

**Государственный комитет Российской Федерации
по высшему образованию
Удмуртский государственный университет
Физико-технический институт УрО РАН
Институт прикладной механики УрО РАН
Институт истории, языка и литературы УрО РАН
Естественно-гуманитарный научно-образовательный комплекс
(ЕГНОК)**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**2- й РОССИЙСКОЙ УНИВЕРСИТЕТСКО-АКАДЕМИЧЕСКОЙ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

ЧАСТЬ 2

Ижевск 1995

18.9. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Широбоков И.Б., Плетнев М.А., Решетников С.М. (УдГУ,
г.Ижевск)

Катодное выделение водорода - одна из наиболее изучаемых электрохимических реакций. Рассматривая механизм данного процесса, основное внимание уделяют в основном стадиям разряда, рекомбинации и электрохимической десорбции, не учитывая стадии, связанные с транспортировкой иона-гидроксония к поверхности электрода, обосновывая это его высокой подвижностью.

Катион тетраалкиламмония (TAA^+), обладая большим числом гидратации, структурирует вокруг себя воду, вовлекая ее в свои гидратные оболочки. При высоких концентрациях вся вода оказывается вовлеченной в гидратные оболочки (это касается как ионов TAA^+ в объеме раствора, так и в адсорбционном слое), которые могут обобществляться, создавая тем самым эффект "кристалличности" (фазовый переход "беспорядок-порядок"). Этот эффект должен сильнее проявляться вблизи поверхности электрода за счет электростатической адсорбции ионов TAA^+ на поверхности электрода.

Известно, что ион гидроксония может проникать к поверхности электрода по эстафетному механизму следующими путями: от одной молекулы к другой; от молекулы к структурному ассоциату и наоборот; от одного структурного ассоциата к другому. Следовательно, изменение структуры воды в приэлектродном слое при адсорбции катионов TAA^+ может влиять на скорость электровосстановления ионов водорода. При высоких концентрациях симметричных органических катионов такой процесс представляется наиболее вероятным.

При низких температурах адсорбированные гидратированные органические катионы содержат большое количество молекул воды, что предопределяет возможность осуществляться эстафетному механизму передачи протона по одному из трех вышеуказанных путей, тем самым защитный эффект TAA^+ может быть обусловлен изменением условий переноса протона к поверхности металла.

Эксперименты по изучению влияния концентрации ионов TBA^+ на числа переноса ионов гидроксония и времена релаксации молекул воды показали, что молекулы воды, определяющие процесс переноса протона по системе водородных

связей в присутствии ионов TBA^+ становятся менее подвижными, что увеличение их концентрации приводит к преобладанию "туннельного механизма", т.е. процесс передачи протона сводится к перераспределению электронной плотности по системе непрерывных водородных связей в кластере молекул воды, образовавшемся вокруг иона TBA^+ . А поскольку с увеличением концентрации TBA^+ в растворе все большее число молекул воды вовлекается в гидратные оболочки, то тем самым обеспечивается рост числа подобных кластеров и наступает момент, когда большая часть молекул воды оказывается вовлеченной в подобные системы. Это приводит к постепенному снижению подвижности (чисел переноса) ионов водорода относительно величины, характерной для растворов, не содержащих ТБА.

Это дает основание считать, что с увеличением в растворе концентрации ионов тетрабутиламмония наблюдается изменение транспортных свойств воды и, следовательно, смена механизма передачи протона. Это позволяет предположить, что ингибирующее действие ЧСА может быть вызвано структурированием растворителя в диффузионной части двойного слоя в присутствии ионов TBA^+ , и, как следствие, уменьшением подвижности ионов гидроксония и изменением лимитирующей стадии процесса катодного выделения водорода.

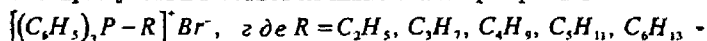
Данные факты хорошо объясняются с позиции метода перколяции. Если объем адсорбированного слоя разбить на ячейки, в центре которых может находиться ион TAA , то каждая ячейка может находиться в двух состояниях: "занято" или "пусто". Под понятием "пусто" следует понимать ячейку, заполненную только молекулами воды. Если "занятая" ячейка окружена "пустыми" ячейками, то такую систему можно рассматривать как гидратированный ион TAA^+ . Переход ячейки из состояния "пусто" в состояние "занято" осуществляется с вероятностью, пропорциональной концентрации ионов TAA^+ и расстоянию от поверхности электрода. Занятые ячейки могут быть либо изолированы друг от друга, либо образовывать группы из ближайших соседей. Группа связанных ячеек представляет собой изолирующий кластер, который нарушает структурную непрерывность чистой воды вблизи поверхности. В "пустых" ячейках, заполненных молекулами воды, протон может передаваться по туннельному механизму. По мере увеличения концентрации ионов TAA^+ число изолирующих кластеров растет, разрушая исходную систему водородных связей. Другим возможным эффектом, связанным с дроблением исходного кластера из молекул воды, является как бы прорастание

изолирующих кластеров из ионов TAA^+ сквозь объем адсорбционного слоя с ростом температуры, что связано с разрушением гидратных оболочек вследствие увеличения подвижности отдельных молекул воды. Это также приводит к увеличению защитного эффекта за счет увеличения концентрации и размеров изолирующих кластеров.

18.10 . ВЛИЯНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ ФОСФОНΙΑ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Андреев И.А., Макарова Л.Л. (УдГУ, г.Ижевск)

Методом вращающегося дискового электрода изучено электрохимическое поведение железа армо в кислых хлоридных средах в присутствии четвертичных солей фосфония



Полученные значения кинетических параметров восстановления катионов гидроксония на железе в кислых хлоридных растворах соответствуют требованиям теории замедленной рекомбинации. Независимость катодного тока от скорости вращения электрода свидетельствует о том, что восстановление катионов гидроксония осуществляется в области электрохимической кинетики и не осложнено диффузионными ограничениями.

В присутствии данных соединений происходит значительное снижение скоростей как катодной, так и анодной реакций, причем защитный эффект возрастает при увеличении концентрации соли, уменьшении pH раствора и увеличении длины углеводородного радикала.

С увеличением концентрации соли наблюдается изменение порядка анодной реакции по гидроксид-ионам, поэтому можно предположить, что катионы фосфония участвуют в элементарных стадиях сложного многостадийного процесса ионизации железа.

Катодные поляризационные кривые характеризуются увеличением наклона (b_k) и появлением участков, на которых ток очень слабо зависит от потенциала при росте длины углеводородного радикала, увеличении концентрации добавки и скорости вращения электрода. В этих условиях, как известно из литературы, степень заполнения поверхности увеличивается и стремится к единице, уменьшается ток на свободной поверхности и увеличивается ток проникновения, скорость катодного процесса пропорциональна работе, необходимой для создания в адсорбционном слое поры для входа в нее ионов. При этом явлении изменяется природа лимитирующей стадии и электродный процесс протекает с перенапряжением проникновения (М.А. Лошкарев и сотр.). Ток проникновения