

# ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПИКОВ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

А. А. Попова, Л. Ж. Паланджянц

Майкопский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 10.04.2008 г.

**Аннотация.** Обсуждается возможность пространственного решения адсорбционных уравнений Фрумкина А. Н. и влияние факторов межмолекулярного взаимодействия, начальной дифференциальной емкости, коэффициентов многочленов на вид поверхности.

**Ключевые слова:** переходные металлы, адсорбция, дифференциальная емкость.

**Abstract.** Adsorption equation space decision possibility was discussed. Touch upon a question of the influence between molecular interaction and initial differential capacity factors on the surface conditions.

**Keywords:** d-metal, adsorption, differential capacity.

## ВВЕДЕНИЕ

Емкостные измерения и расчет адсорбционных параметров для переходных металлов в водных и смешанных средах встречают значительные затруднения вследствие образования с большой скоростью на поверхности оксидных пленок. Использование чистых органических растворителей приводит к заметному снижению толщины и скорости образования пленок. Спиртовые растворители, являясь структурными аналогами воды, позволяют получить ценную информацию о природе пассивирующих слоев не только в органических, но и в водных средах, расширить возможности прогнозирования адсорбционных процессов на поверхности переходных металлов при анодной поляризации.

Для описания адсорбционных процессов на границе электрод/раствор широко используется теория адсорбции Фрумкина А. Н. [1], развитая с привлечением модели Алексева — Попова — Колотыркина [2] в работах Дамаскина Б. Б. с сотр. [3—5]. Адсорбции поверхностно-активных анионов и молекул органического вещества (н-бутанола) посвящены исследования [6, 7]. В основном, в этих работах используются данные об адсорбции органических веществ на ртутном электроде.

В настоящей работе исследуются возможность построения поверхности  $C = C(\varphi, \theta)$  в трехмерном пространстве  $(\varphi, \theta, C)$ , влияние адсорбционных параметров на вид поверхности и их ограничения в связи с условием существования пиков на поверхности. Сравнение расчетных кривых прово-

дили с экспериментальными  $C, E$  — кривыми, полученными в спиртовых нейтральных растворах при анодной поляризации. К описанию данных кривых привлекали адсорбционный параметр, совпадающий по смыслу с потенциалом нулевого заряда [5, 8, 9]. Минимум емкости соответствует потенциалу максимальной адсорбции и смещается в область отрицательных потенциалов с увеличением адсорбционной способности спирта в ряду метанол-этанол-пропанол-бутанол.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета дифференциальной емкости по теории А. Н. Фрумкина используются уравнения:

$$B(\phi)c = \frac{\theta}{1-\theta} \exp[-2a(\phi)\theta], \quad (1)$$

$$\ln B = \ln B_0 - [S(\phi) + C_{\theta=1}\phi(\phi_N - \phi/2)]/A + a_0 - a, \quad (2)$$

$$C = C_{\theta=0}(1-\theta) + C_{\theta=1}\theta - Aa''\theta(1-\theta) + \frac{[q_{\theta=0} - C_{\theta=1}(\phi - \phi_N) + Aa'(1-2\theta)]^2 \theta(1-\theta)}{A(1-2a\theta(1-\theta))}, \quad (3)$$

В пространстве трех переменных  $(\varphi, \theta, C)$  формуле (3) соответствует поверхность. Примем для данной поверхности постоянные интервалы:  $\varphi = -1, \dots, 1$ ;  $\theta = 0,01, \dots, 1$  (рис. 1).

Зададим  $C(\theta)$  уравнением:

$$C = 5\theta + 2(1-\theta) \quad (4)$$

Вид данной плоскости определяется параметром межмолекулярного взаимодействия  $a$ ,  $C_{\theta=0}$ , зависящими от природы растворителя, что подтверждают экспериментальные  $C, E$ -кривые.

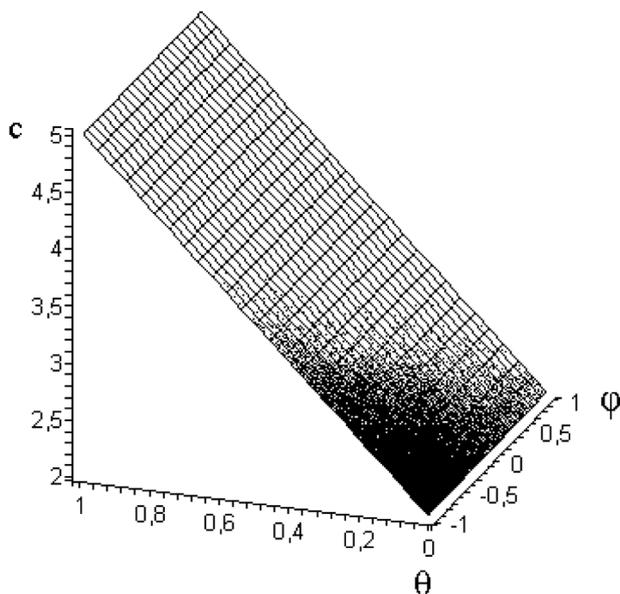


Рис. 1. Плоскость с постоянными коэффициентами для  $C(\theta)$ , заданной уравнением (4),  $\varphi = -1, \dots, 1$ ;  $\theta = 0,01, \dots, 1$

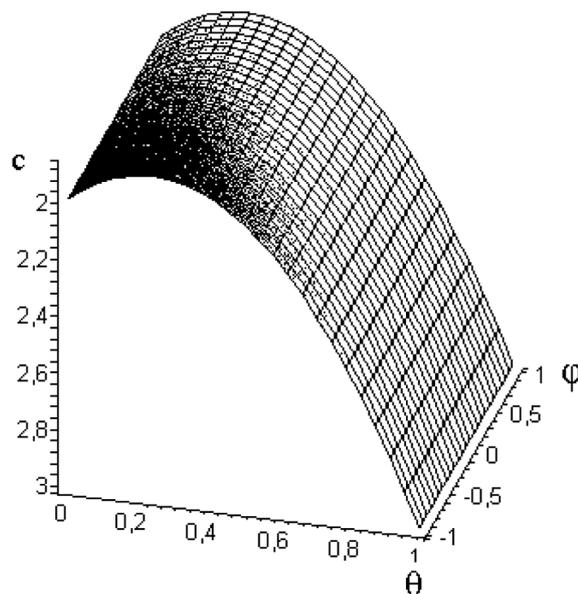


Рис. 2. Линейчатая поверхность для  $C(\theta)$ , заданной уравнением  $C = 5\theta + 2(1-\theta) - 2\theta(1-\theta)$ ,  $\varphi = -1, \dots, 1$ ;  $\theta = 0,01, \dots, 1$

Добавление в уравнение (4) квадратичной части  $\theta(1-\theta)$  создает линейчатую поверхность (рис. 2). На поверхности отсутствует купол, хотя пики на кривой емкости возможны, если разрезание поверхности провести вдоль оси  $O\theta$ . С точки зрения зависимости от  $\varphi$  это означает, что разрезание производится плоскостью вида  $m\varphi + n\theta + k = 0$ , где  $m, n, k$  — постоянные.

За появление пика на кривых дифференциальной емкости отвечает параметр  $a$ , меняя значение которого для зависимости  $C(\varphi)$  в определенном интервале  $\varphi$  получаем поверхность с пиком (рис. 3). В соответствии с принятой моделью поверхностного слоя для  $a(\varphi)$  сделан выбор квадратичной зависимости. Для сохранения пиков на изучаемой поверхности необходимо ограничить область задания коэффициентов в зависимости  $a(\varphi)$ . Зависимости  $a(\varphi)$  для Ti, V, Nb, Ta, Zr в нейтральных спиртовых растворах, показавшие максимальную корреляцию с экспериментальными данными, приведены в таблице.

Коэффициенты при старшем члене квадратичного выражения  $a(\varphi)$  должен быть отрицательным, но ограниченным. В противном случае поверхность вырождается: исчезают пики, седловина между пиками выпрямляется. Оптимальный вид поверхности наблюдается, например, в случае, если

$$a = 1 + 2\varphi - 2\varphi^2 \quad (5)$$

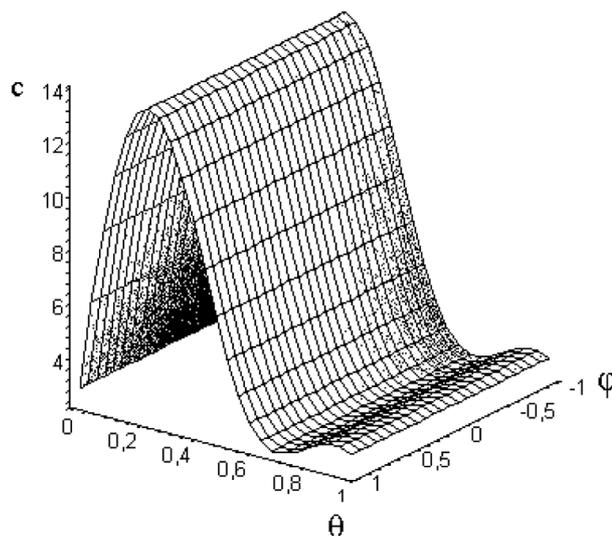


Рис. 3. Поверхность с пиком для  $C(\theta)$ , заданной уравнением  $C = 3\theta + 2(1-\theta) - 2\theta(1-\theta) + 10(1+2(1-2\theta)^2(-1/(2-1/\theta(1-\theta))))$ ,  $\varphi = -1, \dots, 1$ ;  $\theta = 0,01, \dots, 1$

Учет воздействия производных параметра  $a$  первого и второго порядков существенно не меняет вид зависимости, но приближает ее к экспериментальной. Тенденция к выпрямлению пиков при изменении коэффициентов квадратичного трехчлена применительно к его производным сохраняется, хотя и в меньшей степени. Наблюдаются резкие пики по краю поверхности, например, в случае

Функция  $a(\varphi)$  для систем  $Me, Ox/ROH + 0,1M LiClO_4$

система	$a(\varphi)$	система	$a(\varphi)$
Ti — ROH, где R = Met, Et, Pr, But	$a = 0,45(1 + 1,06\varphi - 1,05\varphi^2)$	V — ROH, где R = Met, Et, Pr, But	$a = 0,45(1 + 1,06\varphi - 1,01\varphi^2)$
Zr — MetOH	$a = 0,54(1 - 7\varphi - 2\varphi^2)$	Nb — MetOH	$a = 0,18(1 + 5\varphi - 1,5\varphi^2)$
Zr — EtOH	$a = 0,43(1 - 2\varphi - 9\varphi^2)$	Nb — EtOH	$a = 0,45(2 + 2\varphi - 4\varphi^2)$
Zr — PrOH	$a = 0,64(1 - 6,5\varphi - 2\varphi^2)$	Nb — PrOH	$a = 0,45(2 - 2\varphi - 4\varphi^2)$
Zr — ButOH	$a = 0,43(1 - 5\varphi - 5\varphi^2)$	Nb — ButOH	$a = 0,45(2 - 2\varphi - 4\varphi^2)$
Ta — MetOH	$a = 0,36(1 - 2\varphi - 1,5\varphi^2)$	Ta — PrOH	$a = 0,18(1 + \varphi - 8\varphi^2)$
Ta — EtOH	$a = 0,18(1 + 2\varphi - 2\varphi^2)$	Ta — ButOH	$a = 0,18(1 + \varphi - 10\varphi^2)$

$$C = 3\theta + 2(1 - \theta) + 8\theta(1 - \theta) + 10(1 + 2(2 - 4\varphi)(1 - 2\theta))^2 \times (-1/2(1 + 2\varphi - 2\varphi^2) - 1/\theta(1 - \theta)), \quad (6)$$

где  $\varphi = -1, \dots, 1$ ;  $\theta = 0,01, \dots, 1$  (рис. 4).

Если для зависимости  $a(\varphi)$  выбрать кубический многочлен, например,

$$a = 3,5(1 + 0,2\varphi - 0,5\varphi^2 - 0,2\varphi^3), \quad (7)$$

то возможно появление на поверхности двух конечных пиков. Следовательно, вид многочлена определяет количество пиков на поверхности. Коэффициент перед квадратичным выражением и числовой член уравнения (6) отвечают за наличие и высоту пика.

Дифференциальная емкость при  $\theta = 0$   $C_{\theta=0}$  входит в два слагаемых уравнения (3), причем в одно из них в качестве подынтегрального выраже-

ния. Поэтому вместе с изменением  $C_{\theta=0}$  меняем и интеграл от нее. Коэффициенты получившихся квадратичных трехчленов определяют высоту краевых пиков.

Таким образом, структура уравнения дифференциальной емкости (3) содержит все элементы, предусмотренные теорией [1], и позволяет получить поверхность, управляющую взаимозависимостью трех параметров  $\varphi, \theta, C$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанное в статье приближение функции  $\theta(\varphi)$  расширяет представления о поведении пиков дифференциальной емкости при анодной поляризации, их зависимости от адсорбционных параметров, дает возможность найти границы изменения параметров, при которых возможно существование пиков. Предложенный подход корректирует значения функции  $\theta(\varphi)$ , уточняет характер приближения, возможности варьирования параметров и сечения поверхности с целью обнаружения пиков и максимального приближения к экспериментальным зависимостям.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frumkin A. N. // Z. Physik. Chem. 1925. Bd. 116. S. 446.
2. Алексеев Ю. В., Попов Ю. А., Колотыркин Я. М. // Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 907.
3. Вачева В. Ц., Дамаскин Б. Б., Каишева М. К. // Электрохимия. 1995. Т. 31. С. 848.
4. Дамаскин Б. Б., Сафонов В. А., Батурина О. А. // Электрохимия. 1995. Т. 31. С. 856.
5. Сафонов В. А., Дамаскин Б. Б. // Электрохимия. 2000. Т. 36. С. 12.
6. Levie R. // Chem. Rev. 1988. P. 599.
7. Buess-Hermann C. Adsorption of molecules at metal electrode / Eds. Lipkowski J., Ross P. N. — N.-Y.: VCH, 1992.

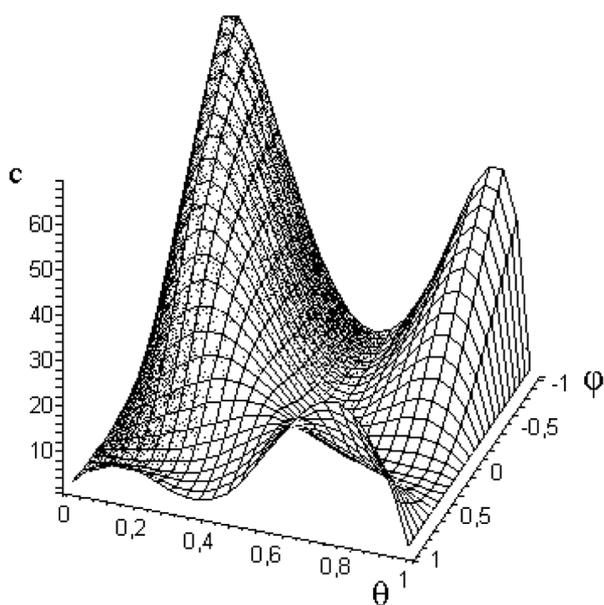


Рис. 4. Вид поверхности в случае  $C(\theta)$ , заданной уравнением (6),  $\varphi = -1, \dots, 1$ ;  $\theta = 0,01, \dots, 1$

8. *Наумов В. И.* Электрокапиллярные явления на твердых электродах в условиях протекания неравновесных реакций и трансформаций поверхности. Дисс. ....докт. хим. наук, 1988.

9. *Попова А. А.* Анодное поведение переходных металлов в водных и органических средах. Р.-н/Д.: СКНЦ ВШ, 2006. 184 с.

10. Технология конструкционных материалов / Под ред. Дальского А. М. М.: Машиностроение, 2005. 592 с.

11. *Попова А. А., Паланджянц Л. Ж.* // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2008. №2. С. 67—71.

---

*Попова Ангелина Алексеевна* — заведующая кафедрой физической и коллоидной химии Майкопского государственного технологического университета, кандидат химических наук, доцент; тел.: (8772) 523217, e-mail: [popova@maykop.ru](mailto:popova@maykop.ru)

*Popova Angelina A.* — chief of physical and colloid chemistry department, Maikop State Technological University, Dr.Ph., a senior lecturer; tel.: (8772) 523217, e-mail: [popova@maykop.ru](mailto:popova@maykop.ru)

*Паланджянц Левон Жирайрович* — доцент кафедры математики Майкопского государственного технологического университета, кандидат ф.-м.н.; тел.: (8772) 523217

*Palandjyants Levon Z.* — a senior lecturer, faculty of mathematics, Majkop State Technological University, Dr. Ph. of physical and mathematical sciences; tel.: (8772) 523217