

и биологическая активность дипиридилов и их производных. -М.: Химия, 1975.

3. *Mitaya T.A., Volkov S.V.* // Green industrial applications of ionic liquids. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer publ., 2002. -P. 439—456.
4. *Яремчук Г.Г., Мирная Т.А., Волков С.В.* // Вестн. Харьков. национ. ун-та. Сер. хим. -2005. -Вып. 12(35), № 648. -С. 226—229.

5. *Агасян П.К., Жданов С.И.* Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. -М: Наука, 1985.
6. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. -New-York: Wiley, 2001.
7. *Иванов В.Ф., Гришина А.Д.* // Изв. АН СССР. Сер. Химия. -1977. -№ 8. -С. 1873—1875.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 04.05.2007

УДК 544.652:546.11 + 669.74

**Л.Ф. Козин, Н.В. Машкова, Ф.Д. Манилевич**

### **КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА МАРГАНЦЕВОМ КАТОДЕ**

Исследован процесс выделения водорода на марганцевом катоде в хлоридно-хлорнокислом растворе. Для объяснения S-образного перегиба на катодных поляризационных кривых предложено учитывать изменение заряда поверхности электрода после достижения потенциала нулевого заряда. Определены значения перенапряжения выделения водорода при различных плотностях тока и нескольких температурах. Показано, что при плотности тока  $15.85 \text{ А/см}^2$  следует ожидать достижения безактивационной области электродного процесса.

Марганец обладает большим отрицательным значением стандартного электродного потенциала ( $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1.185 \text{ В}$ ) [1]. Поэтому электрохимическое извлечение марганца из водных растворов его солей сопровождается конкурирующей реакцией выделения водорода (РВВ) и возможно только при высоком перенапряжении РВВ на нем. Для объяснения часто наблюдаемых низких значений катодных выходов марганца по току, обусловленных параллельно протекающей РВВ, необходимы количественные данные о перенапряжении выделения водорода на марганцевом катоде. Имея такие данные, можно а priori определять величины поляризации электрода, необходимые для получения катодного марганца с приемлемым выходом по току.

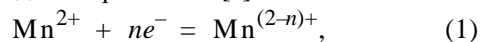
Исследования перенапряжения РВВ на марганце немногочисленны [2—6]. Основная информация о РВВ на марганце представлена в литературе именно как об электродном процессе, сопутствующем электроосаждению марганца, то есть приводятся парциальные поляризационные кривые разряда ионов марганца и водорода. Как правило, используются растворы сульфатных или хлоридных электролитов состава  $x$  моль/л  $\text{MnA} + y$  моль/л  $\text{NH}_4\text{A}$  ( $+ n$  моль/л  $\text{NH}_3$ ), где  $\text{A}$  — анион соответствующей кислоты [7]. Полученные разными

авторами значения перенапряжения выделения водорода на марганцевом катоде при плотности тока  $1 \text{ А/см}^2$  находятся в диапазоне  $0.80—1.31 \text{ В}$  [2—6]. Большой разброс обусловлен различиями в условиях проведения эксперимента, таких как чистота металлического марганца, используемого в качестве катода, способ обработки его поверхности, состав раствора и наличие в нем нежелательных примесей, усиливающих коррозионное растворение марганца с выделением водорода, методика измерений.

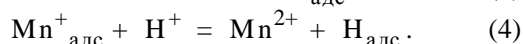
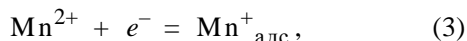
Предлогарифмический множитель  $b_k$  в кинетическом уравнении Тафеля, описывающем РВВ на марганце, согласно данным [2, 5], близок к теоретическому его значению для одноэлектронного электродного процесса  $b_k = 2.303RT/\alpha F$  при  $\alpha = 0.5$  ( $\alpha$  — коэффициент переноса электрона, остальные обозначения имеют общепринятые значения). По мнению авторов [8], совместное выделение водорода при электроосаждении марганца определяется кинетическими закономерностями разряда ионов марганца, что свидетельствует о взаимосвязи этих процессов. Высказано предположение [8—10], что в условиях совместного разряда ионов марганца и водорода катодное выделение водорода протекает по каталитическому механизму, согласно которому ионы интермедиатов марганца  $\text{Mn}^{(2-n)+}$  являются переносчиками электро-

© Л.Ф. Козин, Н.В. Машкова, Ф.Д. Манилевич, 2008

нов от катода к протонам [8]:



По мнению авторов [11], перенос зарядов осуществляют адатомы марганца, которые испытывают определенные затруднения при вхождении в кристаллическую решетку металла и взаимодействуют с раствором, что приводит к параллельному выделению водорода по механизму:



Цель данной работы — изучение кинетики и определение перенапряжения выделения водорода на марганцевом вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) из раствора состава 0.1 моль/л NaCl + 0.9 моль/л NaClO<sub>4</sub>, pH 6.0 (раствор I) при температурах 18, 40 и 60 °С.

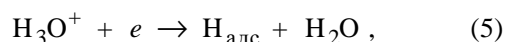
Рабочий марганцевый электрод готовили следующим образом. Платиновый вращающийся дисковый электрод площадью 0.2 см<sup>2</sup> механически полировали до зеркального блеска, тщательно промывали дважды перегнанной водой и обезжиривали этиловым спиртом. Затем на него в течение 30 мин катодно осаждали марганец из электролита состава 2 моль/л MnCl<sub>2</sub> + 2 моль/л NH<sub>4</sub>Cl + 0.1 г/л H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, pH 6.0 (раствор II) при температуре 25—30 °С, скорости вращения электрода 980 об/мин и плотности тока 40 мА/см<sup>2</sup>. После отключения тока электрод немедленно извлекали из раствора, промывали дистиллированной, а затем бидистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Из литературных источников известно, что при электроэкстракции марганца из водных растворов электролитов материал подложки оказывает определяющее влияние на аллотропную модификацию металла, выделяющегося на катоде. Однако авторы [12—14] показали, что присутствие в электролите соединений серы или селена со степенью окисления меньше 6+ нивелирует это влияние и марганец кристаллизуется на катоде в виде α-модификации.

На подготовленном таким образом марганцевом ВДЭ снимали катодные поляризационные кривые в герметичной ячейке из пирексного стекла объемом 0.20 дм<sup>3</sup>, катодное и анодное пространства которой были разделены стеклянным фильтром. В качестве вспомогательного электрода в анодном пространстве использовали пластину электролитического марганца. Ячейка была снабжена капилляром Лuggина, тонкий конец которого находился в непосредственной близости от поверхно-

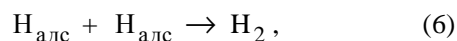
сти электрода. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э.). Квазистационарные поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. Скорость развертки потенциала составляла 4 мВ/с. Температуру в ячейке поддерживали постоянной при помощи термостата U-4 с точностью ± 0.5 °С. Для удаления растворенного кислорода воздуха раствор электролита продували высокочистым аргоном. Поляризационные кривые начинали снимать через 4 мин после погружения дискового электрода в раствор. Скорость вращения электрода составляла 980 об/мин, что позволило устранить влияние диффузии на скорость электродного процесса в исследованном диапазоне плотностей тока. Для отвода газообразных продуктов электродного процесса использовали гидрозатвор, исключаяющий проникновение кислорода воздуха в ячейку.

Омическое падение напряжения в цепи рабочего электрода и в слое электролита между поверхностью электрода и капилляром Лuggина определили с помощью коммутаторного метода с периодическим прерыванием тока. Период включения тока составлял 1·10<sup>-2</sup> с, период выключения — 2·10<sup>-3</sup> с. Используя калиброванную сетку осциллографа С1-83, измеряли величину разрыва, появляющегося на временной зависимости потенциала после выключения тока и равного IR-составляющей измеряемого потенциала поляризованного электрода.

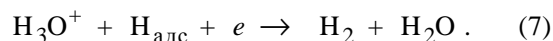
На рисунке, а приведены катодные поляризационные  $i_k$ — $E$ -кривые, снятые в растворе I при температурах 18, 40 и 60 °С. Как показал анализ, эти кривые могут отвечать механизму выделения водорода, первой стадией которого является реакция Фольмера, приводящая к образованию H<sub>адс</sub>:



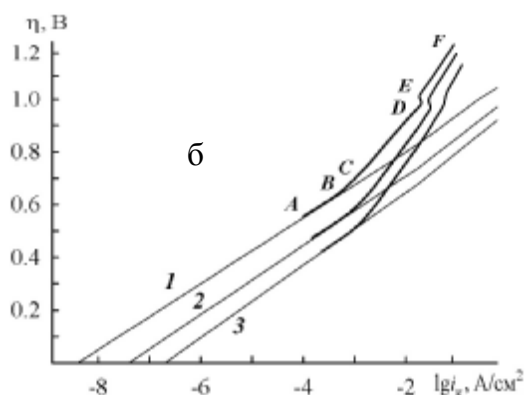
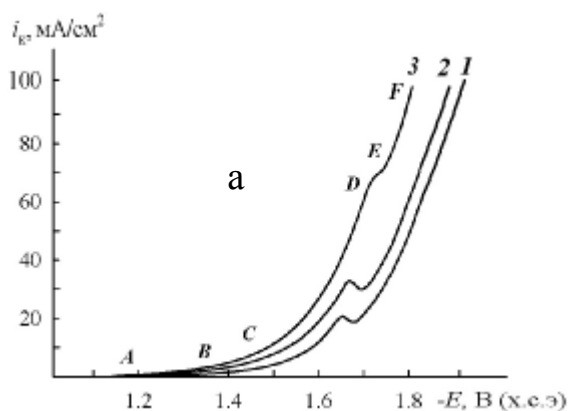
а второй стадией — образование молекулярного водорода либо по химической реакции десорбции Тафеля:



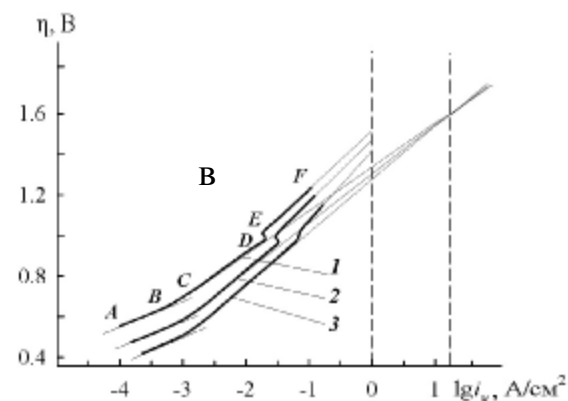
либо по реакции электрохимической десорбции Гейровского [15]:



Видно, что для кривых  $i_k$ — $E$  характерен длительный начальный участок А—В, обусловленный большим перенапряжением реакции выделения водорода и, как следствие, низкой скоростью образования адсорбированных атомов водорода (малые плотности тока  $i_1$ ). При смещении потенциала электрода  $E$  в сторону более отрицательных



Поляризационные кривые, полученные при катодной поляризации марганцевого электрода (а); определение тока обмена реакции выделения водорода на марганцевом катоде (б); зависимости перенапряжения реакции выделения водорода на марганцевом катоде от логарифма плотности тока (в) в электролите состава 0.1 моль/л NaCl + 0.9 моль/л NaClO<sub>4</sub> (рН 6.0) при температурах, °С: 1 — 18; 2 — 40; 3 — 60.



значений на 0.2 В плотность катодного тока  $i_k$  составляет 2.0 мА/см<sup>2</sup> при 18 °С и 3 мА/см<sup>2</sup> при 60 °С. Такой ход кривых  $i_k$ — $E$  на участке  $A$ — $B$  отвечает только реакции (5). Протекание реакции (6) возможно при плотности тока, способной обеспечить поверхностную концентрацию адатомов водорода  $C_{H_{адс}}$  на марганцевом катоде, близкую к равновесной  $C_{H_{адс}}^{равн}$ , отвечающей реакции Фольмера (5) (участок  $B$ — $C$ ) [15]. Следовательно, участок  $B$ — $C$  характеризует переходную область поляризационной кривой, которая отвечает условию  $C_{H_{адс}} \leq C_{H_{адс}}^{равн}$ . Резкий рост скорости РВВ наблюдается в диапазонах потенциалов, которым соответствуют участки  $C$ — $D$  ( $i_2$ ) и  $E$ — $F$  ( $i_3$ ) на поляризационных кривых. На этих участках  $C_{H_{адс}} > C_{H_{адс}}^{равн}$  и, как следствие, наблюдается интенсивное выделение газообразного водорода, что характерно для реакции Гейровского (7).

Из рисунка также видно, что на поляризационных кривых имеются  $S$ -образные участки  $D$ — $E$ , обусловленные, по нашему мнению, изменением заряда поверхности электрода после достижения потенциала нулевого заряда ( $E_{H_3}$ ) поверхности марганца. Аналогичные участки на поляризационных кривых РВВ наблюдали авторы [3], однако объяснение этому явлению не было дано.

Для определения перенапряжения выделения водорода  $\eta$ , которое равно разности между равновесным потенциалом ( $E_p$ ) водородного электрода и потенциалом поляризованного электрода ( $E_i$ ), необходимо установить значение равновесно-

го потенциала водородного электрода. Так как экспериментально определить равновесный потенциал водородного электрода на марганце не представляется возможным из-за высокой коррозионной активности марганца, мы рассчитали его по уравнению Нернста:

$$E_p = E^0 + 2.303RT/F \lg a_{H^+} = -2.303RT/F \cdot pH, \quad (8)$$

где  $E^0$  — стандартный потенциал водородного электрода ( $E^0 = 0.000$  В);  $a_{H^+}$  — активность ионов водорода в исследуемом растворе.

Значение рН в объеме исследуемого раствора I равно 6.0. Однако вблизи поверхности марганцевого электрода (в приэлектродном слое раствора электролита) рН изменяется и достигает величин 7.7—8.6 [16]. Эти значения мало изменяются в широком диапазоне плотностей тока и при рН в объеме электролита больше 3 и меньше 7 остаются практически постоянными. Мы рассчитали равновесные потенциалы водородного электрода на марганцевой подложке для рН 7.7 и температур 18, 40 и 60 °С. Так, при температуре 18 °С расчетное значение равновесного потенциала водородного электрода составило:

$$E_p = -(2.303 \cdot 8.31 \cdot 291 / 96480) \cdot 7.7 = -0.444 \text{ В}$$

(относительно нормального водородного электрода (н.в.э.) или 0.671 В относительно х.с.э.).

Значения равновесных потенциалов водородного электрода при температурах 40 и 60 °С составили соответственно –0.478 и –0.508 В относительно н.в.э. или –0.705 и 0.735 В относительно х.с.э. Полученные значения равновесного потенциала водородного электрода использовали для расчета перенапряжения РВВ на марганцевом катоде по уравнению  $\eta = E_p - E_i$ .

Катодная реакция (5) протекает только на той части поверхности марганцевого электрода, которая свободна от адсорбированных атомов водорода. Доля свободной поверхности равна  $1-\theta$ , где  $\theta$  — степень заполнения поверхности адсорбированными атомами водорода, и, следовательно, уравнение зависимости перенапряжения РВВ от плотности катодного тока, отвечающее реакции (5), имеет вид:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha_{\phi}F} \lg [k_k \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot (1 - \theta)] - \frac{2.303RT}{\alpha_{\phi}F} \lg i_k, \quad (9)$$

где  $k_k$  — константа скорости катодной реакции;  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  — активность ионов гидроксония;  $\alpha_{\phi}$  — коэффициент переноса электронов, участвующих в реакции Фольмера (5);  $i_k$  — плотность катодного тока.

Если учесть обменные реакции, протекающие на марганцевой подложке при выделении водорода, и, приняв  $1-\theta = \text{const}$ , выразить их скорость через плотность тока обмена, то уравнение (9) упрощается к виду, используемому в теоретической электрохимии [15]:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha_{\phi}F} \lg i_0 - \frac{2.303RT}{\alpha_{\phi}F} \lg i_k, \quad (10)$$

где  $i_0$  — ток обмена.

На рисунке,  $b$  представлены зависимости  $\eta$  от  $\lg i_k$ , полученные при исследованных температурах. Видно, что на них имеются три линейных участка  $A-B$ ,  $C-D$  и  $E-F$  и один  $S$ -образный участок  $D-E$ . На участке  $A-B$  экспериментально наблюдаемые угловые коэффициенты  $b_k$  при 18, 40 и 60 °С соответственно равны 0.125, 0.133 и 0.138 В. В этом случае коэффициенты переноса, рассчитанные по уравнению

$$\alpha_{\phi} = \frac{2.303RT}{b_k F}, \quad (11)$$

равны 0.462, 0.470 и 0.478 при температурах соот-

ветственно 18, 40 и 60 °С, то есть они увеличиваются при повышении температуры. Перенапряжение реакции выделения водорода на участке  $A-B$  при  $i_k = 1 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> составляет 0.673 (18 °С), 0.582 (40 °С) и 0.508 В (60 °С). Константа  $a$  кинетического уравнения Тафеля, то есть величина перенапряжения реакции при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> равна 1.050 В при 18 °С, 0.970 В — при 40 °С и 0.922 В — при 60 °С. Температурный коэффициент перенапряжения составляет 3.05 мВ/град.

Токи обмена, отвечающие участкам  $A-B$ , определяли путем экстраполяции этих участков до  $\eta=0$ . Они составили  $3.98 \cdot 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup> (18 °С),  $3.98 \cdot 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup> (40 °С) и  $1.99 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup> (60 °С). В результате расчета энергии активации по температурной зависимости тока обмена получено значение  $E_a = 75.14$  кДж/моль, свидетельствующее о кинетическом контроле скорости выделения водорода на марганцевом электроде в хлоридно-хлорноокислом растворе (I) при плотностях тока, отвечающих участкам  $A-B$  на кривых  $\eta-\lg i_k$ .

Следует рассмотреть, применим ли такой же формализм для описания реакции Тафеля (6), которая согласно [15] является чисто химической реакцией, константа скорости которой не зависит от потенциала электрода. Тафель, приняв, что предшествующая реакция Фольмера (5) и все последующие реакции протекают быстро, а реакция рекомбинации (6) — медленно, предложил следующее уравнение для перенапряжения электродного процесса:

$$\eta_p = \frac{2.303RT}{z_p F} \lg i_p - \frac{2.303RT}{z_p F} \lg i_k, \quad (12)$$

где  $p$  — порядок реакции (6) по адсорбированным атомам водорода, равный 2;  $z$  — число электронов, принимающих участие в элементарном акте реакции Фольмера,  $z=1$ ;  $i_p$  — плотность тока предшествующей реакции (5).

Если учесть значения  $p$  и  $z$ , уравнение (12) можно представить в следующем виде:

$$\eta = \frac{2.303RT}{2F} \lg i_p - \frac{2.303RT}{2F} \lg i_k, \quad (13)$$

из которого следует, что угловой наклон  $b_k$  поляризационных кривых в координатах  $\eta-\lg i_k$  должен составлять 0.0288 В при 18 °С, 0.0310 В — при 40 и 0.033 В — при 60 °С. Угловые наклоны полученных нами экспериментальных кривых на участке  $A-B$  примерно в 4 раза превышают теоретические значения. Следовательно, уравнение Тафеля (13), часто используемое для анализа РВВ на марганцевом электроде, в данном случае применять нельзя.

После переходного участка  $B-C$  на поляри-

зационных кривых (рисунок, б,в) имеются вторые прямолинейные участки  $C—D$ , а после  $S$ -образного перегиба  $D—E$  — третьи участки  $E—F$ . Участки  $C—D$  и  $E—F$  обусловлены замедленностью электрохимической десорбции атомарного водорода по реакции Гейровского (7), для которой, с учетом степени заполнения поверхности электрода адатомами водорода, применимо уравнение:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha_{\Gamma}F} \lg i_o + \frac{2.303RT}{\alpha_{\Gamma}F} \lg \theta - \frac{2.303RT}{\alpha_{\Gamma}F} \lg i_k, \quad (14)$$

где  $\alpha_{\Gamma}$  — коэффициент переноса электронов, участвующих в реакции Гейровского.

Из анализа всех прямолинейных участков поляризационных кривых следует, что  $i_1 \ll i_2$ ,  $i_2 \ll i_3$ , где  $i_i$  — скорости реакций, протекающих на катод при потенциалах, отвечающих соответственно первым, вторым и третьим прямолинейным участкам поляризационных кривых. Поэтому уравнение (14) также можно привести к виду:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha_{\Gamma}F} \lg i_o + \frac{2.303RT}{\alpha_{\Gamma}F} \lg i_k. \quad (15)$$

Из уравнений (14) и (15) следует, что при замедленности реакции электрохимической десорбции (7) экспериментальные зависимости  $\eta—\lg i_k$  должны укладываться на прямые с коэффициентами наклона, равными  $2.303RT/(\alpha_{\Gamma}F)$ , то есть 0.154 В при 18 °С, 0.1242 В — при 40 и 0.1321 В — при 60 °С ( $\alpha=0.5$ ). Угловые коэффициенты  $b_k$  полученных нами экспериментальных кривых  $\eta—\lg i_k$  на участке  $C—D$  равны 0.216, 0.245 и 0.270 В соответственно при 18, 40 и 60 °С. Следовательно, коэффициенты переноса  $\alpha_{\Gamma}$  при этих температурах составляют соответственно 0.267, 0.254 и 0.240. Тафелева константа  $a$  для участков  $C—D$  равна 1.355, 1.310 и 1.275 В при 18, 40 и 60 °С соответственно.

На участках  $E—F$  угловые коэффициенты  $b_k$  поляризационных кривых при температурах 18, 40 и 60 °С соответственно равны 0.260, 0.285 и 0.320 В, что свидетельствует о замедленности реакции электрохимической десорбции (7), при этом  $\alpha_{\Gamma}$  равны 0.222, 0.218 и 0.197. Тафелева константа  $a$  для этих участков при указанных выше температурах соответственно равна 1.480, 1.448 и 1.395 В.

Высокие значения угловых коэффициентов  $b_k \gg 2.303RT/(\alpha F)$  неоднократно встречались в работах авторов, исследовавших перенапряжение выделения водорода на марганце [3, 17]. Одной из причин такого явления может быть "экрани-

рование" части поверхности электрода гидроксидом марганца. В приэлектродном слое вследствие высокой коррозионной активности марганца присутствуют его ионы, а катодное выделение водорода приводит к накоплению в приэлектродном слое гидроксид-ионов. Ионы  $Mn^{2+}$ , взаимодействуя с гидроксид-ионами, образуют молекулы  $Mn(OH)_2$ , которые "блокируют" часть поверхности марганцевого электрода и поэтому разряд ионов водорода из ионов-протодоноров протекает только на "открытых" участках поверхности электрода. Причем площадь таких участков зависит от величины поляризующего тока. Подтверждением предположения об образовании гидроксида марганца (II) может служить тот факт, что рН в приэлектродном слое в широком диапазоне плотностей поляризующего тока изменяется незначительно (о чем упоминалось выше).

Интерес представляют  $S$ -образные участки  $D—E$  поляризационных кривых (рисунок, б,в). Как отмечалось выше, такой ход кривых обусловлен изменением заряда поверхности электрода после достижения потенциала нулевого заряда. При снятии катодных поляризационных кривых на марганце в марганецсодержащем хлоридно-бромидном электролите (2.0 моль/л  $MnCl_2$  + 2.0 моль/л  $NH_4Br$ , рН  $5.5 \pm 0.1$ ) нами наблюдались перегибы на поляризационных кривых при потенциалах  $-1.110$  В (18 °С),  $-1.127$  В (40 °С) и  $-1.167$  В (60 °С) (отн. н.в.э.), которые соответствовали расчетному значению потенциала нулевого заряда марганца  $E_{H_3} = 1.11$  В (отн. н.в.э.) [18]. Сдвиг  $E_{H_3}$  при повышении температуры от 18 до 60 °С составил  $\Delta E_{H_3} = 0.066$  В. В данном случае, как видно из рисунка, б, перегибы на кривых  $\eta—\lg i_k$  наблюдаются при значении перенапряжения  $-0.99$  В. Таким образом, полученные нами экспериментальные значения  $E_{H_3}$  в хлоридно-перхлоратном растворе, не содержащем ионов марганца, смещены в сторону более положительных значений потенциала. Наблюдаемый деполаризационный эффект обусловлен высоким сродством марганца к водороду. Марганец и его сплавы образуют с водородом гидриды различного состава  $MnH$ ,  $MnH_2$ ,  $MnNi_5H_x$ ,  $ZrMn_2H_4$ ,  $TiMn_2H_4$ ,  $LaMn_2H_4$ , а также многокомпонентные гидриды и широко используются в качестве поглотителей водорода в водородных аккумуляторах [19]. Энергия связи  $E_{Mn-H} = 150$  кДж/моль, прочность поверхностной связи  $Mn-H$ , охватывающей лишь один атомный слой на поверхности металла, составляет примерно 125 кДж/моль [19, 20], а энергия диссоциации гидрида  $MnH$  составляет  $230 \pm 29$  кДж/моль [21].

Из рисунка, в видно, что с ростом плотности

тока зависимость перенапряжения от температуры уменьшается и при плотности тока  $15.85 \text{ A/cm}^2$  ( $\lg i_k = 1.20$ ) экстраполированные участки  $C-D$  пересекаются. По представлениям А.В. Гордыского [22], точка пересечения экстраполированных прямолинейных участков поляризационных кривых  $\eta - \lg i_k$  (при условии кинетического контроля скорости реакции) отвечает предельному перенапряжению

$$\eta_0 = \frac{E_a^0}{\alpha zF}, \quad (16)$$

где  $E_a^0$  — начальная энергия активации. Энергия активации, соответствующая этому перенапряжению, равна нулю [22]. После достижения предельного перенапряжения электрохимическая система переходит в безактивационную область. Поскольку при нулевой энергии активации исчезает барьер для электродного процесса переноса заряда, то плотность тока должна возрастать без повышения перенапряжения. Полученные данные свидетельствуют, что реакция выделения водорода на марганце переходит в безактивационную область при  $\eta = 1.615 \text{ В}$  и  $i_k = 15.85 \text{ A/cm}^2$ .

Полученные кинетические параметры РВВ на марганце и обнаруженная ее безактивационная область имеют большое значение для подтверждения теории предельного перенапряжения А.В. Гордыского.

Таким образом, из изложенного выше можно сделать следующие выводы. Скорость катодного выделения водорода на марганце в хлоридно-хлорноокислом растворе при низких плотностях тока лимитируется скоростью реакции Фольмера, а при высоких плотностях тока замедленной становится реакция Гейровского. С помощью экспериментально-расчетного метода определены значения перенапряжения катодного выделения водорода на марганце в данном растворе при температурах 18, 40 и 60 °С и различных плотностях тока. S-образный перегиб на поляризационных кривых выделения водорода на марганцевом катоде (резкое смещение потенциала в сторону отрицательных значений) обусловлен изменением заряда поверхности электрода после достижения потенциала нулевого заряда поверхности. При  $i_k = 15.85 \text{ A/cm}^2$  экстраполированные прямолинейные участки поляризационных кривых  $\eta - \lg i_k$  пересекаются, что, согласно представлениям А.В. Гордыского, отвечает достижению предельного перенапряжения и переходу электродного процесса в безактивационную область.

РЕЗЮМЕ. Досліджено процес виділення водню на марганцевому катоді в хлоридно-хлорноокислому розчині. Для пояснення S-подібного перегибу на катодних поляризаційних кривих запропоновано враховувати зміну заряду поверхні електрода після досягнення потенціалу нульового заряду. Встановлено значення перенапруги виділення водню при різній густині струму і декількох температурах. Показано, що при густині струму  $15.85 \text{ A/cm}^2$  слід очікувати досягнення безактивационної області електродного процесу.

SUMMARY. The process of hydrogen evolution at manganese cathode was investigated in chloride-perchlorate solution. To explain the sigmoid inflexion on cathodic polarization curves it is proposed to take into account the change of electrode surface charge after reaching zero charge potential. The values of hydrogen evolution overvoltage at various current densities and several temperatures were determined. It has been shown that at the current density  $15.85 \text{ A/cm}^2$  it may be expected that the electrode process reaches the region with zero activation energy.

1. *Milazzo G., Caroli S.* Tables of Standard Electrode Potentials. -New York; Brisbane; Toronto: Jhon Wiley and Sons, 1978.
2. *Гамали И.В., Стендер В.В.* // Журн. прикл. химии. -1962. -**35**, № 1. -С. 127—132.
3. *Печерская А.Г., Стендер В.В.* // Журн. физ. химии. -1950. -**24**, № 7. -С. 856—859.
4. *Гофман Н.Т., Садунишвили О.С.* Электрохимия марганца. -Тбилиси: Мецниереба, 1975. -Т. VI. -С. 164—202.
5. *Жолудев М.Д., Стендер В.В.* // Журн. прикл. химии. -1958. -**31**, № 5. -С. 719—723.
6. *Hurlen T., Valand T.* // Electrochem. Acta. -1964. -**9**, № 8. -Р. 1077—1085.
7. *Гасик М.И.* Марганец. -М.: Металлургия, 1992.
8. *Лошкарев Ю.М., Стендер В.В., Галушко В.П.* // Докл. 5-го Всесоюз. сем. по прикл. электрохимии, 17—19 октября 1962, Днепропетровск. -Киев: Наук. думка, 1964. -С. 58—66.
9. *Gonsalves M., Pletcher D.* // J. Electroanal. Chem. -1990. -**285**, № 12. -Р. 185—193.
10. *Лошкарев Ю.М.* // Укр. хим. журн. -1963. -**29**, № 9. -С. 918—925.
11. *Гамали И.В., Ворожко А.В.* // Электрохимия. -1980. -**16**, № 6. -С. 835—839.
12. *Гамали И.В., Ворожко А.В., Трофименко В.В. и др.* // Тр. Укр. респ. конф. по электрохимии. -Киев: Наук. думка, 1973. -Ч. 1. -С. 156—164.
13. *Гамали И.В., Данилов Ф.И., Стендер В.В.* // Журн. прикл. химии. -1964. -**37**, № 2. -С. 337—342.
14. *Janicks J., Suliakas A., Niaura A.* // Int. Soc. Electrochem. 37 Meet., Vilnius, Aug. 24—31, 1986. -Extend. Abstr. -**2**, S. 1, s. a. -Р. 127—129.
15. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
16. *Гамали И.В., Самсонов А.И., Бабенко О.М.* // Электрохимия. -1981. -**17**, № 10. -С. 1533—1536.

17. Антропов Л.И., Горбачевская Л.А. Электрохимия марганца. -Тбилиси: Мецниереба, 1967. -Т. III.
18. Trasatti S. // J. Electroanal. Chem. -1971. -33, № 2. -P. 351—378.
19. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
20. Трасатти С. // Электрохимия. -2005. -41, № 12. -С. 1411—1424.
21. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. -Л.: Химия, 1979.
22. Гордыцкий А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 27.03.2007

УДК 541.138.3.539.193

**О.А. Лут, О.В. Білий**

## **ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ АМІНОКИСЛОТ НА ПЛАТИНОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ В ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ**

Методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу досліджено електроокиснення гліцину, метіоніну та аспарагінової амінокислот на платиновому електроді в лужних розчинах. Розраховано значення енергії активації, константи швидкості електродного процесу та коефіцієнти дифузії амінокислот. Показано, що процес електроокиснення необоротний і супроводжується декарбоксилюванням. Напівемпіричним методом РМЗ встановлено геометричні параметри досліджуваних амінокислот та потенціали йонізації. Кінетичні характеристики процесу електроокиснення добре узгоджуються з розрахованими квантово-хімічними параметрами електронної структури.

Метаболізм у клітинах живих організмів, як типовий редокс-процес, супроводжується перенесенням електронів. Контролювати електронне перенесення можна, оформлюючи процес електрохімічно в штучно створених умовах. Через це методи електрохімії не тільки корисні, але часто і єдино можливі для аналізу шляхів (маршрутів) і механізму перенесення заряджених частинок у системах за участю біологічно активних компонентів і, зокрема, амінокислот.

Перші дослідження електролізу водних розчинів амінокислот були проведені ще в 30-х роках минулого століття [1, 2]. Амінокислоти вивчали різними електрохімічними методами [3—5]. Наприклад, в роботі [5] за допомогою кондуктометричних та потенціометричних вимірювань визначені граничні рухливості аніонів аспарагінової кислоти та гліцину. На підставі отриманих даних зроблені висновки про різні механізми йонного транспорту в розчинах амінокислот. Біполярний характер йонів амінокислот у водних розчинах зумовлює можливість адсорбції їх як на позитивно, так і на негативно зарядженій поверхнях електрода. Схеми взаємодії амінокислот з поверхнею електрода наведені в роботі [6]. Дослідження адсорбції метіоніну на платині [7] показали, що ме-

ханізм адсорбції метіоніну суттєво залежить від рН середовища: у кислих розчинах взаємодія з поверхнею платинового електрода здійснюється по місцю атома сірки, а в лужних — через аміногрупу. Проведені поляризаційні вимірювання в розчинах метіоніну вказують на специфічне електроокиснення метіоніну, що має місце в кислому, нейтральному і лужному середовищах. Стійкий анодний струм окиснення вдалося зафіксувати лише при концентраціях амінокислоти вище  $5 \cdot 10^{-4}$  М, тоді як при більш низьких концентраціях поляризаційна крива практично не відрізняється від фону.

Електрохімічні процеси з участю амінокислот досліджували полярографічно, вольтамперометрично, спектрофотометрично та потенціометрично [3—4, 8—10].

Не заперечуючи доцільність використання різних методів, слід зазначити, що вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу є найбільш адекватним методом дослідження біоорганічних сполук. Вивчення основних кінетичних характеристик процесу, впливу адсорбції для з'ясування механізму електрохімічного окиснення амінокислот ще далеко не повне [11—14]. Нами вибрані різні за складом і структурою амінокислоти: найпростіша — аміноетанова, двохоксонна — аспа-

© О.А. Лут, О.В. Білий, 2008