

## УСТАНОВЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АДсорбЦИИ ПАОВ ПО ХАРАКТЕРУ ИЗМЕНЕНИЯ БЕСТОКОВОГО ПОТЕНЦИАЛА ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

Е. В. Бобринская, А. В. Введенский, Т. В. Карташова, Л. А. Кирилова

Воронежский государственный университет

Методом квазиравновесной бестоковой потенциометрии изучена адсорбция глицина и  $\alpha$ -аланина на платиновом электроде и формальдегида — на золотом. Установлено, что процесс адсорбции глицина и  $\alpha$ -аланина (в форме как аниона, так и катиона) не сопровождается отщеплением атомарного водорода. В то же время диссоциативная хемосорбция этих аминокислот с образованием более крупных, чем H, молекулярных фрагментов остается вполне вероятным маршрутом адсорбционного процесса. Адсорбция формальдегида (в форме аниона метиленгликоля) является диссоциативной и сопровождается образованием атомарного водорода.

### ВВЕДЕНИЕ

Практически все электродные реакции с участием поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) идут через стадию адсорбции [1—4]. Как правило, этот процесс характеризуется достаточно сильным химическим взаимодействием атомов металла с частицей адсорбата, что зачастую приводит к ее деструкции [1, 2, 5—8]. Отличительной чертой жидкофазной хемосорбции ПАОВ, в сравнении с газофазной, является вытеснение молекул растворителя с занимаемых адсорбционных центров [9, 10].

Формально-кинетическое описание электродной реакции, сопровождающейся хемосорбцией реагентов, продуктов или интермедиатов, обычно требует конкретизации элементарного акта адсорбционного процесса. Предполагается, в частности, что выявлен диссоциативный или недиссоциативный характер адсорбции, установлено число и природа фрагментов молекулы ПАОВ, возникающих при ее диссоциативном распаде, а также определено количество активных центров поверхности, захватывающих частицей адсорбата<sup>1</sup>. Однако, лишь в некоторых случаях, и то частично, эти данные могут быть найдены при помощи отражательной *in situ* ИК-спектроскопии [11, 12], импедансометрии [13], применением радиоактив-

ных индикаторов [14], либо получены в результате квантово-химических расчетов в рамках кластерного приближения к описанию поверхности [15, 16].

Важную информацию об особенностях взаимодействия частицы ПАОВ с металлом подложки предоставляет также метод адсорбционного вытеснения атомарного водорода, детально описанный в [7, 17]. Известен бестоковый вариант этого метода [18—24]. Он заключается в изучении характера изменения бестокового потенциала металла, на котором в ходе катодной предполяризации реализован квазиравновесный водородный электрод, после введения в среду ПАОВ.

### Задачи данной работы:

- рассмотреть, на качественном уровне, закономерности изменения квазиравновесного потенциала водородного электрода при разных предположениях о характере адсорбции частиц органического вещества,
- установить особенности процесса адсорбции глицина и  $\alpha$ -аланина на Pt(Pt)-электроде в кислом и щелочном растворах, а формальдегида — на Au-электроде в щелочном растворе, принимая во внимание возможные особенности зарядового состояния частиц ПАОВ в средах различной кислотности.

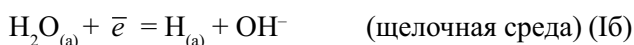
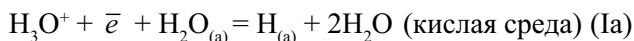
### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Примем, что реакция катодного выделения водорода на металле в фоновом водном растворе протекает по маршруту Фольмера-Тафеля. Если в стационарном режиме поляризации процесс лимитируется стадией рекомбинации, что приводит к накоплению атомарного водорода на электроде, то

© Бобринская Е. В., Введенский А. В., Карташова Т. В., Кирилова Л. А., 2007

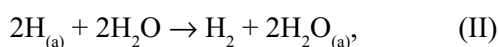
<sup>1</sup> Не менее важным является характер изменения свободной энергии адсорбции со степенью заполнения поверхности адсорбатом, определяющий тип адсорбционной изотермы. Данный аспект проблемы адсорбции ПАОВ в работе не затрагивается.

предшествующие стадии можно рассматривать как квазиравновесные:

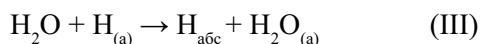


Здесь (а) — активный центр на поверхности металла, причем предполагается, что адсорбция Н сопровождается вытеснением одной молекулы воды.

После прекращения катодной поляризации концентрация  $\text{H}_{(a)}$  начинает снижаться за счет протекания одного и того же, в кислой и щелочной средах, процесса:



который можно рассматривать как кинетически необратимый. Если металл электрода склонен к наводороживанию, то этот процесс также какое-то время будет продолжаться после прекращения катодной поляризации:



Из-за гораздо более высокой плотности токов обмена стадий (Ia) и (Iб) (в сравнении с (II) и (III)) их можно рассматривать, следуя [7, 17], как потенциал-определяющие, при этом

$$E_{\text{Ia}}^{\Phi}(t) = E_{\text{Ia}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\Phi} a_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}}^{\Phi}(t)}{a_{\text{H}_{(a)}}^{\Phi}(t) (a_{\text{H}_2\text{O}}^{\Phi})^2} \quad (1)$$

$$E_{\text{Iб}}^{\Phi}(t) = E_{\text{Iб}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}}^{\Phi}(t)}{a_{\text{H}_{(a)}}^{\Phi}(t) a_{\text{OH}^-}^{\Phi}} \quad (2)$$

Форма записи (1) и (2) предполагает, что активности  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в объеме фонового раствора (индекс (ф)) сохраняются неизменными во времени.

Пусть сразу вслед за прекращением поляризации (или позже, что не принципиально) в среду вводится органическое соединение  $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{H}$ . Отметим, что в процессе растворения его устойчивая молекулярная или ионная формы существования может оказаться иной, что для последующего анализа несущественно. Главное, чтобы гомогенная реакция взаимодействия  $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{H}$  с  $\text{H}_2\text{O}$  была быстрой, а продукт такого взаимодействия являлся поверхностно-активным. Считая, что оба условия выполняются, далее в качестве адсорбата рассматривали, для простоты, именно  $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{H}$ .

Допустим, что в области потенциалов релаксации квазиравновесного электродного потенциала  $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{H}$  не восстанавливается. Кроме того, будем

считать, что его адсорбция на электроде не меняет общей кинетической схемы реакции выделения водорода, влияя на течение процессов (II) и (III) только через изменение поверхностной концентрации атомарного водорода<sup>2</sup>. Значения  $E_{\text{Ia}}(t)$  и  $E_{\text{Iб}}(t)$  теперь изменятся, при этом в обоих случаях

$$\Delta E(t) = E(t) - E^{\Phi}(t) = \Delta E_{\text{адс}}(t) + \Delta E_{\text{об}}, \quad (3)$$

где

$$\Delta E_{\text{адс}}(t) = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}}(t)}{a_{\text{H}_2\text{O}_{(a)}}^{\Phi}(t)} \right] \left[ \frac{a_{\text{H}_{(a)}}(t)}{a_{\text{H}_{(a)}}^{\Phi}(t)} \right]. \quad (4)$$

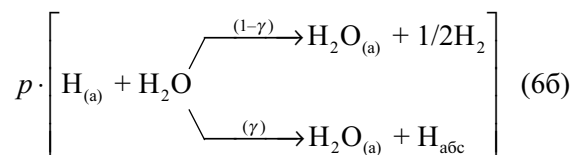
Наличие второго слагаемого в (3) отражает возможность протекания равновесных гомогенных реакций протонирования/депротонирования или иных, приводящих к изменению кислотности среды:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{об}} &= \frac{RT}{F} \ln \left\{ \begin{array}{l} a_{\text{H}_3\text{O}^+} / a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\Phi} \quad (\text{кисл. среда}) \\ a_{\text{OH}^-}^{\Phi} / a_{\text{OH}^-} \quad (\text{шел. среда}) \end{array} \right. = \\ &= 2,3 \frac{RT}{F} (\text{pH}^{\Phi} - \text{pH}) \end{aligned} \quad (5)$$

Имея константы равновесия соответствующих реакций, либо фиксируя изменение рН среды, вклад  $\Delta E_{\text{об}}$  в  $\Delta E(t)$  несложно учесть. В этом случае направление и величина сдвига квазиравновесного потенциала водородного электрода после введения ПАОВ полностью определяется особенностями его адсорбции.

Рассмотрим наиболее типичные адсорбционные ситуации, полагая, что адсорбция органического соединения (или продуктов его деструкции) является быстрым процессом и сопровождается захватом  $\rho$  адсорбционных центров.

Так, в ходе недиссоциативной адсорбции частицы ПАОВ основные гетерогенные процессы, приводящие к эквивалентным изменениям поверхностной активности реагентов, таковы:

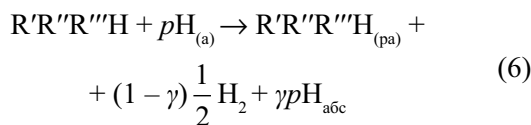


Здесь  $\gamma$  — доля “абсорбционного” канала эмиссии  $\text{H}_{(a)}$  с поверхности электрода. Для металлов,

<sup>2</sup> Возможной специфической адсорбцией анионов и катионов электролита пренебрегли

слабо аккумулирующих атомарный водород,  $\gamma \rightarrow 0$ .

Суммируем (6а) и (6б):



Видно, что результатом адсорбции частицы ПАОВ является снижение поверхностной концентрации атомарного водорода, тогда как концентрация адсорбированной воды не меняется.

Если  $\Gamma$  — плотность активных центров адсорбции, а их природа в ходе адсорбции ПАОВ сохраняется неизменной, то

$$\Gamma = \Gamma_{H(a)}^\Phi + \Gamma_{H_2O(a)}^\Phi = \Gamma_{H(a)} + \Gamma_{H_2O(a)} + \Gamma_{R'R''R'''H(a)}, \quad (7)$$

где  $\Gamma_i$  — число центров, связанных с частицей  $i$ -го сорта. Переходя к поверхностным концентрациям и учитывая, согласно (6), что  $\Gamma_{H_2O(a)}^\Phi = \Gamma_{H_2O(a)}$ , запишем:

$$C_{H(a)}(t) = C_{H(a)}^\Phi(t) \left[ 1 - p \frac{C_{R'R''R'''H(a)}(t)}{C_{H(a)}^\Phi(t)} \right]. \quad (8)$$

Умножим левую и правую части (8) на  $\gamma_{H(a)}$  — коэффициент активности, и учтем, что  $C_i = \Theta_i \Gamma_i$ , где  $\Theta_i$  — степень заполнения. При этом

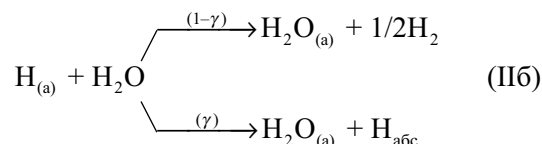
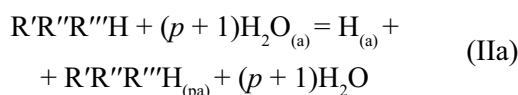
$$\frac{a_{H(a)}(t)}{a_{H(a)}^\Phi(t)} = 1 - p \frac{\Theta_{R'R''R'''H}(t)}{\Theta_H^\Phi(t)}, \quad (9)$$

соответственно (4) принимает вид:

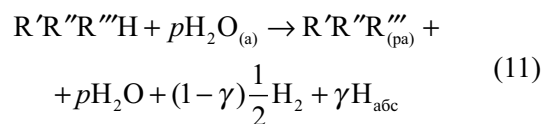
$$\Delta E_{адс}(t) = -\frac{RT}{F} \ln \left[ 1 - p \frac{\Theta_{R'R''R'''H}(t)}{\Theta_H^\Phi(t)} \right]. \quad (10)$$

Поскольку всегда  $p\Theta_{R'R''R'''H} < \Theta_H^\Phi$  (в противном случае квазиравновесное, по  $H_{(a)}$ , состояние электрода просто не реализуется), то  $\Delta E_{адс} > 0$  в любой момент времени после прекращения катодной поляризации и введения ПАОВ. Отметим, что фигурирующие в (9) и (10) степени заполнения фактически являются кинетическими изотермами адсорбции, т. к. помимо времени зависят и от констант скоростей процессов, имеющих место в (6б).

При диссоциативной адсорбции ПАОВ с отщеплением атома водорода совокупность гетерогенных процессов с участием различных адсорбатов:



В ходе результирующего процесса



концентрация адсорбированного водорода не изменяется, поэтому  $a_{H(a)} = a_{H(a)}^\Phi$ , однако

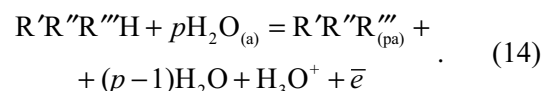
$$C_{H_2O(a)}(t) = C_{H_2O(a)}^\Phi(t) \cdot \left[ 1 - p \frac{C_{R'R''R'''H(a)}(t)}{C_{H_2O(a)}^\Phi(t)} \right]. \quad (12)$$

Из (11), с учетом  $\gamma_{H_2O(a)}$ , и (4) следует, что

$$\Delta E_{адс}(t) = \frac{RT}{F} \ln \left[ 1 - p \frac{\Theta_{R'R''R'''H}(t)}{\Theta_{H_2O}^\Phi(t)} \right]. \quad (13)$$

В данном случае смещение бестокового потенциала в область более отрицательных значений обусловлено, в конечном итоге, изменением активности адсорбированной воды в ходе ее вытеснения ПАОВ с поверхности металла.

Диссоциативная хемосорбция  $R'R''R'''H$  при определенных условиях может сопровождаться быстрой ионизацией атомарного водорода. При этом в кислой среде вместо (11а) будем иметь:



Теперь при составлении баланса по адсорбированным частицам следует, помимо (11) и (14), учесть еще и процесс (Iа). Однако их суммирование приводит к (11), а потому сохраняются справедливыми выражения (12) и (13). К аналогичному результату приходим, если вместо кислой среды рассматривается щелочная. Поскольку различить химический и электрохимический маршруты диссоциативной хемосорбции ПАОВ в рамках метода квазиравновесной бестоковой потенциометрии нельзя<sup>3</sup>, даже возможность ионизации H не принимается во внимание.

Переходя к иным вариантам реализации адсорбционного процесса, но не останавливаясь на деталях рассмотрения, обратимся к итоговым результатам (табл. 1). Видно, что помимо рас-

<sup>3</sup> Соответствующий выбор, как показано в [25], может быть осуществлен по характеру влияния pH на величину анодного тока ионизации ПАОВ, т.е. по кинетическим данным

Таблица 1

Данные о смещении потенциала при разных вариантах реализации процесса адсорбции ПАОВ

Вариант	Процесс адсорбции	$\Delta E_{алс}$	Знак $\Delta E_{алс}$
(а)	$R'R''R'''H + pH_2O_{(a)} = R'R''R'''H_{(pa)} + pH_2O$	$-\frac{RT}{F} \ln \left[ 1 - p \frac{\Theta_{R'R''R'''H}}{\Theta_H^\Phi} \right]$	>0
(б)	$R'R''R'''H + (p+1)H_2O_{(a)} = H_{(a)} + R'R''R'''_{(pa)} + (p+1)H_2O$	$\frac{RT}{F} \ln \left[ 1 - p \frac{\Theta_{R'R''R'''}}{\Theta_{H_2O}^\Phi} \right]$	<0
(в)	$R'R''R'''H + (p+n)H_2O_{(a)} = nH_{(a)} + Q'Q''Q'''_{(pa)} + (p+n)H_2O$	$\frac{RT}{F} \ln \left[ 1 - p \frac{\Theta_{Q'Q''Q'''}}{\Theta_{H_2O}^\Phi} \right]$	<0
(г)	$R'R''R'''H + (p+q)H_2O_{(a)} = R'R''_{(pa)} + R'''H_{(qa)} + (p+q)H_2O$	$-\frac{RT}{F} \ln \left[ 1 - \frac{(p\Theta_{R'R''} + q\Theta_{R'''H})}{\Theta_H^\Phi} \right]$	>0
(д)	$R'R''R'''H + (p+q+r)H_2O_{(a)} = R'_{(pa)} + R''_{(qa)} + R'''H_{(ra)} + (p+q+r)H_2O$	$-\frac{RT}{F} \ln \left[ 1 - \frac{(p\Theta_{R'} + q\Theta_{R''} + r\Theta_{R'''H})}{\Theta_H^\Phi} \right]$	>0
(е)	$R'R''R'''H + (p+q+r+1)H_2O_{(a)} = R'_{(pa)} + R''_{(qa)} + R'''_{(ra)} + H_{(a)} + (p+q+r+1)H_2O$	$\frac{RT}{F} \ln \left[ 1 - \frac{(p\Theta_{R'} + q\Theta_{R''} + r\Theta_{R'''})}{\Theta_{H_2O}^\Phi} \right]$	<0
(ж)	$  \begin{array}{c}  \downarrow \\  R'R''R'''H + (p+1)H_2O_{(a)} = H_a + \\  + (p+1)H_2O + R'R''R'''_{(pa)}  \end{array}  $	$  \frac{RT}{F} \ln \left\{ \begin{array}{l}  1 \\  \left[ 1 - \frac{\Theta_{R'R''R'''}}{\Theta_H^\Phi} \right] \quad (p=1) \\  1 \quad (p=2) \\  \left[ 1 - (p-1) \frac{\Theta_{R'R''R'''}}{\Theta_H^\Phi} \right] \quad (p=3) \\  \left[ 1 - \frac{\Theta_{R'R''R'''}}{\Theta_H^\Phi} \right]  \end{array} \right.  $	<p>&gt;0</p> <p>0</p> <p>&lt;0</p>

Режимы активирующей поляризации электрода

Электрод	Фон	Анодная активация		Катодная активация	
		$E_{\text{акт}}^a$ , В	$\tau_{\text{акт}}^a$ , мин	$E_{\text{акт}}^k$ , В	$\tau_{\text{акт}}^k$ , мин
Pt(Pt)	ОН <sup>-</sup>	1,0	3	-0,8	30
	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	1,2	3	-0,1	30
Au	ОН <sup>-</sup>	—	—	-1,3	10

смотренных ситуаций, учтена возможность диссоциации R'R''R'''H с образованием  $n$  атомов атомарного водорода (вариант в), распада частицы ПАОВ на разное число фрагментов (варианты г—е), а также протекания диссоциативной хемосорбции по автокаталитическому механизму (вариант ж).

Анализ представленных данных, приводит к следующим заключениям:

Диссоциативная хемосорбция молекул органического соединения с образованием атомарного водорода (либо продуктов его ионизации) приводит к смещению квазиравновесного потенциала водородного электрода (устанавливающегося после завершения процесса катодной предполяризации) в сторону отрицательных значений. Эффект нарастает с увеличением числа адсорбционных центров, захваченных молекулой ПАОВ, и не зависит от количества атомов водорода, возникающих в элементарном акте хемосорбции.

Диссоциативная хемосорбция молекул органического соединения с отщеплением атомарного водорода по автокаталитическому механизму приводит к сходному результату, но лишь если молекула ПАВ занимает не менее трех адсорбционных центров на поверхности металла. Смещения потенциала не происходит, если при автокаталитической адсорбции ПАВ вытесняются две молекулы воды. Вытеснением одной молекулы H<sub>2</sub>O сдвигает квазиравновесный потенциал водородного электрода в область положительных, а не отрицательных значений.

Хемосорбция молекул ПАВ без их диссоциации на поверхности металла, либо с распадом на произвольное число молекулярных фрагментов (но без отрыва H) всегда приводит к смещению квазиравновесного потенциала водородного электрода в область положительных значений. По мере увеличения числа адсорбционных центров, “захваченных” адсорбированными фрагментами молекулы ПАВ, эффект смещения проявляется еще более отчетливо.

Данные выводы носят сугубо качественный характер, а потому являются достаточно общими. Действительно, направление смещения квазиравновесного потенциала водородного электрода (если он физически реализован) после введения в среду ПАОВ не зависит от конкретного вида кинетических изотерм, природы каналов эмиссии атомарного водорода, числа вовлеченных в элементарный адсорбционный акт активных центров поверхности металла и pH среды.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения проводили в стеклянной ячейке с неразделенными пространствами рабочего и вспомогательного (Pt) электродов при 293 К. Хлорид-серебряный электрод сравнения находился в отдельном сосуде и соединялся с ячейкой при помощи капилляра Луггина. Все потенциалы приведены в пересчете на ст.в.э.

В опытах с аминокислотами в качестве рабочего электрода использовали Pt(Pt), в опытах с формальдегидом — Au. Перед опытом платину в течение трех минут травили в HNO<sub>3</sub> (конц.), затем промывали бидистиллятом. Обработка Au-электрода включала зачистку на мелкозернистой наждачной бумаге, полировку на замше водной суспензией MgO и промывание бидистиллятом.

Рабочие электроды, помещенные в щелочной или кислый раствор, активировали анодно, а затем катодно (табл. 2). Значения  $E_{\text{акт}}^k$  были выбраны существенно отрицательнее потенциала равновесного водородного электрода в данной среде, что обеспечивало накопление H на поверхности металла.

Растворы CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)COOH, CH<sub>3</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH и CH<sub>2</sub>O (все реактивы фирмы “Merck”) получали добавлением навески непосредственно в фоновый раствор, приготовленный из H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (х.ч.) или NaOH (ч.д.а.) на бидистилляте.

Используемые ПАОВ, судя по катодным поляризационным кривым, устойчивы к катодному восстановлению. Поляризацию электродов, а также измерение бестоковых потенциалов после от-

ключения тока вели при помощи потенциостатического комплекса IPC-compact.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### АМИНОКИСЛОТЫ

Как в кислом, так и щелочном фоновом растворах потенциал Pt(Pt)-электрода в первый момент времени после прекращения катодной поляризации резко смещается в область более положительных значений, оставаясь далее практически неизменным в течение 20—25 минут (рис. 1, пунктир).

При этом зависимости  $E$  —  $pH$  являются линейными (рис. 2, пунктир), а их наклон достаточно близок к нернстовскому (табл. 3), что свидетельствует о реализации на платине квазиравновесного водородного электрода.

Введение в раствор аминокислоты приводит к гораздо более заметному сдвигу бестокового потенциала в область положительных значений (рис. 1). С ростом концентрации аминокислоты, а также во времени величина  $\Delta E$  смещения бестоко-

Таблица 3

Значения  $dE/dpH$ , В, найденные по данным о потенциале Pt(Pt)-электрода сразу после отключения тока

Среда	ПАОВ		
	—	Gly (0,05M)	Ala (0,05M)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0,061	0,076	0,068
OH <sup>-</sup>	0,050	0,047	0,047

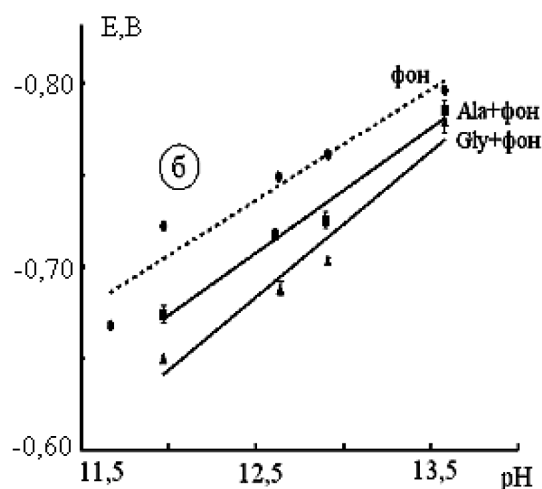
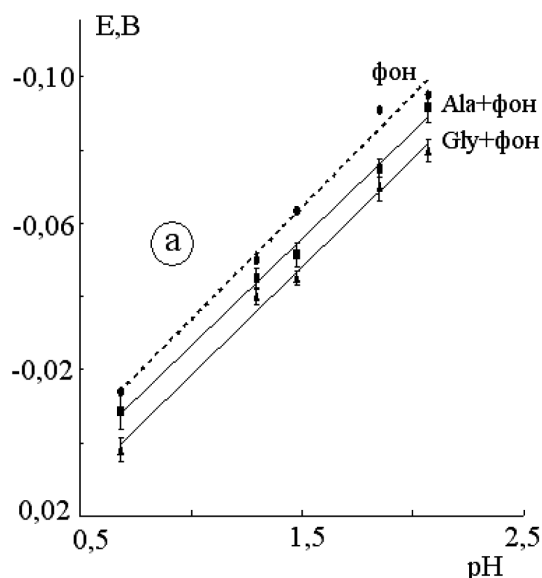
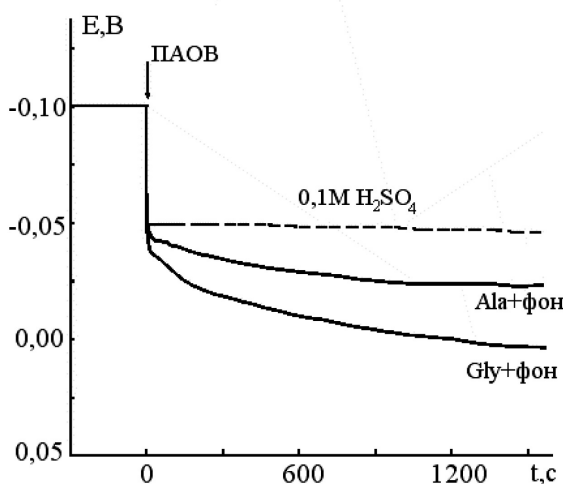
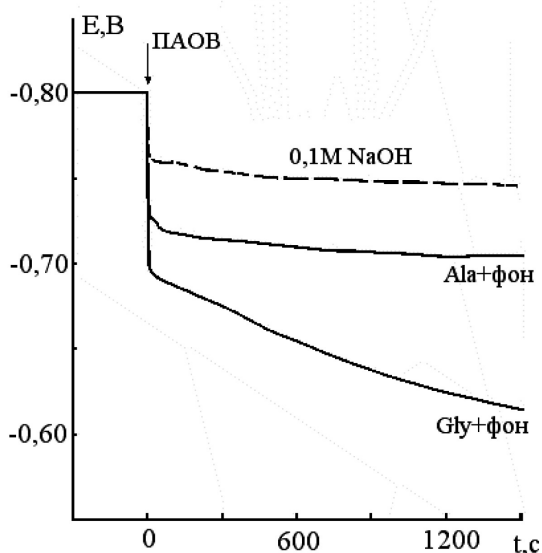


Рис. 1. Изменение потенциала Pt(Pt)-электрода после прекращения поляризации и ввода 0,05M аминокислоты

Рис. 2. Влияние pH кислой (а) и щелочной (б) среды на потенциал Pt(Pt)-электрода сразу после отключения катодной поляризации и введения в раствор 0,05M аминокислоты

Таблица 4

Значения pH в щелочных растворах глицина (числ.) и α-аланина (знам.)

Концентрация аминокислоты, М	C <sub>NaOH</sub> , М				
	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
0,0	11,96	12,61	12,89	13,54	13,83
0,01	$\frac{10,74}{10,79}$	$\frac{12,52}{12,52}$	$\frac{12,84}{12,84}$	$\frac{13,53}{13,53}$	$\frac{13,83}{13,83}$
0,05	$\frac{8,95}{9,04}$	$\frac{11,06}{11,09}$	$\frac{12,59}{12,58}$	$\frac{13,49}{13,49}$	$\frac{13,81}{13,81}$
0,1	$\frac{8,60}{8,69}$	$\frac{9,60}{9,60}$	$\frac{11,18}{11,22}$	$\frac{13,44}{13,44}$	$\frac{13,79}{13,78}$

Таблица 5

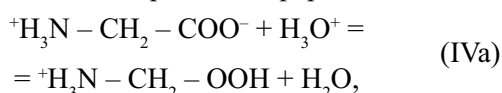
Значения pH в кислых водных растворах глицина\*

Концентрация аминокислоты, М	C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , М				
	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
0,0	2,0	1,48	1,29	0,88	0,69
0,01	2,16	1,52	1,32	0,88	0,69
0,05	2,87	1,75	1,42	0,90	0,69
0,1	3,24	2,19	1,58	0,93	0,71

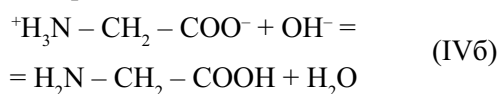
\* Данные для растворов α-аланина аналогичны

вого потенциала электрода относительно значений, характерных для фонового раствора, нарастает.

Показательно, что вне зависимости от природы аминокислоты, в щелочных средах сдвиг потенциала гораздо более заметен, чем в кислых. Здесь следует иметь в виду, что введение аминокислоты в водный фоновый раствор всегда сопровождается изменением его кислотности из-за протекания реакций протонирования/депротонирования, меняющих соотношение между основными молекулярными формами аминокислоты. К примеру, в кислых средах преобладает образование катиона глицина из его цвиттер-ионной формы:



тогда как в щелочной среде доминирующим является процесс образования аниона:



Аналогичные процессы протекают и в водных растворах α-аланина. Видно, что в ходе процессов (IVa) и (IVб) значения pH фоновых растворов будут меняться, причем противоположным образом: кис-

лые среды при введении аминокислоты будут слегка подщелачиваться, тогда как щелочные, напротив, должны подкисляться. Поэтому, как следует из (5), знак слагаемого ΔE<sub>об</sub> в величине общего смещения ΔE квазиравновесного потенциала Pt(Pt)-электрода разный: положительный в щелочных средах и отрицательный — в кислых. Если величина ΔE<sub>адс</sub> слабо зависит от pH исходного раствора, то наблюдаемое различие в значениях ΔE для кислой и щелочной сред становится вполне объяснимым.

Количественную оценку уровня объемных изменений pH, а значит и величины ΔE<sub>об</sub>, можно провести, используя константы равновесия процессов протонизации [27] (pK<sub>Iva</sub>(Gly) = pK<sub>Iva</sub>(Ala) = 2,34; pK<sub>Ivб</sub>(Gly) = 9,63; pK<sub>Ivб</sub>(Ala) = 9,69), задавая аналитические концентрации фоновых растворов и аминокислот (в форме цвиттер-ионов) и составляя уравнения материального баланса по H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>. Численный расчет показывает, что различие между pH и pH<sup>ф</sup> является достаточно ощутимым, причем нарастающим по мере увеличения концентрации аминокислоты, а также снижения концентрации OH<sup>-</sup> (табл. 4 и 5).

Тем не менее, найденные по (5) (при концентрации аминокислот 0,05М) значения ΔE<sub>об</sub> в целом

невелики: 0,018 и 0,008 В для 0,1 М NaOH и 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответственно. Из сопоставления этих значений с величиной ΔE (рис. 1) следует, что именно адсорбция глицина и α-аланина на платине, имеющая место как в кислой, так и щелочной средах, служит основной причиной смещения квазиравновесного потенциала водородного электрода, причем в обоих случаях ΔE<sub>адс</sub> > 0.

Дополнительным подтверждением этого вывода служат результаты экспериментов, проведенных таким образом, чтобы после введения аминокислоты в фоновый раствор его кислотность не изменялась, из-за чего ΔE<sub>об</sub> = 0. С этой целью навеска аминокислоты вводилась в среду в виде водного раствора, содержащего NaOH (или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в необходимом, опытным путем установленном количестве, обеспечивающем выполнение условия pH ≈ pH<sup>ф</sup>. Полученные по данной методике E, pH-зависимости (рис. 2), остаются линейными, как и в фоновом растворе, а их наклоны меняются не столь уж значительно (табл. 1).

Принципиальным является то обстоятельство, что сдвиг E, pH-зависимостей, который теперь отражает только вклад ΔE<sub>адс</sub> для обеих аминокислот по-прежнему происходит в направлении более положительных потенциалов. При этом вне зависимости от природы фонового раствора, значения ΔE<sub>адс</sub>, наблюдаемые при адсорбции α-аланина, всегда ниже, чем при адсорбции глицина. Это позволяет предположить, что заполнение поверхности платины и анионом, и катионом глицина (реализуемое при соответствующем E<sub>акт</sub><sup>к</sup>) выше, чем для аниона и катиона α-аланина, взятых в той же концентрации. По крайней мере для анионов этих аминокислот данное предположение экспериментально подтверждено [28, 29].

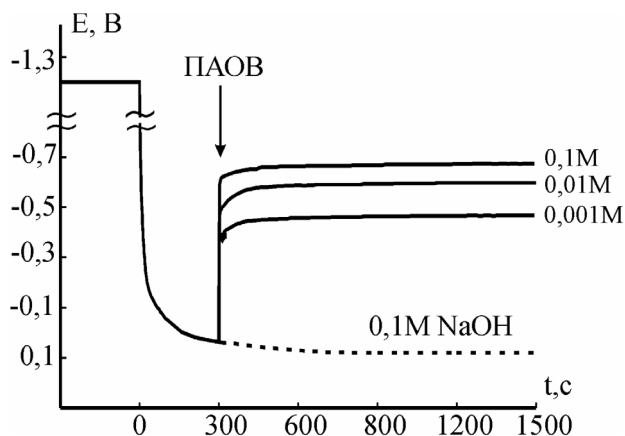


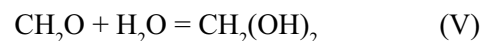
Рис. 3. Изменение потенциала Au-электрода после прекращения поляризации в 0,1 М NaOH и ввода формальдегида

Привлекая данные табл. 1 и учитывая тот факт, что ΔE<sub>адс</sub> > 0, приходим к заключению, что адсорбция на платине аниона, либо катиона глицина и α-аланина не сопровождается отщеплением атомарного водорода<sup>4</sup>. В то же время диссоциативная хемосорбция этих аминокислот с образованием более крупных, чем H, молекулярных фрагментов остается, наряду с недиссоциативной хемосорбцией, вполне вероятным маршрутом адсорбционного процесса.

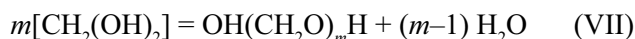
### ФОРМАЛЬДЕГИД

В отличие от Pt(Pt)-электрода, потенциал Au-электрода после прекращения катодной поляризации в фоновом щелочном растворе устанавливается далеко не сразу (рис. 3, пунктир). Аналогичный вид имеют E, t-кривые, снятые в растворах с иным содержанием OH<sup>-</sup>. Путем их сечения в разные моменты времени получено семейство линейных E, pH-зависимостей, характеризуемых наклоном, который через 400—600 с стабилизируется на уровне ~0,06 В (табл. 6).

Поскольку для установления квазиравновесного потенциала водородного электрода на Au требуется определенное время, введение CH<sub>2</sub>O производили не сразу, а спустя 300 с после прекращения поляризации. Это сопровождалось значительным, более чем на 0,5 В, сдвигом потенциала в сторону отрицательных значений<sup>5</sup>, нарастающим по мере увеличения C<sub>CH<sub>2</sub>O</sub>. Отметим, что в данном случае на золоте скорее всего адсорбируется не мономерная форма формальдегида, а анион метиленгликоля, образующийся в реакциях [31, 32]:



возможно и образование полиоксиметиленгликолей:



Константы равновесия данных реакций: K<sub>V</sub> = 10<sup>4</sup> дм<sup>3</sup>/моль, K<sub>VI</sub> = 16 и K<sub>VII</sub> = 0,3 дм<sup>3</sup>/моль (для m = 2). Численный расчет, базирующийся на уравнениях материального баланса, показывает, что в щелочных растворах доминирующей формой существования формальдегида действительно яв-

<sup>4</sup> По данным квантово-химических расчетов [30], адсорбция глицина (как, вероятно, и α-аланина) сопровождается захватом двух адсорбционных центров. Это позволяет исключить из рассмотрения возможность автокаталитического распада аминокислоты.

<sup>5</sup> Аналогичные результаты получены и в случае, когда катодная предполяризация золота проводилась в растворе, уже содержащем навеску CH<sub>2</sub>O.



Таблица 6

Значения  $dE/dpH$ , полученные по данным о потенциале Au-электрода в разные моменты времени после отключения катодного тока

$C_{CH_2O}, M$	$t, c$							
	200	300	400	500	600	800	1200	1500
—	0,081	0,068	0,062	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060
0,01	—	—	0,091	0,086	0,079	0,073	0,064	0,060

ляется  $CH_2(OH)O^-$ , тогда как равновесная концентрация  $CH_2O$  весьма мала.

Потенциал Au-электрода после введения  $CH_2O$  в щелочной раствор остается квазиравновесным. На это указывает линейность  $E, pH$ -зависимости (рис. 4) с наклоном, близким к нерстовскому (табл. 6). Поскольку эта зависимость построена по значениям  $pH$ , скорректированным на изменение  $C_{OH^-}$  из-за течения процессов (V)—(VII), то наблюдаемое смещение потенциалов в область отрицательных значений представляет  $\Delta E_{адс}$ . Учитывая данные табл. 1, можно заключить, что в щелочной среде адсорбция  $CH_2O$  (в форме аниона метиленгликоля) на золоте является диссоциативной и сопровождается образованием атомарного водорода.

Зависимости  $\Delta E - \lg C_{CH_2(OH)O^-}$ , полученные на Au в 0,1M  $OH^- + xM CH_2O$  в разные моменты времени, оказались линейными (рис. 5), что позволяет сделать определенные выводы о характере адсорбции аниона метиленгликоля. Пусть для определенности, он распадается на H и  $OCH_2O^-$ . Скорее всего  $p\Theta_{OCH_2O^-} \ll \Theta_{H_2O}^\Phi$ , поэтому с учетом (3) формула (13) может быть представлена в виде:

$$\Delta E(t) = E^\Phi(t) - p \frac{RT}{F} \frac{\Theta_{OCH_2O^-}(t)}{\Theta_{H_2O}^\Phi(t)}, \quad (15)$$

ибо наличие слагаемого  $\Delta E_{ос}$  уже учтено при расчете концентрации аниона. При реализации "темкинских" условий адсорбции обеих частиц, а также допущении, что вместо  $\Theta(t)$  можно использовать квазиравновесные заполнения, (15) сводится к виду:

$$\Delta E \approx \text{const} - p \frac{2,3RT}{F} \cdot \frac{f_{H_2O}}{f_{OCH_2O^-}} \cdot \lg C_{OCH_2O^-}. \quad (16)$$

Здесь  $f$  — фактор энергетической неоднородности в логарифмической изотерме Темкина, индивидуальный для каждой частицы.

Из соображений стехиометрии процесса хемосорбции следует, что  $C_{OCH_2O^-} \sim C_{CH_2(OH)O^-}$ . В случае, если  $p = 1$ , а  $f_{OCH_2O^-} \approx f_{CH_2(OH)O^-}$ , что наиболее вероятно, теоретически ожидаемый наклон линейной  $\Delta E, \lg C_{CH_2(OH)O^-}$ -зависимости должен быть близок к нерстовскому; опытное значение состав-

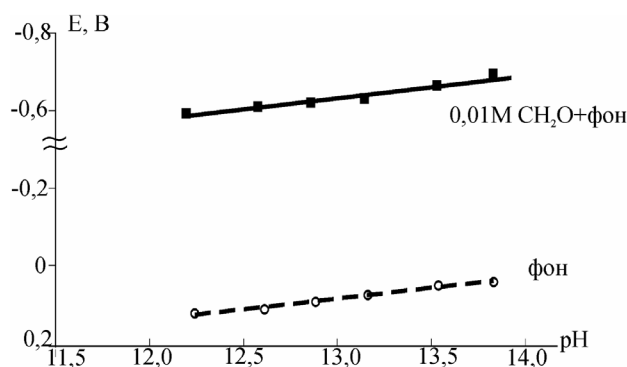


Рис. 4. Влияние pH среды на потенциал Au-электрода спустя 1500 с после прекращения поляризации и 1200 с после введения в среду  $CH_2O$

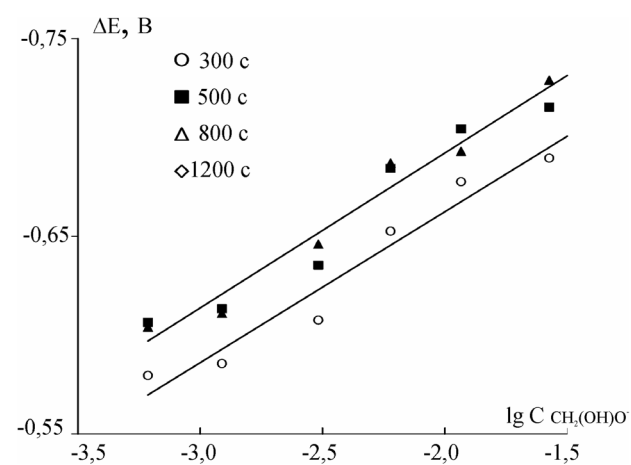


Рис. 5. Влияние концентрации аниона метиленгликоля на сдвиг бестокового потенциала Au-электрода в 0,1 M растворе NaOH, содержащем разные добавки формальдегида

ляет  $0,077 \pm 0,005$  мВ. Отсюда следует, что накопление продукта диссоциации аниона метиленгликоля на золоте в щелочной среде, скорее всего, действительно подчиняется закономерностям адсорбции ПАОВ на энергетически равномерно-неоднородной поверхности и сопровождается вытеснением одной молекулы воды с занимаемого ею адсорбционного центра.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дамаскин Б.Б.* Электродные процессы в растворах органических соединений. М.: МГУ, 1985. — 112 с.
2. *Фрумкин А.Н.* Избранные труды: Электродные процессы. М.: Наука, 1987. — 336 с.
3. *Делахей П.* Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967. — 351 с.
4. *Гилеади Е., Конуэй Б.* Поведение промежуточных частиц в электрохимическом катализе. — В кн.: *Совр. Аспекты электрохимии* / Под. ред. Дж. Бокриса, Б. Коноуэ. — М. Мир, 1967. — С. 392—495.
5. *Electrocatalysis* / Ed. by J. Lipkowski, P. N. Ross. — Wiley — VCH: N.-Y., Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998. — 376 p.
6. *J. O. M. Bockris, Shahed U. M. Khan.* Surface Electrochemistry: a Molecular Level Approach. — Plenum Press: N.-Y., London, 1993. — 1014 p.
7. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В.* Адсорбция органических соединений на электродах. — М.: Наука, 1968. — 334 с.
8. *Сокольский Д.В.* Гидрирование в растворах. — Алма-Ата: Изд-во АН Каз. ССР, гл. 2. — 1962. — 364 с.
9. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под. ред. Г. Парфита, К. Рогестера. — М.: Мир, 1986. — 488с.
10. *Sobkowski J., Jurkewicz-Herbich M.* Metal / Solution Interface: An Experimental Approach In Book: *Modern Aspects of Electrochemistry* / Ed. by J.O.M. Bockris, R.E. White and V.E. Conway. — Plenum Press: N.-Y., London, 1997. V.31. P. 1—69.
11. *Gale J.* Spectroelectrochemistry: Theory and Practice. — Plenum Press: N.-Y., 1988. — p. 189—261
12. Техника экспериментальных работ по электрохимии, коррозии и поверхностной обработке металлов / Под. ред. А.Т. Куна. — СПб.: Химия. — Т.1. 1994. — 560 с.
13. *Lasia A.* Electrochemical impedance spectroscopy and its application — In Book: *Modern Aspects of Electrochemistry* / Ed. by V.E. Conway, J. O. M. Bockris and R.E. White — Kluwer Acad / Plenum Publ.: N. — Y., Boston, Dordrecht, London, Moscow, 1999. — P. 143—248.
14. *Методы измерений в электрохимии* / Под. ред. Э. Егер, А. Залкинд. — М.: Мир, 1977. — 585с.
15. *Теория хемосорбции* / Под ред. Дж. Смита. — М.: Мир, 1983. — 336с.
16. *Дункен Х., Лыгин В.* Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. — 288 с.
17. *Петрий О.А., Подловченко Б.И.* Исследование адсорбции и электроокисления метанола и метана на металлах группы платины — В кн.: *Топливные элементы. Кинетика электродных процессов.* М.: Наука, 1988. — С. 169—197.
18. *Подловченко Б.И., Горгонова Е.П.* / ДАН СССР. 1964. Т. 156. № 3. С. 673—676.
19. *Подловченко Б.И., Петрий О.А., Горгонова Е.П.* / *Электрохимия.* 1965. Т.1. № 2. С. 182—187.
20. *Подловченко Б.И., Петрий О.А., Фрумкин А.Н.* / ДАН СССР. 1963. Т. 153. № 2. С. 379—382.
21. *Марвет Р.В., Петрий О.А.* / *Электрохимия.* 1967. Т.3. № 2. С. 153—161.
22. *Niedrach L.W.* / *J. Electrochem. Soc.* 1964. V. 111. № 2. P. 1309—1317.
23. *Breiter M.W., Gilman S.* / *J. Electrochem. Soc.* 1962. V. 109. №1. P. 622—626.
24. *Gilman S.* / *J. Phys. Chem.* 1962. V. 66. P. 2657—2664.
25. *Фрумкин А.Н., Подловченко Б.И.* / Докл. АН СССР. 1963. Т. 150. №2. С. 349—353.
26. *Досон Р.* Справочник биохимика / Р. Досон [и др.] — Киев: Наукова думка, 1971. С. 108.
27. *Краткий справочник физико-химических величин* / Под. ред. Пономаревой А.Н. — М.: Химия, 1967. — 184 с.
28. *Карташова Т.В., Введенский А.В., Бобринская Е.В.* / Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. Вып. 4. С. 535—544.
29. *Карташова Т.В., Петренко Е.В. Введенский А.В., Бобринская Е.В.* / Сорбционные и хроматографические процессы. 2006.
30. *Ogura K.* / *J. Electroanal. Chem.* 1998. V.449. P. 101—109.
31. *Уокер Дж.* Формальдегид. М.: Госхимиздат. 1957. 608 с.
32. *Огородников С.К.* Формальдегид. Л.: Химия. 1984. 280 с.