МОДЕЛЬ ФРУМКИНА-МЕЛИК-ГАЙКАЗЯНА В ХРОНОПОТЕНЦИО-МЕТРИЧЕСКОМ И ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ РЕЖИМАХ

Гусейнов Р.М., доктор химических наук, профессор,
Раджабов Р.А., старший преподаватель,
Магомедова У.М., аспирант,
Дагестанский государственный педагогический университет

***Аннотация**: в настоящем исследовании анализируется поведение металлического электрода в органическом электролите, содержащем поверхностно-активное вещество (ПАВ), обладающее свойством адсорбции, в хроноамперометрическом и хронопотенциометрическом режимах.*

Получены аналитические выражения зависимости потенциала межфазной границы металлический электрод – раствор индифферентного органического электролита от времени; а также аналитическое соотношение зависимости тока, проходящего через ячейку, от времени в хроноамперометрическом режиме.

Графоаналитическим методом установлено, что зависимость потенциала межфазной границы металлический электрод – раствор индифферентного электролита, обладающего свойством адсорбции на электроде, в модели Фрумкина-Мелик-Гайказяна в хронопотенциометрическом режиме имеет экспоненциальный характер. Зависимость же тока через ячейку от времени в хроноамперометрическом режиме также имеет экспоненциальный характер.

***Ключевые слова:** модель Фрумкина-Мелик-Гайказяна, поверхностно-активное вещество, индифферентный электролит, операционный импеданс, хроноамперометрический и хронопотенциометрический режим*

FRUMKIN-MELIK-GAYKAZAN MODEL IN THE CHRONOPOTENTIOMETRIC AND CHRONOAMPEROMETRIC MODES

Guseynov R.M., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Radzhabov R.A., Senior Lecturer,
Magomedova U.M., Postgraduate,
Dagestan State Pedagogical University

***Abstract:** this study analyzes the behavior of a metal electrode in an organic electrolyte containing a surfactant with the property of adsorption in chronoamperometric and chronopotentiometric modes.*

Analytical expressions of dependence of potential of interfacial boundary metal electrode-solution of indifferent organic electrolyte on time; and also analytical relation of dependence of current passing through a cell on time in chronoamperometric mode are received.

Graphoanalytic method established that the dependence of the potential of the interface metal electrode-solution indifferent electrolyte, which has the property of adsorption on the electrode, in the Frumkin-Melik-Gaykazyan model in chronopotentiometric mode is exponential. The dependence of the current through the cell on time in chronoamperometric mode is also exponential.

Keywords: *Frumkin-Melik-Gaykazyan model, surfactant, indifferent electrolyte, operational impedance, chronoamperometric and chronopotentiometric analysis*

Введение

Электрохимии органических соединений посвящена обширная научная литература [1-12]. Импеданс электрода в случае адсорбции на металлическом электроде электрохимически индифферентного вещества в электролите, содержащем поверхностно-активное вещество, был рассмотрен впервые в работах академика А,Н.Фрумкина и профессора Мелик-Гайказяна [13-14]. В модели Фрумкина-Мелик-Гайказяна заряд металлического электрода зависит не только от потенциала, формируемого внешним током, но и от количества адсорбированных частиц (ионов или молекул), чьи электрические заряды перераспределяются между ними и поверхностью электрода.

Что же касается фарадеевского процесса, то согласно Фрумкину и Мелик-Гайказяну [13-14], в определенной ограниченной области потенциалов поверхностно-активное вещество (ПАВ) не может электрохимически окисляться или восстанавливаться на электроде [7]. Сообщенное же электроду количество электричества тратится на заряжение двойного электрического слоя (ДЭС) [13-14]. Именно описанная выше модель границы электрод-раствор органического электролита и получила название модели Фрумкина-Мелик-Гайказяна.

Исследование явления адсорбции органических соединений на металлах платиновой группы особенно интенсивно началось в связи с проблемой использования органических веществ в качестве электрохимического горючего при работе топливных элементов [7]. Именно в этом и состояла одна из проблем прикладной электрохимии, основной задачей которой было применение топливных гальванических элементов в электромобилях [7, 15-18].

Эквивалентная электрическая схема модели Фрумкина-Мелик-Гайказяна предложена впервые Графовым Б.М. и Укше Е.А. в работе [19] (см. рис.1). Структурные элементы эквивалентной электрической схемы на рис.1 означают: R_{11} и C_{11} – активное сопротивление и дополнительная емкость ДЭС, связанные с адсорбцией ПАВ в электролите; $Z_{W_{11}}$ – диффузионный импеданс Варбурга, обусловленный замедленной диффузией частиц ПАВ; $C_{Д}$ – «истинная емкость» электрода, отвечающая постоянному значению адсорбции.

В работах [13-14] авторы исследуют механизм кинетики адсорбции органических веществ на металлическом электроде при диффузионном и адсорбционном контролях электродного процесса. В настоящей же работе мы попытаемся анализировать поведение модели Фрумкина-Мелик-Гайказяна в хроноамперометрическом и хронопотенциометрическом режимах. Выбор этих режимов (т.е. импульсного гальваностатического и импульсного потенциостатического) обусловлен тем, что большинство электрохимических приборов функционируют именно в этих режимах [20].

Теоретический анализ

1. Хронопотенциометрический режим

Операторный импеданс $Z(p)$ эквивалентной электрической схемы, изображенной на рис. 1, может быть представлен в виде соотношения.

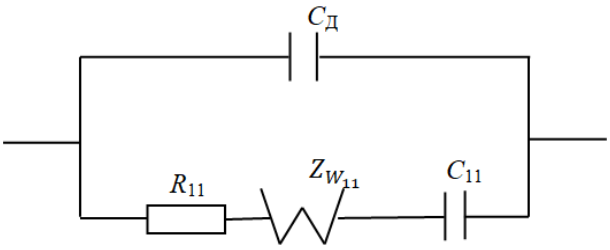

Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема Фрумкина и Мелик-Гайказяна

$$Z(p) = \frac{np+m\sqrt{p}+1}{p(ap+b\sqrt{p}+k} \quad , \qquad (1)$$

где W_{11} – диффузионная постоянная Варбурга, а p – комплексная переменная [21]. В выражение (1) введены следующие обозначения:

$$a = R_{11}C_{11}C_Д;\ b = C_{11}C_ДW_{11};\ k = C_Д + C_{11};\ n = R_{11}C_{11};\ m = W_{11}C_{11}.$$

В хронопотенциометрическом (в импульсном гальваностатическом) режиме $I(t) = \text{Const}$ оператор Лапласа от функции $I(t)$ равен $I(p) = I/p$ [21].

Поскольку операторное напряжение межфазной границы электрод-раствор электролита $E(p) = I(p) \cdot Z(p)$, то для $E(p)$ получим соотношение

$$E(p) = \frac{I}{p}\left(\frac{np+m\sqrt{p}+1}{p(ap+b\sqrt{p}+k)}\right). \qquad (2)$$

Все члены в выражении (2) разделим на постоянную a, и тогда выражение (2) принимает следующий вид:

$$E(p) = \frac{(n'p+m'\sqrt{p}+l)}{p^2(p+b'\sqrt{p}+k')}, \qquad (3),$$

где $b' = b/a$; $k' = k/a$; $m' = m/a$; $l' = 1/a$; $n' = n/a$;

Выражение (3) как дробно-рациональное может быть разложено на сумму простейших дробей:

$$E(p) = \frac{d_1}{p^2} + \frac{d_2}{p} + \frac{d_3}{\sqrt{p}+x_1} + \frac{d_4}{\sqrt{p}+x_2}, \qquad (4)$$

где x_1 и x_2 – корни (нули) характеристического уравнения второй степени

$$p + b'\sqrt{p} + k' = 0.$$

Для определения пока неизвестных коэффициентов d_1, d_2, d_3 и d_4 сложим все четыре дроби в правой части равенства и представим выражение (4) в виде

$$E(p) = \frac{(n'p+m'\sqrt{p}+l)}{p^2(p+b'\sqrt{p}+k')} = \frac{d_1[p+\sqrt{p}(x_1+x_2)+x_1x_2]+d_2p[p+\sqrt{p}(x_1+x_2)+x_1x_2]+}{+\frac{d_3p^2\sqrt{p}+d_3p^2x_2+d_4p^2\sqrt{p}+d_4p^2x_1}{p^2(\sqrt{p}+x_1)(\sqrt{p}+x_2)}} \qquad (5)$$

Приравняв множители при одинаковых степенях p в числителях слева и справа, мы получим для определения этих коэффициентов пять следующих уравнений [23]

$$\left.\begin{array}{c} d_1 x_1 x_2 = Il \\ d_1 + d_2 x_1 x_2 = In' \\ d_2 + d_4 x_1 + d_3 x_2 = 0 \\ d_1 (x_1 + x_2) = Im' \\ d_4 + d_3 = 0 \end{array}\right\} \quad (6)$$

Из этой системы уравнений найдем значения искомых коэффициентов в виде соотношений:

$$\left.\begin{array}{l} d_1 = Il/x_1 x_2 \\ d_2 = (In' - d_1)/x_1 x_2 \\ d_3 = d_2/(x_1 - x_2) \\ d_4 = -d_2/(x_1 - x_2) \end{array}\right\} \quad (6а)$$

Значения корней квадратного уравнения, найденные при следующих значениях параметров эквивалентной электрической схемы $W_{11} = 707\ Ом \cdot см^2/с^{1/2}$; $R_{11} = 5\ Ом \cdot см^2$; $C_{11} = C_Д = 100 \cdot 10^{-6}\ Ф/см^2$, равны: $x_1 = -102{,}29$; $x_2 = -39{,}11$.

С помощью таблиц обратного преобразования Лапласа [22] и с учетом равенства $d_4 + d_3 = 0$ для межфазного потенциала получим следующее выражение

$$E(t) = d_1 t + d_2 - d_3 x_1 \exp(x_1^2 t)\,\mathrm{erfc}(x_1 t^{1/2}) - -d_4 x_2 \exp(x_2^2 t)\,\mathrm{erfc}(x_2 t^{1/2}) \quad (6)$$

На рис. 2 представлен график зависимости напряжения межфазной границы от времени, построенный в соответствии с соотношением (6).

Наши вычисления показывают, что основной вклад в величину напряжения вносит третий член из выражения (6).

Как видно из рис. 2, зависимость напряжения межфазной границы от времени имеет экспоненциальный характер.

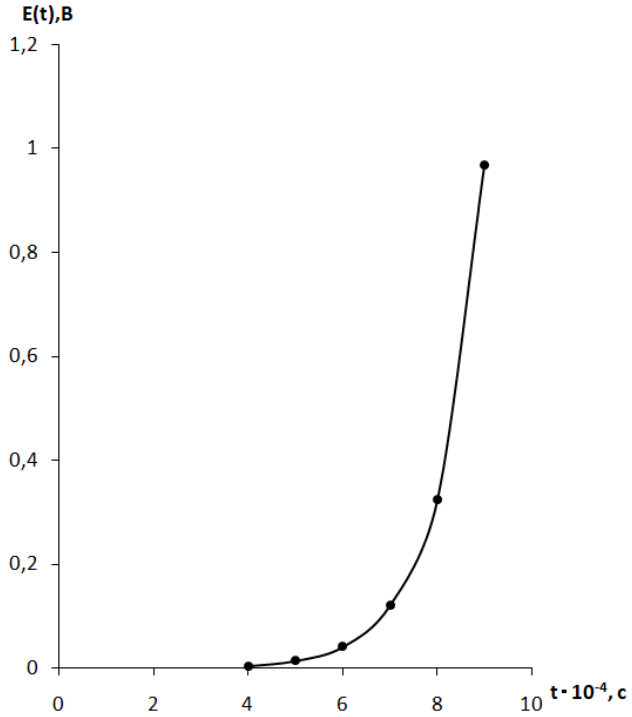

Рис. 2. Зависимость напряжения межфазной границы электрод – индифферентный электролит от времени в хронопотенциометрическом режиме функционирования ячейки в модели Фрумкина и Мелик-Гайказяна

2. Хроноамперометрический режим

В хроноамперометрическом (импульсном потенциостатическом) режиме $E = \text{Const}$ оператор Лапласа от функции $E(t)$ равен $E(p) = E/p$. Поскольку операторный ток через ячейку $I(p) = E(p)/Z(p)$, то для $I(p)$ получим соотношение

$$I(p) = \frac{E(ap+b\sqrt{p}+k)}{np+m\sqrt{p}+1} \qquad (7)$$

где $a = R_{11}C_{11}C_Д$; $b = C_{11}C_Д W_{11}$; $k = C_Д + C_{11}$; $n = R_{11}C_{11}$; $m = W_{11}C_{11}$.

В выражении (7) разделим все члены на множитель n и тогда данное соотношение упрощается до выражения (8)

$$I(p) = \frac{E(a'p+b'\sqrt{p}+k')}{p+m'\sqrt{p}+l}, \qquad (8)$$

где $a' = a/n$; $b' = b/n$; $k' = k/n$; $m' = m/n$; $l = 1/n$;

Выражение (8) можно представить в виде суммы двух дробей

$$I(p) = \frac{E(a'p+b'\sqrt{p}+k')}{p+m'\sqrt{p}+l} = \frac{d_1}{\sqrt{p}+x_1} + \frac{d_2}{\sqrt{p}+x_2}, \qquad (9)$$

где x_1 и x_2 – корни (нули) характеристического уравнения второй степени $p + m\sqrt{p} + l = 0$.

Для определения пока неизвестных коэффициентов d_1 и d_2 сложим обе дроби в правой части равенства (9).

$$I(p) = \frac{E(a'p+b'\sqrt{p}+k')}{p+m'\sqrt{p}+l} = \frac{\sqrt{\ }(d_1+d_2)+d_1x_2+d_2x_1}{(\sqrt{p}+x_1)(\sqrt{p}+x_2)} \quad (10)$$

Приравняв множители при одинаковых степенях p в числителях слева и справа, мы получим для определения коэффициентов d_1 и d_2 два следующих уравнения [23]

$$d_1 + d_2 = Eb;$$

$$d_1x_2 + d_2x_1 = Ek,$$

из которых найдем значения искомых коэффициентов в виде соотношений

$$d_1 = \frac{E(k'-x_2b')}{x_1-x_2};$$

$$d_2 = Eb - d_1.$$

Значения корней квадратного уравнения $p + m'\sqrt{p} + c = 0$, найденные при следующих значениях параметров эквивалентной электрической схемы

$W_{11} = 1500\ Ом \cdot см^2/с^{1/2}$; $C_{11} = 50 \cdot 10^{-6}\ Ф/см^2$; $C_Д = 50 \cdot 10^{-6}\ Ф/см^2$; $R_{11} = 10\ Ом \cdot см^2$, равны: $x_1 = -149{,}87$; $x_2 = -0{,}13$.

С помощью таблиц обратного преобразования Лапласа [22] можно выполнить по членный переход соотношения (9) в пространство оригиналов, в результате чего получим следующее выражение для тока через ячейку

$$I(t) = d_1\left[\frac{1}{\sqrt{\pi t}} - x_1\exp(x_1^2t)\,\mathrm{erfc}(x_1t^{\frac{1}{2}})\right] + d_2\left[\frac{1}{\sqrt{\pi t}} - -x_2\exp(x_2^2t)\,\mathrm{erfc}(x_2t^{\frac{1}{2}})\right] \quad (11)$$

где $d_1 = -1{,}34 \cdot 10^{-6}$; $d_2 = 6{,}34 \cdot 10^{-6}$,

где $\mathrm{erfc}\left(x_1t^{\frac{1}{2}}\right)$ и $\mathrm{erfc}\left(x_2t^{\frac{1}{2}}\right)$ – функции, дополнительные к функциям ошибок (или дополнительными интегралами вероятностей [24, 25]) $\mathrm{erf}\left(x_1t^{\frac{1}{2}}\right)$ и $\mathrm{erfc}\left(x_2t^{\frac{1}{2}}\right)$, равные

$$\mathrm{erfc}\left(x_1t^{\frac{1}{2}}\right) = 1 - \mathrm{erf}\left(x_1t^{\frac{1}{2}}\right);$$

$$\mathrm{erfc}\left(x_2t^{\frac{1}{2}}\right) = 1 - \mathrm{erf}\left(x_2t^{\frac{1}{2}}\right).$$

Основной вклад в величину тока вносит второй член в выражении (11).

Окончательный расчет величины тока можно производить по соотношению

$$I(t) = \frac{5 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{\pi t}} + 1{,}34 \cdot 10^{-6} \cdot 149{,}87\exp(22461t)\,\mathrm{erfc}\left(-149{,}87t^{\frac{1}{2}}\right) -$$

$$-6{,}34 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}13\exp(0{,}02t)\,\mathrm{erfc}\left(-0{,}13t^{\frac{1}{2}}\right) \quad (12)$$

На рис. 3 представлен график зависимости плотности тока, проходящего через ячейку, от времени, построенный в соответствии с уравнением (11) при указанных выше значениях параметров R_{11}, C_{11}, $C_Д$ и W_{11} и скорости развертки потенциала $E = 10^{-3}\ B/c$.

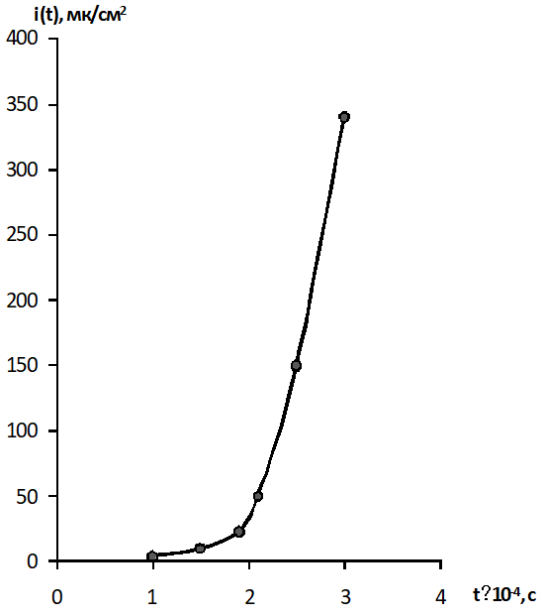

Рис. 3. Зависимость тока, проходящего через ячейку от времени *t*, построенная в соответствии с уравнением (11) в хроноамперометрическом режиме функционирования модели Фрумкина и Мелик-Гайказяна

Как видно из рис. 3, зависимость плотности тока через ячейку от времени в случае выполнения схемы Фрумкина-Мелик-Гайказяна также является экпоненциальной функцией.

Заключение

Использованный нами в настоящей работе графоаналитический метод позволяет заключить, что существенным отличительным признаком выполнения модели Фрумкина-Мелик-Гайказяна в хронопотенциометрическом режиме является подчинение временной зависимости межфазного напряжения экспоненциальной функции.

Что касается хроноамперометрического режима, то график зависимости тока через ячейку от времени также подчиняется экспоненциальной функции.

Литература

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968. 334 с.

2. Казаринов В.Е. (ред.). Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981. 376 с.

3. Полукаров Ю.Н. (ред.). Итоги науки и техники. Серия: Электрохимия. М., 1987. Т. 24. 209 с.

4. Тедорадзе Г.А., Аверьянов Н.М. Электрохимический синтез хлорорганических соединений. М.: Наука, 1987. 181 с.

5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. 400 с.

6. Свэн Ш. Электрохимические методы получения органических соединений. М.: Изд-во иностр. литературы (ИЛ), 1951. 64 с.

7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. 1-е изд. М.: Высшая школа, 1975. 416 с.

8. Килимник А.Б., Дегтярев Е.Э. Научные основы экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических соединений на переменном токе. Тамбов: Изд-во Тамбовского государственного технического университета, 2008. 116 с.

9. Бейзер М., Лунд Х. (ред.). Органическая электрохимия: в 2-х книгах. Кн. 1.: пер. с англ. / Под ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. М.: Химия, 1988. 469 с.

10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987. 295 с.

11. Электрохимия органических соединений / А.П. Томилов, С.Г. Майрановский, М.Я. Фиошин, В.А. Смирнов Изд-во: Л.: Химия. 1968. 592 с.

12. Дамаскин Б.Б., Некрасов Л.Н. и др. Электродные процессы в растворах органических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1985. 312 с

13. Фрумкин А.Н. Избранные труды. Электродные процессы // Статья в книге: «Определение кинетики адсорбции органических веществ по измерениям емкости и проводимости границы электрод-раствор переменным током». М.: Наука. 1987. С. 291 – 295.

14. Фрумкин А.Н., Мелик-Гайказян В.И. Доклады АН СССР. 1951. Т. 77. №5. С. 855 – 858.

15. Ксенжек О.С. Сборник «Топливные элементы. Кинетика электродных процессов». М: Наука, 1968. С. 161 – 168.

16. Петрий О.А., Подловченко Б.И. Сборник «Топливные элементы. Кинетика электродных процессов». М.: Наука, 1968. С. 169 – 197.

17. Сборник «Топливные элементы. Кинетика электродных процессов» / В.С. Багоцкий, Ю.Б. Васильев, О.А. Хазова, С.С. Бескоровайная. М.: Наука, 1968. С. 198 – 225.

18. Фильштих В. Топливные элементы. М.: Мир, 1968. 419 с.

19. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. С. 28 – 32.

20. Лапидес Л.М. Химотроника. М.: Военное издательство Министерства Обороны СССР, 1968. 128 с.

21. Конторович М.И. Операционное исчисление и процессы в электрических цепях. М.: Советское радио, 1975. 320 с.

22. Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. М.: Наука, 1979. С. 810.

23. Деч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. М.: Наука, 1965. 287 с.

24. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1973. С. 739.

References

1. Damaskin B.B., Petrij O.A., Batrakov V.V. Adsorbciya organicheskih soedinenij na elektrodah. M.: Nauka, 1968. 334 s.

2. Kazarinov V.E. (red.). Dvojnoj sloj i elektrodnaya kinetika. M.: Nauka, 1981. 376 s.

3. Polukarov YU.N. (red.). Itogi nauki i tekhniki. Seriya: Elektrohimiya. M., 1987. T. 24. 209 s.

4. Tedoradze G.A., Aver'yanov N.M. Elektrohimicheskij sintez hlororganicheskih soedinenij. M.: Nauka, 1987. 181 s.

5. Damaskin B.B., Petrij O.A. Vvedenie v elektrohimicheskuyu kinetiku. M.: Vysshaya shkola, 1983. 400 s.

6. Sven SH. Elektrohimicheskie metody polucheniya organicheskih soedinenij. M.: Izd-vo inostr. literatury (IL), 1951. 64 s.

7. Damaskin B.B., Petrij O.A. Vvedenie v elektrohimicheskuyu kinetiku. 1-e izd. M.: Vysshaya shkola, 1975. 416 s.

8. Kilimnik A.B., Degtyarev E.E. Nauchnye osnovy ekologicheski chistyh elektrohimicheskih processov sinteza organicheskih soedinenij na peremennom toke. Tambov: Izd-vo Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2008. 116 s.

9. Bejzer M., Lund H. (red.). Organicheskaya elektrohimiya: v 2-h knigah. Kn. 1.: per. s angl. / Pod red. V.A. Petrosyana i L.G. Feoktistova. M.: Himiya, 1988. 469 s.

10. Damaskin B.B., Petrij O.A. Elektrohimiya. M.: Vysshaya shkola, 1987. 295 s.

11. Elektrohimiya organicheskih soedinenij / A.P. Tomilov, S.G. Majranovskij, M.YA. Fioshin, V.A. Smirnov Izd-vo: L.: Himiya. 1968. 592 s.

12. Damaskin B.B., Nekrasov L.N. i dr. Elektrodnye processy v rastvorah organicheskih soedinenij. M.: Izd-vo MGU, 1985. 312 s

13. Frumkin A.N. Izbrannye trudy. Elektrodnye processy // Stat'ya v knige: «Opredelenie kinetiki adsorbcii organicheskih veshchestv po izmereniyam emkosti i provodimosti granicy elektrod-rastvor peremennym tokom». M.: Nauka. 1987. S. 291 – 295.

14. Frumkin A.N., Melik-Gajkazyan V.I. Doklady AN SSSR. 1951. T. 77. №5. S. 855 – 858.

15. Ksenzhek O.S. Sbornik «Toplivnye elementy. Kinetika elektrodnyh processov». M: Nauka, 1968. S.161 – 168.

16. Petrij O.A., Podlovchenko B.I. Sbornik «Toplivnye elementy. Kinetika elektrodnyh processov». M.: Nauka, 1968. S. 169 – 197.

17. Sbornik «Toplivnye elementy. Kinetika elektrodnyh processov» / V.S. Bagockij, YU.B. Vasil'ev, O.A. Hazova, S.S. Beskorovajnaya. M.: Nauka, 1968. S. 198 – 225.

18. Fil'shtih V. Toplivnye elementy. M.: Mir, 1968. 419 s.

19. Grafov B.M., Ukshe E.A. Elektrohimicheskie cepi peremennogo toka. M.: Nauka, 1973. S. 28 – 32.

20. Lapides L.M. Himotronika. M.: Voennoe izdatel'stvo Ministerstva Oborony SSSR, 1968. 128 s.

21. Kontorovich M.I. Operacionnoe ischislenie i processy v elektricheskih cepyah. M.: Sovetskoe radio, 1975. 320 s.

22. Spravochnik po special'nym funkciyam / Pod red. M. Abramovica i I. Stigan. M.: Nauka, 1979. S. 810.
23. Dech G. Rukovodstvo k prakticheskomu primeneniyu preobrazovaniya Laplasa. M.: Nauka, 1965. 287 s.
24. Korn G., Korn T. Spravochnik po matematike. M.: Nauka, 1973. S. 739.