{\Gamma_i^s}{\Gamma_0}; \\ r_2 &= K_{a_1} E_1 n_1^s(0) (-1 + \gamma_1 \Gamma_0 g_0^s) + K_{d_1} E_1^{-1} (1 + \gamma_1 \Gamma_0 g_1^s); \\ r_3 &= r_2 - K_{d_1} E_1^{-1}; & r_4 &= K_{a_2} E_2^{-1} g_0^s; \\ E_2 &= e^{\gamma_2 \Gamma_0 (g_1^s + g_2^s)}; & r_5 &= K_{a_2} E_2 n_2^s(0) (-1 + \gamma_2 \Gamma_0 g_0^s) + \\ &+ K_{d_2} E_2^{-1} \Gamma_0 \gamma_2 g_2^s; & r_6 &= r_5 + K_{d_2} E_2^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
r_7 &= \frac{\Gamma_0}{z_2 F} k'_2 e'_2; & e'_2 &= e^{\beta b(\phi^s - \phi_p^{(2)})}; \\
r_8 &= -\frac{\Gamma_0}{z_2 F} k_2 e_2; & e_2 &= (e'_2)^{\frac{1-\beta}{\beta}}; \\
r_9 &= \frac{\Gamma_0 b}{z_2 F} [k_2 y^s (1-\beta) e_2 + k'_2 e'_2 \beta]; & y^s &= \frac{\theta_2^s}{\theta_a^s}; \\
r_{10} &= \frac{\Gamma_0 \theta_a^0}{z_1 F} e_1 k_1 (1-x^s); & x^s &= \frac{\theta_1^s}{\theta_a^0}; \\
e_1 &= e^{(1-\alpha)b(\phi^s - \phi_p^{(1)})}; & e'_1 &= e^{1-\alpha}; \\
r_{11} &= -\frac{\Gamma_0 \theta_a^0}{z_1 F} [-e_1 k_1 g_1^s + k'_1 e'_1]; \\
r_{12} &= \frac{\Gamma_0 \theta_a^0 b}{z_1 F} [k_1 g_1^s (1-x_s)(1-\alpha) e_1 + k'_1 x_s \alpha e'_1].
\end{aligned}$$

Выражение для импеданса $Z^{-1}(s)$, полученное из уравнения (13), может быть представлено в виде:

$$Z^{-1}(s) = C_{DL} s + \frac{F z_1 \Delta_1(s) - F z_2 \Delta_2(s)}{\Delta(s)}. \quad (18)$$

С учетом функциональных зависимостей



$\Delta_1(s)$, $\Delta_2(s)$ и $\Delta(s)$ (17) импеданс (18) преобразуется к виду:

$$Z(\omega) = \frac{\sum_{k=1}^9 \frac{a_k}{(\sqrt{j\omega})^{k+1}}}{b_0 + \sum_{k=1}^8 \frac{b_k}{(\sqrt{j\omega})^k}}. \quad (19)$$

Из (19) определяется поведение импеданса на больших и малых частотах:

$$Z \Big|_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow 0, \quad Z \Big|_{\omega \rightarrow 0} \sim \frac{1}{\omega}.$$

Разложение (19) соответствует эквивалентной схеме:

Все R, C, W -параметры схемы определяются коэффициентами a_k , b_k спектрального разложения (19). Поскольку с помощью уравнений (16), (17) эти коэффициенты могут быть выражены через электродные характеристики (константы скоростей реакций и величины, харак-

теризующие стационарное состояние электрода), то представляется возможность находить аналитическую связь между параметрами схемы и указанными характеристиками электрода.

Как отмечено в работе [8], метод эквивалентных схем нецелесообразен для интерпретации импедансных измерений, потому что параметры схем являются не дискретными, а распределенными. Проведенный расчет показывает, что этот метод может быть полезен при анализе экспериментальных данных. Варьируя численные значения параметров схемы для наилучшего совпадения соответствующей импедансного спектра с его экспериментальными значениями, можно получить оптимальные величины всех R, C, W -параметров схемы. Подобная процедура была проделана в [10] для спектра импеданса угольного электрода при изучении реакции восстановления кислорода на нем. Аналитическая связь параметров эквивалентной схемы с характерными величинами стационарного состояния электрода, показанная в предложенной модели, позволяет определять электродные характеристики (либо соотношения между ними) непосредственно из экспериментальных данных.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто процес установаження стаціонарного стану на зануреному в розчин електроді, на якому починають відбуватися дві спряжені електрохімічні реакції зі стадією адсорбції у відсутності зовнішнього потенціалу, а також наступний відгук цього електроду на збурення зовнішнім потенціалом малої величини. Обчислений імпедансний спектр електроду подано у вигляді дробно-раціонального розкладу по степеням частоти, а також у вигляді еквівалентної схеми.

SUMMARY. It was examined the process including the formation of stationary state on the immersed in electrolyte electrode with two conjugated electrochemical reactions with the stage of adsorption in the absence of external potential, and also the following response of this electrode to the perturbation with small magnitude of applied potential. The calculated impedance spectrum was presented as a fractionally-rational distribution according to the degrees of frequency, and also as an equivalent scheme.

1. Ian D. Raistrick // Ann. Rev. Mater. Sci. -1986. -**16**. -Р. 343—370.
2. Ротенберг З.А. // Электрохимия. -2001. -**37**, № 12. -С. 1472—1477.
3. Ротенберг З.А., Грошева М.Ю., Луковцев В.П. // Там же. -2002. -**38**, № 2. -С. 222—228.
4. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елчин В.В. Электрохимический импеданс. -М.: Наука, 1991.
5. Stoynov Z. // Electrochimica Acta. -1990. -**35**, № 10.

-P. 1493—1501.

6. *Delahay P., Holub K.* // J. Electroanal. Chem. -1968. -**16**. -P. 131—137.

7. *Karasevskii A.I., Matyushov D.A., Gorodyskii A.V.* // Electrochimica Acta. -1993. -**38**, № 10. -P. 1671—1678.

8. *Григин А.П.* // Электрохимия. -1993. -**29**, № 6. -С.

737—745.

9. *Потоцкая В.В., Евтушенко Н.Е.* // Электрохимия. -1998. -**34**, № 5. -С. 513—519.

10. *Копыл С.А., Евтушенко Н.Е., Куць В.С. и др.* // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 4. -С. 47—51.

Институт сорбции и проблем эндозекологии
НАН Украины, Киев

Поступила 27.05.2004