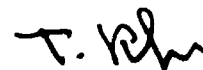


На правах рукописи



КРАЩЕНКО ТАТЬЯНА ГЕННАДЬЕВНА

**АДСОРБЦИЯ И АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ  
НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ЗОЛОТЕ В ЩЕЛОЧНЫХ  
ГЛИЦИНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО  
«Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Введенский Александр Викторович**

**Официальные оппоненты:**

**Кузнецов Юрий Игоревич**, доктор химических наук, профессор, ФГБУН  
«Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН»,  
заведующий лабораторией физико-химических основ ингибирования кор-  
розии металлов

**Рогожников Николай Андреевич**, кандидат химических наук, доцент,  
ФГБУН «Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН», старший  
научный сотрудник лаборатории электрохимии гетерогенных систем

**Ведущая организация:** ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет»

Защита состоится 25 декабря 2014 года в 14<sup>00</sup> ч. на заседании диссертаци-  
онного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского  
государственного университета по адресу: 394006 г. Воронеж, Универси-  
тетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского  
государственного университета и на сайте [www.science.vsu.ru/disser](http://www.science.vsu.ru/disser).

Автореферат разослан 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  Семенова Галина Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Проблема электродных процессов в водных растворах органических соединений – одна из базовых для электрохимии и электрокатализа. Востребованы, в частности, данные о закономерностях адсорбции и кинетики Red,Ох-превращений аминокислот на благородных металлах, используемые при создании сенсорных устройств, ферментных датчиков, биосовместимых материалов и биотопливных элементов.

Перспективным электродным материалом для реализации различных электрохимических процессов с участием аминокислот, в частности, глицина, является золото. В щелочной среде, где глицин присутствует, главным образом, в форме аниона  $\text{Gly}^-$ , поверхность Au-электрода не только не отравляется традиционными для платины каталитическими ядами (B. Beden, A. Hamelin, S. Štrbac и др.), но и аккумулирует, зачастую в заметных количествах, химически и электрохимически активные формы кислорода. Спецификой адсорбционных и электродных процессов с участием  $\text{Gly}^-$  и  $\text{OH}^-$  на золоте является перекрывание областей потенциалов протекания, а также возможность анодного окисления Au, соответственно данные реакции не являются независимыми. Игнорирование особенностей их взаимовлияния, из-за которых парциальные токи окисления  $\text{Gly}^-$  не могут быть найдены вычитанием фоновых токов из регистрируемых, а также отсутствие надежной *in situ* информации о природе интермедиатов окисления в системе  $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$  крайне затрудняет интерпретацию результатов кинетических исследований. Представляется, что здесь уместно использовать подход, базирующийся на графо-кинетическом анализе многостадийных полимаршрутных реакций (М.В. Волькенштейн, Б.Н. Гольдштейн, И.Д. Зарцын), который органично, уже на этапе построения графа, учитывает эффекты взаимовлияния.

Таким образом, комплексное изучение адсорбционных и анодных процессов, протекающих в системах  $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$  в широкой области потенциалов, необходимо не только для уточнения их маршрута и установления кинетики, но и актуально в целом для электрохимии сопряженных электродных реакций.

Исследование выполнено в рамках госзадания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности на 2012-14 гг., № г/р 01201263906.

**Цель работы:** установление характеристик соадсорбции анионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Gly}^-$  на поликристаллическом золоте, а также кинетики их анодного окисления с учетом взаимовлияния парциальных электродных реакций.

### **Задачи работы:**

-Описать кинетику анодного Red, Ох-процесса применительно к режиму линейной вольтамперометрии (ЛВА) с учетом соадсорбции реагента и продукта, используя обобщенную изотерму Конуэя-Гилеади.

-Установить области электрохимической активности  $\text{OH}^-$  и  $\text{Gly}^-$  на золоте, состав продуктов электропревращения и его лимитирующие стадии, сочетая методы ЛВА и *in situ* отражательной FTIR-спектроскопии.

-Оценить степень заполнения ( $\Theta$ ) поверхности Au активными формами кислорода, глицина и продуктов их электроокисления при разных потенциалах методом сложных анодно-катодных потенциостатических импульсов; определить тип равновесной и кинетической изотерм.

-Провести графо-кинетическое описание сопряженных анодно-катодных процессов в системах  $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ .

#### **Научная новизна:**

- Развита теория метода ЛВА Red, Ох-процесса в условиях недиссоциативной заместительной соадсорбции реагента и продукта с привлечением обобщенной изотермы; учтена возможность реализации многоцентровой адсорбции. Получена система диагностических критериев, позволяющих сделать вывод о степени кинетической обратимости стадии перехода заряда и природе доминирующего адсорбата (Ох или Red).
- Выявлен ряд относительно устойчивых адсорбционных и фазовых соединений кислорода с золотом в щелочной среде, границы сосуществования которых определяются как скоростью сканирования потенциала ( $v$ ), так и концентрацией  $\text{OH}^-$ . Накопление атомарного кислорода на  $\text{Au}_{\text{poly}}$  наиболее адекватно описывается моделью Темкина.
- Электроокисление  $\text{Gly}^-$  на золоте протекает на поверхности, частично занятой 2D-соединениями Au(I) и Au(II) с кислородом, а потому парциальные анодные процессы с участием  $\text{Gly}^-$  и  $\text{OH}^-$  взаимосвязаны.
- По данным графо-кинетического анализа, в области потенциалов адсорбции  $\text{OH}^-$  (по всей видимости, с частичным переносом заряда) анион глицина стабилен. В деструкции  $\text{Gly}^-$  определяющую роль играют анодно-синтезированные моно- и бирадикальные формы адсорбированного кислорода или его 2D-соединения с золотом. Появление фазового оксида Au(III) подавляет процесс окисления глицина.
- Лимитирующей стадией электроокисления  $\text{Gly}^-$  (при  $E \geq 0,50\text{В}$ ) является перенос заряда. В качестве основных продуктов реакции выявлены формиат-, цианид- и цианат-ионы, а также  $\text{CO}_2$ . При  $E \geq 1,10\text{В}$  золото растворяется в форме цианидных комплексов, но скорость процесса крайне низка.

#### **Практическая значимость работы:**

Экспериментальные данные и заключения работы, отражающие закономерности адсорбции и окисления  $\text{Gly}^-$  на золоте, могут быть использованы в технологиях, включающих процессы с участием растворов аминокислот – электродиализа, рафинирования благородных металлов, осаждения гальванопокрытий, препаративного электро-

синтеза и др., а также востребованы в практике научных исследований и учтены при разработке спецкурсов по кинетике электродных процессов и адсорбции.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Адсорбция  $\text{OH}^-$ -ионов на золоте подчиняется изотерме Темкина и сопровождается, по мере роста потенциала, последовательным образованием моно- и бирадикальной форм атомарного кислорода (или 2D-оксидов  $\text{Au(I)}$  и  $\text{Au(II)}$ ), а затем и фазового оксида  $\text{Au(III)}$ ; кинетика адсорбции описывается уравнением Рогинского-Зельдовича.

2. Модель заместительной адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности адекватно описывает закономерности адсорбционного накопления реагентов, интермедиатов и продуктов анодных реакций в системе  $\text{Au|Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ .

3. Деструкция  $\text{Gly}^-$  сопровождается образованием  $\text{CO}_2$ , формиат-, цианид-, а при  $E \geq 1,10\text{В}$  – и цианат-ионов, стимулирующих растворение золота в форме комплексных соединений  $\text{Au(III)}$ ; выделение кислорода подавляет реакции окисления как гидроксид-, так и глицинат-ионов.

4. Анодные процессы с участием  $\text{Gly}^-$  и  $\text{OH}^-$  на  $\text{Au}$  взаимосвязаны по интермедиятам. Парциальный ток недиффузионного окисления аниона глицина можно оценить графо-кинетическим анализом сопряженных реакций; кинетика данной реакции определяется процессами с участием различных форм кислорода.

**Личный вклад автора.** Автором поставлены задачи исследования, получены и обработаны экспериментальные данные, сформулированы выносимые на защиту положения и выводы. Теоретические расчеты выполнены совместно с руководителем.

**Публикации и апробация работы.** По материалам диссертации опубликовано 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, и 3 тезиса докладов. Основные результаты докладывались на VI Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов–2007), 9<sup>th</sup> International Frumkin Symposium “Electrochemical technologies and materials for 21<sup>st</sup> century” (Moscow, Russia–2010), Международной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (Саратов–2011).

**Структура диссертации.** Работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы (283 наименования), изложена на 181 странице, содержит 61 рисунок и 23 таблицы.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.**

**Глава 1. Обзор литературы.** Рассмотрены процессы жидкофазной заместительной адсорбции, обсуждена применимость метода ЛВА в изучении электродных  $\text{Ox,Red}$ -процессов в случае реализации неленгмюровских моделей адсорбции. Приведены данные об анодном поведении  $\text{Au}$  в щелочных растворах, адсорбции  $\text{OH}^-$  и  $\text{Gly}^-$ .

**Глава 2. Методика эксперимента.** Исследование выполнено на  $Au_{poly}$ , а также  $Au(Au)$ -электродах с площадью видимой поверхности 0,23 и 2,83  $cm^2$ , соответственно. Подготовка поверхности  $Au$  включала зачистку и полировку с водной суспензией  $MgO$ , полировку на замше, промывание водой и фоновым раствором гидроксида натрия (х.ч.) на бидистилляте. Навески глицина («Merck») вводили в фоновый раствор с последующей корректировкой pH.

Использованы методы циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, атомно-абсорбционной спектроскопии и in-situ отражательной FTIR-спектроскопии. Значения токов, нормированные на истинную поверхность электрода, корректировали на токи выделения водорода, заряжения ДЭС и восстановления следов молекулярного кислорода. Ток заряжения находили из данных о емкости ДЭС, полученных методом измерения импеданса. Адсорбцию кислорода и глицина на  $Au_{poly}$  изучали методами снятия кривых заряжения и сложных катодно-анодных потенциостатических импульсов тока. Потенциалы приведены относительно ст.в.э.; опыты проведены при 298K. Использована трехэлектродная стеклянная ячейка с неразделенным катодным и анодным пространствами, перед заполнением и в ходе опыта продуваемая х.ч. аргоном.

Аппаратура: потенциостатические комплексы IPC –Compact и IPC-PRO MF, анализатор частотного отклика FRA-1, ИК-спектрометр «Vertex-70», атомный спектрометр МГА 915.

**Глава 3. Диагностические критерии кинетики  $Ox,Red$ -реакции в методе линейной вольтамперометрии для условий соадсорбции реагентов и продуктов по изотермам общего типа.** Установлено, что данные критерии как для катодного, так и анодного  $Ox,Red$ -процесса, инвариантны к типу адсорбционных изотерм участников реакции и не зависят от числа молекул воды, вытесняемых в элементарном акте адсорбции. Степень обратимости стадии разряда/ионизации может быть установлена по характеру воздействия  $v$  на  $E^m$ , но не на ток максимума  $i^m$ : при необратимом течении анодной  $Red$ ,  $Ox$ - реакции  $dE^m/d\lg v = 2,3RT/\beta nF$ , а при квазиравновесном -  $dE^m/d\lg v = 0$ ; во всех случаях  $d\lg i^m/d\lg v = 1$ .

Анализ концентрационных зависимостей  $E^m$  позволяет выявить различия в адсорбционной активности реагентов, а направление смещения потенциала максимума позволяет определить, адсорбция какой из форм:  $Ox$ - или  $Red$ -, более выражена (табл.1). Функция  $\psi(\Theta) = 0; f\Theta$  или  $-2b\Theta$  для изотерм Ленгмюра, Темкина и Фрумкина соответственно, при этом  $f$  – фактор энергетической неоднородности поверхности, а  $b$  – аттракционная постоянная;  $\psi(0) = 0$ .

Влияние активностей  $Ox$ - и  $Red$ -форм на параметры пика при  $v=Const$ .

Критерий	Модель адсорбционных взаимодействий			
	ленгмюровская		неленгмюровская	
	$\left(\psi=0; \frac{d\psi}{d\Theta}=0\right)$	$\frac{d\psi_{Ox}}{d\Theta_{Ox}} > \frac{d\psi_{Red}}{d\Theta_{Red}}$	$\frac{d\psi_{Ox}}{d\Theta_{Ox}} = \frac{d\psi_{Red}}{d\Theta_{Red}}$	$\frac{d\psi_{Ox}}{d\Theta_{Ox}} < \frac{d\psi_{Red}}{d\Theta_{Red}}$
$\left. \frac{d \lg i^m}{d \lg a_{Red}} \right _{a_{Ox}} ; \left. \frac{d \lg i^m}{d \lg a_{Ox}} \right _{a_{Red}}$	$>0$	$>0$	$>0$	$>0$
$\left. \frac{d \lg E_a^m}{d \lg a_{Red}} \right _{a_{Ox}} ; \left. \frac{d \lg E_a^m}{d \lg a_{Ox}} \right _{a_{Red}}$	$0$	$>0$	$0$	$<0$
$\left. \frac{d \lg E_c^m}{d \lg a_{Red}} \right _{a_{Ox}} ; \left. \frac{d \lg E_c^m}{d \lg a_{Ox}} \right _{a_{Red}}$	$0$	$<0$	$0$	$>0$

С ростом как  $a_{Red}$ , так и  $a_{Ox}$  потенциал пика облагораживается в анодной реакции и разблагораживается в катодной, но лишь если влияние поверхностной концентрации  $Ox$  на  $\psi_{Ox}$  выражено резче, чем  $Red$  на  $\psi_{Red}$ . Последнее имеет место, например, в рамках темкинской модели адсорбции, при этом  $f_{Ox} > f_{Red}$ . Сам факт изменения  $E^m$  с концентрацией указывает на неленгмюровский характер адсорбции хотя бы одного из реагентов.

**Глава 4. Процессы адсорбции и электроокисления, протекающие в системе  $Au|OH, H_2O$ . Электроокисление.** Методом ЛВА установлена область электрохимической активности гидроксид-ионов. Пока  $v \leq 1B/c$ , положение и амплитуда максимумов тока A1, A2, A3 и A4 существенно зависят от скорости сканирования (рис. 1). Однако с ростом  $v$ , на фоне резкого увеличения тока выделения кислорода, максимум A4 перестает фиксироваться, при этом потенциал максимума A3 значительно облагораживается (рис.1), а пик A2 превращается в «плато». Это свидетельствует, что по мере роста  $E$  процесс адсорбции OH дополняется серией различных по природе анодных реакций, определяющих кинетику процесса уже при  $E > 0,0V$ .

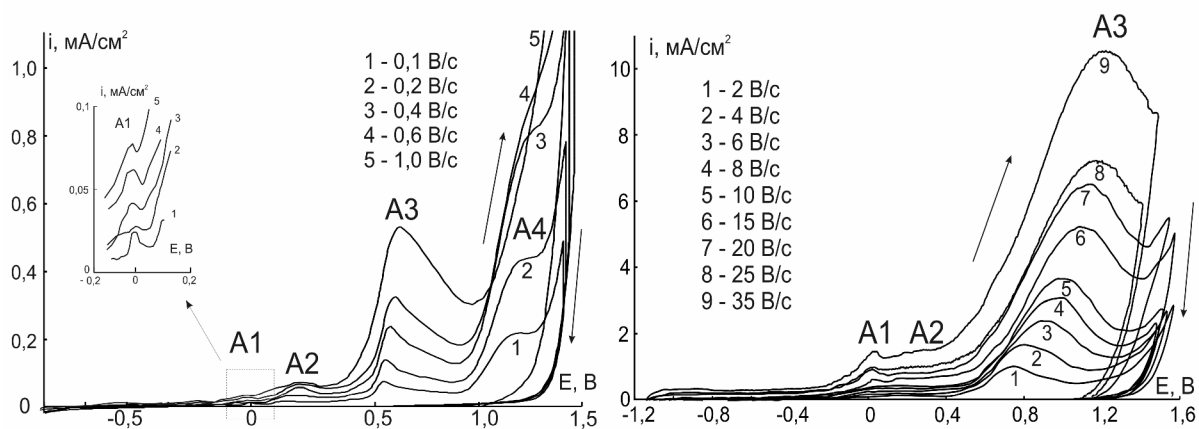


Рис. 1. Анодные ветви циклограмм, полученные на Au в 0,1M NaOH.

В зависимости от интервала потенциалов поляризации, в качестве исходного реагента может выступать ОН, окисляющийся до монадиальной и бирадикальной формы, либо золото, образующее серию соединений Au(I), Au(II) и Au(III) с кислородом. Доминирование тех или иных анодных процессов, как и природа образующихся соединений, зависит не только от  $E$ , но и скорости его изменения. Последняя определяет и степень кинетической обратимости каждой парциальной реакции. Токи в максимумах A1, A2 и A3 линейно меняются с  $v$  (рис.2), что типично для реакций, осложненных адсорбцией реагентов:  $i, v$ -зависимости экстраполируются в начало координат, но не для токов в максимуме A3 при  $v \geq 1,0$  В/с. Зависимость между амплитудой максимума A4 и  $v$  линейна лишь в координатах  $i_a^m - v^{1/2}$ , что отвечает наличию диффузионных ограничений, но не в растворе, ибо нет влияния гидродинамического режима.

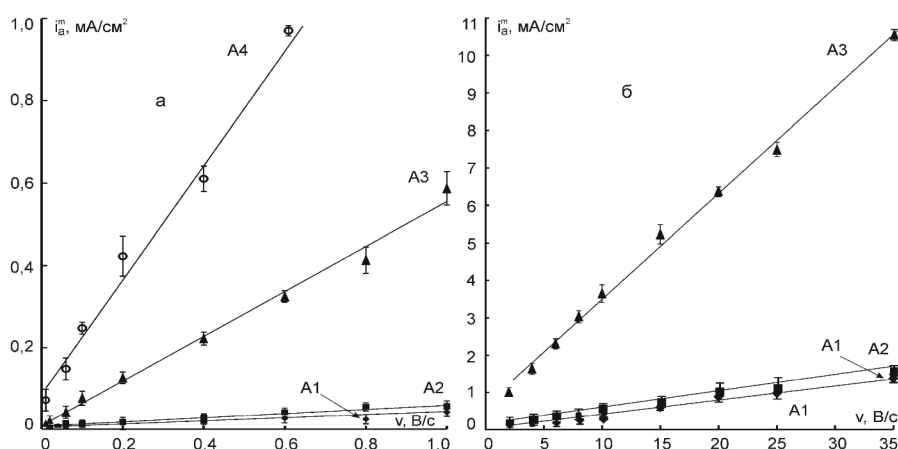


Рис. 2. Зависимости токов максимумов A1, A2 и A3 от скорости сканирования потенциала;  $c_{\text{OH}^-} = 0,1 \text{ M}$   
 а)  $v \leq 1,0 \text{ В/с}$ ; б)  $v > 1,0 \text{ В/с}$ .

Процессы, протекающие при потенциалах максимума A1, квазиравновесны, поскольку  $dE_a^m / d \lg v = 0$  (табл. 2). То же справедливо и для максимума A2, но только пока  $v < 8,0 \text{ В/с}$ . Скорее всего, при потенциалах пиков A1 и A2, имеет место равновесная адсорбция ОН-ионов, сопровождаемая, по мере увеличения  $E$ , образованием ионрадикалов  $\dot{\text{O}}\text{H}^{(1-\gamma)-}$ , а затем и монадиалов  $\dot{\text{O}}\text{H}$ . В области потенциалов пика A2 возможно появление моногидроксида  $(\text{AuOH})_{(\text{ads})}$ . Когда  $v > 8,0 \text{ В/с}$ , потенциал пика A2 постепенно облагораживается, что можно приписать как особенностям кинетики окисления ОН до  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , так и самого золота. В неравновесном анодном процессе в области потенциалов пика A2 принимает участие один электрон, поскольку наклон

Таблица 2

Опытные значения наклона зависимости потенциала максимума от  $v$  в  $0,1 \text{ M}$  растворе NaOH

Пик	A1	A2	A3	A4
Параметр				
$\frac{dE_a^m}{d \lg v}, \text{ В}$	0	0 ( $v \leq 8 \text{ В/с}$ ); 0,12±0,01 ( $v > 8 \text{ В/с}$ )	0 ( $v \leq 1 \text{ В/с}$ ); 0,37±0,03 ( $v > 1 \text{ В/с}$ )	0,07±0,01

сления ОН до  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , так и самого золота. В неравновесном анодном процессе в области потенциалов пика A2 принимает участие один электрон, поскольку наклон



$E_a^m, \lg v$ -зависимости совпадает с теоретически ожидаемым, равным 0,12В для  $n=1$  и  $\beta=1/2$ . Образование оксида  $Au_2O_3$  или гидроксида  $Au(OH)_3$  протекает квазиравновесно, что и проявляется в диффузионной кинетике этого процесса, несомненно, осложненного образованием  $\ddot{O}$  либо  $(AuO)_{(ads)}$ .

На основании результатов *in situ* FTIR-спектроскопии отражения (рис. 3) и данных ЛВА, в табл. 3 приведены наиболее вероятные процессы с участием гидроксид-ионов на поверхности Au-электрода.

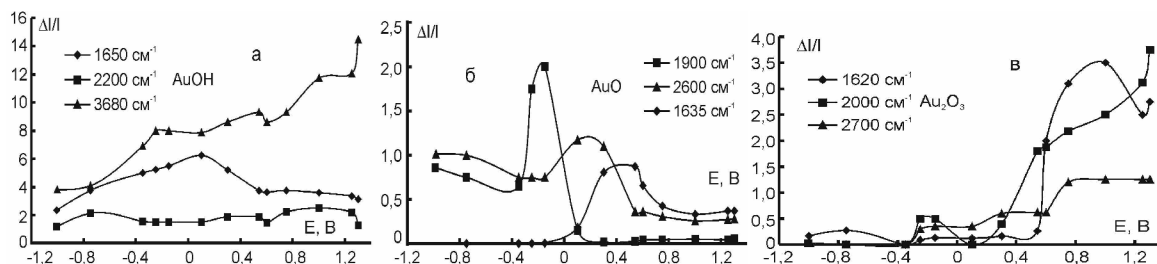


Рис. 3 Зависимость интенсивности полос поглощения от потенциала Au-электрода в растворе 0,1М NaOH

Таблица 3

Возможные процессы, протекающие на Au-электроде в щелочной среде

Пик	Область потенциалов	Возможные процессы	Интервал значений $v, B/c$
-	$E < -0,2B$	$Au^0 + OH^-_{(sol)} = Au^0 - OH^-_{(ads)}$ (1)	$\leq 35,0$
A1	-0,02-0,05В	$Au^0 + OH^-_{(ads)} = Au^0 - OH^{(1-\gamma)-}_{(ads)} + \gamma\bar{e}$ (2)	$\leq 35,0$
A2	0,20-0,30В	$Au^0 - OH^-_{(ads)} = Au^0 - \dot{O}H_{(ads)} + \bar{e}$ (3)	$\leq 8,0$
		$Au^0 - OH^-_{(ads)} = (Au^{+1}OH)_{(ads)} + \bar{e}$ (4)	$> 8,0$
A3	0,50-1,10В	$Au^0 - \dot{O}H_{(ads)} + OH^- = Au^0 - \ddot{O}_{(ads)} + H_2O + \bar{e}$ (5)	$\leq 1,0$
		$(Au^{+1}OH)_{(ads)} + OH^- = (Au^{+2}O)_{(ads)} + H_2O + \bar{e}$ (6)	$> 1,0$
A4	1,20-1,40В	$2(Au^{+2}O)_{(ads)} + 2OH^- = Au_2^{+3}O_{3(phase)} + H_2O + 2\bar{e}$ (7)	$\leq 0,8$
		$(Au^{+1}OH)_{(ads)} + 2OH^- = Au^{+3}(OH)_3 + 2\bar{e}$ (8)	

**Адсорбция.** Для уточнения модели адсорбционного накопления кислорода изменяли концентрацию раствора NaOH и фиксировали ВАГ при  $v=const$  (рис.4). С ростом  $c_{OH^-}$  амплитуда всех анодных пиков возрастает. Параметр  $d \lg i_a^m / d \lg c_{OH^-}$  для пиков A1-A3 положителен, но меньше единицы (табл. 4), что подтверждает участие в процессе именно адсорбированных частиц различного типа. Однако если положение пиков A1 и A2 не изменяется с ростом  $c_{OH^-}$ , то потенциалы пиков A3 и A4 разблагораживаются, а значит, согласно теории метода ЛВА, имеет место неленгмюровская адсорбция кислородсодержащих частиц и продуктов их окисления.

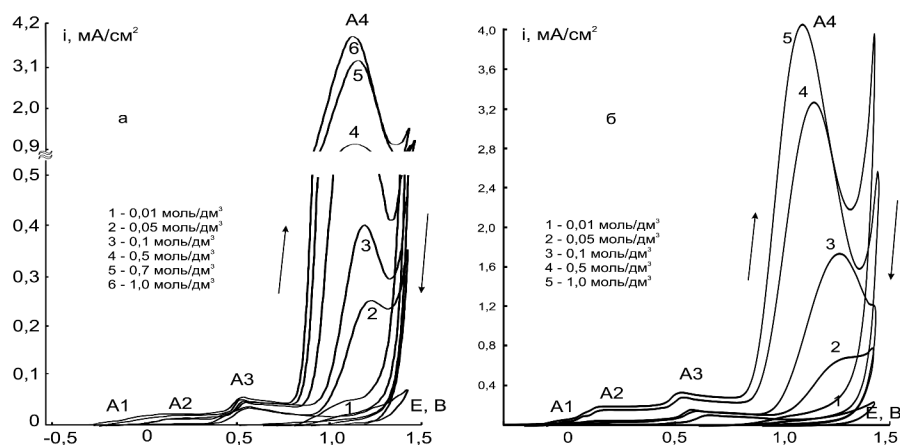


Рис. 4. Анодные вольтамперограммы, полученные в растворах NaOH различной концентрации при скорости наложения потенциала 0,06В/с (а) и 0,20В/с (б); катодные ветви не отражены.

Таблица 4

Значения наклонов зависимостей  $i_a^m$  и  $E_a^m$  от концентрации OH<sup>-</sup> - ионов

v	Пик	A1	A2	A3	A4
	Параметр				
v=0,06В/с	$d \lg i_a^m / d \lg c_{OH^-}$	0,95±0,09	0,78±0,08	0,11±0,01	0,97±0,09
	$dE_a^m / d \lg c_{OH^-}, В$	0	0	-0,020±0,002	-0,007±0,001
v=0,2В/с	$d \lg i_a^m / d \lg c_{OH^-}$	0,42±0,04	0,62±0,06	0,27±0,03	0,74±0,07
	$dE_a^m / d \lg c_{OH^-}, В$	0	0	-0,043±0,004	-0,051±0,005

Изотермы адсорбции кислородсодержащих частиц на гладком Au-электроде при потенциалах, исключающих образование Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получали методом сложных катодно-анодных потенциостатических импульсов, меняя  $c_{OH^-}$  и время накопления  $\tau_{ads}$ . С ростом  $\tau_{ads}$  наблюдается увеличение степени заполнения  $\Theta^{[O]}$  поверхности золота кислородсодержащими частицами; значения  $\Theta^{[O]}$  зависят от E (рис.5а). Полученные результаты послужили основой для построения стационарных изопотенциальных концентрационных изотерм  $\Theta^{[O]}-c_{OH^-}$  (рис. 5б), линеаризуемых в интервале 0,54-0,82В в координатах Темкина с параметром  $f=11,12\pm 0,20$ . Постоянство  $f$  в условиях накопления на поверхности разных частиц указывает на сохранение природы адсорбционных центров.

Графическая обработка  $\Theta^{[O]}, c_{OH^-}$  кривых в «прямых» координатах, с привлечением найденного параметра  $f$  (рис. 6), позволила рассчитать константу адсорбционного равновесия, равную  $14,27\pm 0,03$  при  $T=298K$  и  $\Theta_{Gly^-} \rightarrow 0$ ; значение  $\ln K_a(0)$  практически не зависит от E. Среднее значение изменения стандартной свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{ads}^0(0)$  процесса обменной адсорбции, равно  $-35,3\pm 0,1$  кДж/моль, свидетельствует о заметном хемосорбционном взаимодействии кислородсодержащих частиц с поверхностью золота.

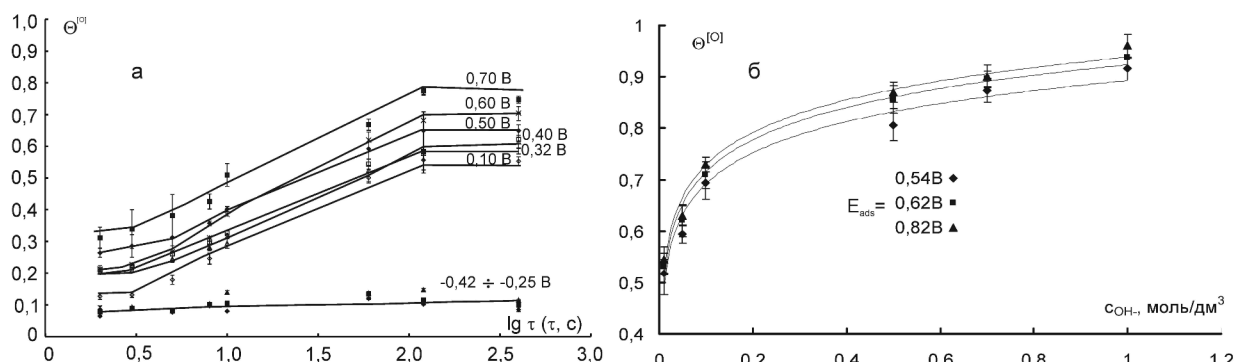


Рис. 5. Кинетические изотермы (а), стационарные изотермы адсорбции кислородсодержащих соединений в системе  $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ , при различных потенциалах (б).

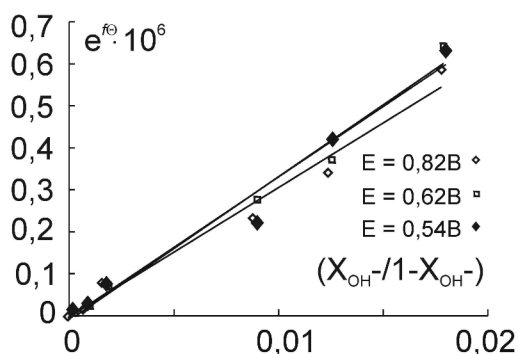


Рис. 6. Изотермы адсорбции кислородсодержащих частиц на гладком  $\text{Au}$ -электроде при различных потенциалах представленные в «прямых» координатах для модели Темкина.

**Глава 5. Процессы адсорбции и электроокисления, протекающие в системе  $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ . Электроокисление.** Общее количество анодных максимумов на  $i, E(t)$ -кривой сохраняется, но изменяется их положение при одном и том же значении  $v$  (рис.7); максимум  $A4^{\text{Gly}}$  не смещается. Как и в фоновом, в глицинсодержащем растворе зависимости  $i_a^m - v$  линейны и достаточно строго экстраполируются в начало координат, а значит, стадия перехода заряда осложнена адсорбционным накоплением на эле-

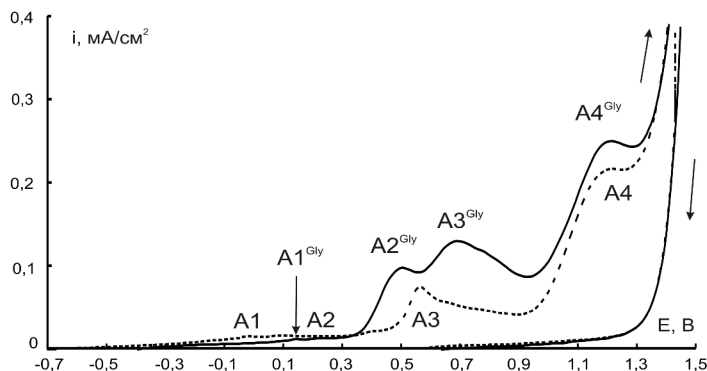


Рис. 7. Анодная ветвь вольтамперограммы, полученной на гладком золотом электроде в фоновом растворе (пунктир) и с добавкой 0,03М глицина;  $v=0,10\text{В/с}$

ктроде исходных веществ, продуктов реакции или интермедиатов. Потенциал пика  $A1^{\text{Gly}}$  инвариантен к  $v$ , т.е в данной области потенциалов соответствующая электродная реакция квазиравновесна. То же характерно и для процессов, протекающих в области пиков  $A2^{\text{Gly}}$  и  $A3^{\text{Gly}}$ , но лишь пока  $v \leq 0,04\text{В/с}$ . Если же это значение превышено, то влияние  $v$  на  $E_a^m$  для этих пиков уже четко проявляется. Наклоны  $E_a^m, \lg v -$

зависимостей близки, составляя  $0,067 \pm 0,007$  и  $0,064 \pm 0,006$  В, что свидетельствует об участии в необратимом процессе электроокисления двух электронов.

Рост концентрации аминокислоты приводит к увеличению амплитуды всех максимумов, а также к изменению положения максимума  $A3^{Gly}$  (при  $c_{Gly} > 0,07M$ ); положение пиков  $A1^{Gly}$  и  $A2^{Gly}$  сохраняется неизменным (табл. 5). Однако для третьего пика наклон зависимости  $dE_a^m / d \lg c_{Gly^-} = 0,115 \pm 0,010$  В т.е. процесс электроокисления  $Gly^-$  в области потенциалов пика  $A3^{Gly}$  лимитируется одноэлектронной поверхно-

Таблица 5

Влияние концентрации $OH^-$ и $Gly^-$ на токи и потенциалы анодных максимумов			
Пик	$A1^{Gly}$	$A2^{Gly}$	$A3^{Gly}$
$d \lg i_a^m / d \lg c_{Gly^-} \Big _{c_{OH^-}}$	$0,10 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,01$
$d \lg i_a^m / d \lg c_{OH^-} \Big _{c_{Gly^-}}$	$0,13 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,03$
$dE_a^m / d \lg c_{Gly^-} \Big _{c_{OH^-}}$	0	0	$0 (c \leq 0,07M)$ $0,115 \pm 0,01 (c > 0,07M)$
$dE_a^m / d \lg c_{OH^-} \Big _{c_{Gly^-}}$	0	$-0,067 \pm 0,01$	$-0,073 \pm 0,01$

стной электрохимической реакцией. Схожее влияние оказывает и увеличение  $c_{OH^-}$ , но в этом случае имеет место уже разблагораживание потенциалов второго и третьего максимумов. Последнее свидетельствует:  $OH^-$ -ионы (либо интермедиаты их анодного превращения) принимают участие в реакции окисления анионов глицина.

На in-situ ИК-спектрах отражения, полученных на гладком Au-электроде при различных потенциалах (рис. 8) фиксируются характеристические для аминокислоты полосы ( $1520$  и  $1640 \text{ см}^{-1}$ ), отвечающие деформационным колебаниям  $-NH_2$  и  $-COO^-$  групп. Уменьшение интенсивности колебаний полос с ростом  $E$  связано как с возможной деструкцией аминокислоты в ходе адсорбции, так и с процессом ее электроокисления, протекающим с участием  $OH^-$ , в котором помимо  $CN^-$  и  $H_2O$ , образуются и адсорбированные формиат-ионы:

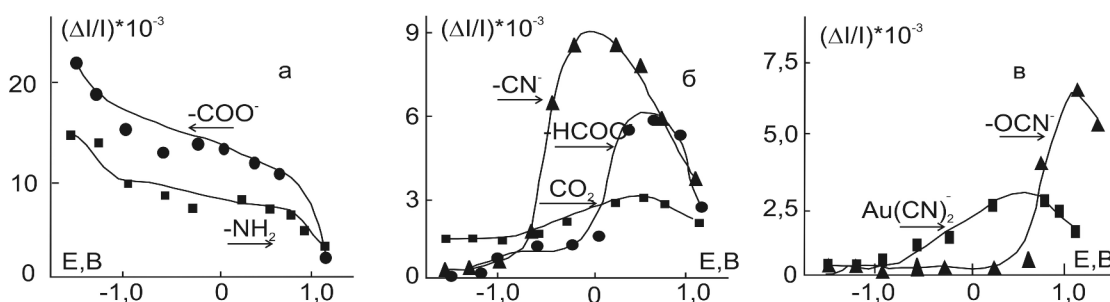
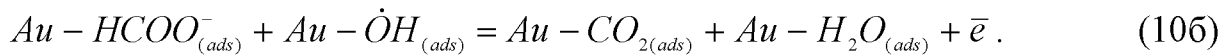
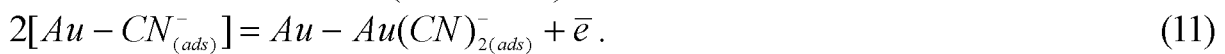


Рис. 8. Зависимость относительной интенсивности полос поглощения от потенциала золотого электрода в растворах с добавкой  $0,03M$  глицина

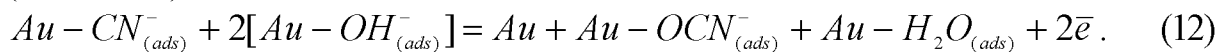
Их присутствию на электроде уже при  $E \geq -0,8$  В отвечает биполярная полоса с частотой  $\nu=1690\text{см}^{-1}$ . Начиная с  $E \geq -0,20$ В, ее интенсивность повышается и достигает максимума при  $E \sim -0,60$ В. Поскольку в этой области потенциалов происходит образование  $\dot{O}H_{(ads)}$ , либо адсорбционного моногидроксида AuOH, не исключено участие этих реакционно-активных форм кислорода, помимо  $OH^-$ , в доокислении  $HCOO^-$ :



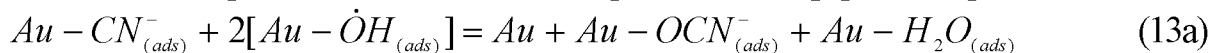
Анион  $CN_{(ads)}^-$ , образующийся уже при относительно отрицательных потенциалах, принимает участие в процессе анодного растворения самого золота с образованием цианидных комплексов ( $\nu=2146\text{см}^{-1}$ ):



Интенсивность соответствующей полосы растет вплоть до  $E \leq 0,50$ , а затем начинает снижаться (рис.8), что может быть связано с доокислением цианид- до цианат-иона ( $\nu=2168\text{см}^{-1}$ ):



Более вероятным, однако, представляется участие в процессах гетерогенно-химического образования  $OCN^-$  моно- и бирадикальных форм кислорода:



Показательно, что максимум интенсивности характеристичных колебаний для  $OCN^-$  приходится на  $E \sim -1,10$ В, а его последующее снижение, несомненно, связано с появлением  $Au_2O_3$ , а также начинающимся процессом выделения кислорода.

*Адсорбция.* Поскольку процессы адсорбции и анодного окисления анионов  $Gly^-$  и  $OH^-$  взаимосвязаны, разделить парциальные заряды, отвечающие их адсорбционному накоплению и анодному окислению, в рамках метода сложных импульсов тока, невозможно. В связи с этим оперировали значением  $\Theta^\Sigma$ , отвечающим заполнению поверхности кислородсодержащими частицами, глицином и продуктами его деструкции. С ростом  $E$  величина  $\Theta^\Sigma$  также увеличивается и достигает максимума в области  $0,40 \div 0,50$ В. Для кинетических изотерм адсорбции, линеаризованных в полулогарифмических координатах (рис. 9), характерно наличие области линейного роста  $\Theta^\Sigma$  с выходом на стационарное значение, которое увеличивается по мере роста  $c_{OH^-}$ .

По итогам первого этапа графического анализа  $\Theta^\Sigma$ - $c_{Gly^-}$ -зависимостей с привлечением нескольких изотерм, отобрана логарифмическая изотерма Темкина с  $f=21,5 \pm 1,1$ . Ее последующее перестроение в т.н. «прямых» координатах (рис. 10) позволяет оценить константу адсорбционного равновесия ( $\ln K_{ads}(0)=11,2 \pm 2,1$ ), а затем рассчитать среднее значение  $\Delta G_{ads}^0(0) = -29,9 \pm 0,3$  кДж/моль.

Для подтверждения корректности выбора феноменологической модели адсорбции дополнительно проведен графический анализ четырех, для разных моделей накопления, кинетических изотерм. Это позволило не только найти формальную константу скорости  $\bar{k}$  (табл. 6) процесса адсорбции, но и оценить значения параметров  $m$ ,  $a$  или  $f$ . Величины этих параметров, найденные из анализа квазиравновесных и кинетических изотерм, близки лишь для логарифмической изотермы Темкина.

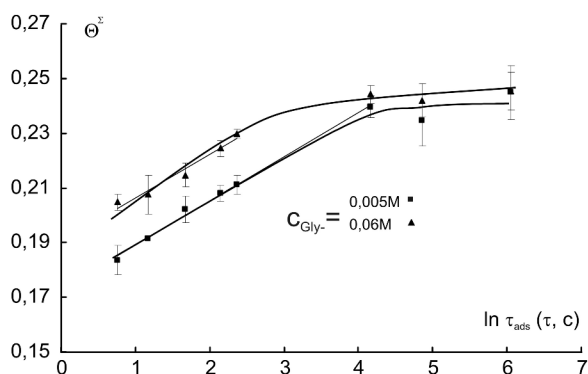


Рис. 9 Кинетические изотермы адсорбции на золотом электроде в щелочных растворах глицина.  $E_{ads}=0.40V$ .

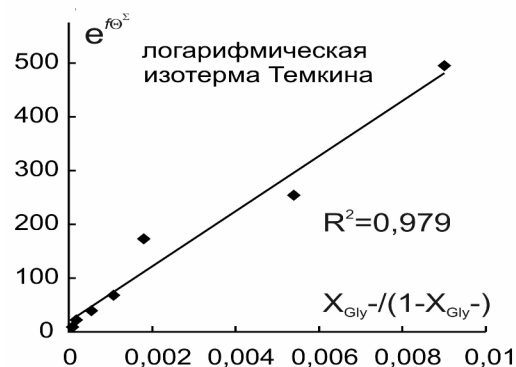


Рис. 10. Концентрационные изотермы адсорбции, полученные на золоте в т.н. «прямых» координатах при

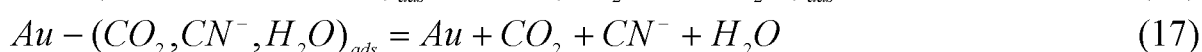
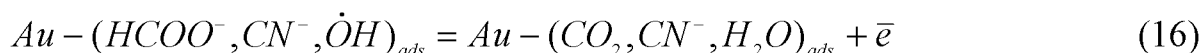
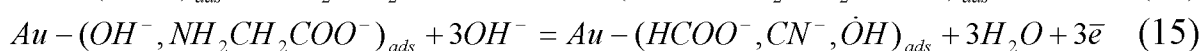
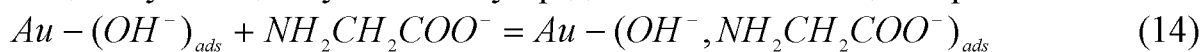
Для подтверждения корректности выбора феноменологической модели адсорбции дополнительно проведен графический анализ четырех, для разных моделей накопления, кинетических изотерм. Это позволило не только найти формальную константу скорости  $\bar{k}$  (табл. 6) процесса адсорбции, но и оценить значения параметров  $m$ ,  $a$  или  $f$ . Величины этих параметров, найденные из анализа квазиравновесных и кинетических изотерм, близки лишь для логарифмической изотермы Темкина.

Таблица 6

Параметры адсорбции компонентов щелочного глицинсодержащего раствора на Au-электроде, полученные из анализа кинетических и квазиравновесных изотерм

Модель	Квазиравновесная изотерма		Кинетическая изотерма	
	$\Delta G_{ads}^0$	Параметр	$\bar{k} * 10^5, c^{-1}$	Параметр
Логарифмическая изотерма Темкина	-29,91	$f=21,5\pm 1,1$	2,6	$f=38\pm 4$
Модиф. квазилог. изотерма	-23,62	$f=16\pm 2$	0,8	$f=71,70\pm 7,2$
Степенная изотерма Фрейндлиха	-28,45	$m=-0,06\pm 0,01$	0,4	$m=0,02\pm 0,001$
Простая вириальная изотерма	-36,22	$a=-0,08\pm 0,01$	0,8	$a=-35,5\pm 3,5$

**Глава 6. Графо-кинетический анализ.** Парциальные гетерогенные процессы, протекающие в системах  $Au|OH, H_2O$  и  $Au|Gly^-, OH, H_2O$ , сопряжены не только из-за конкуренции  $OH$ ,  $Gly^-$ , а также продуктов их электроокисления за активные центры, но и из-за наличия общих промежуточных стадий. В ходе получения расчетных парциальных вольтамперограмм, считали, что анодные реакции адсорбции и электроокисления с участием  $OH$ , интермедиатов и золота сохраняются и в растворе, содержащем  $Gly^-$ . Реакции с участием  $Gly^-$  представлены более общим образом:



Полагали, что окисления  $CN^-$  и  $Au$  не происходит, ибо область потенциалов охватывает лишь пики А1-А3. Граф, отвечающий одновременному течению процессов (2)-(5) и (14)-(17), представлен на рис. 11.

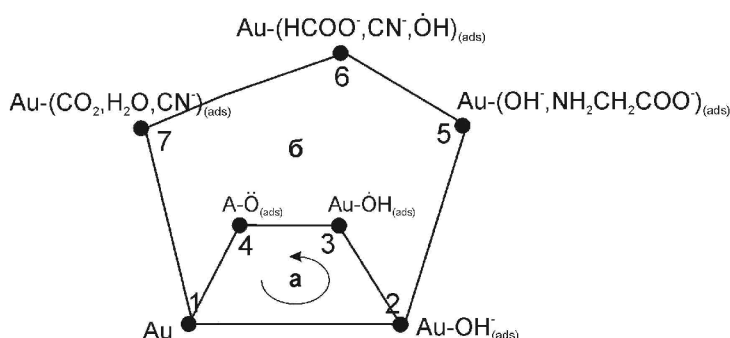


Рис. 11. Кинетический граф, отвечающий сопряженным анодным процессам в системе  $Au|Gly^-, OH, H_2O$ .

Сумма циклов **а** и **б** характеризует совместное протекание процессов электропревращения компонентов фона и аминокислоты с общей стадией (1→2). Считая процессы кинетически необратимыми и последовательно полагая, что лимитирующими стадиями в цикле **а** являются процессы (3) или (5), а в цикле **б** – (15) или (16), получены выражения для результирующих парциальных токов  $i_{41}$  и  $i_{71}$ :

$$i_{41} = 2F [k_{23}K_{12}(k_{52} + k_{67}k_{71}) / k_{52}k_{67}k_{71}(1 + K_{21} + K_{14} + K_{71} + K_{14}K_{34} + K_{21}K_{52} + K_{67}K_{71})] \quad (18)$$

$$i_{71} = 3F [k_{56}K_{12}K_{25} / (1 + K_{21} + K_{14} + K_{71} + K_{14}K_{34} + K_{21}K_{52} + K_{67}K_{71})] \quad (19)$$

$$i_{41} = 2F (k_{34}K_{12}K_{23} / k_{52}k_{65}k_{71}(1 + K_{21} + K_{41} + K_{71} + K_{21}K_{32} + K_{21}K_{52} + K_{21}K_{52}K_{65})) \quad (20)$$

$$i_{71} = 3F [k_{67}K_{12}K_{25}K_{56}(k_{41} + k_{32}k_{21}) / k_{32}k_{41}(1 + K_{21} + K_{41} + K_{71} + K_{21}K_{32} + K_{21}K_{52} + K_{21}K_{52}K_{65})] \quad (21)$$

Необходимые для расчета значения констант соответствующих комплексов (каждая зависит от  $E$ ) определялись перебором. Расчет показал, что наличие аминокислоты приводит к некоторому облагораживанию потенциалов парциальных максимумов токов А1-А3 (рис. 12а-в.). При этом суммарная  $i, E$  – зависимость, полученная сложением двух парциальных, мало отличается от экспериментальной (рис. 12г).

Важно, что анодный максимум А1 на вольтамперограмме связан с только процессом адсорбции  $OH$ , но не с окислением аниона глицина. Природа максимумов А2 и А3 сложная. Вклад в общую скорость анодного процесса вносят как реакции с уча-

ствием  $\text{OH}^-$  и интермедиатов его окисления, так и  $\text{Gly}^-$  и  $\text{HCOO}^-$ , но скорость парциальных реакций окисления адсорбированных  $\text{OH}^-$  и  $\dot{\text{O}}\text{H}^-$  выше. Последнее, на наш взгляд, позволяет говорить о кинетике процессов электроокисления  $\text{OH}^-$  в присутствии аниона глицина; собственная кинетика окисления последнего скорее является подчиненной.

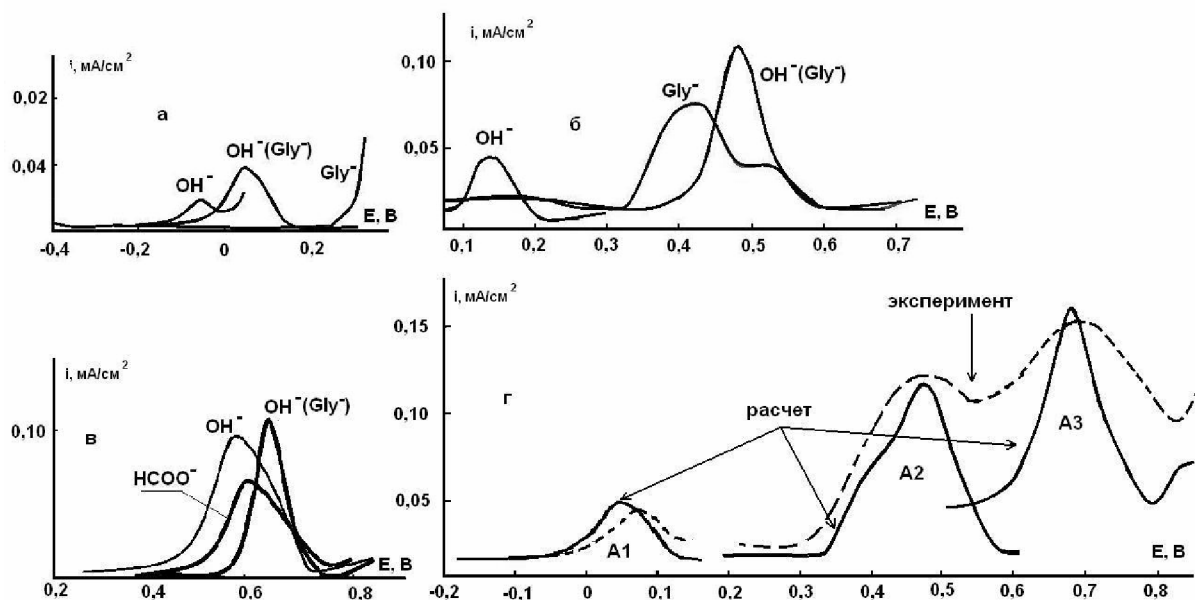


Рис. 12. Парциальные (а-в) и суммарная (г) вольтамперограммы, рассчитанные по данным графо-кинетического анализа.

## ВЫВОДЫ

1. Критериальные соотношения метода линейной вольтамперометрии ( $i_a^m \sim v$ ;  $E_a^m \sim \lg v$ ) справедливы для одностадийных  $\text{Ox}$ ,  $\text{Red}$ -процессов, осложненных соадсорбцией реагентов по изотермам общего типа, т.е. инвариантны к выбору модели заместительной адсорбции. Степень обратимости стадии разряда/ионизации может быть установлена лишь по характеру воздействия  $v$  на потенциал, но не амплитуду максимума тока, а зависимость  $E_a^m$  от концентрации  $\text{Ox}$ - или  $\text{Red}$ -формы указывает на неленгмюровский характер их соадсорбции.
2. Согласно данным ЛВА- и *in situ* FTIR-анализа, по мере роста потенциала золота адсорбция анионов  $\text{OH}^-$  последовательно осложняется их окислением с образованием моно- и бирадикальных форм атомарного кислорода (или 2D-соединений  $\text{Au(I)}$  и  $\text{Au(II)}$  с кислородом), а при  $E \geq 1,10 \div 1,20 \text{ В}$  – ростом фазы оксида (гидроксида)  $\text{Au(III)}$ .
3. В области предпика A1 адсорбция  $\text{OH}^-$  квазиравновесна, вплоть до  $v < 35 \text{ В/с}$ . Кинетическая обратимость анодной реакции, доминирующей при потенциалах пика A2 (образование  $\text{Au} - \dot{\text{O}}\text{H}_{(\text{ads})}$  или 2D-фазы  $(\text{AuOH})_{(\text{ads})}$ ), нарушается, и при  $v \geq 8,0 \text{ В/с}$  процесс контролируется одноэлектронной стадией перехода заряда. Соответствующие изменения в кинетике процессов, протекающих при потенциалах пика A3, происходят уже при  $E \geq 1,0 \text{ В/с}$ , но тафелев наклон завышен в сравнении с ожидаемым. Формирова-



ние фазы 3D-оксида Au(III) при потенциалах пика A4, скорее всего, является итогом двухэлектронного процесса и лимитируется твердофазной диффузией.

4. В области потенциалов от -0,42 до -0,25В степень заполнения поверхности Au<sub>poly</sub>-электрода ОН-ионами постоянна, но не превышает 8-10%. Однако в интервале  $E = -0,10 \div -0,70$ В заполнение поверхности различными формами атомарного кислорода не монотонно увеличивается как с ростом  $E$ , так и во времени, при этом кинетика адсорбции описывается уравнением Рогинского-Зельдовича.

5. Стационарное заполнение поверхности золота атомарным кислородом достигается лишь при  $\tau_{ads} \geq 100$ с и нелинейно нарастает по мере увеличения  $E$ . Квазиравновесная изотерма одноцентровой адсорбции различных форм кислорода в области  $E = -0,54 \div -0,82$ В (пик A3) подчиняется логарифмической изотерме Темкина с параметром  $f = 11,12 \pm 0,20$ . Среднее, в данном диапазоне потенциалов, значение изменения стандартной энергии Гиббса адсорбции кислородсодержащих частиц на Au составляет  $-35,33 \pm 0,08$ кДж/моль. В условиях соадсорбции реагентов и продуктов доминирующей поверхностной формой является радикал  $\dot{O}H_{(ads)}$  или 2D-оксид Au(I).

6. Для вольтамперограммы процесса окисления  $Gly^-$  на золоте, как и для  $i, E(t)$ -зависимости в фоновой щелочной среде, характерно наличие четырех основных пиков – A1<sup>Gly</sup>, A2<sup>Gly</sup>, A3<sup>Gly</sup> и A4<sup>Gly</sup>. Однако деструкция адсорбированного аниона  $Gly^-$  с образованием, в конечном итоге,  $CO_2$ ,  $OCN^-$ ,  $Au(CN)_2^-$  и  $H_2O$  осуществляется лишь в области потенциалов пиков A2<sup>Gly</sup> и A3<sup>Gly</sup> и протекает с участием адсорбированных ОН-ионов и продуктов их электроокисления; оба электродных процесса кинетически взаимосвязаны.

7. Электродные процессы в системе Au| $Gly^-$ , ОН,  $H_2O$  при потенциалах пиков A2<sup>Gly</sup> и A3<sup>Gly</sup> протекают через две последовательные двухэлектронные стадии, предположительно, с интермедиатами  $NH_2\dot{C}H_{2(ads)}$  и  $COO^-_{(ads)}$  (либо  $COO^-_{(ads)}$  и  $CN^-_{(ads)}$ ); не исключен вариант их параллельного протекания. Пока скорость сканирования потенциала меньше 0,04В/с, обе брутто-реакции квазиравновесны, но по мере увеличения  $v$  на первый план выходят кинетические ограничения.

8. Область потенциалов адсорбции  $Gly^-$  и продуктов его анодной деструкции на Au<sub>poly</sub> ограничена интервалом  $0,00 \div 0,70$ В; суммарная степень заполнения поверхности достигается при  $E = 0,40$ В, не превышает 0,35. Кинетика процесса адсорбционного накопления, а также закономерности квазиравновесной адсорбции количественно описываются в рамках модели Темкина недиссоциативной адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности, при этом  $f = 21,50 \pm 1,10$ ,  $\Delta G_{(ads)}(\Theta \rightarrow 0) = 29,91 \pm 0,30$ кДж/моль, а формальная константа скорости адсорбции  $\vec{k} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ .

9. Графо-кинетическим анализом процессов в системах Au|ОН,  $H_2O$  и Au| $Gly^-$ , ОН,  $H_2O$  подтверждено, что парциальные многостадийные реакции анодного окисления анионов  $Gly^-$  и ОН кинетически сопряжены. При этом кинетика процесса электроокисления  $Gly^-$  не является собственной, она подчинена кинетическим закономерностям процесса окисления ОН-ионов.

**Содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Бобринская Е.В. Вольтамперометрия Ох, Red-реакции с использованием общего вида изотерм соадсорбции Ох- и Red-форм / Е.В. Бобринская, А.В. Введенский, Т.Г. Кращенко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т.13, №3, С. 247-254.
2. Бобринская Е.В. Линейная вольтамперометрия Red-Ох процесса с соадсорбцией реагентов / Е.В. Бобринская, А.В. Введенский, Т.Г. Кращенко // Физикохимия поверхности и защита металлов.–2012.–Т.48, №3, С. 376-382.
3. Бобринская Е.В. Анализ жидкофазной адсорбции с привлечением формализма обобщенных изотерм. Ч.1. Термодинамика и кинетика процесса / Е.В. Бобринская, А.В. Введенский, Т.В. Карташова, Т.Г. Кращенко // Коррозия: материалы, защита. – 2013. - №8, С. 1-7.
4. Бобринская Е.В. Кинетика адсорбции кислорода на поликристаллическом золотом электроде в растворе гидроксида натрия / Е.В. Бобринская, А.В. Введенский, Т.Г. Кращенко // Вестник Тамбовского Университета. – 2013. Т.18, Вып. 5, С.2191-2196.
5. Кращенко Т.Г. Адсорбция кислорода на золоте в растворе гидроксида натрия / Т.Г. Кращенко, Е.В. Бобринская, А.В. Введенский // Сорбционные и хроматографические процессы. — Воронеж, 2013. — Т. 13, вып. 6. - С. 863–871 .
6. Кинетика электрохимического окисления аниона глицина на золоте / Т.Г. Кращенко, А.В. Введенский, Е.В. Бобринская, Н.Е. Кулешова // Конденсированные среды и межфазные границы.- Воронеж, 2014. - Т. 16, № 1. - С. 42-49.
7. Кирилова Л.А. Роль адсорбции ОН на золоте в процессе электроокисления формальдегида / Л.А. Кирилова, Т.Г. Кращенко, Н.Б. Морозова, А.В. Введенский // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : VI Всерос. конф. молодых ученых : межвуз. сб. науч. тр., июнь 2007 г. — Саратов, 2007. — С. 289-291.
8. Vvedenskii A.V. Methylene glycol anion anodic oxidation kinetics on Au and its alloys with Ag and Cu / A.V. Vvedenskii, L.A. Kirilova, N.B. Morozova, T.G. Krashchenko // 9<sup>th</sup> International Frumkin Symposium “Electrochemical technologies and materials for 21<sup>st</sup> century”, Moscow (Russia), 2010.-P.60.
9. Кращенко Т.Г. Вольтамперометрия системы Au|H<sub>2</sub>O,ОН в условиях соадсорбции Ох и Red форм / Т.Г. Кращенко, А.В. Введенский, Е.В. Бобринская // Актуальные проблемы электрохимической технологии : сб. ст. молодых ученых.— Саратов, 2011. — Т. 2. - С. 229-234