

ВЛИЯНИЕ О-ФТОРФЕНИЛБИГУАНИДИНА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗЕ В КИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

Д. В. Балыбин¹, В. И. Вигдорович², Е. Ю. Калинушкина¹, Е. Д. Попова¹.

¹Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина

²Тамбовский государственный технический университет

Поступила в редакцию 05.08.2013 г.

Аннотация. Показано, что в присутствии и возрастании концентрации о-фторфенилбигуанидина (0,5 – 40 мМ) в солянокислых водных средах наблюдается изменение природы замедленной стадии реакции выделения водорода на железе согласно ряду: замедленный разряд → лимитирующая химическая рекомбинация → замедленная латеральная диффузия → лимитирующий разряд.

Ключевые слова: железо, ионы водорода, разряд, о-фторфенилбигуанидин, замедленная стадия.

Abstract. It is shown that in the presence of increasing o-fluorophenylbiguanidine concentrations (0.5 – 40 mM) in the hydrogen chloride aqueous media, change of nature of the slow stage of hydrogen release reaction on iron is observed according to the row: slow discharge – limiting chemical recombination – slow lateral diffusion – limiting discharge.

Keywords: iron, hydrogen ions, discharge, o-fluorophenylbiguanidine, slow stage.

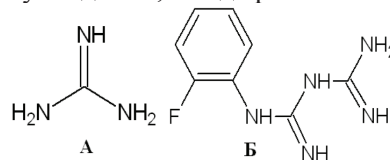
Реакция катодного выделения водорода (РВВ) – одна из наиболее изученных, обобщённых и вместе с тем изучаемых в настоящее время, так как она во многом является определяющей для интерпретации закономерностей электрохимической кинетики. Одновременно трудно переоценить ее роль и при решении прикладных вопросов, в частности, защиты металлов от коррозии и проблем водородной энергетики, связанных с получением электролитического водорода и его аккумулярованием. Таким образом, в прикладном плане в одних условиях РВВ целесообразно стимулировать, в других – подавлять. Существуют работы, посвященные РВВ в различных условиях на различных материалах, но, зачастую, мнения авторов о лимитирующей стадии РВВ, выявив которую возможно будет управлять этим процессом, расходятся.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение связи кинетики реакции выделения водорода на железе при различной кислотности и концентрации о-фторфенилбигуанидина (о-ФФБГ) в водных и водно-органических кислых хлоридных средах с процессом твердофазной диффузии водорода через стальную (Ст3) мембрану.

© Балыбин Д. В., Вигдорович В. И., Калинушкина Е. Ю., Попова Е. Д., 2014

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучена добавка о-фторфенилбигуанидина (Б), который является аналогом гуанидина (А) сильного одноокислотного бескислородного органического основания с pK_a протонированной формы, иона гуанидиния, в воде равным 13.6 [1].



Исследования проведены в водных и водно-органических (10 масс. % воды в этиленгликоле) растворах с составом электролита $x \text{ M HCl} + (1 - x) \text{ M LiCl}$, полученных насыщением исходных растворов сухим хлористым водородом с последующим разбавлением ими полученной системы до заданной кислотности и введением высушенного при 107 °С хлорида лития. Кинетику РВВ исследовали на Ст3 в условиях потенциодинамической поляризации (потенциостат - Solartron 1285, скорость развертки 0,66 мВ/с), водородная атмосфера, комнатная температура, потенциалы пересчитаны по стандартной водородной шкале. Электрохимические измерения проведены в двух экспериментальных сериях: в одной использован насыщенный водный хлоридсеребряный

электрод сравнения, во второй – равновесный водородный электрод в том же рабочем растворе. Рабочий электрод с видимой поверхностью 0,5 см² армировали в оправу из эпоксидной смолы, отвержденной полиэтиленполиамином, перед экспериментом шлифовали и полировали, затем обезжировали ацетоном. Использована трехэлектродная электрохимическая ячейка с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами, вспомогательный электрод - гладкая платина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

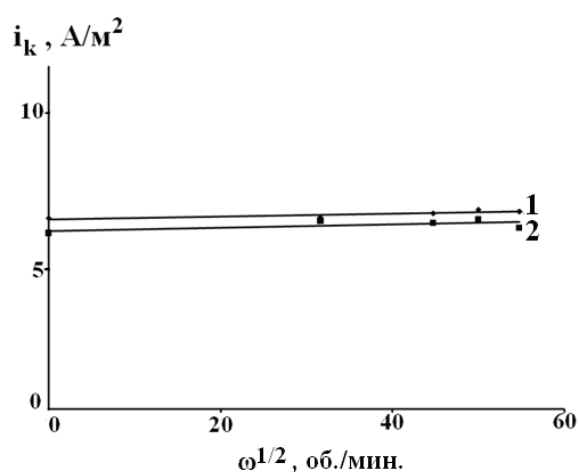


Рис. 1. Зависимость катодного тока от скорости вращения стального электрода в условиях катодной поляризации $\Delta E_k = -50$ мВ, $\tau_{\text{выдержки}} = 300$ сек. 1 – 0.1 М НСl + 0.9 М LiCl – фон; 2 – фон + 1 мМ о-ФФБГ.

Из рис. 1 видно, что катодный ток не является функцией скорости вращения дискового электро-

да, из этого следует, что при поляризации на величину -50 мВ наблюдается кинетический контроль скорости катодной реакции.

При введении минимального количества добавки о-ФФБГ в водный растворитель лимитирующей стадией является замедленный разряд, как и в фоновых растворах (таблица 1). Увеличение концентрации о-ФФБГ до 1 ммоль/л приводит к смене лимитирующей стадии с замедленного разряда на замедленную рекомбинацию (таблица 1). При 5, 10 (таблица 1) и 20 ммоль/л о-ФФБГ реализуется замедленная латеральная диффузия, а при 30 и 40 ммоль/л о-ФФБГ вновь лимитирует реакция разряда (таблица 1). Во всем концентрационном интервале о-ФФБГ наблюдается следующая смена природы лимитирующей стадии: разряд → рекомбинация → поверхностная диффузия → разряд [2 - 7].

При смене природы растворителя с водного на водно-этиленгликолевый (10 масс. % воды) наблюдается модификация выше приведенного ряда и выглядит следующим образом: рекомбинация → поверхностная диффузия → разряд → смешанный контроль → разряд (таблица 2).

Интересным для изучения является связь кинетики РВВ на железе с его твердофазной диффузией через стальную мембрану в тех же системах. Исследования проведены по общепринятой методике [8].

Можно было ожидать принципиальных изменений кинетических закономерностей в условиях различной природы замедленной стадии. наличие изломов или перегибов на соответствующих кривых в координатах $i_H C_{\text{o-ФФБГ}}$. Однако, оказалось, что скорость диффузии водорода через мембра-

Таблица 1

Кинетические параметры РВВ на железе в присутствии о-ФФБГ в водных кислых хлоридных растворах с составом электролита x М НСl + $(1 - x)$ М LiCl (водородная атмосфера, комнатная температура).

Со-ФФБГ, ммоль/л	$-\frac{dE}{d \lg i_k}, B$	$-\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}, B$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_E$	$\frac{d\eta_H}{d \lg i_k}, B$	$-\frac{d\eta_H}{d \lg C_{H^+}}, B$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_\eta$
0	0.115	0.065	0.90	0.115	0.060	0.50
0.5	0.110	0.060	0.80	0.110	0.060	0.50
1.0	0.110	0.065	0.50	0.110	0	0
5.0	0.115	0.075	0.75	0.115	0.035	0.25
10.0	0.120	0.060	0.75	0.120	0.025	0.25
20.0	0.120	0.065	0.60	0.120	0.030	0.20
30.0	0.120	0.080	1.0	0.120	0.045	0.50
40.0	0.120	0.125	1.10	0.120	0.060	0.55

Кинетические параметры РВВ на железе в присутствии *o*-ФФБГ в водно-этиленгликолевых растворах, содержащих 10 масс % воды.

$C_{o\text{-ФФБГ}}$ ммоль/л	$-\frac{dE}{d \lg i_k}$	$-\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_E$	$\frac{d\eta_H}{d \lg i_k}$	$-\frac{d\eta_H}{d \lg C_{H^+}}$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_\eta$
0	0.125	0.090	0.45	0.125	0	0
0.5	0.125	0.060	0.75	0.125	0.050	0.25
1.0	0.120	0.100	0.90	0.120	0.040	0.45
5.0	0.120	0.120	0.90	0.120	0.075	0.45
10.0	0.125	0.100	0.75	0.125	0.065	0.40
20.0	0.130	0.110	1.10	0.130	0.100	0.60
30.0	0.110	0.100	1.20	0.110	0.090	0.50
40.0	0.120	0.120	1.30	0.100	0.100	0.65

ну i_H практически не зависит от этого фактора (рис. 2).

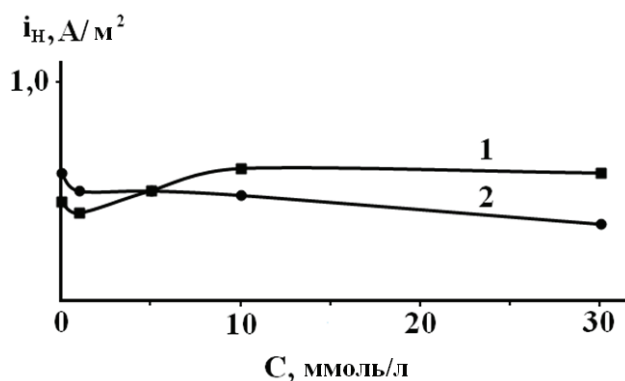


Рис. 2. Закономерности твердофазной диффузии водорода через стальную мембрану из растворов системы $H_2O - HCl$ от концентрации *o*-ФФБГ (1 – 0.99М HCl ; 2 – 0.05М HCl).

ВЫВОДЫ

В каждом из двух растворителей наличие и рост концентрации *o*-ФФБГ приводит к смене природы лимитирующей стадии.

Модификация ряда при переходе от одного растворителя к другому обусловлена сменой природы растворителя: от водного к водно-этиленгликолевому (10 масс. % воды).

Величина потока твердофазной диффузии i_H в металл не зависит от природы лимитирующей стадии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А.Альберт, А.Е. Сергент. — М.: Химия, 1964. — 179 с.

2. Фрумкин А.Н. Перенапряжение водорода / А.Н. Фрумкин. — М.: Наука, 1988. — 240 с.

3. Балыбин Д.В. Влияние гуанидина и фенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах HCl : автореф. дисс...канд. хим. наук / Д.В. Балыбин. — Тамбов. 2011. — 20 с.

4. Влияние *o*-фторфенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в водных растворах HCl / В.И.Вигдорович [и др.] // Научно-технические технологии. — 2012. — Т. 12, № 11. — С. 52 – 58.

5. Влияние *m*-нитрофенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в кислых хлоридных средах / Д.В. Балыбин [и др.] // Вестник ТГУ. Серия: Естественные и технические науки. — 2013. — Т. 18, № 1. — С. 375 – 380.

6. Influence of *o*-fluorophenylbiguanidine on the kinetics of hydrogen evolution reaction on iron, the nature of rate-determining step and hydrogen diffusion through a steel membrane / V.I. Vigdorovich [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. — 2013. — V. 689, №1. — P. 117 – 123.

7. Vigdorovich V.I. Influence of guanidine on kinetics of hydrogen evolution reaction on iron and its diffusion through steel membrane in acidic chloride media / V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, D.V. Balybin // Journal of Electroanalytical Chemistry. — 2011. — V. 653, №1. — P. 1 – 6.

8. Кардаш Н.В. Влияние состава раствора на диффузию водорода через металлическую мембрану / Н.В. Кардаш, В.В. Батраков // Защита металлов. — 1995. — Т. 31, № 4. — С. 441 – 444.

Балыбин Дмитрий Викторович — кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической и неорганической химии, ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина; e-mail: omen044@rambler.ru,

Вигдорович Владимир Ильич — доктор химических наук, профессор кафедры «Химия наноматериалов», ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет; e-mail: vits21@mail.ru

Калинушкина Елена Юрьевна — аспирантка кафедры аналитической и неорганической химии, ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина; e-mail: allenka_tmb92@mail.ru

Попова Екатерина Дмитриевна — студентка 4 курса специальности «химия», ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина; e-mail: katyavrach1992@mail.ru

Balybin Dmitrij V. — candidate of chemical sciences, assistant professor of analytical and inorganic chemistry department, Tambov State University named after G.R. Derzhavin. e-mail: omen044@rambler.ru

Vigdorovich Vladimir I. — doctor of chemical sciences, professor of “Chemistry of nanomaterials” department, Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Kalinushkina Elena J. — graduate student of Department of Analytical and Inorganic Chemistry, Tambov State University named after G.R. Derzhavin. e-mail: allenka_tmb92@mail.ru

Popova Ekaterina D. — student of speciality «Chemistry» of Tambov State University named after G.R. Derzhavin. e-mail: katyavrach1992@mail.ru