

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

На правах рукописи

Калашникова Нина Александровна

**АДСОРБЦИЯ КАТИОНА ГЕКСИЛАММОНИЯ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА
РАСТВОР-ВОЗДУХ И РАСТВОР-ИНЕРТНЫЙ ЭЛЕКТРОД**

1.4.4.– Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель – доктор химических наук,
профессор Остапенко Геннадий Иванович

Тольятти – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	9
1.1 Классификация и основные признаки адсорбции	9
1.2. Методы идентификации механизма адсорбции.....	11
1.2.1. Теплоты адсорбции.....	12
1.2.2. Критерий 20/40	13
1.2.3. Энергия активации адсорбции.....	13
1.2.4. Оценка длин связей адсорбат – адсорбент	14
1.3. Латеральные взаимодействия в растворах	15
1.4. Гидрофобный эффект	15
1.5. Методы исследования адсорбции на границе раствор ПАВ – воздух.....	16
1.6. Методы исследования адсорбции на границе раствор ПАВ – металл	17
1.7. Изотермы адсорбции.....	18
1.8. Проблемы экспериментальных методов исследования адсорбции ПАВ из растворов.....	20
1.8.1. Проблема определения степени покрытия поверхности адсорбатом	21
1.8.2. Критика критерия 20/40	22
1.8.3. Критика растворимых электродов как объекта для исследования адсорбции.....	23
1.9. Адсорбция на инертных электродах	26
1.10. Постановка цели и задач исследования	28
2. МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	29
2.1. Выбор методов исследований.....	29
2.1.1. Электрохимические методы исследования адсорбции.....	29
2.1.2. Исследование адсорбции на границе раствор ПАВ – воздух.....	33
2.2. Выбор объектов исследований	33
2.3. Методики исследований.....	37
2.3.1. Приготовление растворов	37
2.3.2. Электрохимические измерения	38

2.3.3. Измерение поверхностного натяжения	38
2.3.4. Оценка погрешностей измерений и расчетных значений величин	41
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	43
3.1 Адсорбция на границе раствор ПАВ – воздух	43
3.2 Электрохимические исследования	50
3.2.1 Равновесный потенциал инертного электрода	50
3.2.2 Исследования на платиновом электроде	52
3.2.2.1 Электрохимические процессы в растворе HClO_4	52
3.2.2.2 Кинетика электрода $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ в базовом растворе без ПАВ	56
3.2.2.3 Адсорбция гексиламмония по данным хроноамперометрических измерений	62
3.2.2.4 Адсорбция гексиламмония по данным ЭИС	67
3.2.3 Исследования на золотом электроде	74
3.2.3.1 Электрохимические процессы в растворе HClO_4	74
3.2.3.2 Кинетика электрода $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в базовом растворе без ПАВ	74
3.2.3.3 Адсорбция гексиламмония по данным хроноамперометрических измерений	83
3.2.3.4 Адсорбция гексиламмония по данным ЭИС	85
3.3 Обсуждение основных аспектов работы	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	97
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	99

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Адсорбция является одной из стадий гетерогенных процессов в химии и химической технологии. В частности, адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) во многом определяет кинетику электрохимических процессов на границе раздела электрод-электролит. Например, адсорбция органических ПАВ в качестве ингибиторов значительно снижает скорость коррозии металлов.

Общеизвестно, что по природе взаимодействия адсорбата и адсорбента адсорбцию обычно определяют как физическую или химическую (хемосорбцию). Имеется ряд признаков, по которым классифицируют природу адсорбции. Однако экспериментальные методы выявления природы и механизма адсорбции, в частности, на границе раствор ПАВ-растворимый металл, разработаны недостаточно четко. В ряде случаев это приводит к неверному истолкованию результатов экспериментов. В свою очередь, выявление природы и механизма адсорбции на границе электрод-электролит позволяет оптимизировать физико-химические процессы, включающие стадию адсорбции. Актуальность работы обусловлена поиском более четких критериев определения природы и механизма адсорбции на границе раствор ПАВ-металл.

Степень разработанности темы исследований

Адсорбция ПАВ на растворимых металлических электродах исследована в огромном количестве работ, в которых обычно подбирают подходящую изотерму адсорбции, определяют основные параметры адсорбции и делают заключение о природе адсорбции. Однако в последнее время в работах признанного теоретика в области адсорбции ПАВ и коррозии металлов А. Кокаля (A. Kokalj) поднят вопрос о критериях физической адсорбции и хемосорбции, которые применяют при идентификации природы адсорбции. Но в этих работах в основном рассматриваются теоретические аспекты адсорбции и ее классификации и не приводятся четкие экспериментальные методы, позволяющие надежно классифицировать природу адсорбции.

Цель работы: разработка экспериментального метода выявления механизма адсорбции, в частности, физической адсорбции на границе раствор ПАВ-инертный электрод.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- Исследовать адсорбцию ПАВ на границе раствор ПАВ – воздух;
- Исследовать адсорбцию ПАВ на платиновом и золотом электродах;
- Оценить основные параметры адсорбции на всех исследованных границах раздела, в частности, величины константы адсорбции и энергии Гиббса адсорбции и, путем сравнения указанных параметров на этих границах, сделать предположение о механизме адсорбции ПАВ на инертных электродах.

Научная новизна работы

Предложен метод определения величины предельной адсорбции малорастворимого ПАВ на границе раствор ПАВ-воздух.

Предложен метод исследования адсорбции ПАВ путем добавления в раствор окислительно-восстановительной пары. Эта пара обеспечивает надежное фиксирование равновесного потенциала на инертном электроде и позволяет количественно судить об адсорбции по величине тока обмена пары при различных концентрациях ПАВ.

Обосновано применение уравнения изотермы Дхара-Флори-Хаггинса для границы воздух – раствор ПАВ в хлорной кислоте в присутствии ионов железа различной валентности (в качестве модельного ПАВ выбран гексиламин, который в кислых средах присутствует в виде катиона гексиламмония). Получены величины константы и энергии Гиббса адсорбции.

Получены основные кинетические характеристики (плотность тока обмена и коэффициенты диффузии ионов железа) окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ на платине и золоте методами хроноамперометрии (ХАМ) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

Показано, что адсорбция гексиламмония на границах раствор ПАВ–платина и золото также описывается уравнением Дхара-Флори-Хаггинса. Получены величины константы и энергии Гиббса адсорбции для этих границ.

Путем сравнения основных параметров адсорбции для границ раствор ПАВ-воздух, платина и золото показано, что наиболее вероятной причиной адсорбции гексиламина на инертных металлах является гидрофобный эффект вытеснения молекул ПАВ на границу раздела.

Теоретическая значимость результатов работы

Рассмотрены энергии различных прямых взаимодействий молекул ПАВ с поверхностью металла и латеральных (боковых) взаимодействий молекул компонентов раствора между собой. Путем сравнения этих энергий с полученными в работе величинами энергии Гиббса адсорбции сделан вывод о природе и механизме адсорбции на границах раствор гексиламина-инертные металлы.

Практическая значимость результатов работы

Предложен метод определения величины предельной адсорбции малорастворимого ПАВ на границе раствор ПАВ-воздух.

Предложен метод косвенного выявления природы адсорбции ПАВ на электродах путем сравнения параметров адсорбции на этих металлах и на границе раствор ПАВ-воздух.

Методология и методы исследования

Методология исследований основана на введении в раствор окислительно-восстановительной пары. Это позволило зафиксировать равновесный потенциал электрода и судить о величине адсорбции по изменению тока обмена этой пары с добавлением ПАВ. Непосредственно для электрохимических экспериментов были использованы методы ХАМ и ЭИС. Для исследования границы раствор ПАВ-воздух применен метод определения поверхностного натяжения Ребиндера.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Метод определения величины предельной адсорбции $\Gamma_{\max}$ по начальному участку изотермы адсорбции. Этот метод позволяет достаточно надежно определять $\Gamma_{\max}$, что подтверждается в нашем случае практическим соответствием касательной к изотерме при повышенных концентрациях.
2. Обоснование выбора уравнения изотермы адсорбции Дхара-Флори-Хаггинса на границе раствор ПАВ-воздух линейностью изотермы и ее единичным наклоном.
3. Результаты расчета равновесного потенциала инертного электрода в присутствии в растворе ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} с учетом комплексообразования и соответствие расчетов с экспериментальным значением.
4. Полученные основные кинетические характеристики пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ на платине и золоте методами ХАМ и ЭИС и сравнение этих характеристик с результатами других исследователей.
5. Полученные значения основных параметров адсорбции гексиламмония на платине и золоте (константа, энергия Гиббса и энергия активации адсорбции). Соответствие этих параметров физической природе адсорбции.
6. Сравнение параметров адсорбции на границах раствор ПАВ-воздух, платина и золото. Обоснование выбора гидрофобного эффекта как основной причины адсорбции гексиламмония на инертных металлах.

Личный вклад соискателя в работу заключается в выборе методов исследования и проведении всех экспериментов. Автор принимал участие в формулировке задач, интерпретации результатов исследования, а также в подготовке публикаций.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных электрохимических методов исследования электродной кинетики. При интерпретации результатов, полученных методом ХАМ, использовались наиболее типичные серии экспериментов с учетом систематических погрешностей.

При использовании метода ЭИС учитывались результаты не менее трех экспериментов с учетом случайных погрешностей.

Материалы исследования доложены на X Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – Фагран 2024» (Воронеж 2024), а также представлены на 241st ECS Meeting, May 29 – June 2, 2022, Vancouver, Canada; PRiME 2024 ECS Meeting, October 6-11, 2024, Honolulu, HI.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Классификация и основные признаки адсорбции

Явление адсорбции из растворов заключается в самопроизвольном повышении концентрации растворенного вещества на поверхности границы раздела фаз. Данный процесс относится к поверхностно-активным явлениям, сопровождающимся уменьшением поверхностной энергии системы. Растворенное вещество в объеме раствора называется адсорбтивом, а это же вещество в адсорбированном состоянии – адсорбатом, и фаза, на которой происходит адсорбция – адсорбентом. Исходя из механизма, адсорбцию подразделяют на физическую и химическую (хемосорбция). Согласно IUPAC, хемосорбция подразумевает образование химических связей адсорбата и адсорбента, тогда как физическая адсорбция включает межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса, которые не влекут за собой значительных изменений в электронных орбитальных структурах, участвующих в процессе адсорбции частиц [1,2].

Физическая адсорбция характеризуется межмолекулярными взаимодействиями молекул ПАВ с веществом адсорбента и другими компонентами среды. Межмолекулярные взаимодействия сводятся к ориентационным, индукционным и дисперсионным, которые в сумме представляют силы Ван-дер-Ваальса.

Под действием ориентационных взаимодействий полярные молекулы ПАВ принимают определенное положение на границе раздела у заряженной поверхности или относительно других полярных молекул в растворе. Энергия этих взаимодействий зависит от дипольных моментов молекул ПАВ и компонентов растворителя.

Индукционные взаимодействия возникают при поляризации неполярных молекул в поле, создаваемом поверхностью на границе раздела фаз или наведения полярными молекулами ПАВ индуцированного полярного момента в веществе адсорбента или неполярных молекулах. Их энергия зависит от поляризуемости молекул ПАВ, вещества адсорбента и других компонентов раствора [3, 4].

Межмолекулярные взаимодействия носят далекодействующий характер за счет кооперативности адсорбционных взаимодействий всех активных центров поверхности адсорбента, а также являются ненасыщаемыми и неспецифичными. Для физической адсорбции характерно низкое значение свободной энергии Гиббса и снижение величины адсорбции при росте температуры. Также при данном типе адсорбции в системе может образовываться несколько адсорбционных слоев [3, 4].

Главная особенность хемосорбции заключается в образовании связей между атомами или молекулами адсорбата и активными центрами поверхности адсорбента со значительным искажением их электронной структуры. В результате подобного взаимодействия образуются двумерные поверхностные соединения на межфазной поверхности, а также происходит перестройка поверхностных слоев с образованием упорядоченных поверхностных структур. Данный тип адсорбции зависит от температуры (слабо), природы адсорбента и адсорбата, необратим и чаще приводит к образованию мономолекулярного адсорбционного слоя. Если в случае физической адсорбции взаимодействие между молекулами адсорбата в монослое сводится к латеральному притяжению, то для хемосорбции характерно отталкивание электронных оболочек соседних молекул, если их диаметр больше расстояния между активными центрами, на которых они локализованы. На основании сказанного выше в таблице 1.1 приведена краткая сравнительная характеристика физической и химической адсорбции [5-7].

Решающее значение при образовании адсорбционных связей имеет энергия различных типов взаимодействия (таблица 1.2). Энергия хемосорбции приближается к энергии ковалентной связи. Ван-дер-Ваальсовы силы обеспечивают физическую адсорбцию. Водородная связь в основном характеризует связь между молекулами воды в растворителе. Гидрофобные связи обеспечивают вытеснение молекул углеводородной природы на поверхность водного раствора. Силы электростатической природы характерны для взаимодействия ионов в электролите с заряженной поверхностью электрода. Тепловая энергия дана для сравнения, т.к. она противодействует образованию связей.

Таблица 1.1 – Сравнительная характеристика основных признаков физической и химической адсорбции

Критерий	Физическая адсорбция	Хемосорбция
Энтальпия	Низкое значение (20-40 кДж/моль)	Высокое значение (более 40 кДж/моль)
Энергия Гиббса	$\Delta G_{ad} > -20$ кДж/моль	$\Delta G_{ad} < -40$ кДж/моль
Специфичность	Неспецифична	Высокая специфичность
Адсорбционный слой межфазной области (насыщенность)	Возможно образование мультислоев	Образование монослоя
Диссоциация	Адсорбат не диссоциирует	Может включать процесс диссоциации
Температурная зависимость	Зависит от температуры	Слабо зависит от температуры
Обратимость	Обратима	Необратима
Электронный перенос	Без переноса электронов (однако поляризация адсорбата возможна)	Электронный перенос приводит к образованию связи между адсорбатом и поверхностью адсорбента

Таблица 1.2 – Величины энергии различных типов взаимодействия [8]

Тип связи	Порядок энергии связи, кДж/моль
Ковалентная связь	Более 200
Ван-дер-Ваальсовы силы	Менее 4
Водородная связь	4...30
Электростатические взаимодействия	4...25
Гидрофобные взаимодействия	8...13
Средняя тепловая энергия при комнатной температуре	3.7

1.2. Методы идентификации механизма адсорбции

Для понимания влияния адсорбции на различные физико-химические процессы необходимо установить тип адсорбции. Резкой границы между физической адсорбцией и хемосорбцией не существует, однако можно указать ряд

физико-химических параметров процессов, по которым можно формально отнести адсорбцию к какому-либо типу. Рассмотрим некоторые из таких параметров.

1.2.1. Теплоты адсорбции

Физическая адсорбция и хемосорбция термодинамически не различимы, однако предоставляется возможным отличить их друг от друга по величине значения дифференциальной теплоты адсорбции. Для физической адсорбции значение Q_{diff} лежит в пределах 20-40 кДж/моль, для хемосорбции – 40-400 кДж/моль. Экспериментально для оценки теплоты адсорбции используют два метода: калориметрический метод (прямой метод), который непосредственно оценивает тепло, выделяющееся при контакте адсорбата с адсорбентом, и изостерический (косвенный метод), в котором определяется количественная связь между давлением адсорбирующегося газа и температурой, измеряемая при постоянных количествах адсорбата и адсорбента [9, 10].

Изостерическая теплота Q_{st} связана с дифференциальной теплотой Q_{diff} и дифференциальной молярной энтальпией адсорбции уравнением [11]:

$$Q_{st} = -\Delta H_{diff} = Q_{diff} + RT. \quad (1.1)$$

Tian Y. и др. [9, 12-17] показали, что правильное определение изостерической теплоты принципиально связано с определением адсорбированной фазы. Изостерическое тепло часто интерпретируют как энергию, необходимую для переноса молекулы адсорбтива из объема жидкой фазы в адсорбированную фазу при некоторых фиксированных термодинамических условиях системы, таких как температура, общий объем и количество адсорбента. Изостерические теплоты адсорбции для конкретного адсорбата можно рассчитать, применив уравнение Клаузиуса-Клапейрона к изотермическим данным при двух разных температурах. Формальный вывод этого уравнения можно найти в работе Pan и др. [18]. Однако упрощение неоднородности взаимодействия адсорбат-адсорбент и модельные изотермы для анализа экспериментальных данных не позволяют полностью объяснить величину теплоты адсорбции во всем диапазоне давлений [14, 15]. Авторы работ [16, 17] разработали очень строгие термодинамические

исследования для вывода изостерической теплоты адсорбции без противоречий, что позволяет использовать эти выводы на практике [19].

Изостерические теплоты адсорбции позволяют охарактеризовать поверхностные свойства адсорбентов, катализаторов и других материалов [20], дают информацию об однородности и неоднородности материалов [21-24], позволяют охарактеризовать процесс формирования молекулярных мультислоев на поверхности и произвести оценку распределения энергии адсорбции [19, 25]. Экспериментально указанный метод определения теплоты адсорбции применяется в основном при исследовании газовой адсорбции [26-29], т. к. уравнения для определения изостерических теплот адсорбции из газовой фазы хорошо известны [30, 31], а для жидкофазной адсорбции используют лишь приближенные уравнения [32]. Неидеальное поведение жидкой фазы представляет собой основную проблему при определении изостерической теплоты адсорбции [33], т.к. требует проведения дополнительных исследований по определению коэффициентов активности, что также усложняет эксперимент.

1.2.2. Критерий 20/40

Во многих исследованиях критерием оценки механизма адсорбции ПАВ из растворов выступает величина свободной энергии Гиббса адсорбции ΔG_{ad} . Авторы работы [34] обобщили большое количество экспериментальных данных по адсорбции ПАВ на металлических электродах и сделали следующие выводы: для физической адсорбции характерны значения $\Delta G_{ad} > -20$ кДж/моль, для хемосорбции $\Delta G_{ad} < -40$ кДж/моль, а для смешанного механизма значения ΔG_{ad} лежат в интервале $(-20 \dots -40)$ кДж/моль. Данная оценка механизма адсорбции носит название критерия 20/40 [35].

1.2.3. Энергия активации адсорбции

Физическая адсорбция характеризуется более высокой зависимостью от температуры, чем хемосорбция. Следовательно, энергия активации физической адсорбции должна быть выше, чем хемосорбции. В частности, в ряде публикаций [36-42] сообщается, что для границы раствор – электрод понижение энергии активации в присутствии ПАВ по сравнению с энергией активации без ПАВ

свидетельствует о химической природе адсорбции, а повышение – о физической адсорбции.

1.2.4. Оценка длин связей адсорбат – адсорбент

А. Kokalj [35] утверждает, что более надежными критериями для определения механизма адсорбции являются оценка длин связей молекула адсорбата – поверхность адсорбента и анализ электронной структуры данных связей. По мнению автора, при этом основным преимуществом является то, что данные критерии можно определить при помощи инструментов компьютерного моделирования, не прибегая к эксперименту.

А. Kokalj приводит несколько примеров, основанных на расчетах по методу функционала плотности. Первый пример показывает, как можно использовать инструменты оценки расстояния связи и электронной структуры, чтобы отличить хемосорбцию от физической адсорбции. Рассматривается два варианта адсорбции нафтоотриазола на поверхности металлической меди – вертикально и горизонтально. В случае вертикальной адсорбции молекула образует две связи N-Cu длиной 2.1 Å, что близко к сумме задействованных ковалентных радиусов. При этом происходит значительное перераспределение заряда – электронная плотность смещается от атомов N и Cu к центру связи между ними. Оба фактора указывают на хемосорбцию. В случае горизонтальной адсорбции молекула располагается над поверхностью на 3.0 Å, что соответствует расстоянию, аналогичному сумме вовлеченных радиусов Ван-дер-Ваальса, а разница плотности заряда электронов практически не обнаруживает перераспределения электронного заряда, следовательно, оба этих критерия показывают, что это физическая адсорбция. Однако интересно, что физсорбированная молекула адсорбируется сильнее ($E_{ad} = -99$ кДж/моль), чем хемосорбированная ($E_{ad} = -66$ кДж/моль). Таким образом, энергия адсорбции (энтальпия) не может быть надежным критерием различия между физической и химической адсорбцией.

Предложенная в рассматриваемой работе возможность экспериментального определения длины связей адсорбат – адсорбент спектроскопическими методами

представляет значительные трудности и поэтому указанный критерий идентификации природы адсорбции малоприменим на практике.

1.3. Латеральные взаимодействия в растворах

При уточнении природы адсорбции из растворов следует учитывать не только взаимодействие адсорбат – адсорбент, но и другие взаимодействия, например, адсорбат – адсорбат, адсорбат – растворитель и другие, которые обычно называют латеральными (боковыми) взаимодействиями.

Когда у адсорбированного атома или молекулы появляются «соседи», нарушается его связь с поверхностью и изменяется его реакционная способность. Поскольку латеральные взаимодействия между молекулами адсорбата усиливаются с уменьшением расстояния между молекулами, их эффект становится заметен на сильно покрытых поверхностях.

Для правильного анализа того, как изменяется реакционная способность адсорбата при его окружении соседними атомами или молекулами, необходимо учитывать локальное окружение каждой реагирующей молекулы отдельно. Это возможно при использовании моделирования методом Монте-Карло [43]. При этом каждой молекуле приписывают энергию адсорбции, которая зависит от числа ближайших и следующих за ними соседей [44].

Следует отметить, что энергии латерального взаимодействия трудно определить напрямую экспериментально, их можно только оценить с помощью инструментов квантово-химических вычислений.

1.4. Гидрофобный эффект

Особое значение в организации поверхностного слоя ПАВ на границе раздела раствор – воздух имеет так называемый гидрофобный эффект, который заключается в тенденции агрегатирования и вытеснения на поверхность раствора молекул углеводородной природы.

Этот эффект обусловлен наличием большого количества водородных связей между молекулами воды, стабилизирующих систему. Появление в растворе молекул углеводородов разрывает часть этих связей, что увеличивает энергию

системы и является термодинамически невыгодным. Поэтому, для минимизации энергии, вода стремится вытолкнуть инородные молекулы на поверхность раствора.

Если молекулы углеводов (ПАВ) полярны, то появляется дополнительный эффект, заключающийся в вертикальной ориентации этих молекул на границе раздела раствор – воздух вследствие взаимодействия диполей молекул воды и углеводов. Кроме того, имеется и термодинамическая причина этого упорядочивания: при такой ориентации будет восстановлено максимальное количество водородных связей в воде при минимальной площади границы раздела вода – углеводород, что также приводит к снижению энергии системы.

Очень важным является то обстоятельство, что гидрофобный эффект является по сути главной причиной адсорбции ПАВ на границе раздела раствор – воздух.

1.5. Методы исследования адсорбции на границе раствор ПАВ – воздух

Для изучения адсорбции на границе раствор–воздух применяют инфракрасную спектроскопию [45], нейтронную рефлектометрию [46], эллипсометрию [47, 48], методы, основанные на измерении поверхностного натяжения и давления [49, 50], светорассеяния [51] и др. В контексте исследования адсорбции органических ПАВ на границе раздела раствор–воздух наибольшее применение нашли методы измерения поверхностного натяжения. Существует несколько способов определения данного параметра:

1. Измерение максимального давления в газовом пузырьке (метод Ребиндера). В этом методе в измеряемую жидкость погружают капилляр и внутри жидкости создают газовый пузырек с помощью газа с контролируемым давлением. По мере увеличения давления размер пузырька увеличивается до тех пор, пока его диаметр не станет идентичен диаметру капилляра (полусферический пузырек). Поверхностное натяжение оценивают по давлению в пузырьке в момент его отрыва от капилляра.

2. Метод уравнивания пластины (метод Вильгельми). Пластину с определенным периметром сечения погружают в смачивающую жидкость и

измеряют вес пластины, который связан с поверхностным натяжением через вес сухой пластины.

3. Подъем смачивающих жидкостей в капиллярах. Поверхностное натяжение зависит от высоты подъема жидкости в капилляре с учетом краевого угла смачивания и радиуса капилляра.

4. Метод отрыва кольца (метод Дю Нуи). Сила, требуемая для отрыва кольца от поверхности жидкости, зависит от веса и радиуса кольца.

5. Метод взвешивания капель (сталагмометрия). Поверхностное натяжение зависит от веса определенного количества капель, оторвавшихся под действием силы тяжести от среза капиллярной трубки с учетом радиуса трубки.

Во всех случаях пересчет поверхностного натяжения в величины адсорбции Γ проводят по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC}, \quad (1.2)$$

где C – концентрация исследуемого раствора ПАВ, R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, γ – поверхностное натяжение.

1.6. Методы исследования адсорбции на границе раствор ПАВ – металл

Особый практический интерес представляет адсорбция ПАВ на металлических электродах. Адсорбция ПАВ на электродах в значительной степени регулирует процессы гальваники, коррозии, электрокатализа и др. [52, 53]. Поэтому объяснение механизма адсорбции является важнейшей задачей изучения электрохимической кинетики.

В случае адсорбции на границе раствор ПАВ – металл, кроме гидрофобного эффекта и других латеральных взаимодействий, характерных для границы раствор – воздух, прибавляется возможное нефизическое взаимодействие адсорбата с металлом. Поэтому, если на границе раствор ПАВ – воздух имеет место только физическая адсорбция, то на границе раствор ПАВ – металл в общем случае может наблюдаться как физическая адсорбция, так и хемосорбция или смешанный тип адсорбции.

В частности, как указано выше, адсорбция ПАВ определяет скорость коррозии металлов при использовании ПАВ в качестве ингибиторов коррозии. Основными методами исследования коррозии металлов в жидких средах являются весовой, по объему выделяющихся газов и ряд электрохимических [54]. По весовому методу образцы помещаются в агрессивную среду и по убыли веса определяют скорость коррозии. Главным недостатком метода является требование растворимости продуктов коррозии в среде. По газовому методу скорость коррозии определяют по объему выделяющегося газа, обычно водорода или кислорода.

Наиболее информативными методами исследования коррозии металлов являются электрохимические, т.к. кроме собственно скорости коррозии, эти методы дают и другую информацию о кинетике коррозии, в частности, позволяют выявить лимитирующую стадию всего процесса.

Ингибирование процесса коррозии металлов и проблемы подбора эффективных ингибиторов вызвали огромный пласт исследовательских работ. Такие работы появились в том числе во многих ведущих электрохимических журналах. С 1961 г. издательством Elsevier был организован специальный международный журнал Corrosion Science, во многом посвященный вопросам ингибирования.

1.7. Изотермы адсорбции

Узловым моментом при исследовании адсорбции является выбор подходящей изотермы адсорбции, т.к. из неё получают значение константы адсорбции, а затем и энергии Гиббса адсорбции, по величине которой обычно делают вывод о природе адсорбции.

Изотерма адсорбции представляет собой количественную зависимость между величиной адсорбции и концентрацией адсорбируемого вещества в растворе при постоянной температуре. Изотерма адсорбции раскрывает информацию, связанную с механизмом адсорбции и взаимодействием между адсорбентом и адсорбатом. Сложность адсорбционных процессов, часто усиленная присутствием латеральных межмолекулярных взаимодействий компонентов в растворе и в

адсорбционном слое, обуславливает появление множества разнообразных изотерм адсорбции.

С.Н. Giles предложил классификацию изотерм адсорбции из растворов на твердой поверхности [55]. Форму изотермы можно использовать для определения механизма адсорбции, с получением информации о физической природе адсорбата и поверхности адсорбента, а также для измерения удельной поверхности адсорбента. В этой классификации изотермы подразделяются по начальному наклону на четыре основных класса и для каждого класса описываются подгруппы, исходя из формы верхних частей и изменения наклона. Классификация С.Н. Giles нашла широкое применение в исследованиях адсорбции [55-61].

Сопоставление кривой, построенной по экспериментальным данным с соответствующей моделью изотермы адсорбции важно для понимания механизма адсорбции в системе и прогнозирования ее поведения. Рассмотрим некоторые из изотерм. К универсальным изотермам можно отнести изотерму Генри:

$$\Gamma = KC, \quad (1.3)$$

где K – эмпирический коэффициент. Изотерма Генри представляет собой линейную модель, применима только при низких концентрациях.

Изотерма Фрейндлиха:

$$\Gamma = KC^{\frac{1}{n}}, \quad (1.4)$$

где, n – эмпирический коэффициент, характеризующий кривизну изотермы. Применима при средних степенях заполнения поверхности адсорбатом и справедлива для многослойной адсорбции на гетерогенных центрах.

Изотерма Ленгмюра:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_{ad}C, \quad (1.5)$$

где θ – степень заполнения поверхности адсорбатом, K_{ad} – константа адсорбции. Изотерма Ленгмюра применима в основном для монослойной адсорбции на однородных твердых поверхностях.

Для границы раздела раствор ПАВ – электрод также характерны несколько изотерм. Рассмотрим некоторые из них [34, 62]:

1. Изотерма Фрумкина:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta) = K_{ad}C, \quad (1.6)$$

где a – аттракционная постоянная, характеризующая латеральное взаимодействие молекул адсорбата при повышенных θ .

2. Изотерма Бокриса – Свинкельса:

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)^x} \frac{[x(1 - \theta) + \theta]^{x-1}}{x^x} = K_{ad}C, \quad (1.7)$$

где x – количество молекул воды, вытесняемых с поверхности молекулой адсорбата.

3. Изотерма Дамаскина – Парсонса:

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)^x} \exp(-a\theta) = K_{ad}C. \quad (1.8)$$

4. Изотерма Флори – Хаггинса:

$$\frac{\theta}{x(1 - \theta)^x} = K_{ad}C. \quad (1.9)$$

5. Изотерма Дхара – Флори – Хаггинса:

$$\frac{\theta}{\exp(x - 1)(1 - \theta)^x} = K_{ad}C. \quad (1.10)$$

Основными критериями применимости той или иной изотермы являются линейность экспериментальной изотермы при линеаризованной форме уравнения изотермы, а также, в большинстве случаев, единичный наклон линеаризованной изотермы.

1.8. Проблемы экспериментальных методов исследования адсорбции ПАВ из растворов

Алгоритм огромного количества опубликованных работ по ингибиторам коррозии примерно следующий. Весовым методом, или набором электрохимических методов определяется скорость коррозии металла без ингибитора и с ингибитором различной концентрации. Затем рассчитывается

эффективность ингибирования IE . При этом IE приравнивается к степени покрытия θ адсорбатом поверхности электрода. Далее строится зависимость θ от концентрации ПАВ, т.е. изотерма адсорбции, из которой можно оценить величину константы адсорбции K_{ad} , которая, в свою очередь, связана с энергией Гиббса адсорбции. В заключение, исходя из величины энергии Гиббса, по критерию 20/40 делается вывод о природе адсорбции.

Указанная выше практически общепринятая схема исследования адсорбции ПАВ из растворов имеет ряд экспериментальных и теоретических недостатков. Рассмотрим некоторые из них.

1.8.1. Проблема определения степени покрытия поверхности адсорбатом

Для построения изотермы адсорбции требуется оценка степени заполнения поверхности адсорбатом. При этом обычно применяют предположение, что эффективность ингибирования IE при коррозии металла тождественна степени заполнения поверхности θ адсорбируемым ингибитором:

$$IE = \frac{v_0 - v}{v} \approx \frac{A - (1 - \theta)A}{A} \approx \theta, \quad (1.11)$$

где v_0 и v – скорости коррозии неингибированного и ингибированного образца соответственно; A – площадь поверхности образца, $(1 - \theta)A$ – непокрытая площадь образца. Экспериментально эффективность ингибирования обычно определяется как относительное снижение скорости коррозии:

$$IE = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} = \frac{R_{corr}^{inh} - R_{corr}}{R_{corr}} \quad (1.12)$$

где i_{corr}^{inh} и R_{corr}^{inh} – ток коррозии и поляризационное сопротивление в присутствии ингибитора, i_{corr} и R_{corr} – ток и поляризационное сопротивление без добавления ПАВ.

Однако было показано, что в ряде случаев предположение $\theta \approx IE$ некорректно. Например, в работе [63] разработана модель, которая сопоставляет эффективность ингибирования с покрытием поверхности адсорбатом. Модель подтверждена экспериментальными данными M.S. Walczak и др. [64]. В частности, в этой работе исследована степень покрытия поверхности электродов методом

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Была рассмотрена коррозия углеродистой стали в 1 М соляной кислоте с 2-меркаптобензимидазолом в качестве ингибитора. С помощью РФЭС были получены данные о покрытии поверхности с учетом наличия таутомерных форм ингибитора. Полученные значения θ не совпали с вычисленными значениями IE по выражению (1.11).

Таким образом, использование IE для оценки θ может привести к существенной ошибке в дальнейшей оценке константы адсорбции и энергии адсорбции Гиббса.

1.8.2. Критика критерия 20/40

А. Kokalj в своих работах показывает, что оценка ΔG_{ad} не является надежным критерием для различия физической адсорбции и хемосорбции [35, 65]. Проблема оценки адсорбции по энергии Гиббса подразделяется, согласно А. Kokalj, на два уровня. Первый уровень связан с экспериментальным определением ΔG_{ad} и сопутствующими допущениями и неопределенностями. Так, при определении ΔG_{ad} применяют предположение (1.11), что эффективность ингибирования IE тождественна степени заполнения поверхности θ адсорбируемым ингибитором.

Проблемы второго уровня связаны с рядом теоретических допущений. А. Kokalj приводит следующие аргументы по определению природы адсорбции:

1. Энтальпия является лучшей оценкой адсорбции, чем энергия Гиббса, т.к. она лучше оценивает прочность адсорбционных связей, потому что в величину энергии Гиббса входит еще и энтропийный фактор

$$\Delta G_{ad} = \Delta H_{ad} - T\Delta S_{ad}. \quad (1.13)$$

2. Физическая адсорбция является слабой только для молекул малого размера, а в случае больших молекул она может превышать хемосорбцию [110].

3. В случае активированной адсорбции, которая протекает через энергетический барьер, энергия связи молекула-поверхность может быть сильнее чистой энтальпии адсорбции. За счет разрыва внутримолекулярных связей величина энтальпии может быть значительно меньше энергии образующейся химической связи с поверхностью. В этом случае результирующую малую

(умеренную) энтальпию приписывают физической адсорбции. Помимо этого, энтальпия хемосорбции может быть и эндотермической (если на разрыв внутримолекулярных связей требуется больше энергии, чем на образование новых).

4. Энтальпия хемосорбции может быть невелика за счет энергетически затратного процесса деформации адсорбата во время хемосорбции [67].

Таким образом, приведенные выше аргументы ставят под сомнение применимость критерия 20/40 для оценки механизма адсорбции. Первый аргумент гласит, что энтропийные вклады маскируют фактическую прочность связи молекула-поверхность, тогда как по причинам (2)–(4) даже энтальпия адсорбции может в некоторых случаях быть ненадежной для разделения физической адсорбции и хемосорбции. Также физическая адсорбция может быть сильной (2), а хемосорбция может приводить к умеренной величине энтальпии адсорбции (3,4).

1.8.3. Критика растворимых электродов как объекта для исследования адсорбции

Исследование адсорбции на растворимых металлических электродах, обычно на сталях, представляется весьма затрудненным, поскольку на этот процесс влияют многие явления электрохимической природы. Растворимые электроды могут изменять свои свойства в процессе эксперимента из-за растворения или изменения состава поверхности, что затрудняет получение точных и воспроизводимых результатов. Коррозия металла происходит при стационарном, а не равновесном потенциале. Отсюда возникают следующие проблемы: а) эффект разрушения кристаллической решетки при растворении; б) протекание реакции деполяризации, что усложняет анализ кинетических закономерностей; в) обильное газовыделение в ходе реакций деполяризации. Рассмотрим эти проблемы более подробно.

а) Растворение металла

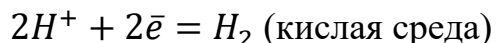
Электрохимическая коррозия металлов — это самопроизвольное разрушение кристаллической решетки металлов в результате электрохимического воздействия с электролитом. Данный тип коррозии имеет место при взаимодействиях растворимых металлов с жидкими электролитами. Электрохимическая коррозия

металла протекает по сложному механизму, однако собственно коррозия (растворение) реализуется в анодном процессе ионизации металла.

В общем случае, следствием процесса растворения материала электрода является изменение концентрации ионов металла в исследуемом растворе, образование комплексных ионов и новых соединений в электролите, что в свою очередь влияет на процесс адсорбции. Растворение материала электрода приводит к неравномерному распределению активных центров на неоднородной поверхности электрода. При этом изменяется площадь поверхности, изменяется состав и структура поверхностных слоев. Эти изменения могут существенно влиять на способность электрода к адсорбции и на реакцию между поверхностью и адсорбатом. Использование растворимых электродов в исследованиях по изучению адсорбции очевидно может привести к искажению результатов, делая их менее надежными и трудно интерпретируемыми.

б) Газовыделение

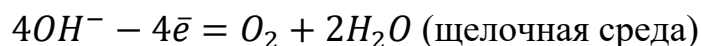
Выделение газообразного водорода происходит в процессах коррозии, протекающих с водородной деполяризацией, характерной для металлов в растворах кислот или же в нейтральных и щелочных растворах:



Обычно коррозия металлов с водородной поляризацией имеет место при высокой активности протонов в растворе. Например, при коррозии железа, цинка в растворах серной и соляной кислот. Обычно коррозия металлов с водородной деполяризацией характерна [68]:

1. для большинства металлов в растворах кислот;
2. для активных металлов в нейтральных растворах;
3. для амфотерных металлов в растворах щелочей.

При электролизе водных растворов следует учитывать также возможность окисления на аноде молекул воды или гидроксид-ионов с образованием кислорода [68]:



Пузырьки газа, образующиеся на электродной поверхности, блокируют доступ адсорбата к поверхности и тем самым могут препятствовать точному измерению адсорбции. Может наблюдаться обратная ситуация – пузырьки газа «вымывают» адсорбированные на поверхности вещества, что также приводит к искажению результатов.

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что применение растворимых электродов при изучении адсорбционных процессов усложняет исследование, может привести к искажению результатов и плохой воспроизводимости за счет явлений растворения металла и газовыделения. Таким образом, главной причиной указанных недостатков растворимых электродов является протекание процесса коррозии при стационарном потенциале.

в) Стационарный потенциал

На границе раздела металл-электролит возникает скачок потенциала. Согласно А.Н. Фрумкину, при взаимодействии металла с электролитом возникают два сопряженных процесса:

1. Переход ионов из металла в раствор с образованием сольватированных ионов (анодный процесс).

2. Разряд ионов этого же металла из раствора с выделением их на поверхности металла в виде нейтральных атомов, входящих в состав кристаллической решетки (катодный процесс).

В момент равновесия, когда скорости катодного и анодного процессов равны, в системе устанавливается равновесный (обратимый) потенциал.

А.Н. Фрумкин также разработал теорию необратимых электродных потенциалов металлов [69]. Согласно этой теории, необратимый электродный потенциал металла устанавливается в системе, в которой анодный процесс осуществляется ионами металла, а катодный – какими-либо другими ионами, например, водородными. Устойчивое во времени значение необратимого электродного потенциала металла, соответствующее равенству сумм скоростей

анодных и катодных процессов, называется стационарным потенциалом. В отличие от обратимого потенциала, при установлении равновесия, соответствующего стационарному потенциалу, происходит самопроизвольное электрохимическое растворение металла со всеми нежелательными сопутствующими эффектами, описанными ранее.

Отсюда можно сделать вывод, что изучение адсорбции ПАВ предпочтительнее проводить при равновесном потенциале, при котором указанные выше мешающие эффекты будут исключены.

1.9. Адсорбция на инертных электродах

Равновесный потенциал устанавливается на инертных электродах в растворах электролитов, поэтому исследование адсорбции ПАВ целесообразно проводить на таких электродах. При электрохимических исследованиях в качестве инертных электродов обычно применяют платину или золото. Приведем несколько примеров таких исследований. Следует отметить, что исследования адсорбции ПАВ на инертных электродах позволили определить более тонкие подробности строения адсорбционного слоя.

Lipkowski и др. изучали адсорбцию водорастворимых веществ, таких как пиридин и бензонитрил, на золотых и серебряных электродах [70]. Для поверхности золота (111) их результаты ясно указывают на потенциал-зависимую двухуровневую адсорбцию, при которой молекулы пиридина принимают вертикальную ориентацию при положительных плотностях заряда электродов, но горизонтальную конфигурацию с π -связями при отрицательных плотностях заряда. Ароматические соединения, содержащие бензольное кольцо, подвергаются особенно сильной адсорбции на многих поверхностях электродов [71, 72].

Bockris J.O'M. и др. исследовали адсорбцию нафталина на различных металлических поверхностях из кислых и щелочных растворов в зависимости от потенциала и концентрации нафталина [38]. Ученые связали сдвиги потенциала максимальной адсорбции при покрытии, особенно на платине, с образованием π -связи нафталина с металлом. Нафталин адсорбируется параллельно поверхности

платины близко к максимальному покрытию для этой ориентации. Для каждой системы была рассчитана свободная энергия адсорбции нафталина. Было обнаружено, что величина свободной энергии имеет несколько более высокое значение для платины, в отличие от меди, железа и никеля.

Этими же авторами была исследована адсорбция *n*-дециламина из щелочного раствора на различных металлах [39]. Было выяснено, что на платине происходит многослойная адсорбция: первый слой амина адсорбируется аминогруппой по направлению к металлу, а второй слой аминогруппой по направлению к раствору. Из полученных величин ΔG_{ads}° и постоянства значений для разных металлов был сделан вывод, что энергия адсорбции возникает из-за разницы дисперсионных сил молекулы амина и молекулы воды, которая мало меняется в зависимости от металла. Следовательно, зависимость адсорбции от потенциала в основном возникает из-за взаимодействий металл-вода.

Исследования, проведенные Bockris J. O'M. и др. на платиновых электродах [38, 39, 73] также показали, что на адсорбцию молекул ПАВ оказывают существенное влияние взаимодействие молекул ПАВ с компонентами раствора, в частности, гидрофобный эффект и сольватация молекул ПАВ: чем сильнее сольватация, тем менее сильной будет адсорбция [6, 74].

Здесь была приведена лишь малая часть работ по исследованию адсорбции на поверхности инертных металлов. Однако эти работы продемонстрировали, что адсорбция ПАВ значительно осложняется за счет проявления латеральных взаимодействий между молекулами адсорбата, молекулами адсорбата и воды (гидрофобный эффект), а также взаимодействием вода – электрод. Кроме того, на организацию молекул ПАВ на поверхности электродов существенно влияет величина электрического поля на электроде [75].

Таким образом, можно сделать вывод, что исследование механизмов адсорбции ПАВ на инертных металлах электрохимическими методами позволяет наблюдать более тонкие эффекты, характеризующие механизм адсорбции.

1.10. Постановка цели и задач исследования

Анализ литературных данных по выявлению механизма адсорбции показал, что при хемосорбции энергия химического взаимодействия между металлом адсорбента и молекулами ПАВ намного превышает энергию Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия на границе раздела и энергию латеральных взаимодействий. В этом случае энергия хемосорбции маскирует остальные более слабые взаимодействия и изучить последние экспериментально представляется проблематичным.

При физической адсорбции все энергии взаимодействия одного порядка и представляется принципиальная возможность идентифицировать влияние отдельных типов взаимодействия на адсорбцию ПАВ. В частности, в данной работе приводится попытка косвенного определения влияния гидрофобного эффекта на физическую адсорбцию ПАВ на металлах.

Известно, что гидрофобный эффект является главной причиной адсорбции ПАВ на границе раствор – воздух. Отсюда вытекает основная идея работы: параллельно исследовать физическую адсорбцию на границах раствор ПАВ – воздух и раствор ПАВ – инертный металл. И если основные параметры адсорбции на обеих границах раздела будут достаточно близки, то можно будет сделать вывод, что физическая адсорбция ПАВ на металле также в основном обусловлена гидрофобным эффектом.

Исходя из сказанного, **целью** данного исследования является разработка экспериментального метода выявления механизма адсорбции, в частности, физической адсорбции на границе раствор ПАВ-инертный электрод.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- Исследовать адсорбцию ПАВ на границе раствор ПАВ – воздух;
- Исследовать адсорбцию ПАВ на платиновом и золотом электродах;
- Оценить основные параметры адсорбции на всех исследованных границах раздела, в частности, величины константы адсорбции и энергии Гиббса адсорбции и, путем сравнения указанных параметров на этих границах, сделать предположение о механизме адсорбции ПАВ на инертных электродах.

2. МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для достижения поставленной цели работы необходимо разработать методологию исследований и выбрать конкретные методики экспериментов.

2.1. Выбор методов исследований

Как показал обзор литературы по адсорбции ПАВ на металлах, электрохимические методы являются наиболее информативными в экспериментах по изучению адсорбции ПАВ. Главным преимуществом электрохимических методов является то, что окислительно-восстановительный процесс на металле строго количественно сопровождается легко измеряемой величиной тока.

Основными электрохимическими методами исследования, которые также можно применить к исследованиям адсорбции на электродах, являются циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия и импедансная спектроскопия. Рассмотрим теоретические основы этих методов.

2.1.1. Электрохимические методы исследования адсорбции

Вольтамперометрия

В контексте изучения адсорбции ПАВ представляет определенный интерес циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Главной особенностью метода является циклическая развертка потенциала, позволяющая оценить протекание электродной реакции как в прямом, так и в обратном направлениях. По характеру вольтамперограмм можно судить об обратимости электрохимического процесса. На рисунке 2.1 представлены типичные циклические вольтамперограммы [76].

Основной закономерностью для ЦВА является уравнение Рэндлса и Шевчика [77], согласно которому для обратимой электродной реакции ток в пике пропорционален квадратному корню из скорости развертки потенциала.

В общем, метод ЦВА позволяет качественно описать электрохимические процессы, в частности, определить степень обратимости электродного процесса. Кроме того, он позволяет провести приближенную количественную оценку кинетических параметров электродных процессов, среди которых наиболее важным является коэффициент диффузии электроактивных ионов.

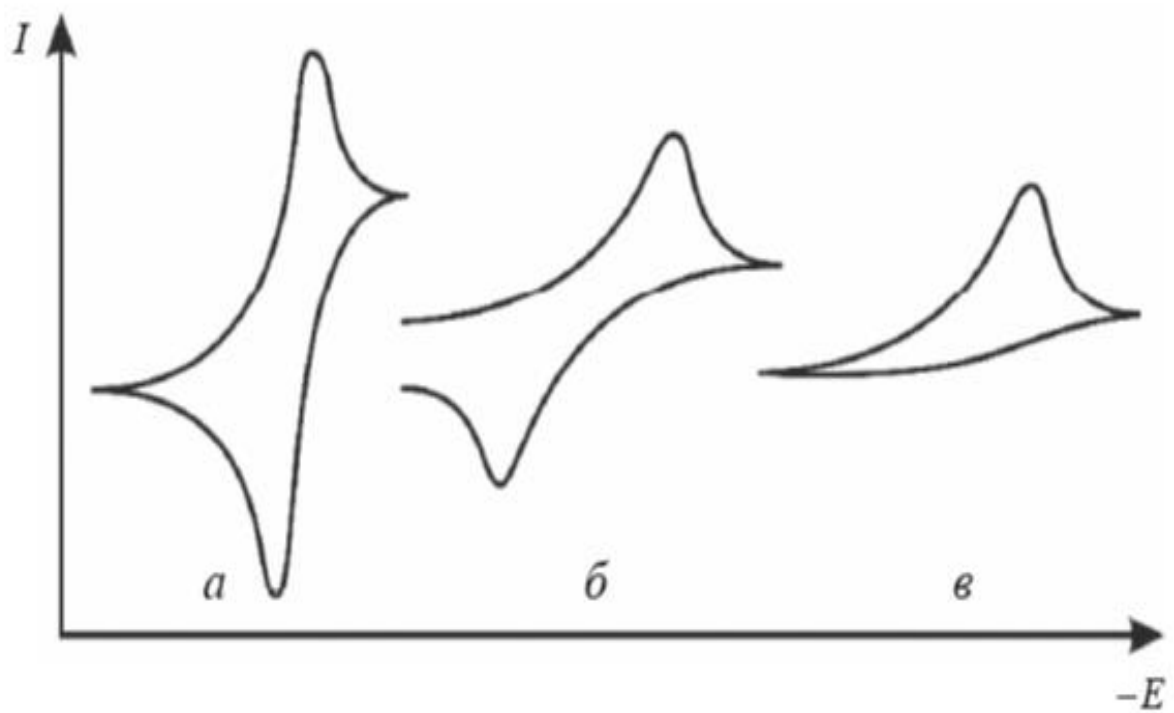


Рисунок 2.1 – Циклические вольтамперограммы для (*a*) обратимого, (*б*) квазиобратимого и (*в*) необратимого процессов

Хроноамперометрия

В этом методе импульс потенциала прикладывается к рабочему электроду, и измеряется ток, проходящий через ячейку, в зависимости от времени. Чаще всего хроноамперометрия применяется при использовании однократного изменения потенциала с регистрацией величины тока [78].

Главным уравнением хроноамперометрии является уравнение Коттрелла [79] для случая диффузионной кинетики, которое описывает ток, полученный в каждый момент времени после приложения потенциала, более высокого, чем равновесный в обратимой окислительно-восстановительной реакции.

Стоит отметить, что, согласно уравнению Коттрелла, в начальный момент времени τ_0 после переключения начальный ток бесконечен, затем быстро затухает и асимптотически приближается к нулю.

Однако в реальных системах начальный ток ограничен скоростью переноса электронов на поверхности электрода. Поэтому экстраполяция хроноамперограмм к нулевому времени дает токи, обусловленные только кинетикой переноса заряда. Зная значение плотности тока обмена, можно вычислить сопротивление переноса заряда.

Электрохимическая импедансная спектроскопия

Сущность электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) сводится к приложению к исследуемой электрохимической системе возмущающего сигнала определенной частоты и изучения вызванного отклика. В зависимости от входного сигнала подразделяют потенциостатическую ЭИС (входной сигнал – синусоидальный потенциал, выходной – синусоидальный ток) и гальваностатическую ЭИС (входной сигнал – ток, выходной – потенциал). По итогу эксперимента получают набор значений импеданса Z_0 , угла сдвига фаз φ при различных круговых частотах ω .

Импеданс – это полное сопротивление электрической цепи переменному току. Помимо своего абсолютного значения, равного отношению амплитуд переменного напряжения и тока:

$$|Z_0| = \frac{|E_0|}{|I_0|}, \quad (2.1)$$

импеданс также определяется углом сдвига фаз φ между напряжением и током, который, в зависимости от условий диффузии, частоты и природы системы, составляет от $\pi/4$ до $\pi/2$ [80]. Помимо этого, импеданс может быть выражен в виде комплексной величины [80]:

$$Z = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z), \quad (2.2)$$

где $j = \sqrt{-1}$ – мнимая единица; $\text{Re}(Z)$ – реальная составляющая импеданса; $\text{Im}(Z)$ – мнимая составляющая.

Наиболее распространенными способами графического представления импеданса являются координаты Боде и координаты Найквиста [80]. Диаграмма Боде состоит из двух кривых – для амплитуды и для фазы в зависимости от логарифма частоты. Комплексная плоскость Найквиста – это комплексная омиическая плоскость, в которой по оси абсцисс откладывается действительная часть импеданса Z' , а по оси ординат – мнимая Z'' (рисунок 2.2).

По форме годографа импеданса подбирают эквивалентную схему моделирования электродного процесса. Схема содержит набор компонентов, основная часть которых приведена в таблице 2.1 [81].

Для изучения процессов адсорбции на твердых поверхностях наибольший интерес представляет элемент постоянной фазы CPE. Данный термин применяется к общему элементу схемы, который показывает постоянный фазовый угол. Таким образом, CPE можно рассматривать как комбинацию резистора, конденсатора и индуктивности. Импеданс этого элемента:

$$Z_{\text{CPE}} = A^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (2.3)$$

где A – фактор пропорциональности, n – экспоненциальный множитель, обозначающий фазовое отклонение.

Для целочисленных значений $n = 1, 0, -1$ СРЕ сводится к классическим элементам: емкости (C), сопротивлению (R) и индуктивности (L) соответственно.

Промежуточные значения n описывают другие типы поведения частотного распределения C, R или L. Значения n обычно связывают с шероховатостью поверхности электрода или с частотным перераспределением тока по поверхности электрода. Чем меньше значение n , тем выше шероховатость поверхности [82].

Вrug и др. обосновали зависимость между межфазной емкостью и коэффициентом A [83]:

$$C_{dl} = (AR_{ct}^{1-n})^{\frac{1}{n}}. \quad (2.4)$$

2.1.2. Исследование адсорбции на границе раствор ПАВ – воздух

Для исследования адсорбции ПАВ на границе раствор – воздух выбран метод определения поверхностного натяжения Ребиндера, как один из наиболее легкорезализуемых в экспериментальном плане.

2.2. Выбор объектов исследований

В качестве исследуемых металлов выбраны платина и золото, на которых можно реализовать равновесный электродный потенциал. Хотя оба металла называются инертными, платина является каталитически более активной, чем золото и многие процессы, в том числе и адсорбция, на этих металлах могут различаться не только количественно, но и качественно [84]. Поэтому принято решение исследовать оба металла.

Для надежного фиксирования потенциала электрода необходимо добавить в электролит окислительно-восстановительную пару. Наиболее удобной в экспериментальном смысле такой парой является пара Fe^{2+} / Fe^{3+} . Здесь Fe^{2+} практически не окисляется кислородом воздуха в течение экспериментов и рабочий раствор хорошо хранится длительное время в герметично закрытой посуде.



Рисунок 2.2 – Годограф импеданса в координатах Найквиста [342]

Таблица 2.1 – Основные компоненты эквивалентных схем электрода

Название компонента	Обозначение импеданса	Уравнение импеданса	Применение компонента
Сопротивление	Z_R	$Z_R(j\omega) = R$	Используется для моделирования сопротивления электролита, для иллюстрации переходов через ДЭС и моделирования эффективной скорости этого перехода
Емкость	Z_c	$Z_c(j\omega) = (j\omega C)^{-1} = -j(\omega C)^{-1}$	Моделирует накопление зарядов, аккумулярование вещества и задержку одного процесса по отношению к другому
Индуктивность	Z_L	$Z_L(j\omega) = j\omega L$	Учитывает самоиндукцию исследуемого объекта, соединяющихся проводов и выводов ячейки
Диффузионный элемент Варбурга бесконечной длины	Z_{W_∞}	$Z_{W_\infty}(j\omega) = \lambda(j\omega)^{-1/2} = \lambda\omega^{-1/2}(1 - j)$ $\lambda = k_f D_0^{-1/2} + k_b D_R^{-1/2}$ $Z_{W_\infty} = k_f(j\omega D_0)^{-1/2} = k_f(\omega D_0)^{-1/2}(1 - j)$ λ – коэффициент Варбурга, k_f – константа скорости окисления, k_b – константа скорости восстановления, D_0 и D_R – коэффициенты диффузии окисляемого и восстанавливаемого веществ.	Моделирует импеданс линейной идеальной полубесконечной диффузии. Однако в реальных объектах не существует слоев с бесконечной толщиной, поэтому использование данной модели означает, что в исследуемом объекте не происходит проникновения диффузионной синусоидальной волны до границы реального диффузионного слоя (из-за недостаточно низких частот).
Элемент постоянной фазы	Z_{CPE}	$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n}$ A – фактор пропорциональности, n – экспоненциальный множитель, обозначающий фазовое отклонение	В общем случае, моделирует неоднородность границы раздела электрод-электролит. В зависимости от значения множителя n может моделировать различные процессы.

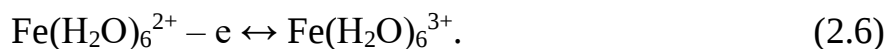
Для предотвращения образования гидроокисей железа раствор подкисляли добавлением хлорной кислоты. Во-первых, эта кислота образует слабый комплекс с ионами Fe^{3+} и практически не образует комплекс с ионами Fe^{2+} [85, 86]. Следовательно, эффективная концентрация незакомплексованных ионов железа практически совпадает с общей концентрацией ионов в растворе. Во-вторых, перхлорат-ионы практически не адсорбируются на инертных металлах [87, 88]. Поэтому исследование адсорбции ПАВ на таких металлах упрощается.

Известно, что при адсорбции ПАВ эффективная поверхность электрода уменьшается, а плотность тока обмена снижается пропорционально покрытию поверхности электрода адсорбатом [89]. Следовательно, окислительно-восстановительная реакция ионов железа:

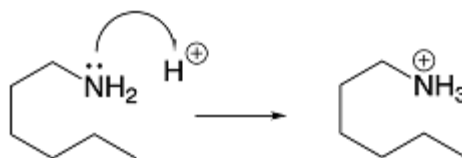


здесь ингибируется адсорбцией ПАВ.

В присутствии перхлорат-ионов, т.е. при практическом отсутствии лиганда, образующего комплекс с ионами железа, реакция (2.5) будет протекать через аквакомплексы [90]:



В качестве ПАВ выбран алифатический амин гексиламин, поскольку из-за линейного строения молекулы он обладает достаточно высокой поверхностной активностью [91] и низкой химической активностью аминогруппы в изученных условиях. Отметим, что гексиламин протонируется в кислой среде и присутствует в растворе в виде катиона гексиламмония [92]:



При протекании реакции (2.6) имеет место стадия диффузии ионов к электроду. Поэтому кинетику этой реакции предварительно изучали методами ХАМ и ЦВА для отделения диффузионного перенапряжения от перенапряжения переноса заряда и последующего определения плотности

тока обмена. Значения тока обмена и сопротивления переноса заряда были получены также методом ЭИС. Далее изучали влияние адсорбции ПАВ на величину тока обмена и сопротивления переноса заряда.

2.3. Методики исследований

2.3.1. Приготовление растворов

Для получения исходного базового раствора порошок металлического железа растворяли в HClO_4 с образованием раствора $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$. Затем раствор фильтровали и добавляли H_2O_2 для окисления части Fe^{2+} до Fe^{3+} [93]. Количество реагентов и растворов подбиралось таким образом, чтобы получить одинаковые концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} (0.1 М) в 1 М растворе HClO_4 . Для исследования адсорбции ПАВ в базовый раствор добавляли различные количества гексиламина.

Чистота всех реагентов составляла не менее 99.5%. Содержание железа в растворах определяли фотометрически с сульфосалициловой кислотой [94]. Измерения проводились на длине волны $\lambda = 510$ нм.

2.3.2. Оборудование

Электрохимические измерения проводились с помощью экспериментальной установки (рисунок 2.3) с использованием потенциостата-импедансметра IPC-ProM (Институт физической химии и электрохимии РАН). Эксперименты проводились в трехэлектродной термостатируемой стеклянной ячейке со стеклоуглеродным противоэлектродом и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Капилляр Луггина использовался для элиминирования сопротивления электролита между электродами.

Отличительной особенностью установки является использование аккумулятора для ее питания и ноутбука для управления экспериментом. Таким образом достигалась полная изоляция установки от наводок, обусловленных использованием внешней сети для питания. Все потенциалы были пересчитаны в водородную шкалу потенциалов.

Рабочий электрод представлял собой платиновую или золотую фольгу площадью 1 см². Электрод обезжиривали смесью $\text{CaO} + \text{MgO}$ и этиловым

спиртом. Перед измерениями электрод выдерживался в 1М HClO_4 не менее часа.

Кроме специально оговоренных случаев, исследования проведены при температуре $(23 \pm 0.5)^\circ\text{C}$.

2.3.2. Электрохимические измерения

Предварительные измерения импеданса показали, что сопротивление переноса заряда со временем медленно увеличивается. Поэтому для стандартизации результатов электрод активировали и измерения проводили через 10 минут после активации. Этого времени достаточно для проведения предпусковой процедуры перед экспериментом и в то же время измеренное поляризационное сопротивление электродов незначительно отличается от исходного значения.

Активация является общепринятой практикой при исследовании кинетики электрохимических реакций на инертных электродах [95-97]. Активация осуществляется потенциодинамической поляризацией электрода в диапазоне от потенциала выделения водорода при катодной поляризации до потенциала выделения кислорода при анодной поляризации. Конкретно активацию осуществляли трехкратным сканированием потенциала со скоростью 20 мВ/с в пределах $\varphi_0 \pm 200$ мВ, где φ_0 — равновесный электродный потенциал.

ЭИС проводили в диапазоне частот от 50 кГц до 0,5 Гц при амплитуде переменного напряжения ± 10 мВ.

2.3.3. Измерение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение на границе раздела раствор-воздух исследовали методом максимального давления в пузырьке воздуха [98, 99]. Метод основан на пропускании в исследуемую жидкость через капилляр отдельных пузырьков газа (воздуха). При этом наибольшее давление, при котором происходит образование и отрыв пузырька в жидкости, пропорционально поверхностному натяжению жидкости на границе с воздухом.

Основной частью прибора Ребиндера (рисунок 2.4) является стеклянная трубка 4 с капиллярным кончиком диаметром 0.1 – 0.3 мм, который погружают в исследуемую жидкость, находящуюся в ячейке 3. Ячейку помещают в термостат 5 с регулирующим и контрольным термометрами 1 и 2. Трубку 4 устанавливают так, чтобы капиллярный кончик только слегка касался поверхности жидкости, и соединяют с аспиратором 7 и манометром–тягомером 10. Образование пузырьков в исследуемой жидкости достигается просасыванием воздуха через опущенный в жидкость капилляр с помощью аспиратора, создающего разрежение в пробирке над жидкостью. Степень разрежения, а, следовательно, и скорость образования пузырьков регулируют краном 8.

Время образования одного пузырька составляло 10 – 20 с. В момент отрыва пузырька и опускания столба манометрической жидкости на шкале 9 тягомера фиксировали максимальное поднятие жидкости в тягомере.

Перепад высоты манометрической жидкости в тягомере между начальной и конечной высотой в момент отрыва пузырька характеризует давление, при котором происходит образование и отрыв пузырька. Это давление пропорционально величине поверхностного натяжения.

На практике достаточно трудно изготовить капилляр трубки 4 идеальной формы и измерить его точный диаметр, поэтому определяют не абсолютное значение поверхностного натяжения исследуемой жидкости, а сравнивают его с поверхностным натяжением стандартной жидкости (обычно воды).

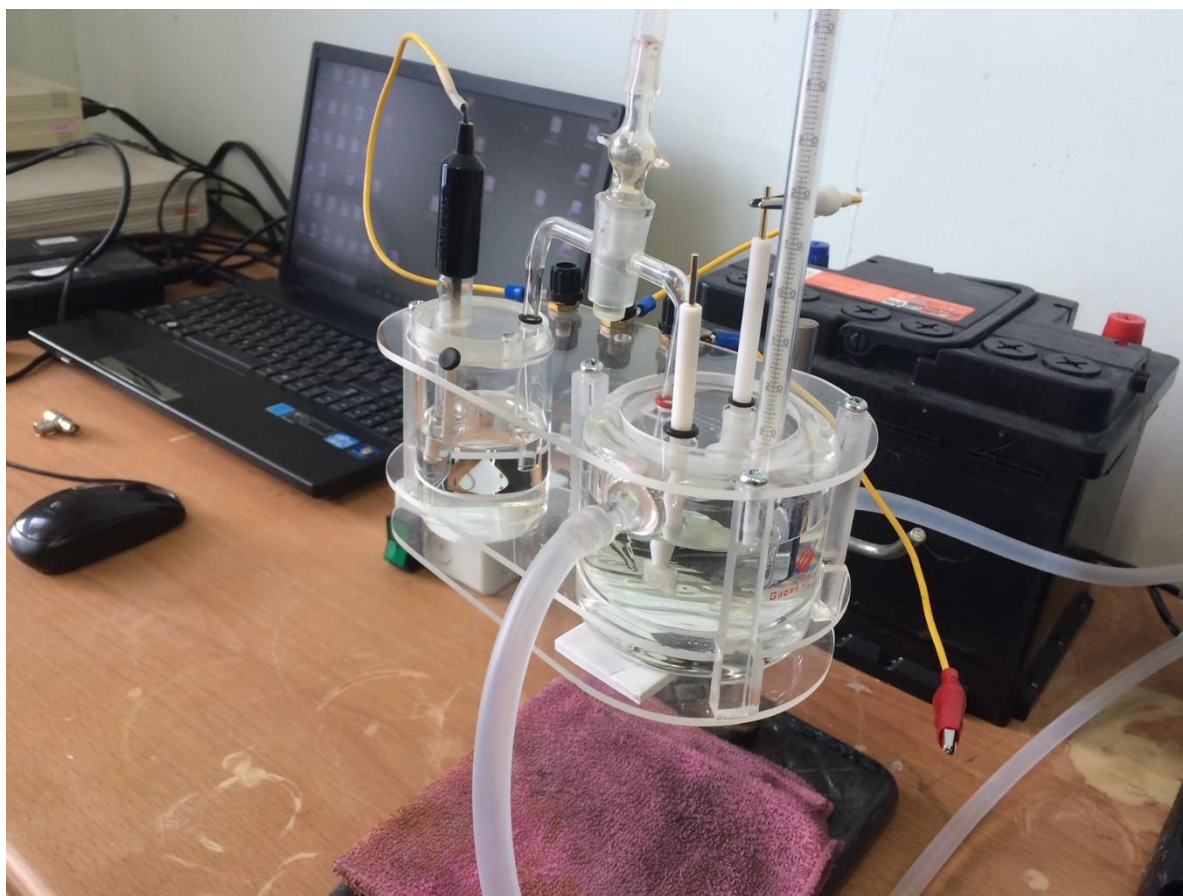


Рисунок 2.3 – Экспериментальная установка для электрохимических исследований

2.3.4. Оценка погрешностей измерений и расчетных значений величин

Воспроизводимость электрохимических измерений оставляет желать лучшего, как и для любого гетерогенного процесса. При хроноамперометрических измерениях оценивали результаты одной типичной серии измерений. Измерения ЭИС проводились не менее трех раз в одних и тех же условиях с оценкой случайной погрешности для тех измеренных величин, которые использовались для последующих расчетов.

Погрешность расчетных значений определялась как сумма ошибок, допущенных в измерениях, использованных для расчетов.

Измерения поверхностного натяжения проводились три раза. Погрешность измерений оценивались как сумма случайной и приборной погрешностей.

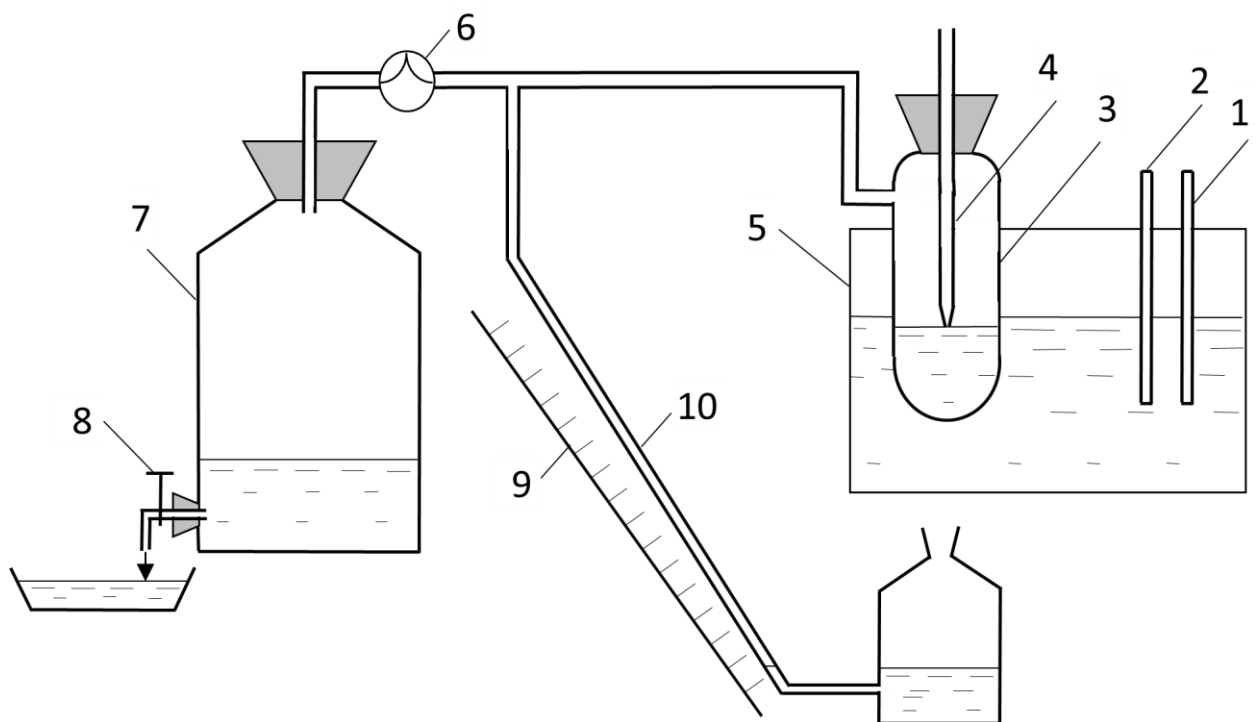


Рисунок 2.4 – Прибор Ребиндера для определения наибольшего давления в пузырьке воздуха (пояснения в тексте)

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с задачами исследований, в этом разделе вначале приведены результаты исследования адсорбции ПАВ на границе раствор гексиламония-воздух.

Далее приведены расчеты равновесного потенциала платины в исследуемом растворе. Эти расчеты должны дать представление о комплексообразовании в растворе.

Затем представлены результаты электрохимических исследований адсорбции гексиламония на платине и золоте различными методами.

3.1 Адсорбция на границе раствор ПАВ – воздух

В таблице 3.1 представлена зависимость поверхностного натяжения γ от концентрации гексиламина C_s в растворе. На рисунке 3.1 представлена изотерма поверхностного натяжения по данным этой таблицы.

Таблица 3.1 – Поверхностное натяжение на границе раздела раствор ПАВ-воздух для различных концентраций гексиламина

C_s , М	$\gamma \times 10^3$, М	C_s , М	$\gamma \times 10^3$, М
1.0×10^{-5}	70.85 ± 0.09	1.0×10^{-1}	38.60 ± 0.10
1.0×10^{-4}	70.51 ± 0.11	2.0×10^{-1}	32.00 ± 0.10
1.0×10^{-3}	68.50 ± 0.10	3.0×10^{-1}	23.75 ± 0.08
1.0×10^{-2}	60.00 ± 0.11		

Для построения изотермы адсорбции обычно используют величину степени покрытия поверхности $\theta(\gamma)$ адсорбатом [34]:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}}, \quad (3.1)$$

где Γ – поверхностная концентрация ПАВ или величина адсорбции, $\Gamma_{\max}$ – максимальная поверхностная концентрация адсорбата, когда поверхность полностью им заполнена. Поверхностная концентрация связана с поверхностным натяжением уравнением Гиббса [34]:

$$\Gamma = - \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{d\gamma}{d \ln C_s} \right). \quad (3.2)$$

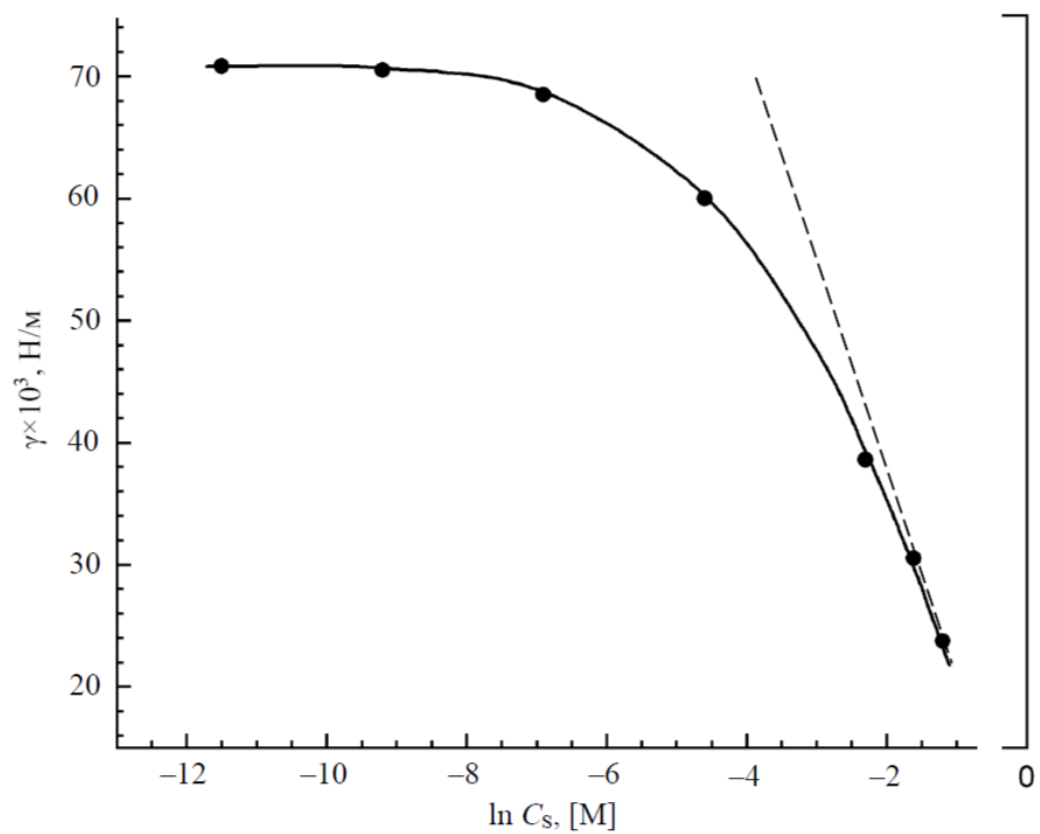


Рисунок 3.1 – Поверхностное натяжение на границе раствор ПАВ-воздух при различных концентрациях гексиламина

Обычно Γ_{max} определяется, согласно формуле (3.2), по линейному участку зависимости $\gamma = f(\ln C_S)$ при повышенных концентрациях ПАВ [100, 101]. В нашем случае такой линейный участок на рисунке 3.1 отсутствует из-за плохой растворимости гексиламина в исследуемом растворе. Отсюда возникает проблема определения Γ_{max} .

Попробуем для определения Γ_{max} использовать начальный участок изотермы поверхностного натяжения при низких значениях C_S . Адсорбцию ПАВ можно представить как процесс вытеснения молекул воды молекулами ПАВ (Org) на границе раздела фаз [39]:



где индекс «aq» характеризует состояние молекулы в объеме раствора, индекс «ad» – состояние на границе раздела фаз, x – количество молекул воды, вытесненных одной молекулой ПАВ на границе раздела фаз.

При такой модели адсорбции обычно применяют изотерму Флори-Хаггинса [26, 35]:

$$\frac{\theta}{x(1 - \theta)^x} = K_{ad} C_S \quad (3.4)$$

или уточненную формулу Дхара-Флори-Хаггинса [26]:

$$\frac{\theta}{e^{x-1}(1 - \theta)^x} = K_{ad} C_S \quad (3.5)$$

Следует отметить, что уравнение (3.4) при $x = 1$ дает изотерму адсорбции Ленгмюра [27, 28]). Следовательно, изотермы 3.4 и 3.5 являются развитием изотермы Ленгмюра 1.5 с учетом размеров молекул ПАВ.

Главными критериями применимости той или иной изотермы являются следующие:

- соответствующая эксперименту модель адсорбции (физическая или хемосорбция), используемая для вывода формулы;
- линейность изотермы в соответствующих координатах;
- единичный наклон линеаризованной изотермы.

По этим признакам процесс физической адсорбции гексиламина и его производной - гексиламмония на металле хорошо описывается уравнением изотермы Дхара-Флори-Хаггинса [91] и это было одним из аргументов применения этой изотермы в нашем случае. При этом величину x обычно подбирают таким образом, чтобы линеаризованная изотерма имела единичный наклон [34, 62, 91]. По этому признаку, для адсорбции гексиламмония на металлах $x = 3$ [91].

Адекватность этой величины можно оценить следующим образом. При вертикальной ориентации молекулы гексиламмония на границе раздела, величину x можно оценить как соотношение площадей, занимаемых молекулами гексиламмония и воды на границе раздела. В первом приближении за первую площадь можно принять сечение линейной молекулы ПАВ. Расчетная площадь сечения молекулы гексиламина составляет около $17 \text{ \AA}^2$ [91]. Для молекулы воды эта площадь составляет около $6 \text{ \AA}^2$ [26]. Тогда:

$$x = 2.83 \approx 3. \quad (3.6)$$

В этом случае уравнение (3.5) можно переписать как:

$$\frac{\theta}{e^2(1 - \theta)^3} = K_{ad}C_s. \quad (3.7)$$

(Забегая вперед, заметим, что применение уравнения изотермы в таком конкретном виде хорошо себя зарекомендовало далее при анализе наших данных по адсорбции гексиламмония на инертных металлах).

Чтобы выразить θ и, соответственно, $\Gamma_{\max}$ в явном виде, с помощью формулы сокращенного умножения преобразуем уравнение (3.7) к виду:

$$\frac{1}{\theta} - 3 + 3\theta - \theta^2 = \frac{1}{e^2 K_{ad} C_s}. \quad (3.8)$$

Анализ уравнения (3.8) показывает, что при:

$$\theta < 0,1 \quad (3.9)$$

первые два члена в левой части составляют более 96% этой части. Следовательно, третьим и четвертым членами в этих условиях можно

пренебречь. Тогда, принимая во внимание уравнение (3.1), уравнение (3.8) для малых θ можно переписать:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{3}{\Gamma_{max}} + \frac{1}{\Gamma_{max} e^2 K_{ad}} \frac{1}{C_s} \quad (3.10)$$

В таблице 3.2 представлены значения величины адсорбции Γ при условии (3.9). На рисунке 3.2 представлена зависимость Γ от C_s по данным таблицы 3.2 в координатах уравнения (3.10). Из этого рисунка следует, что $\Gamma_{max} = (7.0 \pm 1.4) \times 10^{-6}$ моль/см². Эта величина хорошо согласуется с $\Gamma_{max} = 7.9 \times 10^{-6}$ моль/см² [39] для другого алифатического амина – дециламина, имеющего аналогичную гексиламину структуру, т.к линейные молекулы таких аминов различаются только «длиной», но имеют одинаковое поперечное «сечение» и поэтому занимают примерно одинаковую площадь на границе раздела. На рисунке 3.1 проведена прямая, наклон которой соответствует полученному значению Γ_{max} .

Таблица 3.2 – Параметры адсорбции ПАВ на границе раствор-воздух при низких концентрациях гексиламина

$C_s \times 10^4$, М	1.25	1.67	2.50	5.00	8.00
$-(d\gamma/d \ln c_s) \times 10^3$, Н/м	0.18±0.04	0.26±0.05	0.34±0.07	0.70±0.14	1.23±0.25
$\Gamma \times 10^7$, моль/м ²	0.86±0.17	1.05±0.21	1.40±0.28	2.85±0.57	5.00±1.00

Минимальная площадь поверхности, занимаемая молекулой ПАВ на границе раздела [34]:

$$A_{min} = \frac{1}{N_A \Gamma_{max}}, \quad (3.11)$$

где N_A – число Авогадро. С нашим значением Γ_{max} , $A_{min,HA} = (23 \pm 5) \text{ \AA}^2$. Эта величина удовлетворительно соответствует площади поперечного сечения молекулы гексиламина ($17 \text{ \AA}^2$) с учетом теплового движения молекул адсорбата и взаимного электростатического отталкивания протонированных молекул гексиламина. Следовательно, молекула гексиламмония

адсорбируется на границе раздела преимущественно перпендикулярно поверхности.

Толщина слоя ПАВ на поверхности:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\max} M}{\rho}, \quad (3.12)$$

где M – молярная масса ПАВ, ρ – плотность ПАВ, характеризует длину молекулы ПАВ [34]. Значение δ , рассчитанное по этому уравнению, составляет $(9.2 \pm 1.8) \text{ \AA}$. Это значение хорошо согласуется с длиной молекулы гексиламина $(11.2 \text{ \AA})$ по данным работы [28].

Имеются сведения [35], что молекулы воды объединяются в кластеры, занимающие на границе раздела площадь $30 - 40 \text{ \AA}^2$. Эта область соответствует 4 – 5 молекулам воды в кластере. Тогда один кластер молекул воды на поверхности заменяется 1 – 2 молекулами адсорбирующегося гексиламина.

В таблице 3.3 приведены значения $\theta(\gamma)$, рассчитанные по формулам (3.1) и (3.2) для всех исследованных концентраций гексиламина.

Уравнение изотермы (3.7) удобно использовать для анализа экспериментальных данных в следующем линеаризованном виде:

$$\lg \frac{\theta}{e^{2(1-\theta)^3}} = \lg K_{\text{ad}} + \lg C_S. \quad (3.13)$$

Таблица 3.3 – Величина адсорбции ПАВ и степень покрытия поверхности на границе раздела раствор ПАВ-воздух при всех исследованных концентрациях гексиламина

$C_S, \text{ М}$	$-\frac{d\gamma}{d \ln C_S} \times 10^3, \text{ Н/м}$	$\Gamma \times 10^6, \text{ моль/м}^2$	$\theta(\gamma)$
1.0×10^{-4}	0.24 ± 0.05	0.098 ± 0.020	0.014 ± 0.003
1.0×10^{-3}	2.17 ± 0.28	0.875 ± 0.110	0.125 ± 0.020
1.0×10^{-2}	6.42 ± 0.26	2.59 ± 0.10	0.370 ± 0.010
1.0×10^{-1}	10.8 ± 0.1	4.36 ± 0.04	0.623 ± 0.010
2.0×10^{-1}	12.0 ± 0.12	4.83 ± 0.05	0.690 ± 0.010
3.0×10^{-1}	13.0 ± 0.10	5.24 ± 0.05	0.750 ± 0.010

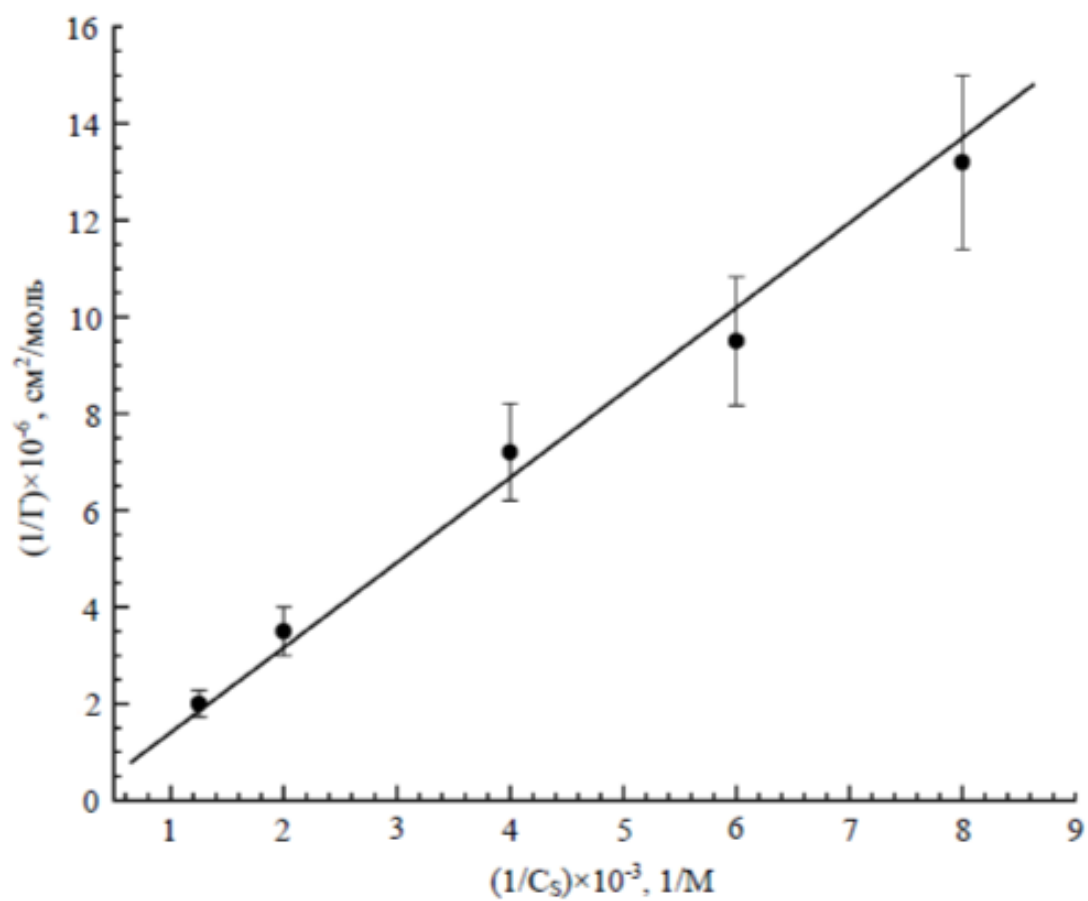


Рисунок 3.2 – Зависимость величины адсорбции гексиламмония от концентрации гексиламина в растворе в координатах уравнения (3.10)

На рисунке 3.3 по данным таблицы 3.3 приведена изотерма адсорбции при всех концентрациях гексиламина на границе раствор ПАВ-воздух в координатах уравнения (3.13). Прямая зависимость и наклон прямой 0.98 ± 0.18 , близкий к теоретическому единичному, подтверждают применимость изотермы Дхара-Флори-Хаггинса к адсорбции гексиламина на границе раствор ПАВ-воздух.

Из этого рисунка величина константы адсорбции:

$$K_{\text{ad(air)}} = (15.8 \pm 0.3) \text{ л/моль.}$$

Энергия Гиббса адсорбции связана с константой адсорбции [31, 32]:

$$\Delta G_{\text{ad}} = -RT \ln(55.5 K_{\text{ad}}), \quad (3.14)$$

где 55.5 М – концентрация воды в растворе. Отсюда, для адсорбции гексиламмония на границе ПАВ – воздух:

$$\Delta G_{\text{ad(air)}} = -(16.7 \pm 0.3) \text{ кДж/моль.}$$

3.2 Электрохимические исследования

Прежде, чем исследовать влияние адсорбции ПАВ на кинетику исследуемого окислительно-восстановительного электрода $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, необходимо предварительно исследовать кинетику этого электрода без ПАВ, чтобы идентифицировать и выделить процессы, затрудняющие определение токов обмена, например, диффузионные ограничения.

Поэтому вначале были проведены такие исследования в базовом растворе без ПАВ состава: 1 М раствор HClO_4 + 0,1 М Fe^{2+} и 0,1 М Fe^{3+} .

3.2.1 Равновесный потенциал инертного электрода

Величину потенциала инертного электрода в 1М растворе хлорной кислоты оценим при одинаковой 0.1 М концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Ион Fe^{2+} не образует комплексов с анионами хлорной кислоты, поэтому концентрация свободных Fe^{2+} в растворе будет равна их концентрации в растворе.

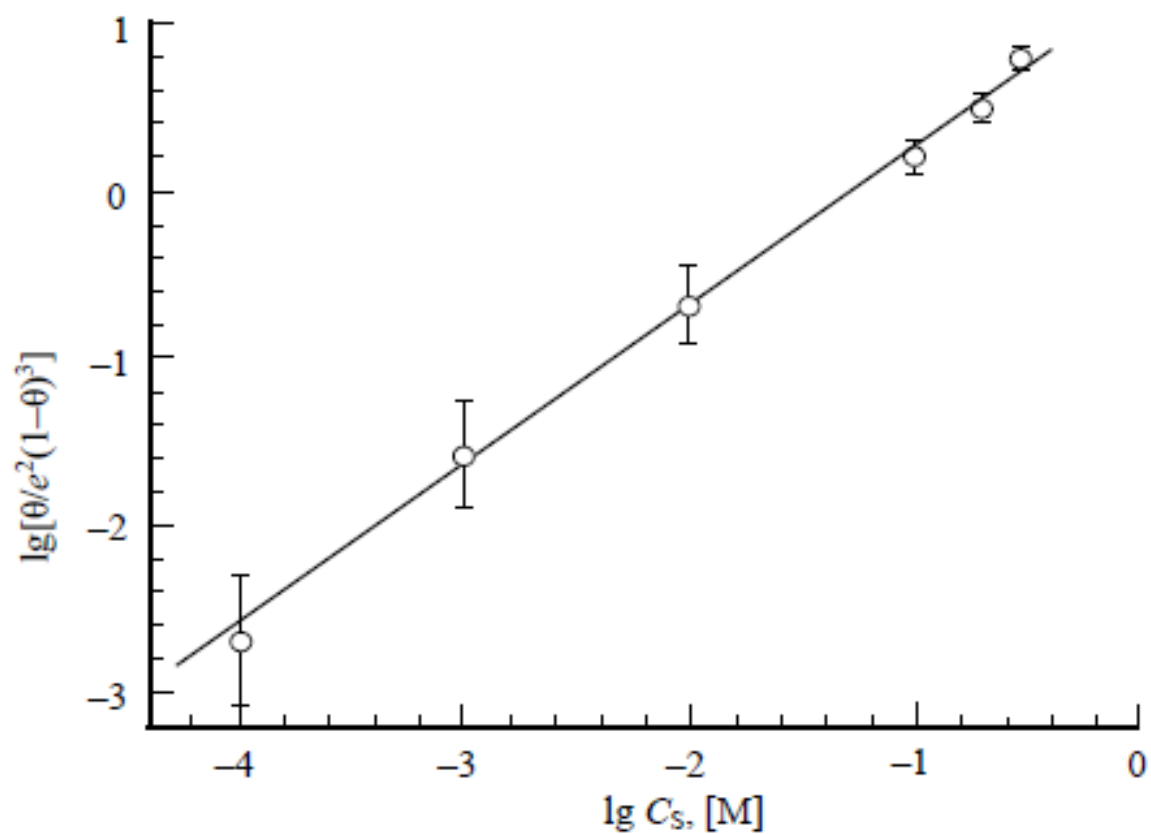
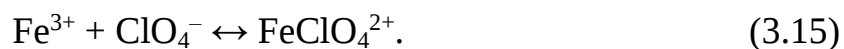


Рисунок 3.3 – Изотерма поверхностного натяжения на границе раствор ПАВ-воздух в координатах уравнения (3.13)

Оценим концентрацию свободных Fe^{3+} , которые образуют слабый комплекс в перхлоратном растворе. Реакцию комплексообразования можно записать как:



Константа устойчивости такого комплекса [33]:

$$K = \frac{[FeClO_4^{2+}]}{[Fe^{3+}][ClO_4^-]} = 14.1 \quad (3.16)$$

Общее количество Fe^{3+} принимаем за единицу. Долю свободных ионов Fe^{3+} обозначим:

$$[Fe^{3+}] = x$$

Тогда доля свободных ионов перхлората:

$$[ClO_4^-] = x$$

и доля связанных ионов перхлората железа:

$$[FeClO_4^{2+}] = 1 - x.$$

Отсюда:

$$K = \frac{1 - x}{x^2} \quad (3.17)$$

Отсюда получаем, что доля свободных ионов Fe^{3+} от их общего числа в растворе $x = 0.234$, т.е. около двадцати трех процентов.

Предполагаем, что коэффициенты активности Fe^{2+} и Fe^{3+} одинаковы. Тогда потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+} при исходных концентрациях обоих ионов по 0.1 моль/л:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.771 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[0.0234]}{[0.1]} = 0.733 \text{ В} \quad (3.18)$$

Экспериментальное значение потенциала составляет 0.728 В. Расхождение расчетного и экспериментального значений составляет около 0.5%, что можно считать очень хорошим результатом.

3.2.2 Исследования на платиновом электроде

3.2.2.1 Электрохимические процессы в растворе $HClO_4$

Известно, что на платине при поляризации в водных растворах происходят реакции, связанные с образованием поверхностных

адсорбционных слоев, включающих водород и кислород в различных формах [84].

На рисунке 3.4 показаны потенциодинамические кривые для платины: в 1 М HClO_4 (кривая 1), в 1 М HClO_4 с добавкой гексиламина в широком диапазоне потенциалов (кривая 2) и в исследованном нами интервале потенциалов (кривая 3). Кривая (1) для HClO_4 качественно совпадает с результатами других исследователей [8, 102, 103]. Пик при потенциале около нуля вольт характеризует выделение водорода, а пик при потенциале около 1.6 В соответствует выделению кислорода. Промежуточные пики характеризуют образование поверхностных оксидов. Новые пики не появляются в присутствии гексиламина (кривая 2). Следовательно, гексиламин электрохимически стабилен в приведенных условиях. В используемом нами для исследований интервале потенциалов 0.45 – 1.05 В существенные побочные электрохимические реакции практически не наблюдаются (кривая 3).

На рисунке 3.5 приведена потенциодинамическая кривая (4) для 1 М HClO_4 в присутствии ионов железа. Такая вольтамперограмма типична для обратимой электрохимической реакции. Анодный и катодный пики достаточно симметричны и явно характеризуют окислительно-восстановительную реакцию по ионам железа, т.к. находятся далеко от потенциалов реакций по кислороду и водороду. Для сравнения здесь же приведена кривая (3) из рисунка 3.4. Видно, что побочными реакциями по водороду и кислороду в данных условиях можно пренебречь.

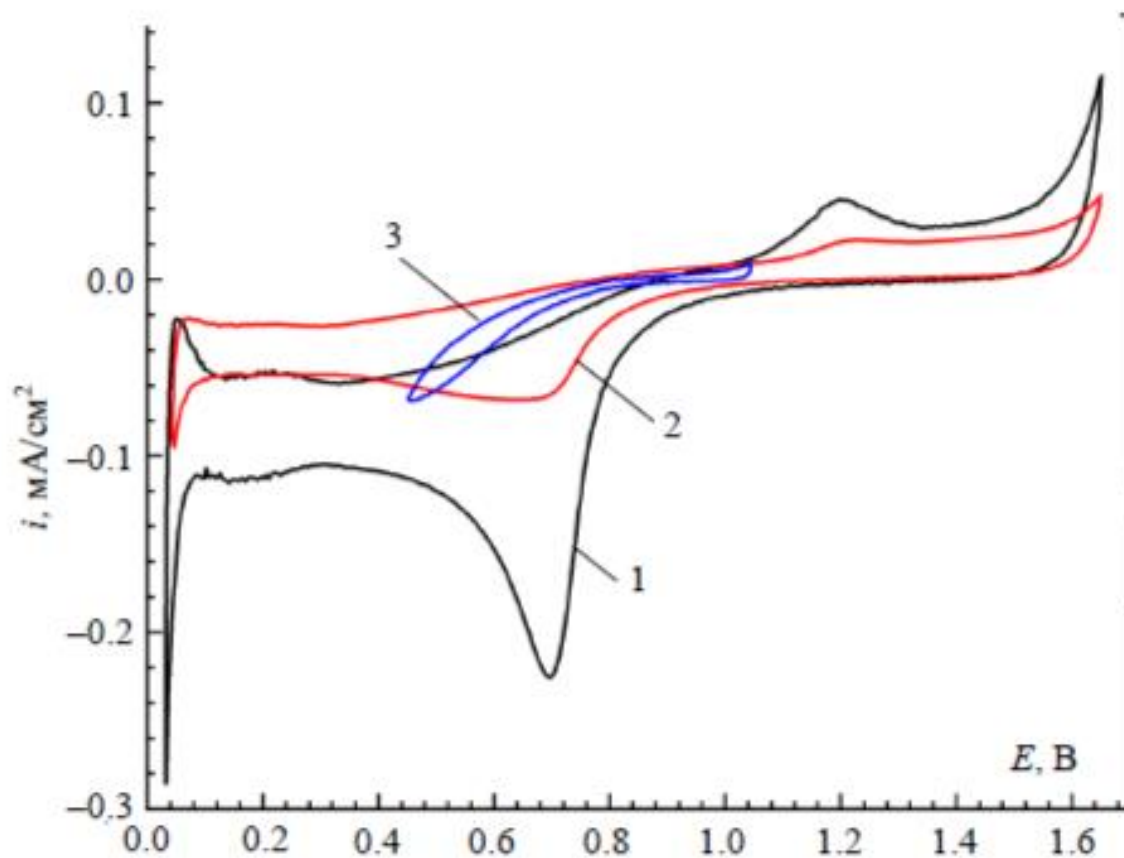


Рисунок 3.4 – Циклические вольтамперограммы для платины в растворах: 1 – 1 М HClO_4 ; 2, 3 – 1 М HClO_4 + 0.1 М гексиламин

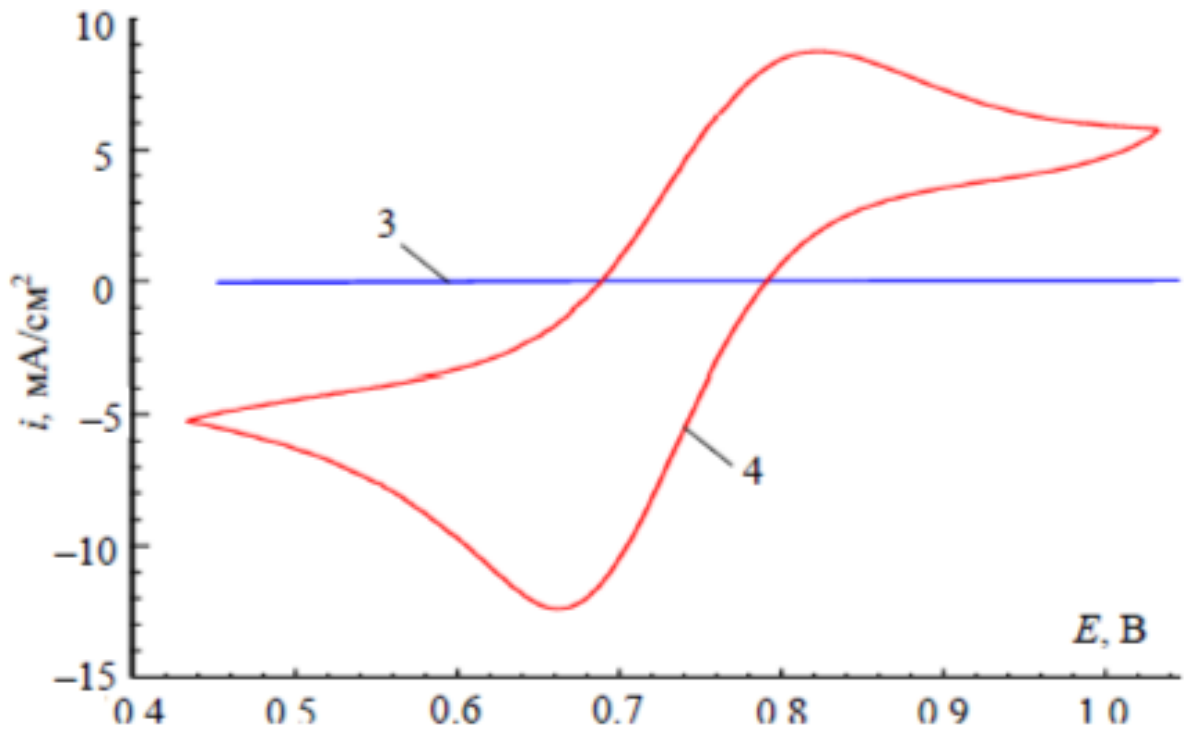


Рисунок 3.5 – Циклические вольтамперограммы для платины в растворах: 3 – 1 М HClO_4 + 0.1 М гексиламин (Из рисунка 3.4); 4 – 1 М HClO_4 + 0.1 М Fe^{3+} + 0.1 М Fe^{2+} .

3.2.2.2 Кинетика электрода $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ в базовом растворе без ПАВ

На рисунке 3.6 приведены хроноамперограммы при различных потенциалах. Они типичны для диффузионной кинетики и описываются уравнением Коттрелла [79, 104]:

$$i(\tau) = nFA \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} C \left(\exp \frac{nF}{RT} \eta - 1 \right) \frac{1}{\sqrt{\tau}}, \quad (3.19)$$

где $i(\tau)$ – плотность тока, η – перенапряжение, n – изменение валентности ионов в реакции, F – число Фарадея, D – коэффициент диффузии ионов, C – здесь концентрация ионов железа, τ – время.

На рисунке 3.7 приведены хроноамперограммы в координатах этого уравнения. Прямые участки хроноамперограмм должны экстраполироваться в ноль координат при полубесконечной диффузии. Некоторое невыполнение этого условия для анодной поляризации может быть обусловлено электростатическим взаимодействием образующихся ионов Fe^{3+} между собой при их больших концентрациях.

Величины D для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} можно оценить по прямым участкам зависимостей. Эти величины составляют около $2.2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ и $6.6 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно из хроноамперограмм при высоких перенапряжениях. Величины D из других работ приведены также в таблице 3.4. Полученные величины D не противоречат результатам этих работ.

Экстраполяция хроноамперограмм на нулевое время дает токи, обусловленные только кинетикой переноса заряда. Эти токи описываются уравнением Батлера-Фольмера [79]:

$$i(0) = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[- \frac{\alpha nF}{RT} \eta \right] \right\}, \quad (3.20)$$

где i_0 – плотность тока обмена, α – коэффициент переноса.

Это уравнение использовать удобно в виде, предложенном Алленом и Хиклингом [105]:

$$\ln \frac{i(0)}{1 - \exp \left[-\frac{nF}{RT} \eta \right]} = \ln i_0 + \frac{\alpha nF}{RT} \eta, \quad (3.21)$$

которое линейно при любых перенапряжениях.

Таблица 3.4 – Величины коэффициента диффузии ионов железа в растворах HClO_4 по измерениям на платине

Ионы	$C_{\text{ион}}, \text{М}$	$C_{\text{HClO}_4}, \text{М}$	$D \times 10^6, \text{см}^2/\text{с}$	Ссылка	Метод исследования
Fe^{2+}	10^{-2}	1.0	6.5	[106]	Вращающийся дисковый электрод (ВДЭ)
	10^{-2}	1.4	4.2	[106]	ВДЭ
	10^{-1}	1.0	2.2	[107]	ВДЭ
	10^{-1}	1.0	5.0	В этой работе В этой работе	Хроноамперометрия (ХАМ) Циклическая вольтамперометрия (ЦВА)
Fe^{3+}	10^{-2}	1.0	5.5	[106]	ВДЭ
	10^{-2}	1.4	6.2	[106]	ВДЭ
			6.5	[107]	ВДЭ
	10^{-1}	1.0	6.6	В этой работе	ХАМ
	10^{-1}	1.0	8.9	В этой работе	ЦВА

Зависимость токов переноса заряда от перенапряжения приведена на рисунке 3.8 в координатах уравнения (3.21). Эта зависимость построена с учетом падения напряжения в электролите 0.53 Ом (по данным ЭИС). Некоторая нелинейность экспериментальной зависимости обусловлена, по-видимому, проблемами экстраполяции хроноамперограмм на нулевое время. Плотность тока обмена составляет около 5.0 мА/см². Величина α , оцененная по касательной при нулевом перенапряжении (при низких перенапряжениях и, соответственно, токах проблемы экстраполяции минимизируются), составляет 0.72.

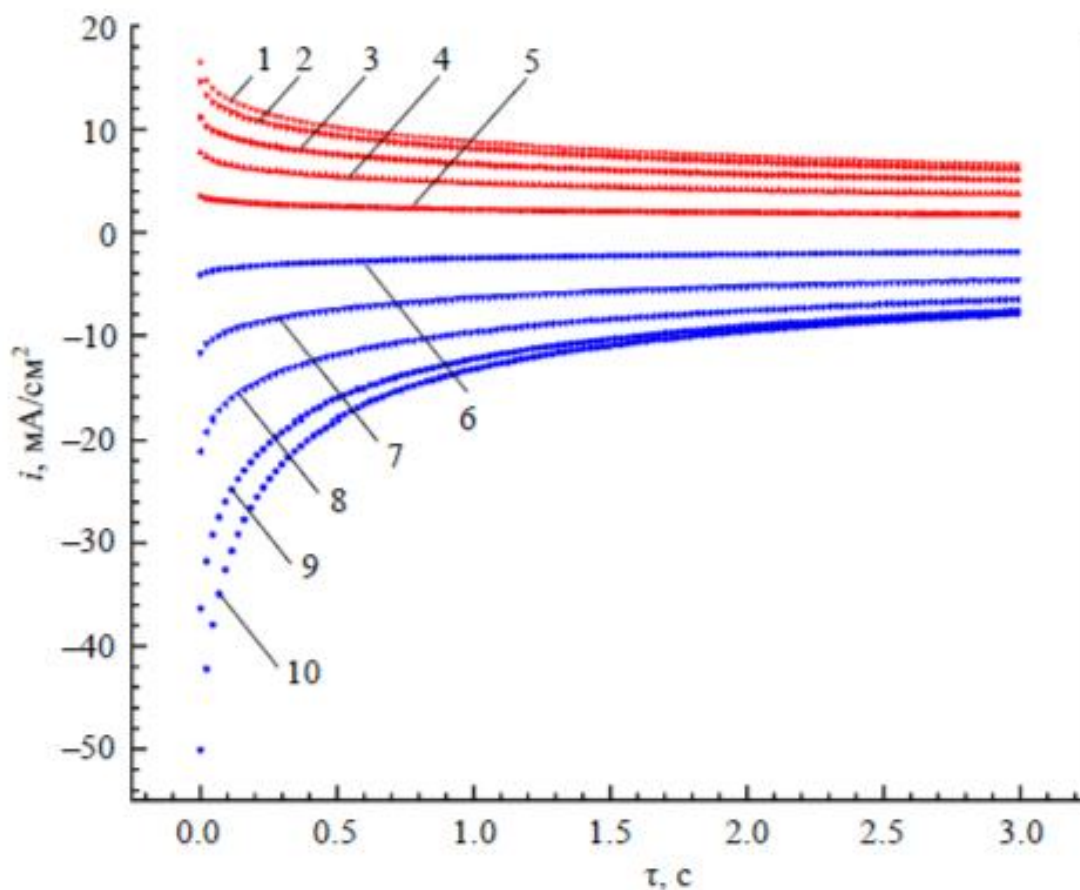


Рисунок 3.6 – Хрономперограммы для платины в *базовом* растворе без ПАВ при различных перенапряжениях, мВ: 1 – 20, 2 – 50, 3 – 80, 4 – 120, 5 – 150, 6 – (–20), 7 – (–50), 8 – (–80), 9 – (–120), 10 – (–150)

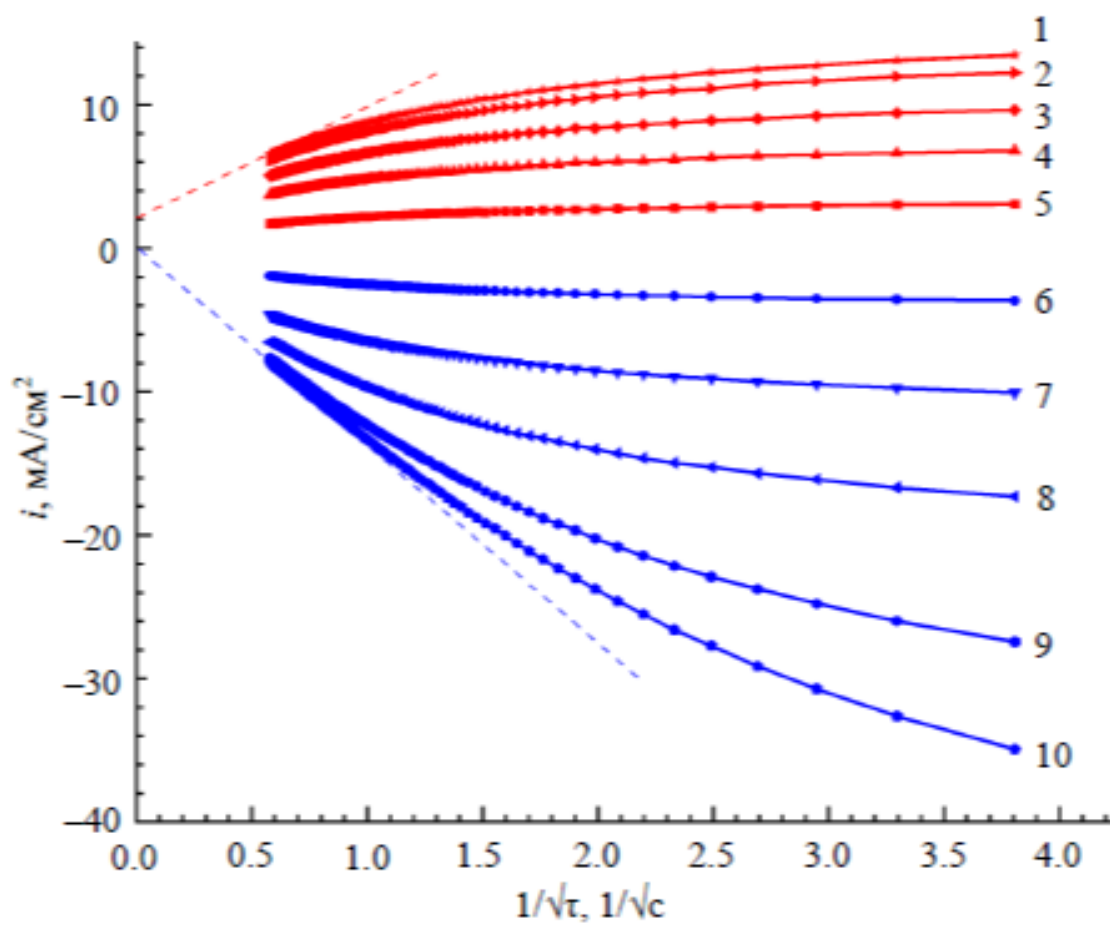


Рисунок 3.7 – Хроноамперограммы из рисунка 3.6 в координатах уравнения (3.19)

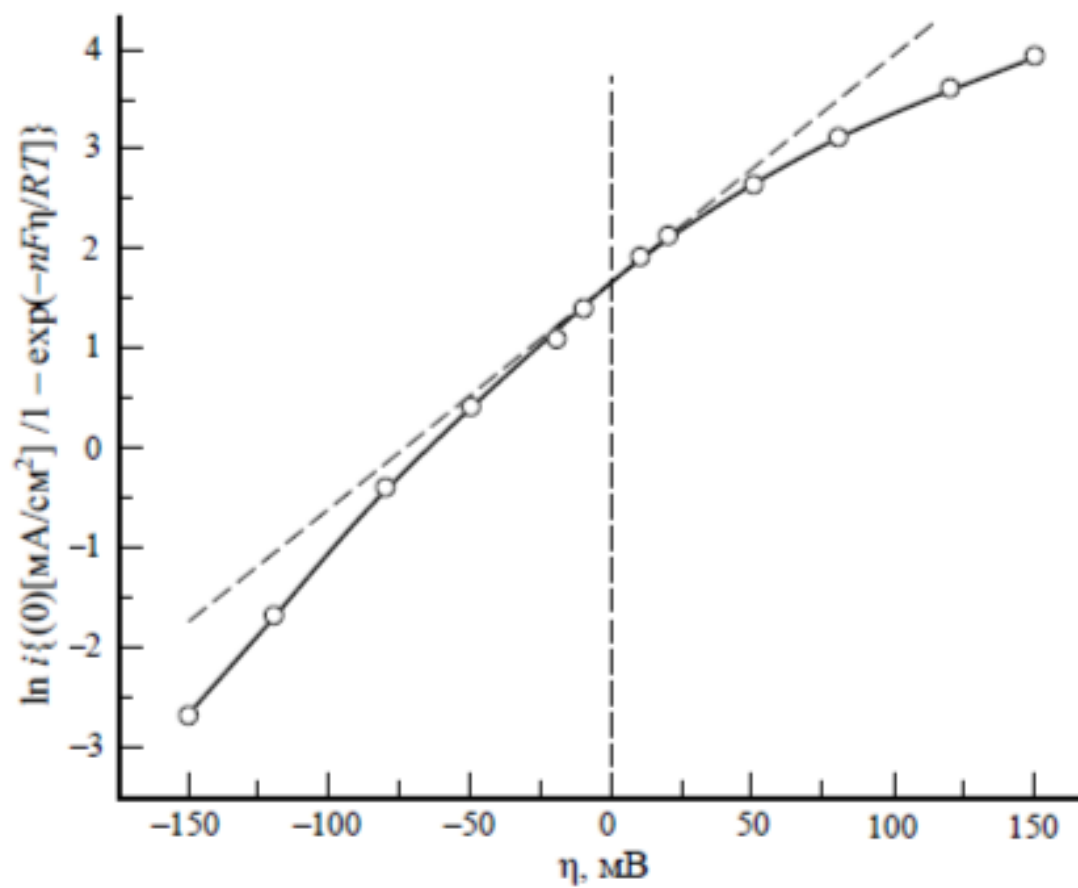


Рисунок 3.8 – Токи переноса заряда при различных перенапряжениях для платины в базовом растворе без ПАВ в координатах уравнения (3.21)

Оценена стандартная константа скорости реакции переноса заряда [108]:

$$k^0 = \frac{i_0}{nFc_{Ox}^{1-\alpha}c_{Red}^{\alpha}}, \quad (3.22)$$

где c_{Ox} – концентрация окисленной формы ионов (здесь Fe^{3+}), c_{Red} – концентрация восстановленной формы ионов (здесь Fe^{2+}).

Здесь $k^0 = 6.3 \times 10^{-4}$ см/с. Эта величина не выходит за пределы величин, полученных в других работах (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Величины стандартной константы скорости реакции по железу на платине в растворах $HClO_4$

C_{HClO_4} , М	α	k^0 , см/с	Ссылка	Метод исследования
0.5	0.5	1.5×10^{-3}	[95]	ВДЭ
1.0		9×10^{-3}	[97]	ВДЭ
1.0		5×10^{-3}	[109]	ЭИС
1.0	0.63	2.3×10^{-3}	[106]	ВДЭ
1.0	0.78	10×10^{-3}	[110]	Хроноамперометрия (ХАМ)
0.1		11×10^{-3}	[111]	
1.4		6×10^{-4}	[106]	
0.5	0.7	1.3×10^{-5}	[96]	Хронопотенциометрия (ХПМ)
0.5	0.62	2.2×10^{-3}	[90]	ХПМ
0.5	0.59	3.3×10^{-5}	[96]	ХПМ
0.1	0.63	7.6×10^{-3}	[112]	ВДЭ
1.0	0.72	6.3×10^{-4}	В этой работе	ХАМ

На рисунке 3.9 приведены циклические вольтамперограммы (второй цикл) при различных скоростях сканирования потенциала. При диффузионной кинетике токи максимумов описываются уравнением Рэндлса-Шевчика [113-115]:

$$i(p) = 0.496 \sqrt{\left[\frac{(1-\alpha)F}{RT} \right]} Fc \sqrt{D} \sqrt{v}, \quad (3.23)$$

где v – скорость сканирования потенциала.

На Рисунке 3.10 приведены зависимости анодных и катодных токов максимумов в координатах уравнения (3.23). Эти зависимости экстраполируются в нуль координат и дают для анодных максимумов $D_{Fe^{2+}} = 5.0 \times 10^{-6}$ см²/с, для катодных – $D_{Fe^{3+}} = 8.9 \times 10^{-6}$ см²/с. Эти величины

удовлетворительно согласуются с хроноамперометрическими результатами (таблица 3.1).

Таким образом, хроноамперометрические и вольтамперометрические исследования базового раствора без ПАВ показали, что стадия переноса заряда маскируется замедленной диффузией ионов железа. Однако хроноамперометрический метод позволяет выявить токи переноса заряда и определить плотность тока обмена, что можно использовать при дальнейшем исследовании адсорбции ПАВ на платине.

3.2.2.3 Адсорбция гексиламмония по данным хроноамперометрических измерений

На рисунке 3.11 приведены зависимости токов переноса для растворов гексиламина различной концентрации. По данным рисунков 3.8 и 3.11, в таблице 3.6 приведены значения токов обмена по хроноамперометрическим данным для адсорбции гексиламмония. Там же приведены величины поляризационного сопротивления:

$$R_{ct} = \frac{RT}{Fi_0}. \quad (3.24)$$

Как и следовало ожидать, с повышением концентрации ПАВ ток обмена снижается, а поляризационное сопротивление повышается, т.к. при адсорбции эффективная площадь границы раздела раствор ПАВ-металл сокращается.

Для расчетов величины адсорбции необходимо определить величины покрытия поверхности адсорбатом θ . В общем случае θ при любой концентрации ПАВ по уравнению (3.1) равна отношению величины адсорбции при этой концентрации к максимальной величине адсорбции при полном покрытии поверхности адсорбатом.

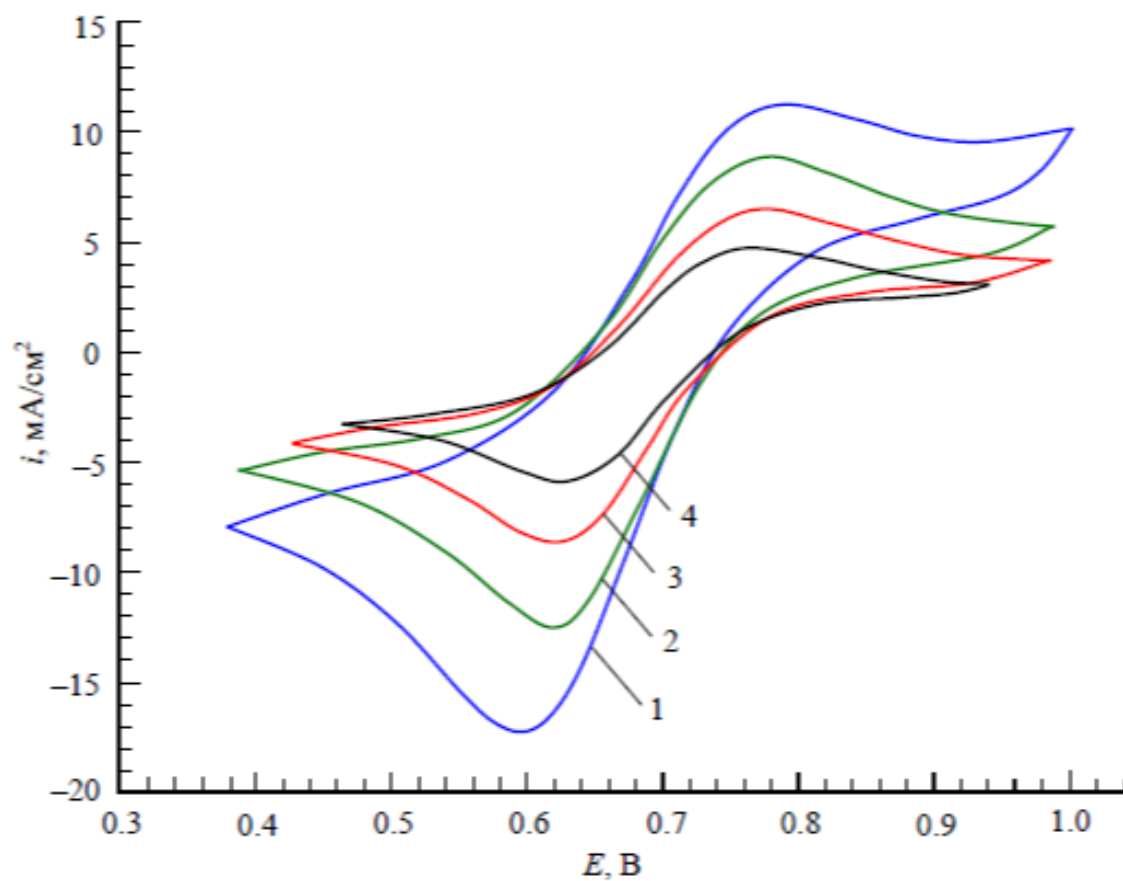


Рисунок 3.9 – Циклические вольтамперограммы платины в исходном растворе без ПАВ при различных скоростях сканирования потенциала, mV/s :
1 – 50, 2 – 20, 3 – 10, 4 – 5

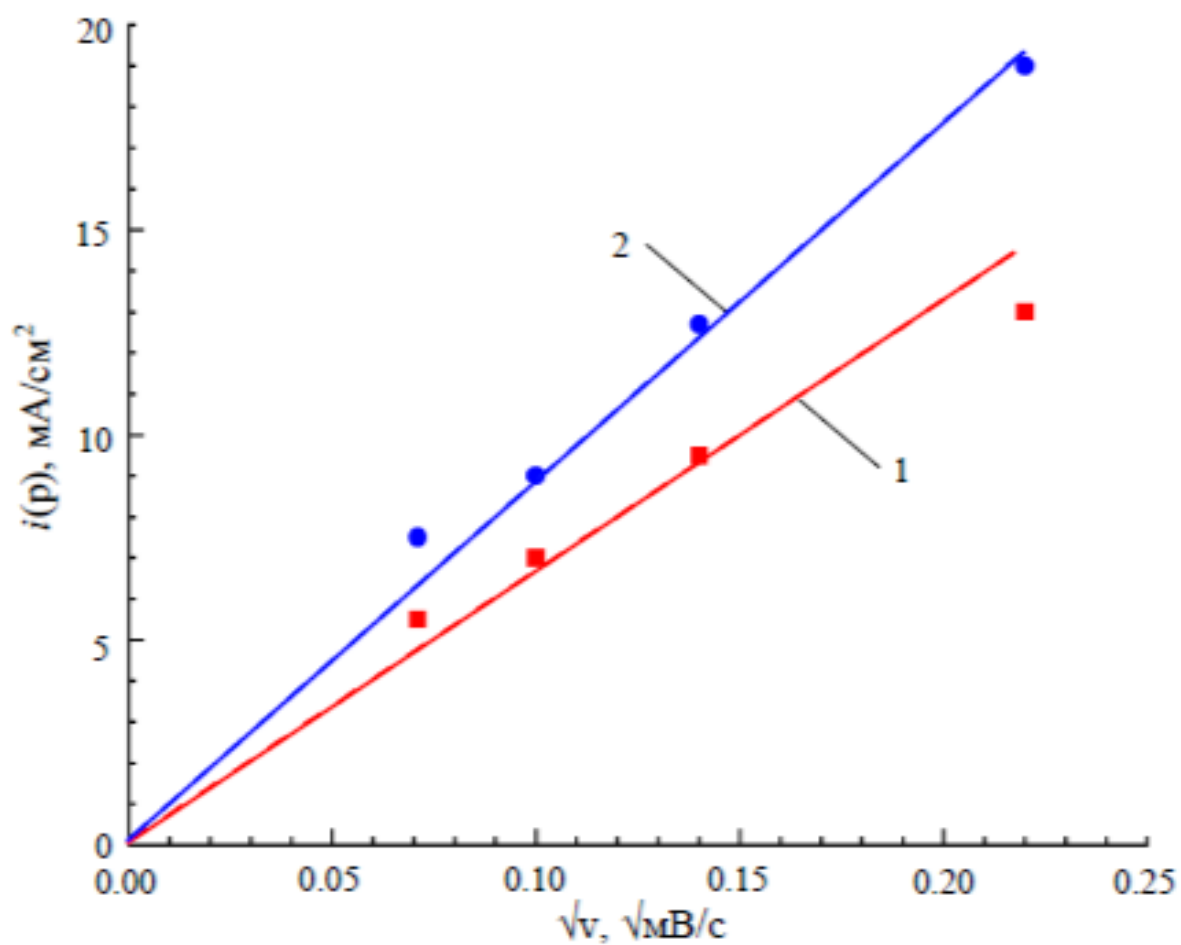


Рисунок 3.10 – Токи максимумов (1 – анодные и 2 – катодные) на вольтамперограммах для платины в базовом растворе в координатах уравнения (3.23) при различных скоростях сканирования потенциала

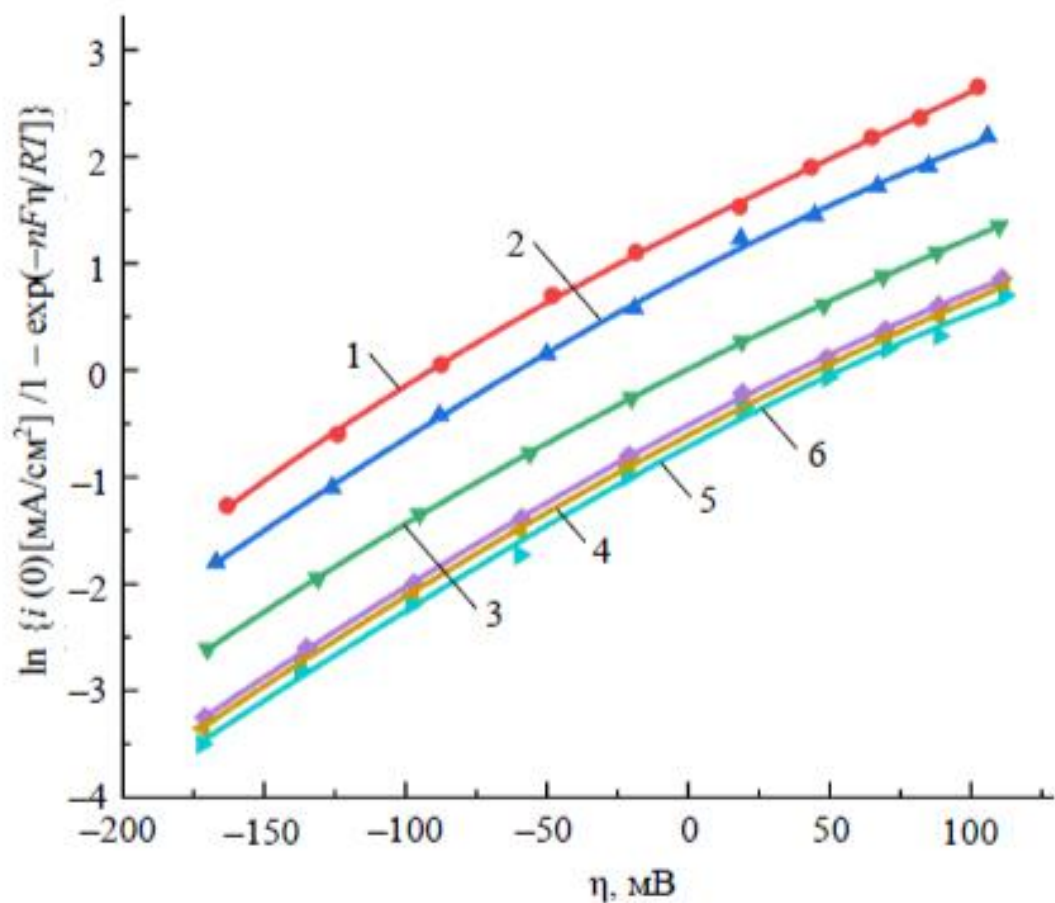


Рисунок 3.11 – Зависимости токов переноса заряда при различных перенапряжениях для платины в координатах уравнения (3.21) при различных концентрациях гексиламина, М: 1 – 10^{-4} , 2 – 10^{-3} , 3 – 10^{-2} , 4 – 10^{-1} , 5 – 2×10^{-1} , 6 – 3×10^{-1}

Таблица 3.6 – Основные параметры электрохимической реакции на платине при различных концентрациях гексиламина по данным хроноамперметрических измерений

Концентрация гексиламина C_S , М	Плотность тока обмена i_0 , мА/см ²	Поляризационное сопротивление R_{ct} , Ом×см ²	Степень покрытия поверхности θ
—	5.40±0.30	4.80±0.24	—
1×10^{-4}	3.90±0.20	6.50±0.33	0.022±0.003
1×10^{-3}	2.40±0.12	10.5±0.50	0.075±0.011
1×10^{-2}	1.00±0.05	25.5±1.30	0.27±0,04
1×10^{-1}	0.59±0.03	43.4±2.19	0.51±0.08
2×10^{-1}	0.54±0.03	47.6±2.38	0.56±0.09
3×10^{-1}	0.49±0.02	52.3±2.61	0.63±0.10

В случае электрохимических измерений для определения θ удобнее использовать поляризационное сопротивление R_{ct} , поскольку R_{ct} пропорционально концентрации адсорбата, т.е. величине адсорбции. Тогда можно записать, что:

$$\theta \equiv \frac{R_{ct}}{R_{ct}(max)}, \quad (3.25)$$

где $R_{ct}(max)$ – поляризационное сопротивление при максимальном покрытии поверхности адсорбатом.

Однако необходимо учитывать, что при отсутствии ПАВ R_{ct} не равно нулю. Тогда уравнение (3.25) следует переписать в виде:

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct}(0)}{R_{ct}(max)}, \quad (3.26)$$

где $R_{ct}(0)$ – сопротивление переноса заряда для базового раствора без ПАВ.

Для использования уравнения (3.26) необходимо определение $R_{ct}(max)$. Экспериментальное определение $R_{ct}(max)$ не представляется возможным из-за низкой растворимости гексиламина в растворе. Проведем параллель между адсорбцией на границе раствор ПАВ-воздух и раствор ПАВ-платина. По данным работы [39], для алифатических аминов Γ_{max} для границ раствор-воздух и раствор-платина практически совпадают. Следовательно, можно предположить, что зависимость θ от концентрации гексиламина для обеих границ тоже совпадает.

Это позволяет предполагать, что θ одинакова для обеих границ раздела при одинаковой концентрации гексиламина. Например, при $C_S = 0.1$ М для границы раздела раствор ПАВ-воздух $\theta(\gamma) = 0.623 \pm 0.010$ (таблица 3.3). Для границы раздела раствор ПАВ-платина $R_{ct} = 43.4 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ и $R_{ct}(0) = 4.8 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ для той же концентрации ПАВ (таблица 3.6). Подставляем эти значения в уравнение (3.26) и получаем $R_{ct}(\text{max}) = (63.6 \pm 1.0) \text{ Ом} \times \text{см}^2$. В таблице 3.6 показаны θ , рассчитанные по уравнению (3.26) с использованием этого значения для хроноамперометрических измерений при различных концентрациях гексиламина.

Для построения изотермы адсорбции используем уравнение (3.13) Дхара-Флори-Хаггинса. Во-первых, оптимальность этого уравнения для адсорбции гексиламмония была показана в работе [91] и, во-вторых, оно хорошо себя зарекомендовало при описании адсорбции гексиламмония на границе раствор-воздух в нашей работе.

На рисунке 3.12 приведена изотерма адсорбции гексиламмония на платине по результатам хроноамперометрических данных. Наклон прямой составляет 0.82 ± 0.14 , что близко к теоретическому единичному. Экстраполяция прямой на $\lg C_S = 0$ дает величину константы адсорбции $K_{ad, Pt(\text{ХАМ})} = (5.0 \pm 0.8) \times 10^3 \text{ л/моль}$. Энергия Гиббса адсорбции, вычисленная по уравнению (3.14), составляет $\Delta G_{ad, Pt(\text{ХАМ})} = (-13.7 \pm 2.2) \text{ кДж/моль}$. Результаты проведенных хроноамперометрических измерений на платине опубликованы в работах [128-132].

3.2.2.4 Адсорбция гексиламмония по данным ЭИС

Определение поляризационного сопротивления хроноамперометрическим методом достаточно трудоемко из-за проблем с экстраполяцией токов на нулевое время, т.к. эти токи при малых временах в основном определяются быстродействием потенциостата. В то же время ЭИС позволяет более надежно идентифицировать поляризационное сопротивление.

На рисунке 3.13 приведены диаграммы Найквиста для платины при различных концентрациях гексиламина. Годографы импеданса

удовлетворительно моделируются эквивалентной схемой, представленной на рисунке 3.14. Здесь $R_{\text{ом}}$ — сопротивление электролита, Z_w — диффузионный элемент Варбурга, CPE имеет смысл частотно-зависимой емкости двойного слоя [116, 117].

По-видимому, в нашем случае появление CPE связано с физической неоднородностью поверхности электрода (различными показателями кристаллографических зерен на поверхности и дислокациями, возникающими при прокатке фольги), что обуславливает энергетическую неоднородность поверхности. Эта неоднородность приводит к появлению преимущественных центров адсорбции, перераспределение которых происходит при изменении частоты переменного тока.

В таблице 3.7 приведены результаты ЭИС согласно рисунку 3.13. Здесь элементы CPE вычислены из соотношения (2.3), а емкость двойного слоя C_{dl} — из соотношения (2.4). Из этой таблицы следует, что сопротивление переноса заряда R_{ct} увеличивается, а значения C_{dl} уменьшаются с увеличением концентрации ПАВ. Это объясняется логикой уменьшения эффективной поверхности электрода по мере увеличения адсорбции ПАВ.

Таблица 3.7 – Параметры импеданса на платине при различных концентрациях гексиламина

C_S, M	$R_{ct}, \text{Ом} \times \text{см}^2$	$A \times 10^5, \text{с}^n / \text{Ом} \times \text{см}^2$	n	$C_{dl}, \mu\text{Ф} / \text{см}^2$	$W, \text{Ом} / \sqrt{\text{с}}$	$\theta(R)$
—	5.3 ± 0.3	2.20	0.93	11.1	2.4	0
1×10^{-5}	5.4 ± 0.3	2.81	0.90	10.6	3.0	0.002 ± 0.001
1×10^{-4}	5.9 ± 0.4	3.70	0.86	9.4	3.4	0.008 ± 0.01
1×10^{-3}	11.7 ± 1.0	4.00	0.84	9.3	4.5	0.087 ± 0.02
1×10^{-2}	27.8 ± 2.0	4.10	0.82	9.3	5.0	0.308 ± 0.06
1×10^{-1}	47.4 ± 2.5	4.58	0.77	7.4	6.6	0.576 ± 0.12
2×10^{-1}	52.6 ± 2.5	4.71	0.76	7.1	6.8	0.648 ± 0.14
3×10^{-1}	57.1 ± 3.0	4.80	0.75	6.7	7.0	0.710 ± 0.16

Представленные в таблице 3.7 значения $\theta(R)$ вычислены по соотношению (3.26). $R_{ct}(\text{max})$ определяли, как и для хроноамперометрических данных. Здесь при $C_S = 0.1$ моль/л, $R_{ct} = 47.4 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ и $R_{ct}(0) = 5.3 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ и $\theta(\gamma) = 0.623 \pm 0.010$. Отсюда $R_{ct}(\text{max}) = (76 \pm 12) \text{ Ом} \times \text{см}^2$.

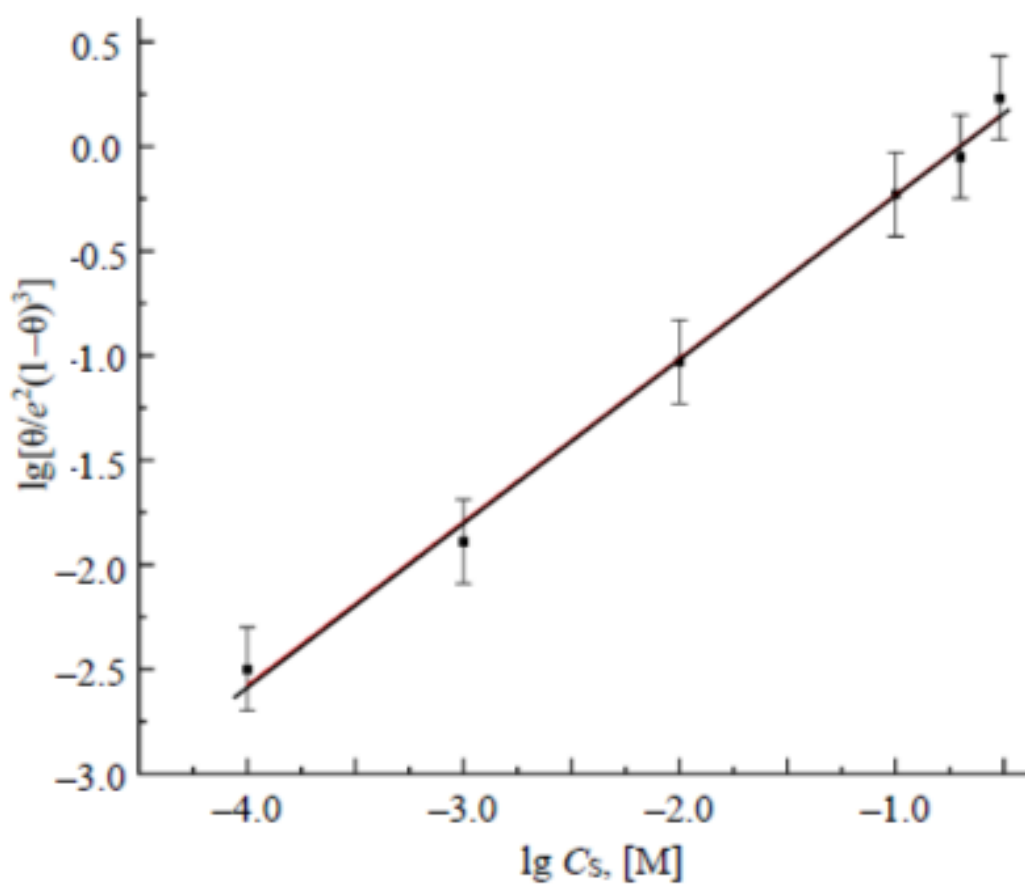


Рисунок 3.12 – Изотерма адсорбции гексиламина на платине координатах уравнения (3.13) по результатам хроноамперометрических измерений

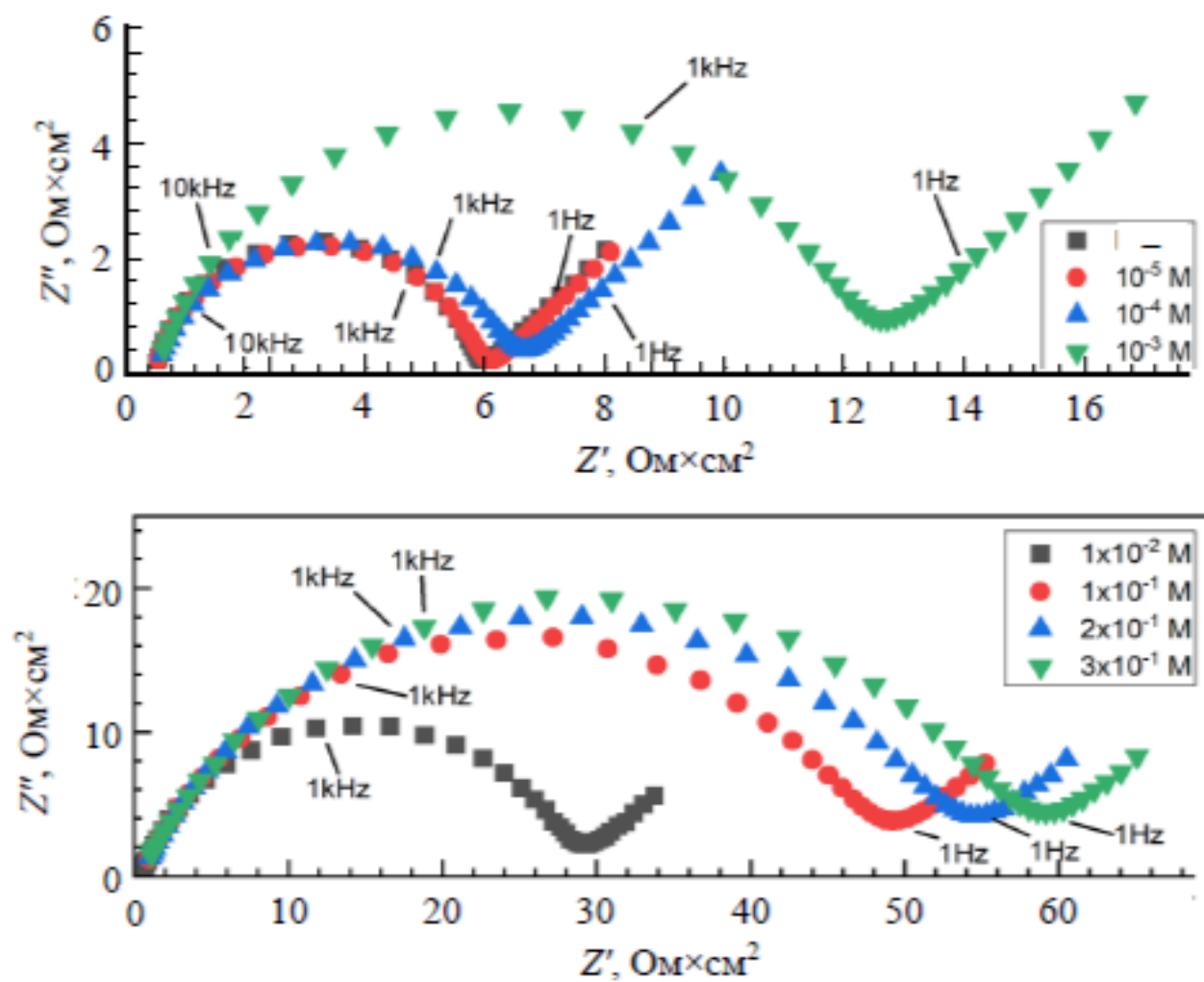


Рисунок 3.13 – Диаграммы Найквиста для платины при различных концентрациях гексиламина

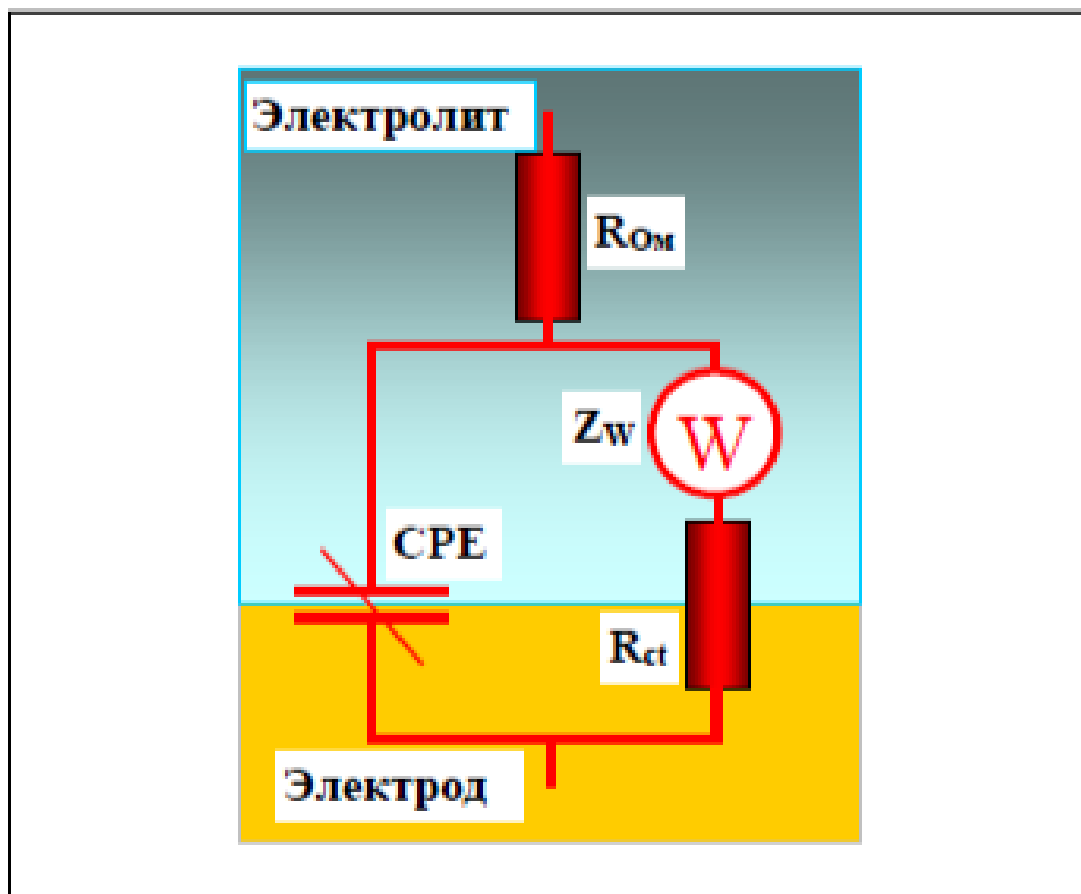


Рисунок 3.14 – Эквивалентная схема инертного электрода (пояснения в тексте)

По данным таблицы 3.7, на рисунке 3.15 представлена изотерма адсорбции Дхара-Флори-Хаггинса в координатах уравнения (3.13). Получены основные параметры адсорбции гексиламмония на платине из измерений ЭИС: коэффициент наклона прямой 0.94 ± 0.09 , $K_{ad,Pt(ЭИС)} = (10.0 \pm 4.0) \times 10^3$ л/моль и $\Delta G_{ad,Pt(ЭИС)} = -(14.8 \pm 5.0)$ кДж/моль. Результаты проведенных импедансометрических измерений на платине приведены в работах [130-132].

Также проведены исследования платинового электрода при различных температурах. В таблице 3.8 представлены результаты таких исследований для базового раствора без ПАВ и с концентрацией ПАВ 0.3 М (таблица 3.9).

Таблица 3.8 – Параметры импеданса платины при различных температурах в базовом растворе без ПАВ

$t, ^\circ\text{C}$	23	33	42	50
$R_{ct}, \text{ОМ} \times \text{см}^2$	5.3 ± 0.3	4.1 ± 0.3	3.4 ± 0.2	2.9 ± 0.2
$i_0, \text{мА/см}^2$	4.9 ± 0.3	6.4 ± 0.4	7.6 ± 0.5	8.9 ± 0.6
$A \times 10^5, c^n / \text{ОМ} \times \text{см}^2$	2.20	2.10	2.05	2.0
n	0.93	0.93	0.91	0.90
$C_{dl}, \mu\text{Ф/см}^2$	11.1	10.4	8.0	6.8
$W / \text{ОМ} \times \sqrt{c}$	4.0	3.8	3.6	3.3

Таблица 3.9 – Параметры импеданса платины при различных температурах при концентрации гексиламина 0.3 М по данным ЭИС

$t, ^\circ\text{C}$	23	33	42	50
$R_{ct}, \text{ОМ} \times \text{см}^2$	57.1 ± 2.0	32.1 ± 2.5	17.6 ± 2.5	11.8 ± 2.0
$i_0, \text{мА/см}^2$	0.39 ± 0.01	0.82 ± 0.05	1.57 ± 0.11	2.58 ± 0.24
$A \times 10^5, c^n / \text{ОМ} \times \text{см}^2$	4.80	4.21	3.59	3.00
n	0.75	0.77	0.79	0.81
$C_{dl}, \mu\text{Ф/см}^2$	6.7	5.9	5.1	4.7
$W / \text{ОМ} \times \sqrt{c}$	14.0	11.5	9.1	7.2

Зависимость плотности тока обмена от температуры задается уравнением Аррениуса:

$$i_0 = B \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ или } \ln i_0 = \ln B - \frac{E_a}{RT}, \quad (3.27)$$

где B – постоянная, E_a – энергия активации процесса.

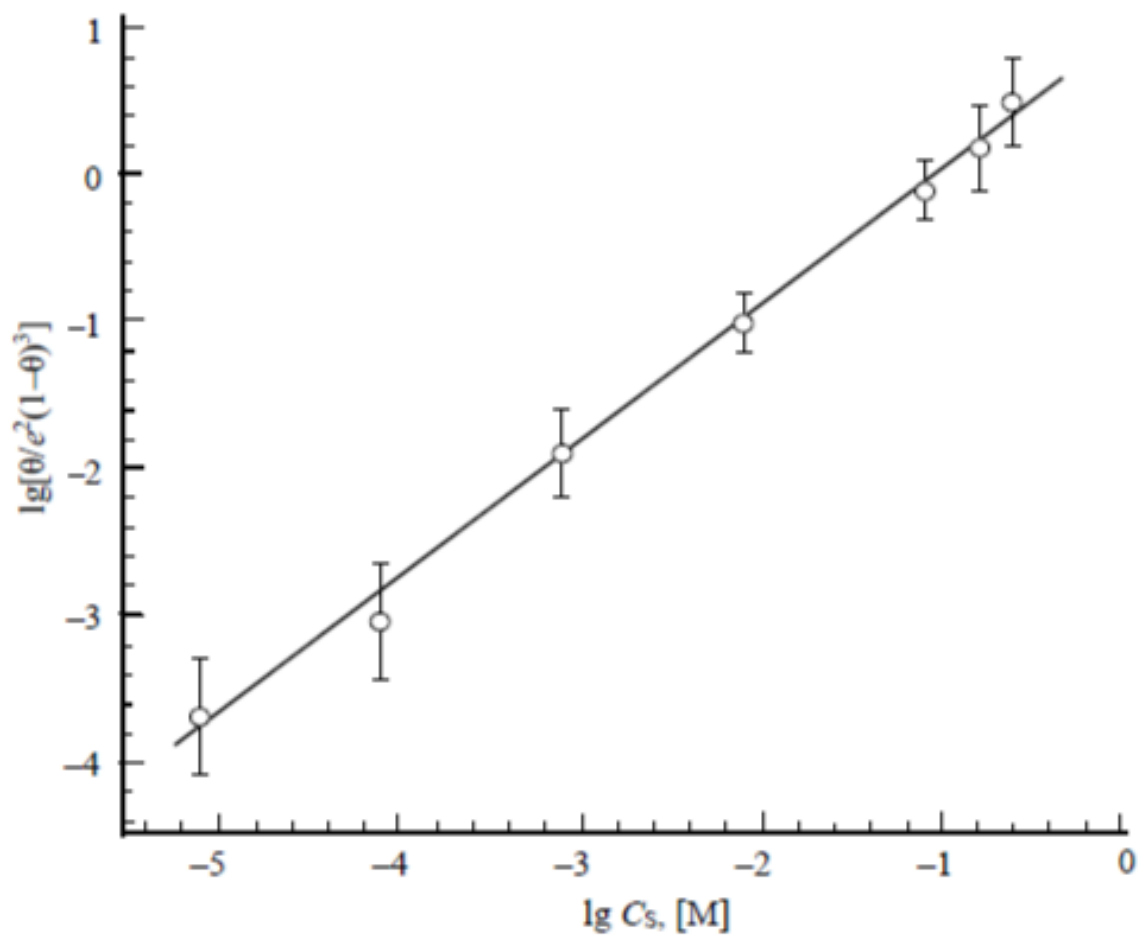


Рисунок 3.15 – Изотерма адсорбции гексиламмония на платине координатах уравнения (3.13) по результатам измерений ЭИС

На рисунке 3.16 приведены зависимости токов обмена от температуры в координатах уравнения (3.27) по данным таблиц (3.8) и (3.9). Верхняя прямая дает энергию активации только реакции переноса заряда $\Delta E_{ct}^* = (19.7 \pm 3.0)$ кДж/моль, а нижняя – переноса заряда и адсорбции $E_{ct+ad}^* = (54.8 \pm 2.5)$ кДж/моль вкуче. Логично предположить, что энергия активации процесса адсорбции равна их разности и составляет $E_{ad,Pt}^* = (35.2 \pm 5.5)$ кДж/моль.

3.2.3 Исследования на золотом электроде

3.2.3.1 Электрохимические процессы в растворе HClO_4

Образование поверхностных слоев на золоте с участием водорода и кислорода в ряде случаев отличается от такового на платине [84]. Поэтому были проведены потенциодинамические исследования золота в 1 М HClO_4 (рисунок 3.17).

Как и ожидалось, при поляризации золота имеют место процессы, связанные с реализацией водородного и кислородного электродов. В растворе, содержащем только кислоту (кривая 1), при потенциалах менее -0.2 В происходит восстановление протонов с выделением газообразного водорода. При потенциалах более 1.8 В происходит окисление гидроксид-ионов с выделением газообразного кислорода. Промежуточные пики характеризуют образование-разложение поверхностных оксидных слоев [95, 118] и следов образовавшихся кислорода и водорода. Новые пики не появляются в присутствии гексиламмония (кривая 2). Следовательно, гексиламмоний электрохимически стабилен в приведенных условиях. Существенные электрохимические реакции не наблюдаются в интервале потенциалов $0.5 - 1.0$ В при активации электрода (кривая 3).

3.2.3.2 Кинетика электрода $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в базовом растворе без ПАВ

На рисунке 3.18 приведены хроноамперограммы при различных потенциалах. На рисунке 3.19 эти хроноамперограммы изображены в координатах уравнения Коттрелла (3.19).

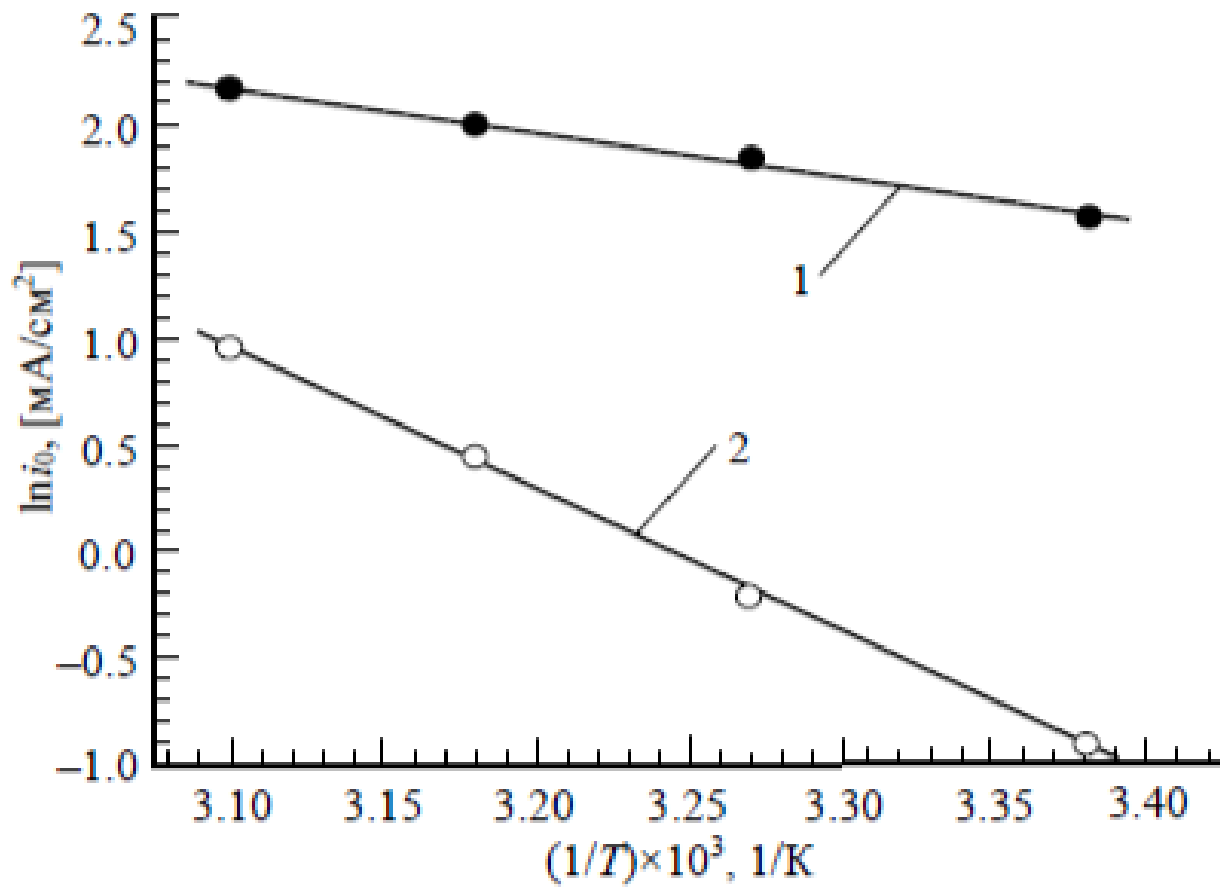


Рисунок 3.16 – Зависимость тока обмена на платине от температуры: 1 – в базовом растворе без ПАВ и 2 – при концентрации гексиламина 0.3 М

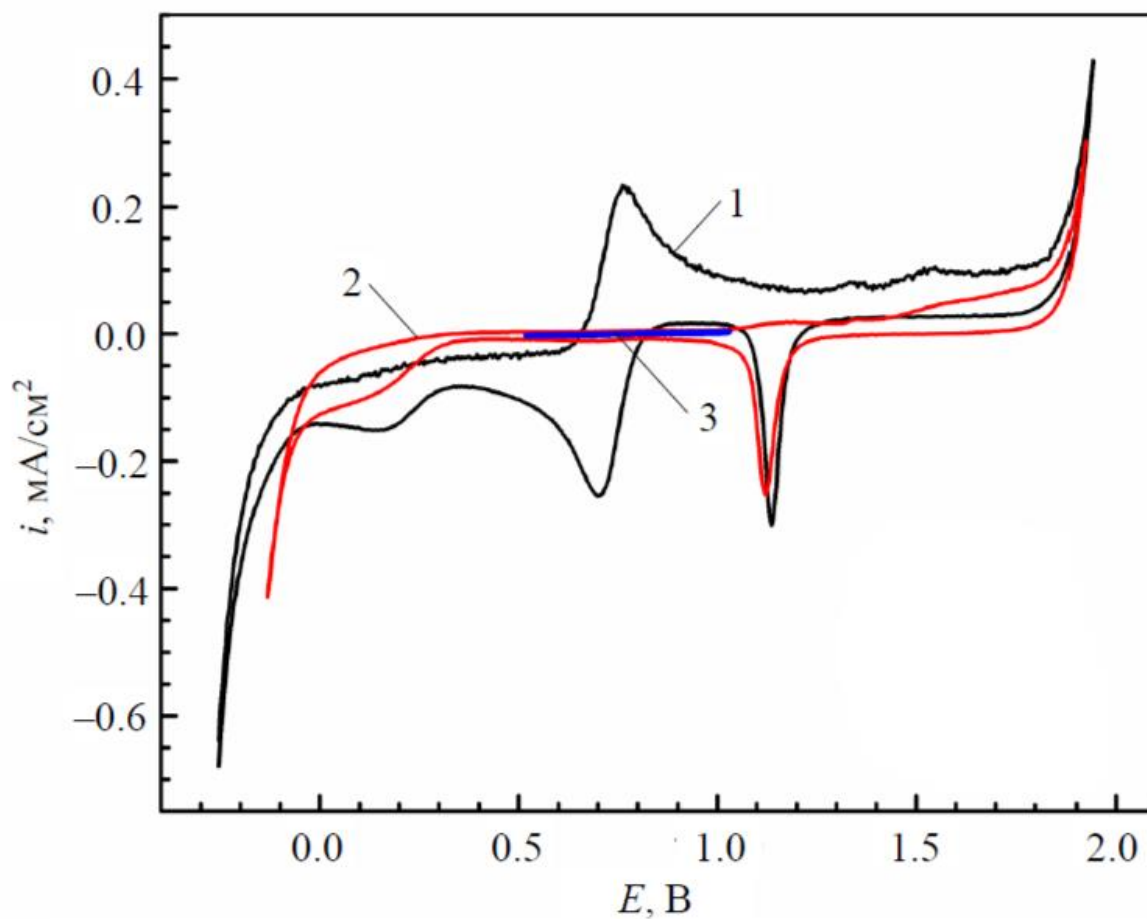


Рисунок 3.17 – Циклические вольтамперограммы для золота в растворах: 1 – 1 М HClO₄; 2, 3 – 1 М HClO₄ + 0.1 М гексиламин. Скорость сканирования потенциала 20 мВ/с

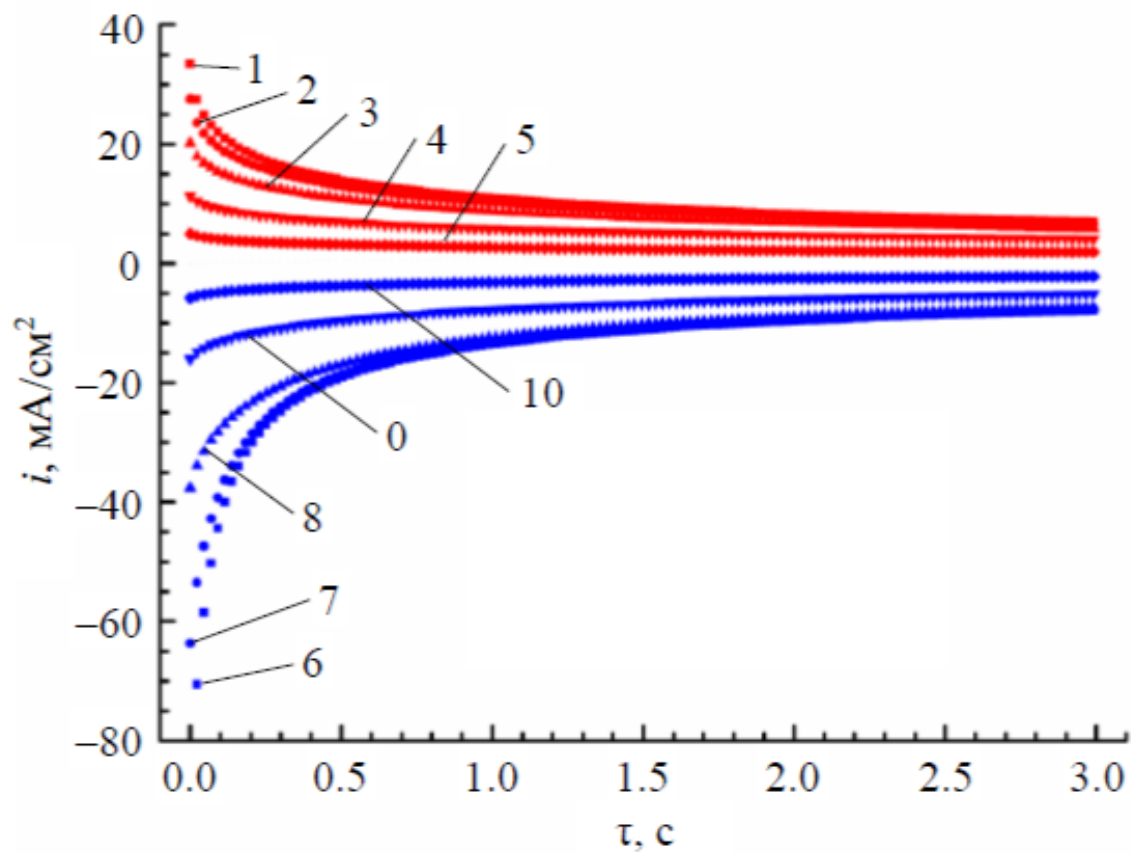


Рисунок 3.18 – Хронопереограммы для золота в *базовом* растворе без ПАВ при различных перенапряжениях, мВ: 1 – 20, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – (–20), 7 – (–50), 8 – (–100), 9 – (–150), 10 – (–200)

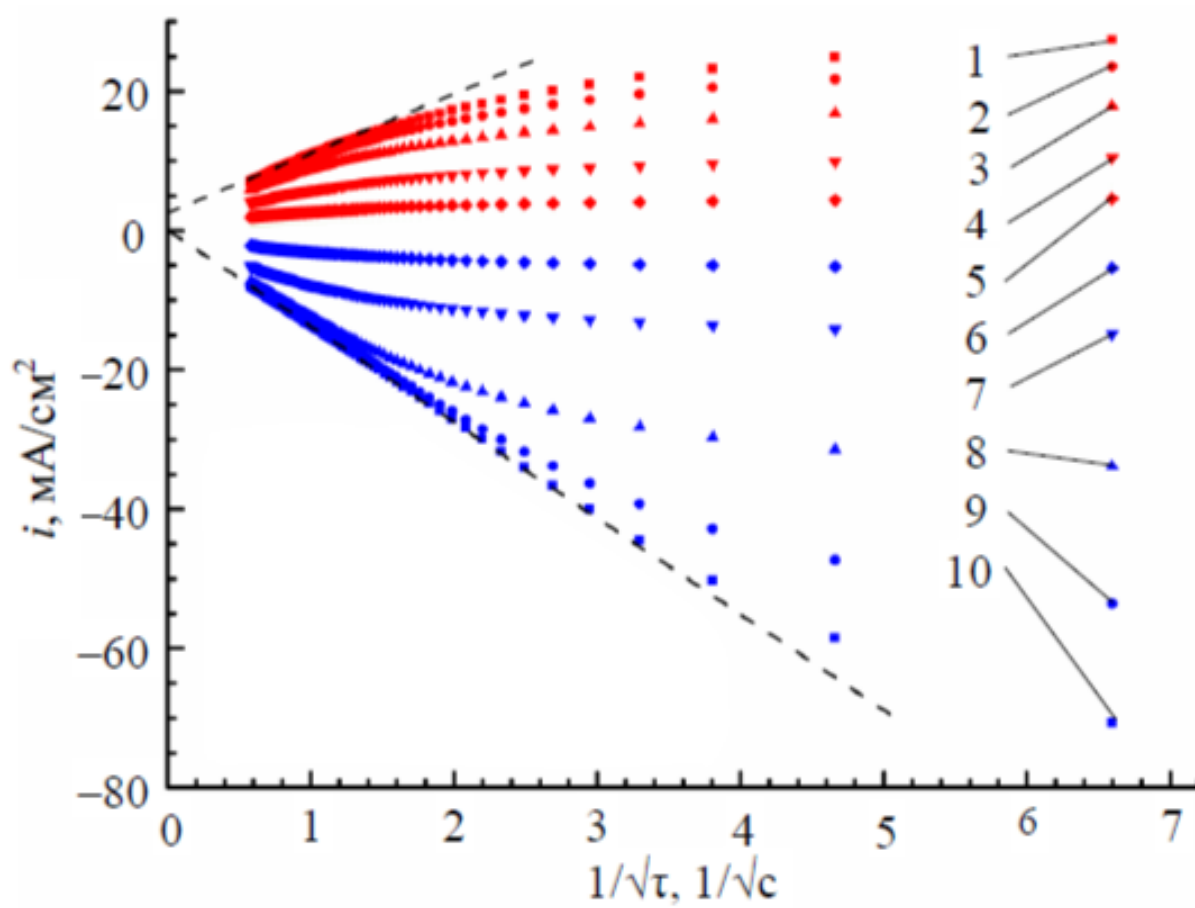


Рисунок 3.19 – Хроноамперограммы из рисунка 3.18 в координатах уравнения (3.19)

Величины коэффициентов диффузии ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , вычисленные из наклонов прямых участков, составляют $D_{\text{Fe}^{2+}} = 2.9 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{\text{Fe}^{3+}} = 6.2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Полученные значения D не противоречат результатам других работ по кинетике реакции (2.5) на золоте в перхлоратной среде (таблица 3.10).

На рисунке 3.20 приведена зависимость экстраполированных на нулевое время токов переноса заряда от перенапряжения из рисунка 3.18 в координатах уравнения (3.21) для раствора без ПАВ. Эта зависимость построена с учетом падения напряжения в электролите $0.48 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ (по данным ЭИС измерений). Так же, как и для случая платины, некоторая нелинейность экспериментальной зависимости обусловлена, по-видимому, проблемами экстраполяции хроноамперограмм на нулевое время при высоких перенапряжениях. Плотность тока обмена для раствора без ПАВ составляет $9.0 \text{ мА}/\text{см}^2$. Величина α , оцененная по касательной при нулевом перенапряжении, составляет 0.57.

Стандартная константа скорости реакции переноса заряда по уравнению (3.22) составляет $k^0 = 9.3 \times 10^{-4} \text{ см}/\text{с}$. Эта величина несколько превышает величины, полученные в других работах (таблица 3.11). Причины этого превышения не входят в задачи данной работы и требуют отдельного исследования.

На рисунке 3.21 приведены циклические вольтамперограммы для базового раствора без ПАВ. Зависимость максимальных анодных и катодных токов от скорости сканирования потенциала приведена на рисунке 3.22 в координатах уравнения (3.23). Из наклона прямых на последнем графике получены величины коэффициентов диффузии ионов железа: $D_{\text{Fe}^{2+}} = 3.9 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ из анодных максимумов и $D_{\text{Fe}^{3+}} = 5.6 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ для катодных. Полученные значения D не противоречат результатам хроноамперометрических измерений и результатами других работ (таблица 3.10).

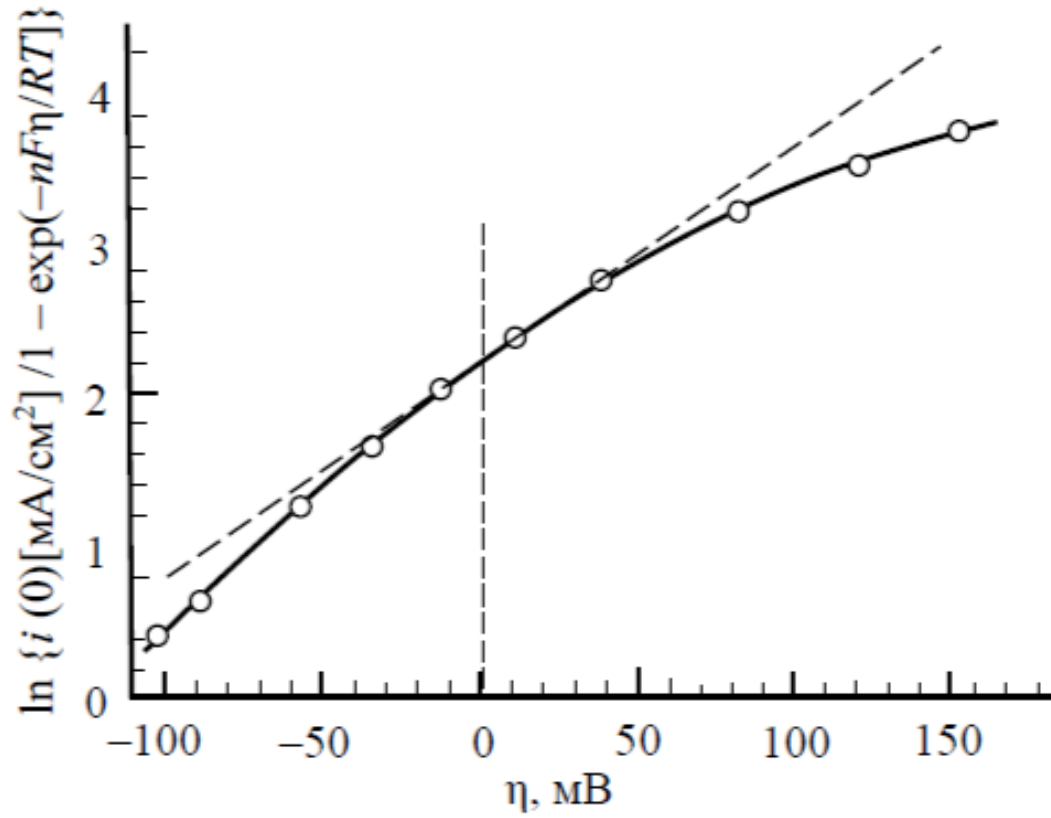


Рисунок 3.20 – Зависимости токов переноса заряда при различных перенапряжениях для золота в базовом растворе без ПАВ в координатах уравнения (3.22)

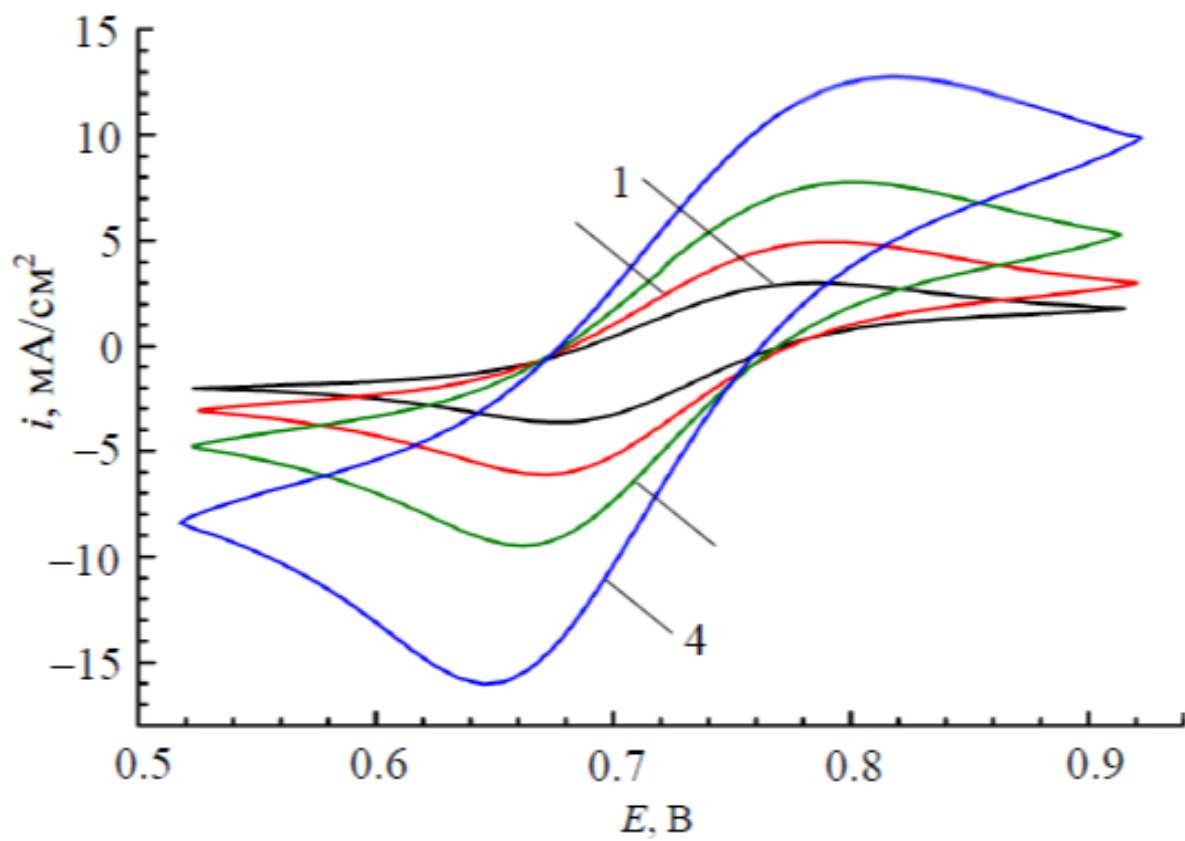


Рисунок 3.21 – Циклические вольтамперограммы золота в исходном растворе без ПАВ при различных скоростях сканирования потенциала, mV/s : 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 50

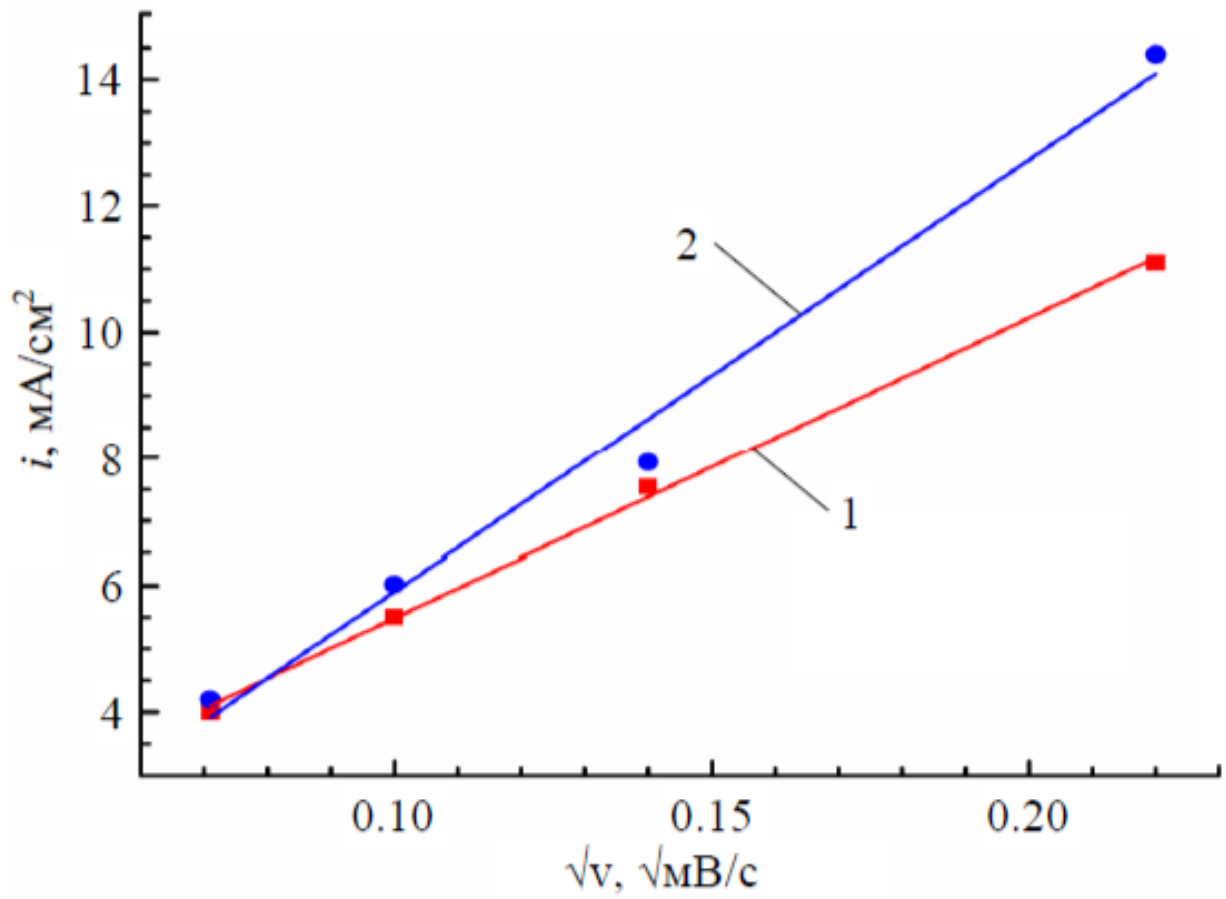


Рисунок 3.22 – Токи максимумов (1 – анодные и 2 – катодные) на вольтамперограммах для золота в координатах уравнения (3.23) при различных скоростях сканирования потенциала

Таблица 3.10 – Величины коэффициента диффузии ионов железа в растворах HClO_4 по измерениям на золоте

Ионы	$C_{\text{ион}}, \text{М}$	$C_{\text{HClO}_4}, \text{М}$	$D \times 10^6, \text{см}^2/\text{с}$	Ссылка	Метод исследования
Fe^{2+}	10^{-2}	1.0	6.5	[119]	Вращающийся дисковый электрод (ВДЭ)
	10^{-2}	1.4	4.2	[119]	ВДЭ
			5.7	[119]	ВДЭ
	10^{-1}	1.0	2.9	Эта работа	Хроноамперометрия (ХАМ)
	10^{-1}	1.0	3.9	Эта работа	Циклическая вольтамперометрия (ЦВА)
Fe^{3+}	10^{-2}	1.0	5.5	[119]	ВДЭ
	10^{-2}	1.4	6.2	[119]	ВДЭ
			6.5	[107]	ВДЭ
	10^{-1}	1.0	6.2	Эта работа	ХАМ
	10^{-1}	1.0	5.6	Эта работа	ЦВА

Таблица 3.11 – Величины стандартной константы скорости реакции по железу на золоте в растворах HClO_4

Концентрация кислоты, М	α	$k^0, \text{см}/\text{с}$	Ссылка	Метод исследования
0.5	0.41	3.3×10^{-5}	[96]	ВДЭ
0.5	0.59	3.2×10^{-5}	[96]	ХАМ
0.5	0.50	5.0×10^{-5}	[95]	ВДЭ
0.5	0.59	8.0×10^{-5}	[90]	ХАМ
0.5		4.0×10^{-5}	[97]	ВДЭ
1.0	0.57	9.3×10^{-4}	Эта работа	ХАМ

3.2.3.3 Адсорбция гексиламмония по данным хроноамперометрических измерений

На рисунке 3.23 приведены зависимости токов переноса заряда от перенапряжения на золоте при различных концентрациях гексилamina. По данным рисунков 3.20 и 3.23 рассчитаны основные кинетические характеристики электрода $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ на золоте (таблица 3.12).

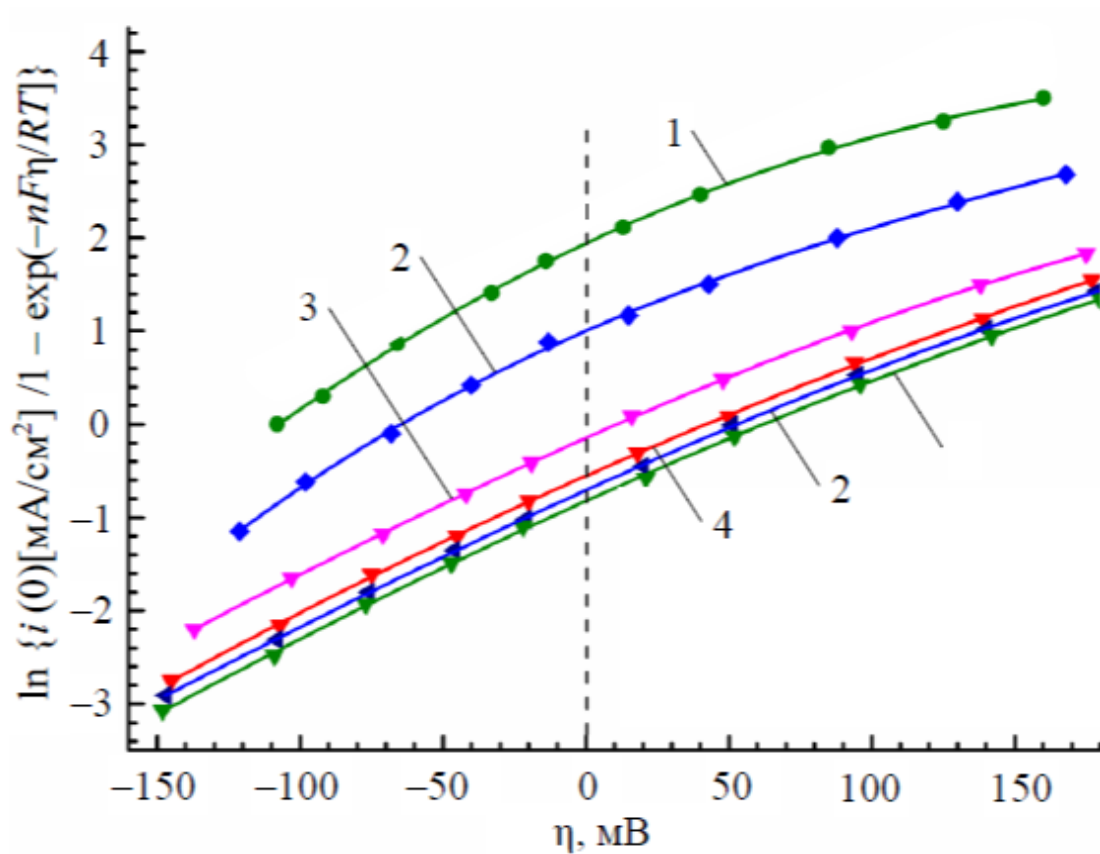


Рисунок 3.23 – Зависимости токов переноса заряда при различных перенапряжениях для золота в координатах уравнения (3.21) при различных концентрациях гексиламина, М: 1 – 10^{-4} , 2 – 10^{-3} , 3 – 10^{-2} , 4 – 10^{-1} , 5 – 2×10^{-1} , 6 – 3×10^{-4}

Здесь расчеты θ проводились по уравнению (3.26). $R_{ct}(\max)$ определяли, как и для измерений на платине: $R_{ct}(\max) = (68 \pm 1) \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при $C_S = 0.1 \text{ моль/л}$, $R_{ct} = 45 \text{ Ом} \times \text{см}^2$, $R_{ct}(0) = 2.9 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ и $\theta(\gamma) = 0.623 \pm 0.010$.

На рисунке 3.24 приведена изотерма адсорбции гексиламмония на золоте по данным хроноамперометрических измерений. По этому рисунку получены следующие данные: наклон прямой 0.96 ± 0.05 , $K_{ad,Au(\{XAM\})} = (14.1 \pm 4.0) \times 10^3 \text{ л/моль}$ и $\Delta G_{ad,Au(XAM)} = (-16.4 \pm 1.1) \text{ кДж/моль}$. Результаты проведенных хроноамперометрических измерений на золоте опубликованы в работах [134, 135].

Таблица 3.12 – Основные параметры электрохимической реакции на золоте при различных концентрациях гексиламина по данным хроноамперометрических измерений

Концентрация гексиламина C_S , М	Плотность тока обмена i_0 , мА/см^2	Поляризационное сопротивление R_{ct} , $\text{Ом} \times \text{см}^2$	Степень покрытия поверхности θ
–	9.00 ± 0.45	2.90 ± 0.15	–
1×10^{-4}	6.80 ± 0.35	3.80 ± 0.20	0.01 ± 0.00
1×10^{-3}	2.60 ± 0.13	10.0 ± 0.45	0.10 ± 0.02
1×10^{-2}	0.83 ± 0.04	29.2 ± 1.4	0.38 ± 0.06
1×10^{-1}	0.57 ± 0.03	45.0 ± 2.4	0.62 ± 0.01
2×10^{-1}	0.54 ± 0.04	48.0 ± 2.4	0.66 ± 0.01
3×10^{-1}	0.48 ± 0.02	53.1 ± 2.7	0.74 ± 0.12

3.2.3.4 Адсорбция гексиламмония по данным ЭИС

На рисунке 3.25 приведены диаграммы Найквиста для золота при различных концентрациях гексиламина. Годографы импеданса, как и для платины, удовлетворительно моделируются эквивалентной схемой, представленной на рисунке 3.14. В таблице 3.13 обобщены результаты измерений ЭИС по данным этого рисунка.

При определении θ по уравнению (3.26) $R_{ct}(\max)$ определяли, как и ранее: $R_{ct}(\max) = (71 \pm 4) \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при $C_S = 0.1 \text{ моль/л}$, $R_{ct} = 47.9 \text{ Ом} \times \text{см}^2$, $R_{ct}(0) = 2.9 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ и $\theta(\gamma) = 0.623 \pm 0.010$.

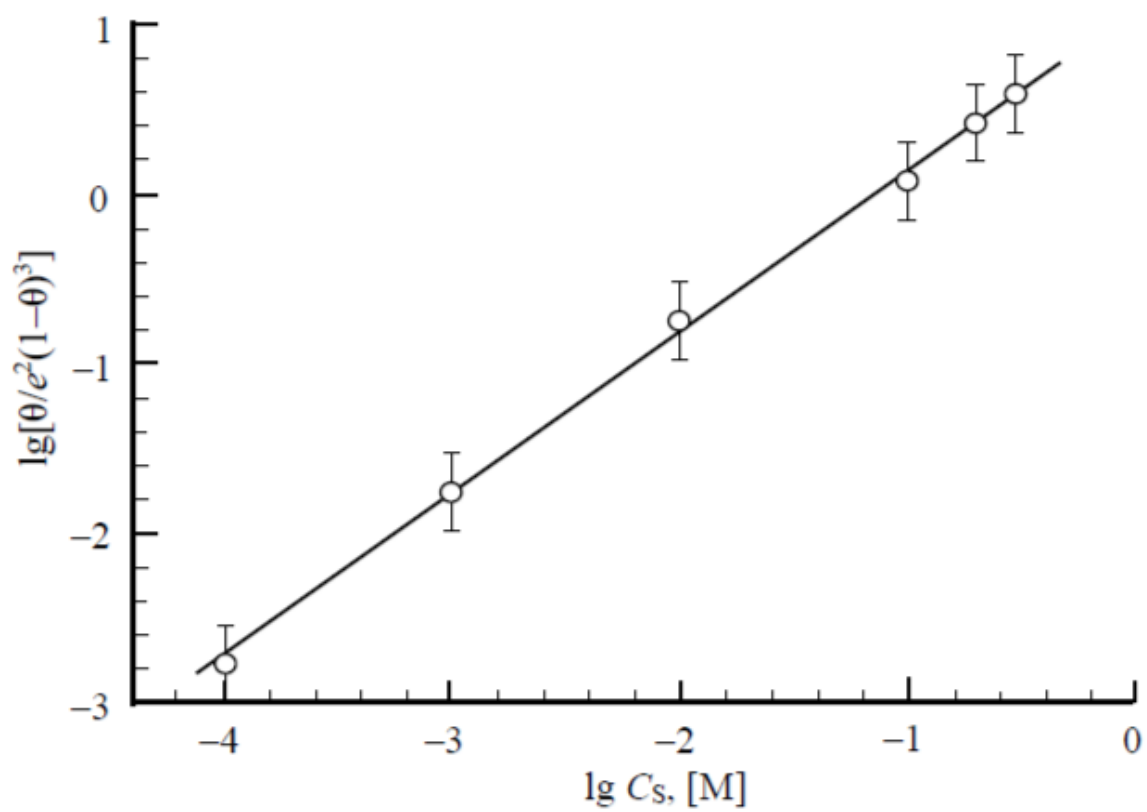


Рисунок 3.24 – Изотерма адсорбции гексиламмония на золоте координатах уравнения (3.13) по результатам хроноамперометрических измерений

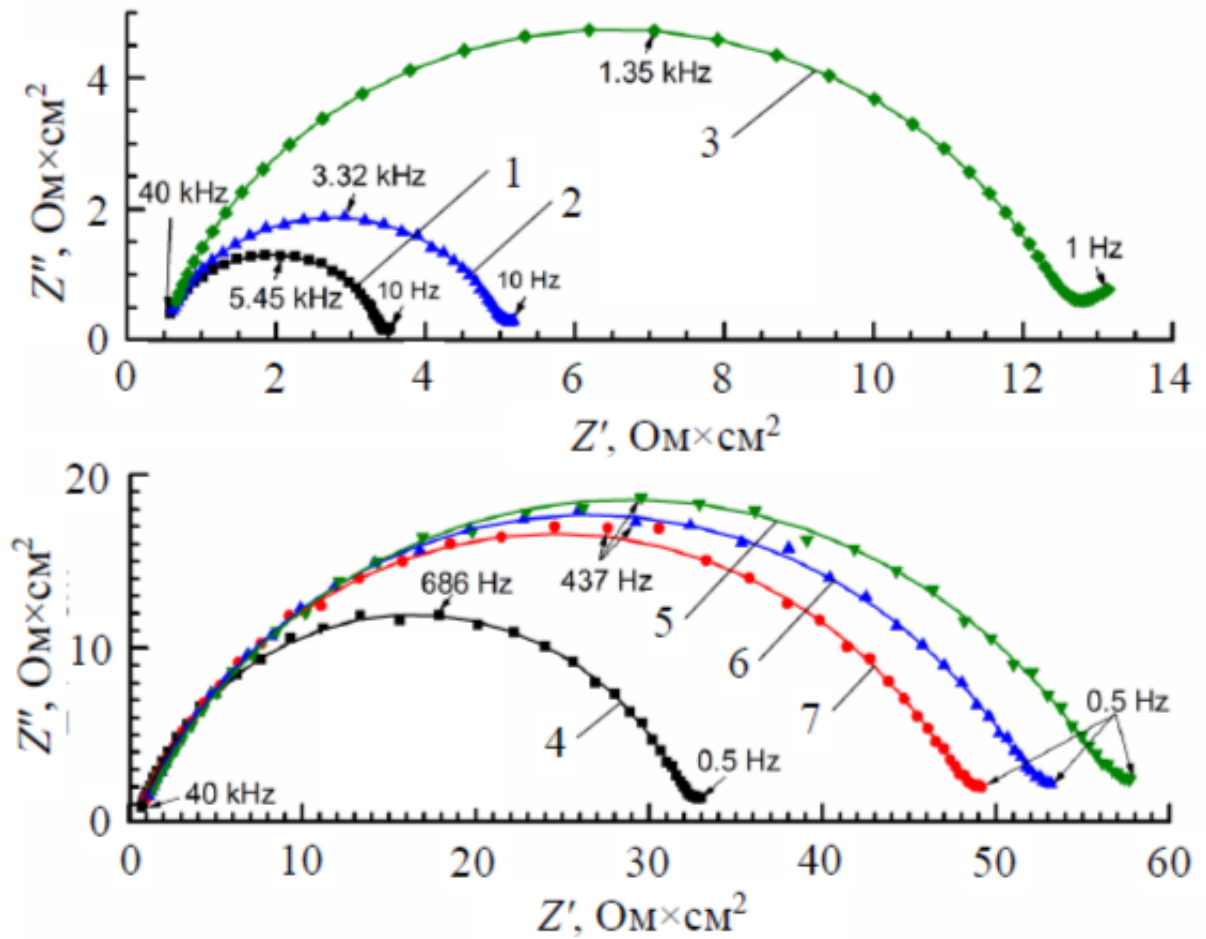


Рисунок 3.25 – Диаграммы Найквиста для золота при различных концентрациях гексиламина, М: 1 – 0, 2 – 10^{-4} , 3 – 10^{-3} , 4 – 10^{-2} , 5 – 10^{-1} , 6 – 2×10^{-4} , 7 – 3×10^{-4}

По данным таблицы 3.13 на рисунке 3.26 показана изотерма адсорбции. По данным этого рисунка, основные параметры адсорбции на золоте: наклон прямой 0.92 ± 0.07 , $K_{ad,Au(ЭИС)} = (15.8 \pm 5.0) \times 10^3$ л/моль и $\Delta G_{ad,Au(ЭИС)} = (-16.7 \pm 1.2)$ кДж/моль. Результаты проведенных импедансометрических измерений на золоте опубликованы в работах [134, 135].

В таблице 3.14 обобщены результаты ЭИС исследований на золоте при различных температурах для базового раствора без ПАВ и в присутствии гексиламина.

Таблица 3.13 – Параметры импеданса на золоте при различных концентрациях гексиламина

C_S , М	R_{ct} , Ом $\times$ см ²	$A \times 10^5$, с ⁿ /Ом $\times$ см ²	n	C_{dl} , μФ/см ²	W , Ом/ $\sqrt{c}$	θ
–	2.9 ± 0.3	2.20	0.93	10.6	1.99	–
1×10^{-4}	4.5 ± 0.4	3.67	0.88	11.2	2.87	0.02 ± 0.01
1×10^{-3}	12.0 ± 1.0	4.05	0.85	10.5	3.26	0.13 ± 0.03
1×10^{-2}	31.7 ± 2.0	4.24	0.82	9.9	3.90	0.41 ± 0.06
1×10^{-1}	47.9 ± 2.5	4.66	0.77	7.5	4.50	0.63 ± 0.07
2×10^{-1}	51.9 ± 3.0	4.80	0.76	7.2	4.82	0.69 ± 0.09
3×10^{-1}	56.4 ± 3.0	4.84	0.74	6.1	5.4	0.75 ± 0.09

Таблица 3.14 – Плотность тока обмена на золоте при различных температурах

Температура, °С	23	33	42	51
	Плотность тока обмена, мА/см ²			
Базовый раствор без ПАВ	8.9	10.7	13.6	15.8
Концентрация гексиламина 3×10^{-3} М	0.23	0.41	0.78	1.22

На рисунке 3.27 приведены зависимости тока обмена от температуры в координатах уравнения (3.27). Энергия активации адсорбции на золоте составляет $\Delta E_{ad,Au}^* = (32.5 \pm 6.2)$ кДж/моль [134, 135].

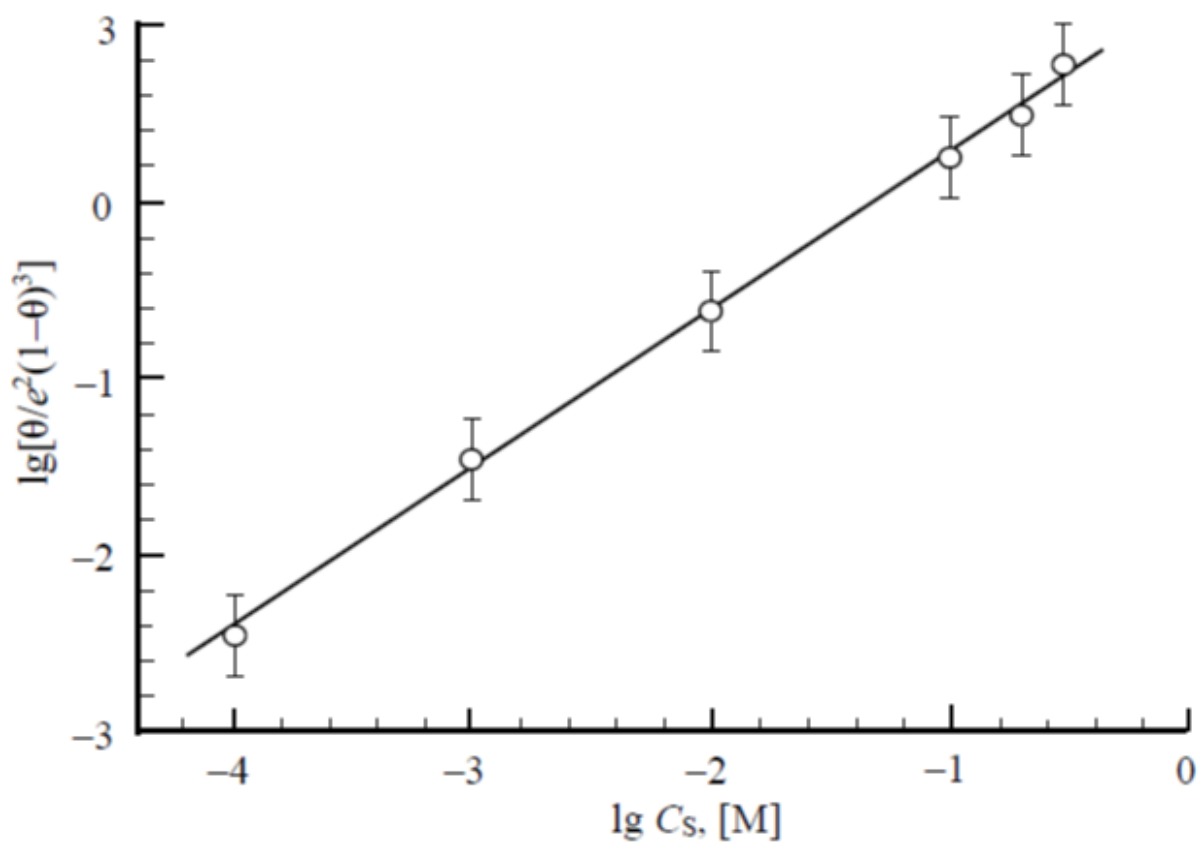


Рисунок 3.26 – Изотерма адсорбции гексиламмония на золоте координатах уравнения (3.13) по результатам ЭИС

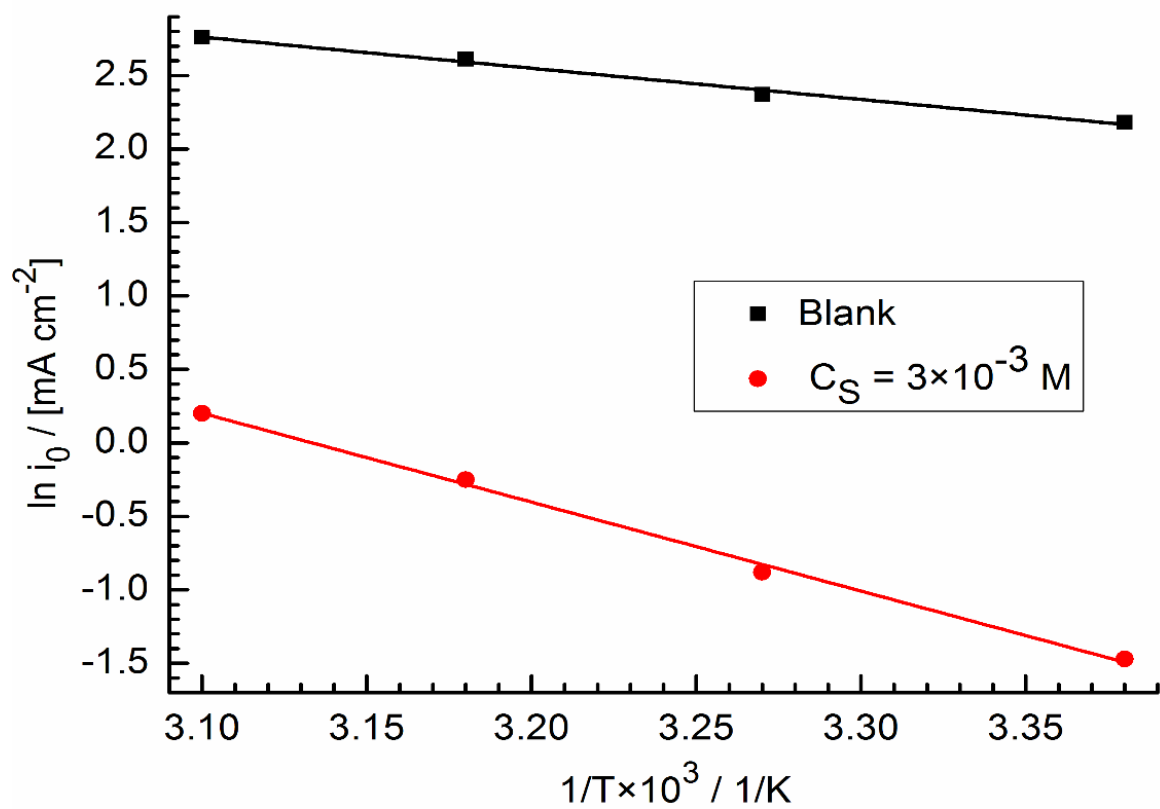


Рисунок 3.27 – Зависимость тока обмена на золоте от температуры: 1 – в базовом растворе без ПАВ и 2 – при концентрации гексиламина 0.3 М

3.3 Обсуждение основных аспектов работы

Граница раствор ПАВ-воздух

В работе удалось определить величину предельной адсорбции $\Gamma_{\max}$ при малой растворимости ПАВ. Корректность метода подтверждается близостью расчетного наклона (пунктир на рисунке 3.1) к экспериментальной изотерме поверхностного натяжения. Линейность изотермы и практически единичный наклон изотермы подтвердили правомочность использования уравнения Дхара-Флори-Хаггинса для границы раствор ПАВ-воздух.

Равновесный потенциал инертного электрода

Практическое совпадение расчетного и экспериментального значений потенциала электрода $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ свидетельствует об адекватности наших представлений о комплексообразовании в исследуемом растворе. Некоторое расхождение расчетного и экспериментального значений можно объяснить использованием при расчетах величин концентрации ионов вместо их активностей.

Граница раствор HClO_4 - инертный электрод

Показано, как и следовало ожидать, что на границах раствор HClO_4 – платина и раствор HClO_4 – золото происходят процессы с участием поверхностных соединений водорода и кислорода.

Судя по циклическим вольтамперограммам (рисунки 3.4 и 3.17), эти процессы различаются для разных металлов даже качественно по количеству пиков. Это подчеркивает некоторую разницу в электрохимическом поведении золота и платины, что послужило одним из оснований для проведения исследований обоих электродов в отдельности. Подробное изучение природы поверхностных соединений не входило в задачи данного исследования. Но, путем сравнения вольтамперограмм без ионов железа и в их присутствии (рисунки 3.4 и 3.5, 3.17 и 3.21) показано, что токами по поверхностным соединениям на обоих металлах можно пренебречь по сравнению с токами по ионам железа. Это важно для интерпретации результатов электрохимических измерений.

Граница базовый раствор без ПАВ-инертный электрод

Очень удачной находкой можно считать введение в раствор окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Это позволило, во-первых, зафиксировать равновесный потенциал электрода и, во-вторых, использовать изменение тока обмена этой пары при добавлении ПАВ как количественный показатель адсорбции ПАВ.

При любых исследованиях целесообразно проводить их различными методами для сравнения результатов. Поэтому наши электрохимические исследования проводились двумя методами: ХАМ и ЭИС. Было показано, что оба метода дают практически совпадающие значения основных параметров электродных процессов, в частности, токов обмена, которые использовались для расчетов адсорбции ПАВ на электродах. Кроме того, реакция по железу на инертных электродах не была до этого исследована примененным нами «классическим» методом потенциостатического включения, что само по себе представляет определенный интерес.

Природа адсорбции гексиламина на различных границах раздела

Линейность в соответствующих координатах и практически единичный наклон изотерм для различных исследованных границ раздела показывает, что уравнение Дхара-Флори-Хаггинса хорошо описывает адсорбцию гексиламмония на этих границах.

Как видно из таблицы 3.15, полученные величины энергии Гиббса адсорбции практически, с учетом погрешности, совпадают.

Приведем некоторые соображения относительно природы адсорбции на инертных электродах. Во-первых, сравнительно низкая величина энергии Гиббса адсорбции (менее -20 кДж/моль) по критерию 20/40, как нам представляется, все же подтверждает физический характер адсорбции гексиламина. Это утверждение можно обосновать следующим. В работе [35] применение этого критерия дискутируется и указано, что этот критерий малоприменим для физической адсорбции «длинных» молекул ПАВ при их адсорбции горизонтально поверхности. Но молекула гексиламина, во-первых,

не так уж и велика в ряду алифатических аминов и, во-вторых, мы показали, что его молекулы адсорбируются вертикально поверхности. Поэтому мы все-таки предполагаем, что в нашем случае критерий 20/40 можно применить.

Таблица 3.15 – Основные параметры адсорбции гексиламмония на различных границах раздела

Граница раздела и метод исследования	Наклон прямой изотермы	Константа адсорбции $K_{ad} \times 10^{-3}$, л/моль	Энергия Гиббса адсорбции ΔG_{ad} , кДж/моль
<i>Раствор ПАВ-золото:</i> Хроноамперометрия EIS	0.96 ± 0.05 0.92 ± 0.07	14.1 ± 4.0 15.8 ± 5.0	-16.4 ± 1.1 -16.7 ± 1.2
<i>Раствор ПАВ-платина:</i> Хроноамперометрия EIS	0.82 ± 0.4 0.94 ± 0.09	5.0 ± 0.8 10.0 ± 4.0	-13.7 ± 2.2 -14.8 ± 5.0
<i>Раствор ПАВ-воздух:</i> Измерение поверхностного натяжения	0.98 ± 0.18	15.8 ± 0.3	-16.7 ± 0.3

Меньшее значение энергии активации адсорбции из раствора с ПАВ по сравнению с раствором без ПАВ указывает на хемосорбцию ПАВ, а более высокое значение – на физическую адсорбцию [119 – 121]. Следовательно, в нашем случае формально подтверждается физическая адсорбция гексиламина (рисунки 3.16 и 3.27). С точки зрения физики процесса адсорбции, сравнительно высокое значение энергии активации ($\approx 32...35$ кДж/моль для обоих металлов) показывает сильное ослабление адсорбции с повышением температуры, что характерно для физической адсорбции. Отметим, что физическая адсорбция была описана также для адсорбции гексиламмония на стали в растворе HCl [122].

В общем случае, энергия Гиббса физической адсорбции гексиламмония может характеризовать процессы: 1) прямого физического взаимодействия компонентов раствора с поверхностью металла и 2) влияние на адсорбцию латерального взаимодействия компонентов раствора.

К первой группе можно отнести Ван-дер-Ваальсово взаимодействие с поверхностью электрода:

а) молекул воды (например, для золота $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}-\text{Au}} = -20 \dots -30$ кДж/моль [123]);

б) молекул гексиламмония ($\Delta G_{\text{HA}-\text{Pt}}$ или Au);

в) электростатическое взаимодействие протонированных молекул ПАВ при потенциалах, отличающихся от потенциала нулевого заряда (для платины $\text{ПНЗ} = (0.3 \pm 0.1)$ В [38]).

Ко второй группе можно отнести взаимодействие:

г) молекул воды между собой посредством водородных связей ($\Delta G_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} \approx -21$ кДж/моль [124]);

д) молекул гексиламмония между собой ($\Delta G_{\text{HA}-\text{HA}} \approx -25$ кДж/моль [29, 125]);

е) молекул гексиламмония и воды ($\Delta G_{\text{HA}-\text{H}_2\text{O}} = -8.4 \dots -12.5$ кДж/моль [29, 125]);

ж) молекул воды и ионов ClO_4^- ($\Delta G_{\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4} \approx -290 \dots -340$ кДж/моль [126]).

Без учета латеральных взаимодействий, прямые взаимодействия а) и б) могут характеризовать направление реакции (3.3) адсорбции ПАВ. Величина $\Delta G_{\text{HA}-\text{Pt}}$ или Au неизвестна, но можно предположить, что эта величина должна быть несколько больше $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}-\text{Pt}}$ или Au , т.к. равновесие реакции (3.3) смещено вправо, в сторону адсорбции. Здесь необходимо учитывать также некоторое влияние ионов ClO_4^- на водородные связи в воде [123] и, соответственно, на величину $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}$.

Исследованный интервал потенциалов находится в положительной области относительно ПНЗ, поэтому электростатическое взаимодействие в) должно препятствовать адсорбции положительно заряженных протонированных молекул ПАВ. Однако адсорбция имеет место быть, следовательно, данным видом взаимодействия можно пренебречь.

Кстати, отсутствие адсорбции ионов ClO_4^- на металлах можно объяснить очень большой энергией *ж*) взаимодействия молекул воды и этих ионов, т.е. ионы ClO_4^- сильно связываются водой с образованием гидратной оболочки большого размера [127], которая препятствует адсорбции ClO_4^- .

Величина результирующей энергии адсорбции гексиламмония на инертных металлах будет обусловлена суммарным энергетическим эффектом указанных взаимодействий, в том числе и латеральных. Количественный учет всех видов взаимодействия затруднителен. Но на качественном уровне можно сделать некоторые предположения. В частности, для границы раствор-воздух адсорбция преимущественно обусловлена гидрофобным эффектом. Поэтому схожесть величин ΔG_{ad} для границ раствор-золото, раствор-платина и раствор-воздух позволяет предположить, что адсорбция гексиламмония на указанных металлах также обусловлена преимущественно взаимодействием *е*), т.е. гидрофобным эффектом.

Энергия Гиббса гидрофобного взаимодействия ионов гексиламмония с водой (взаимодействие *е*)) составляет около (-10 ± 3) кДж/моль. Экспериментальное значение ΔG_{ad} для границы раствор ПАВ – воздух составляет около -17 кДж/моль. Разность около 7 кДж/моль в первую очередь можно приписать некоторой доле энергии электростатического взаимодействия протонированных молекул ПАВ $\text{HA}-\text{HA}$ между собой (взаимодействие *д*)).

Экспериментальные значения ΔG_{ad} для обоих металлов составляют также около -17 кДж/моль (таблица 3.15). Схожие величины ΔG_{ad} для границ раствор ПАВ – электрод и раствор ПАВ – воздух позволяет предположить, что и для границ с металлами дополнительным эффектом к гидрофобному также является латеральное электростатическое взаимодействие $\text{HA} - \text{HA}$.

Итак, можно предположить, что адсорбция гексиламмония на различных границах раздела имеет общую природу и, в основном, обусловлена гидрофобным эффектом вытеснения молекул ПАВ на

поверхность раствора независимо от природы границы раздела (раствор-металл или раствор-воздух).

Также можно предположить, что гидрофобный эффект играет решающую роль при физической адсорбции не только гексиламмония (он послужил в наших исследованиях модельным ПАВ), но и других ПАВ. Подчеркиваем, что это касается именно физической адсорбции. Проверка этого предположения для ряда других ПАВ открывает путь для дальнейших исследований, аналогичных нашим.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа обобщает результаты исследования механизма адсорбции гексиламмония на инертных электродах. Основные научные результаты, полученные в данной работе, могут быть представлены в следующих выводах:

1. Методом измерения поверхностного натяжения исследована адсорбция гексиламмония на границе раствор ПАВ-воздух. Получена одна из основных характеристик – величина предельной адсорбции $\Gamma_{\max}$. Предложена методика получения этой величины для малорастворимых ПАВ по начальному участку изотермы поверхностного натяжения. Показано, что изотерма адсорбции хорошо описывается уравнением Дхара-Флори-Хаггинса. Вычислена величина энергии Гиббса адсорбции для указанной границы раздела.

2. Исходя из термодинамики химических равновесий в исследуемом растворе, оценен равновесный потенциал инертного электрода. Расхождение измеренного и вычисленного потенциалов не превышает 0.5%.

3. Хроноамперометрическим методом исследована граница раствор ионов железа–платина. Получены основные кинетические характеристики процесса – величина тока обмена и константа скорости, коэффициенты диффузии ионов железа.

4. Методами ХАМ и ЭИС исследована адсорбция гексиламмония на платине. Показана применимость изотермы Дхара-Флори-Хаггинса для данного случая. Получены величины константы адсорбции и энергии Гиббса адсорбции для указанной границы раздела.

5. Методами ХАМ и ЭИС исследованы кинетика электродного процесса и адсорбция гексиламмония на золоте. Получены величины константы адсорбции и энергии Гиббса адсорбции.

6. Анализ полученных основных параметров адсорбции и температурной зависимости токов обмена подтвердил, что адсорбция

гексиламмония на всех исследованных границах раздела имеет физический характер.

7. Сравнение основных параметров адсорбции на всех границах раздела показало, что физическая адсорбция гексиламмония на инертных металлах обусловлена преимущественно гидрофобным эффектом вытеснения молекул ПАВ на границу раздела раствор ПАВ–электрод.

8. Разработанный метод косвенного определения механизма физической адсорбции путем сравнения параметров адсорбции на границе раствор ПАВ–электрод и раствор ПАВ–воздух может быть применен для исследования адсорбции других ПАВ на любых электродах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. McNaught, A. D. Compendium of Chemical Terminology / A. D. McNaught: ed. A. Wilkinson – Oxford : Wiley, 1997. – Second Ed. – 464 p. – ISBN 978-0865426849.
2. Chalk, S. The IUPAC Gold Book: An Exemplar for IUPAC Asset Digitization / S. Chalk, L. McEwen // Chem. Int. – 2017. – Vol. 39. – P. 25–30.
3. Moretti, G. Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5 M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo[1,2-b][1,2]oxazole. / G. Moretti, F. Guidi, F. Fabris // Corros. Sci. – 2013. – Vol. 76. – P. 206–218. – DOI: 10.1016/j.corsci.2013.06.044.
4. Donahue, F. M. Theory of Organic Corrosion Inhibitors. / F. M. Donahue, K. Nobe // Electrochem. Soc. – 1965. – Vol. 112. – P. 886–891. – DOI: 10.1149/1.2423723.
5. Ruthven, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes / D. M. Ruthven – New York : A John Wiley & Sons, Inc., 1984. – 453 p. – ISBN 978-0-471-86606-0.
6. Kokalj, A. Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance. / A. Kokalj // Electrochim. Acta. – 2010. – Vol. 56. – P. 745–755. – DOI: 10.1016/j.electacta.2010.09.065.
7. Inhibitive properties, adsorption and a theoretical study of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in perchloric acid. / M. Lebrini, M. Traisel, M. Lagrenee [et al.] // Corros. Sci. – 2008. – Vol. 50. – P. 473–479. – DOI: 10.1016/j.corsci.2007.05.031.
8. Breiter, M. W. Voltammetric study of halide ion adsorption on platinum in perchloric acid solutions. / M. W. Breiter // Electrochem. Acta. – 1962. – Vol. 8. – P. 925–935. – DOI: 10.1016/0013-4686(62)87047-9.
9. Tian, Y. Differential heat of adsorption and isosteres. / Y. Tian, J. Wu. // Langmuir. – 2017. – Vol. 33. – P. 996–1003. – DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00004.

10. Comparison of experimental techniques for measuring isosteric heat of adsorption. / D. Shen, M. Bulow, F. Siperstein [et al.] // *Adsorption*. – 2000. – Vol. 6. – P. 275–286. – DOI: 10.1023/A: 1026551213604.

11. Siperstein, F. Characterization of adsorbents by energy profile of adsorbed molecules. / F. Siperstein, J. A. L. Myers // *Colloids Surf.* – 2001. – Vol. 187. – P. 73–81. – DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00624-0.

12. Myers, A. L. Adsorption in porous materials at high pressure: Theory and experiment. / A. L. Myers, P. A. Monson // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18. – P. 10261–10273. – DOI: 10.1021/la026399h.

13. Determination of isosteric heat of adsorption by quenched solid density functional theory. / R. T. Cimino, P. Kowalczyk, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark // *Langmuir*. – 2017. – Vol. 33. – P. 1769–1779. – DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b04119.

14. Askalany, A. A. Towards an accurate estimation of the isosteric heat of adsorption – A correlation with the potential theory. / A. A. Askalany, B. B. Saha. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 490. – P. 59–63. – DOI: 10.1016/j.jcis.2016.11.040.

15. Chakraborty, A. On the thermodynamic modeling of the isosteric heat of adsorption and comparison with experiments. / A. Chakraborty, B. B. Saha, S. Koyama // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – P. 171901. – DOI: 10.1063/1.2360925.

16. Adsorption thermodynamics of silica gel-water systems. / A. Chakraborty, B. B. Saha, S. Koyama, K. Srinivasan // *J. Chem. Eng. Data*. – 2009. – Vol. 54. – P. 448–452. – DOI: 10.1021/jc800458k.

17. Chakraborty, A. Specific heat capacity of a single component adsorbent—Adsorbate system. / A. Chakraborty, B. B. Saha, S. Koyama // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 90. – P. 171902. – DOI: 10.1063/1.2731438.

18. Pan, H. Examination of the approximations used in determining the isosteric heat of adsorption from the clausius-clapeyron equation. / H. Pan, J. A.

Ritter, P. B. Balbuena // *Langmuir*. – 1998. – Vol. 14. – P. 6323–6327. – DOI: 10.1021/LA9803373.

19. Adsorption process of n-alkanes onto BAX-1100 activated carbon: Theoretical estimation of isosteric heat of adsorption and energy distribution of heterogeneous surfaces. / M. Bergaoui, A. Nakhli, S. Al-Muhtaseb, M. Khalfaoui // *J. Mol. Liq.* – 2018. – Vol. 252. – P. 399–407. – DOI: 10.1016/j.molliq.2018.01.016.

20. Myers, A. L. Thermodynamics of adsorption in porous materials. / A. L. Myers // *J. AlChE*. – 2002. – Vol. 48. – P. 145–160. – DOI: 10.1002/aic.690480115.

21. Bhatia, S. K. Optimum conditions for adsorptive storage. / S. K. Bhatia, A. L. Myers // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22. – P. 1688–1700. – DOI: 10.1021/la0523816.

22. Lee, S. J. Can Metal-Organic Frameworks attain new DOE targets for on-board methane storage by increasing methane heat of adsorption? / S. J. Lee, Y. S. Bae // *J. Phys. Chem.* – 2014. – Vol. 118. – P. 19833–19841. – DOI: 10.1021/jp504983e.

23. Prediction of thermodynamic properties of adsorbed gases in zeolitic imidazolate frameworks. / H. Amrouche, B. Creton, F. Siperstein, C. Nieto-Draghi // *RSC Adv.* – 2012. – Vol. 2. – P. 6028–6035. – DOI: 10.1039/C2RA00025C.

24. Sircar, S. Basic research needs for design of adsorptive gas separation processes. / S. Sircar // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – Vol. 45. – P. 5435–5448. – DOI: 10.1021/ie051056a.

25. Wang, Y. Study of heat of adsorption across the capillary condensation in cylindrical pores. / Y. Wang, D. D. Do, D. Nicholson // *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* – 2011. – Vol. 380. – P. 66–78. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.02.016.

26. Dhar, H.P. On the form of adsorption isotherms for substitutional adsorption of molecules of different sizes. / H. P. Dhar, B. E. Conway, K. M. Joshi // *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* – 1973. – Vol. 11. – P. 789–798. – DOI: 10.1016/0013-4686(73)85030-3.

27. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. / I. Langmuir // J. Am. Chem. Soc. – 1918. – Vol.40. – P. 1361–1403. – DOI: 10.1021/ja02242a004.

28. Inhibition effects of some Schiff's bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. / R. A. Prabhu, T. V. Venkatesha, A. V. Shanbhag [et al.] // Corros. Sci. – 2008. – Vol. 50. – P. 3356–3362. – DOI: j.corsci.2008.09.009.

29. Adsorption behaviour of n-hexylamine at the Hg/water interphase and its comparison with a molecular model accounting for local order. / M, Carla, G. Aloisi, M. L. Foresti, R. Guidelli // J. Electroanal. Chem. – 1986. – Vol. 197. – P. 123–141. – DOI:10.1016/0022-0728(86)80143-7.

30. Parsons, R. Adsorption of urea at the mercury – water interface / R. Parsons, R. Peat, R. M. Reeves // J. Electroanal. Chem. – 1975. – Vol.62. – P. 151. – DOI: 10.1016/0022-0728(75)80033-7.

31. Atkins, P. Physical Chemistry / P. Atkins, J. Paula. – Ninth Ed. – New York: Oxford University Press., 2010. – 972 p. – ISBN 1-4292-3127-0.

32. Intra-inter-molecular synergistic inhibition effect of sulfonate surfactant and 2-benzothiazolethiol on carbon steel corrosion in 3.5% NaCl solution. / H. Zhu, X. Li, X. Lu [et al.] // Corros. Sci. – 2021. – Vol. 182. – P. 109291. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109291.

33. Smith, R. M. Critical Stability Constants Inorganic Stability Constants Inorganic Ligands / R. M. Smith, A. E. Martell. – New York: Springer Science, 1976. – 257 p. – ISBN 978-0306352140.

34. Acid Corrosion Inhibition of Nickel by 2-(Triphenosporanylidene) Succinic Anhydride. / E. Khamis, F. Bellucci, R. M. Latanision, E. S. El-Ashry // Corrosion. – 1991. – Vol. 47. – P. 677–686. – DOI: /10.5006/1.3585307.

35. Kokalj, A. Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed? / A. Kokalj // J. Corros. Sci. – 2021. – Vol.196. – P. 109939. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109939.

36. Bizzotto, D. Adsorption of insoluble surfactants at the Au (111)/solution interface. / D. Bizzotto, J. Lipkowski // *Progress Surf Sci.* – 1995. – Vol. 50. – P. 237-246. – DOI: 10.1016/0079-6816(95)00058-5.

37. Electrochemical and Neutron Reflectivity Characterization of Dodecyl Sulfate Adsorption and Aggregation at the Gold-Water Interface. / I. Burgess, V. Zamlynny, G. Szymanski, J. Lipkowski // *Langmuir.* – 2001. – Vol. 17. – P. 3355–3367. – DOI: 10.1021/la001628q.

38. Adsorption of Naphthalene on Solid Metal Electrodes. Relationships of Organic Compounds / J. O'M. Bockris, M. J. Green, D. A. J. Swinkels [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1960. – Vol. 111. – No. 6. – DOI: 10.1149/1.2426223.

39. Bockris, J. O'M. Adsorption of n-Decylamine on Solid Metal Electrodes. / J. O'M. Bockris, D. A. J. Swinkels // *J. Electrochem. Soc.* – 1964. – Vol.111. – No. 6. - P. 736. – DOI: 10.1149/1.2426222.

40. Ramesh, S. V. N-[4-(diethylamino)benzylidene]-3-{{[8- (trifluoromethyl) quinolin-4-yl]thio}propano hydrazide) as an effective inhibitor of mild steel corrosion in acid media. / S. V. Ramesh, A. V. Adhikari // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – Vol.115. – No. 6. - P. 618-627. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2009.01.024.

41. AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. / A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov // *Corros. Sci.* – 2003. – Vol. 45. – P. 33–58. – DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00072-0.

42. Keles, H. Experimental and theoretical investigation of inhibition behavior of 2-((4-(dimethylamino)benzylidene)amino)benzenethiol for carbon steel in HCl solution. / H. Keles, M. Keles, K. Sayın // *Corros. Sci.* – 2021. – Vol.184. – P. 109376. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109376

43. Efficient Monte Carlo methods for the simulation of catalytic surface reactions. / J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers [et al.] // *Corros. Sci.* – 1998. – Vol. 58. – P. 2598-2610. – DOI: 10.1103/PhysRevE.58.2598.

44. Chorkendorff, I. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics / I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet. – Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – Second Ed. – 477 p. – ISBN 978-3527316724.

45. Spectroscopic Characterization of Polymer Adsorption at the Air-Solution Interface. / Y. Ren, M. S. Shoichet, T. J. McCarthy, S. L. Hsu // *Macromolecules*. – 1995. – Vol. 28. – P. 358–364. – DOI: 0024-9297/95/2228-0358\$09.00/0.

46. Penfold, J. Neutron reflectivity and soft condensed matter. / J. Penfold // *Current Opinion in Colloid & Interface Science* – 2002. – Vol.7. – P. 139-147. – DOI: 10.1016/S1359-0294(02)00015-8/

47. Mang, H. Ellipsometric study of surfactant adsorption at the aqueous solution/air interface. / H. Mang, G. H. Findenegg // *Current Opinion in Colloid Science* – 1980. – Vol.258. – P. 428-432. – DOI: 10.1007/BF01480836.

48. In situ assessment of the contact angles of nanoparticles adsorbed at fluid interfaces by multiple angle of incidence ellipsometry. / A. Stocco, G. Su, M. Nobili [et al.] // *Soft Matter*. – 2014. – Vol. 10. – P. 6999-7007. – DOI: 10.1039/c4sm00482e.

49. Dynamic Surface Tension and Adsorption Kinetics of β -Casein at the Solution/Air Interface. / R. Miller, V. B. Fainerman, E. V. Aksenenko [et al.] // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20. – P. 771-777. – DOI: 10.1021/la030332s.

50. Lactoglobulin adsorption layers at the water/air surface: 1. Adsorption kinetics and surface pressure isotherm: Effect of pH and ionic strength. / V. Ulaganathana, I. Retzlaff, J. Y. Wona [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – Vol. 519. – P. 153-160. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.03.008.

51. Guckeisen, T. Effect of pH and urea on the proteins secondary structure at the water/air interface and in solution. / T. Guckeisen, S. Hosseinpour, W. Peukert // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – Vol.590. – P. 38-49. – DOI: 10.1016/j.jcis.2021.01.015.

52. Vittal, R. Beneficial role of surfactants in electrochemistry and in the modification of electrodes. / R. Vittal, H. Gomathi, K. J. Kim // *Adv. Coll. Interface Sci.* – 2006. – Vol.119. – P. 55-68. – DOI: 10.1016/j.cis.2005.09.004.

53. Adamson, A. W. Physical chemistry of surfaces / A. W. Adamson, A. P. Gast. – New York: Wiley, 1997. – Sixth Ed. – 808 p. – ISBN 978-0-471-14873-9.

54. Шрайер, Л. Л. Коррозия: Справочное издание / Л. Л. Шрайер; сокр. пер. с англ. В. С. Синявского – Москва: Металлургия, 1981. – 632 с.

55. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. / C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith. // *J. Chem. Soc.* – 1960. – P. 3973-3993. – DOI: 10.1039/jr9600003973.

56. Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. / S. Kalam, S. Abu-Khamsin, M. Kamal [et al.] // *ACS Omega.* – 2021. – Vol. 6. – P. 32342-32348. – DOI: 10.1021/acsomega.1c04661.

57. Juan, M. D. Impact and repercussions of the Ostwald-de Izaguirre theory for adsorption from liquid mixtures: A 100-year perspective. / M. D. Juan // *Adv. Coll. Interface Sci.* – 2023. – Vol. 321. – P. 103034. – DOI: 10.1016/j.cis.2023.103034.

58. Synthesis, Characterization of P(CH/AA-co-AM) and Adsorptive Removal of Pb (II) ions from Aqueous Solution: Thermodynamic Study. / A. Aljeboree, M. A. Mahdi, R. A. Mohammed [et al.] // *NeuroQuantology.* – 2021. – Vol. 19. – P. 137-143. – DOI: 10.14704/nq.2021.19.7.NQ21096.

59. Abbas, E. Adsorption of Pb (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions by Red Earth. / E. Abbas, E. Hadi // *MethodsX.* – 2020. – Vol. 7. – P. 100804. – DOI: 10.1016/j.mex.2020.100804.

60. Saraydın, D. An evaluation on S-type adsorption isotherm in the model of crosslinked polyhydroxamates/oxazine dyes/water interactions. / D. Saraydın, Y. Işıkvır, E. Karadağ // *Adsorption.* – 2022. – Vol. 28. – P. 249-260. – DOI: 10.1007/s10450-022-00367-7.

61. Adsorption and removal of phenoxy acetic herbicides from water by using commercial activated carbons: experimental and computational studies. / A. Spaltro, M. Pila, S. Simonetti [et al.] // *Journal of Contaminant Hydrology*. – 2018. – Vol. 218. – P. 84-93. – DOI: 10.1016/j.jconhyd.2018.10.003.

62. Electrochemical studies of prothioconazole as a novel corrosion inhibitor for copper in acidic solutions. / Z. Tao, Y. Li, Y. Peng [et al.] // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10. – P. 21517-21529. – DOI: 10.1039/d0ra02919j.

63. Kokalj, A. On the use of the Langmuir and other adsorption isotherms in corrosion inhibition. / A. Kokalj // *Corros. Sci.* – 2023. – No. 217. – DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111112.

64. Walczak, M. S. Determining Gibbs energies of adsorption from corrosion inhibition efficiencies: Is it a reliable approach? / M. S. Walczak, P. Morales-Gil, R. Lindsay // *Corros. Sci.* – 2019. – Vol. 155. – P. 182-185. – DOI: 10.1016/j.corsci.2019.04.040.

65. Kokalj, A. Molecular modeling of organic corrosion inhibitors: calculations, pitfalls, and conceptualization of molecule-surface bonding. / A. Kokalj // *Corros. Sci.* – 2021. – Vol. 193. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109650.

66. Schreiber, F. Structure and growth of self-assembling monolayers. / F. Schreiber // *Prog. Surf. Sci.* – 2000. – Vol. 65. – P. 151-257. – DOI: 10.1016/s0079-6816(00)00024-1.

67. Complex molecules on a flat metal surface: Large distortions induced by chemisorption can make physisorption energetically more favorable. / X. Shi, R. Q. Zhang, C. Minot [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 1. – DOI: 10.1021/jz1011753.

68. Нечаев А. В. Электрохимия и коррозия металлов : учебное электронное текстовое издание / А. В. Нечаев; науч. ред. М. Г. Иванов. – Екатеринбург : УрФУ, 2014. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

69. Афанасьев, Б. Н. Физическая химия : учебное пособие / Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова. – Санкт-Петербург : Лань, 2012. – 416 с. – ISBN 978-5-8114-1402-4

70. Lipkowski, J. Molecular Adsorption at Gold and Silver Electrodes in Adsorption of Molecules at Metal Electrodes / J. Lipkowski, L. Stolberg. – New York: Wiley, 1992. – 414 p. – ISBN 978-0895737861.

71. Ding, Z. A topological model for predicting adsorption energies of polycyclic aromatic hydrocarbons on late-transition metal surfaces. / Z. Ding, M. Tommasini, M. Maestri // Reaction Chemistry and Engineering. – 2019. – Vol. 4. – P. 410-417. – DOI: 10.1039/C8RE00229K.

72. Controlling the Adsorption of Aromatic Compounds on Pt(111) with Oxygenate Substituents: From DFT to Simple Molecular Descriptors. / R. Réocreux, M. Huynh, C. Michel, P. Sautet // J. Phys. Chem. Lett. – 2016. – Vol. 7. – P. 2074-2079. – DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b00612.

73. Bockris, J. O'M. The mechanism of corrosion inhibition of iron in acid solutions by acetylenic alcohols. / J. O'M. Bockris, B. Yang // J. Electrochem. Soc. – 1991. – Vol. 138. – P. 2237-2252. – DOI: 10.1149/1.2085956.

74. Kovacevic, N. Analysis of molecular electronic structure of imidazole- and benzimidazole- based inhibitors: A simple recipe for qualitative estimation of chemical hardness. / N. Kovacevic, A. Kokalj // Corros. Sci. – 2011. – Vol. 53. – P. 909-921. – DOI: 10.1016/j.corsci.2010.11.016.

75. Bizzotto, D. Electrochemical and spectroscopic studies of the mechanism of monolayer and multilayer adsorption of an insoluble surfactant at the Au (111) electrolyte interface / D. Bizzotto, J. Lipkowski // J. Electroanal. Chem. – 1996. – Vol. 71. – P. 33-43. – DOI: 10.1016/0022-0728(96)04537-8.

76. Потенциометрические и вольтамперометрические методы исследования и анализа : учеб.-метод. пособие / Н. А. Малахова, А. В. Ивойлова, Н. Н. Малышева [и др.] – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 160 с. – ISBN 978-5-7996-2617-4.

77. Sholtz, F. Electroanalytical Methods / F. Sholtz, A. M. Bond, R. G. Compton [et al.] – Heidelberg: Springer Berlin, 2010. – 359 p. – ISBN 978-3-642-02915-8.

78. Rezaei, B. Electrochemical detection techniques in biosensor applications. / B. Rezaei, N. Irannejad // *Electrochemical Biosensors*. – 2019. – P. 11-43. – DOI: 10.1016/b978-0-12-816491-4.00002-4.

79. Bard, A. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* / A. Bard, L. Folkner. – New York: Wiley, 2000. – Second Ed. – 864 p. – ISBN 978-0471043720.

80. Импедансная спектроскопия: теория и применение : учеб. пособие / Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, З. А. Михайловская [и др.] – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 156 с. – ISBN 978-5-7996-2067-7.

81. Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications* / J. R. Macdonald; ed. E. Barsoukov. – Second Ed. – New Jersey : A John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 595 p. – ISBN 978-1119074083.

82. General Equivalent Circuits for Faradaic Electrode Processes Under Electrochemical Reaction Control. / X. Wu, H. Ma, S. Chen [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – Vol. 146. – P. 1847-1853. – DOI: 10.1149/1.1391854

83. The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element. / G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters // *J. Electroanal. Chem.* – 1984. – Vol. 176. – P. 275-295. – DOI: 10.1016/s0022-0728(84)80324-1.

84. Дамаскин, Б. Б. Адсорбция органических соединений на электродах / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков – Москва : Наука, 1968. – 334 с.

85. Coll, H. The Stability of FeCl^{++} in Perchlorate Solutions. / H. Coll, R. V. Nauman, P. W. West // *Amer. Chem. Soc.* – 1959. – Vol. 81. – P. 1284-1288. – DOI: 10.1021/ja01515a005.

86. Johansson, L. The Role of the perchlorate ion as ligand in solution. / L. Johansson // *Coord. Chem. Rev.* – 1974. – Vol. 12. – P. 241-261. – DOI: 10.1016/S0010-8545(00)82022-6.

87. Samec, Z. The effect of the double layer on the rate of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ reaction on a platinum electrode and the contemporary electron transfer theory. / Z.

Samec, J. Weber // J. Electroanal. Chem.— 1977. — Vol. 77. — P. 163-180. — DOI:10.1016/S0022-0728(77)80469-5.

88. Clavilier, J. Etude de l'interface de l'or polycristallin au contact de solutions aqueuses de perchlorate de potassium et d'acide perchlorique. / J. Clavilier, C. N. Van Huong // J. Electroanal. Chem. — 1977. — Vol. 80. — P. 101-114. — DOI:10.1016/S0022-0728(77)80106-X.

89. Bockris, J. O'M. Modern Electrochemistry / J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy. — New York: Plenum Publishers, 2000. — Second Ed. — 817 p. — ISBN 978-0306465987.

90. Hung, N. C. Kinetics of the Ferrous/Ferric Electrode Reaction in the Absence of Chloride Catalysis. / N. C. Hung, Z. Nagy // J. Electrochem. Soc. — 1987. — Vol. 134. — P. 2215-2220. — DOI: 10.1149/1.2100854.

91. Bastidas, J. Substitutional inhibition mechanism of mild steel hydrochloric acid corrosion by hexylamine and dodecylamine. / J. Bastidas, J. Polo, E. Cano // J. Appl. Electrochem. — 2000. — Vol. 30. — P. 1173-1177. — DOI: 10.1023/A:1004036430497.

92. Singh, D. N. The role of metal cations in improving the inhibitive performance of examine on the corrosion of steel in hydrochloric acid solution. / D. N. Singh, T. B. Singh, B. Gaur // Corr. Sci. — 1995. — Vol. 37. — P. 1005-1019. — DOI: 10.1016/0010-938x(95)00010-h.

93. Johnson, D.C. Electrocatalysis of the Reduction of Iron (III) by Halides Adsorbed at Platinum Electrodes in Perchloric Acid Solutions. / D. C. Johnson, E. W. Resnick // Analyt. Chem. — 1977. — Vol. 49. — P. 1918-1924. — DOI: 10.1021/ac50021a012.

94. Snell, F. D. Colorimetric Methods of Analysis / F. D. Snell, C. T. Snell. — New York: D. Van Nostrand Company, Inc., 1954. — Second Ed. — 264 p.

95. Weber, J. The effect of anion adsorption on the kinetics of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ reaction on Pt and Au electrodes in HClO_4 . / J. Weber, Z. Samec, V. Marecek // J. Electroanal. Chem. — 1978. — Vol. 89. — P. 271-288. — DOI: 10.1016/S0022-0728(78)80190-9.

96. Catalytic effect of under-potential deposited layers on the ferrous/ferric outer-sphere electrode reaction. / Z. Nagy, L. A. Curtis, N. C. Hung [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 1992. – Vol. 325. – P. 313-324. – DOI: 10.1016/0022-0728(92)80121-J.

97. Angell, D. H. The Kinetics of the ferrous/ferric and ferro/ferricyanide reactions at platinum and gold electrodes: Part I. Kinetics at bare-metal surfaces. / D. H. Angell, T. Dickinson // J. Electroanal. Chem. – 1972. – Vol. 35. – P. 55-72. – DOI: 10.1016/S0022-0728(72)80294-8. THE

98. Rusanov, A. I. Interfacial Tensiometry / A.I. Rusanov, V.A. Prokhorov. – Amsterdam : Elsevier, 1996. – Second Ed. – 424 p. – ISBN 978-0444543943.

99. Dynamic surface tension of biological liquids in medicine / Ю. Б. Y.N. Kazakov, O.V. Sinyachenko, V.B. Fainerman [et al.] –Amsterdam : Elsevier, 2000. – First Ed. –388 p. – ISBN 9780080530598.

100. Surface Tension and Aggregation Properties of Novel Cationic Gemini Surfactants with Diethylammonium Headgroups and a Diamido Spacer. / Q. Zhang, Z. Gao, F. Xu [et al.] // Langmuir. – 2012. – Vol. 28. – No. 33. – P. 11979-11987. – DOI: 10.1021/la3011212

101. Corrosion inhibition and adsorption features of novel bioactive cationic surfactants bearing benzenesulphonamide on C1018-steel under sweet conditions: Combined modeling and experimental approaches. / M. Hany, K. Abd El-Lateef, K. Shalabi, A. H. Tantawy // J. Mol. Liquids. – 2020. – Vol. 320. – P. 114564. – DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114564.

102. Gomez-Marin, A. M. Sequential Pt(111) oxide formation in perchloric acid: An electrochemical study of surface species inter-conversion. / A. M. Gomez-Marin, J. Clavilier, J. M. Feliu // J. Electroanal. Chem. – 2013. – Vol. 688. – P. 360-370. – DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.07.016.

103. Gomez-Marin, A. M. Oxide growth dynamics at Pt(111) in absence of specific adsorption: A mechanistic study. / A. M. Gomez-Marin, J. M. Feliu // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 104. – P. 367-377. – DOI: 10.1016/j.electacta.2012.10.075.

104. Cottrell, F. G. Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem. / F. G. Cottrell // Zeit. Phys. Chem. – 1903. – Vol. 42. – P. 386-431. – DOI: 10.1515/zpch-1903-4229.

105. Allen, P. L. Electrochemistry of sulphur. Part 1. Overpotential in the discharge of the sulphide ion. / P. L. Allen, A. Hickling // Trans. Faraday Soc. – 1957. – Vol. 53. – P. 1626-1635. – DOI: 10.1039/TF9575301626.

106. Benari, M. D. Electrochemical characteristics of the iron(III)/iron(II) system in dimethylsulphoxide solutions. / M. D. Benari, G. T. Hefter // Electrochim. Acta. – 1991. – Vol. 36. – P. 471-477. – DOI: 10.1016/0013-4686(91)85131-P.

107. Jahn, D. Rates of Electrode Processes by the Rotating Disk Method. / D. Jahn, W. Vielstich // J. Electrochem. Soc. – 1962. – Vol. 109. – P. 849-852. – DOI: 10.1149/1.2425567.

108. Delahay, P. Double Layer and Electrode Kinetics / P. Delahay – New York : Interscience, 1965. – 321 p. – ISBN 978-0470206003.

109. Randles, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. Part 3. Electron exchange reactions. / J. E. B. Randles, K. W. Somerton // Trans. Faraday Soc. – 1952. – Vol. 48. – P. 937-950. – DOI: 10.1039/TF9524800937.

110. Anson, F. C. Exchange Current Densities for Fe(II)-Fe(III) Solutions in Sulfuric Acid and Perchloric Acid. / F. C. Anson // Anal. Chem. – 1961. – Vol. 33. – P. 939-942. – DOI: 10.1021/ac60175a037.

111. Jordan, J. Electrode kinetics by hydrodynamic voltammetry-study of ferrous-ferric, ferrocyanide-ferricyanide and iodide-iodine systems. / J. Jordan, R. A. Javic // Electrochim. Acta. – 1962. – Vol. 6. – P. 23-33. – DOI: 10.1016/0013-4686(62)87021-2.

112. Suzuki, J. Hydrodynamic Voltammetry with the Convection Electrode. IV. The Measurements of the Kinetic Parameters of the Electrode Reaction. Part II. / J. Suzuki // Bull. Chem. Soc. – 1970. – Vol. 43. – P. 755-758. – DOI: 10.1246/bcsj.43.755.

113. Randles, J. E. B. A cathode ray polarograph. Part II. The current-voltage curves. / J. E. B. Randles // *Trans. Faraday Soc.* – 1948. – Vol. 44. – P. 327-338. – DOI: 10.1039/TF9484400327.

114. Sevcik, A. Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. / A. Sevcik // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1948. – Vol. 13. – P. 349-377. – DOI: 10.1135/cccc19480349.

115. Scholz, F. *Electroanalytical Methods – Guide to Experiments and Applications* / F. Scholz – Berlin : Springer, 2005. – First Ed. – 359 p. – ISBN 978-3-642-07591-9.

116. Macdonald, J. R. Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes. / J. R. Macdonald // *J. Electroanal. Chem.* – 1987. – Vol. 233. – P. 25-50. – DOI: 10.1016/0022-0728(87)85249-X.

117. *Electrochemical Impedance* / Z. Stoyanov, B. Grafov, B. Savova-Stoyanova, V. Elkin – Moscow : Nauka, 1991. – 336 p.

118. Samec, Z. Ultraslow Kinetics of the Ferric/Ferrous Electron Transfer Reaction on Au(110) Electrode in Perchloric Acid Solutions. / Z. Samec // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – Vol. 146. – P. 3349-3356. – DOI: 10.1149/1.1392476.

119. Popova, A. Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles. / A. Popova // *Corros. Sci.* – 2007. – Vol. 49. – P. 2144-2158. – DOI: 10.1016/j.corsci.2006.10.020.

120. A new triazole derivative as inhibitor of the acid corrosion of mild steel: electrochemical studies, weight loss determination, SEM and XPS. / F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée // *Appl. Surf. Sci.* – 1999. – Vol. 152. – P. 237-249. – DOI: 10.1016/S0169-4332(99)00322-0.

121. Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution. / M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani [et al.] // *Corros. Sci.* – 2008. – Vol. 50. – P. 2172-2181. – DOI: 10.1016/j.corsci.2008.06.020.

122. Damborene, J. Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2 M hydrochloric acid. / J. Damborene, J. M. Bastidas, A. J. Vhquez // *Electrochim. Acta.* – 1997. – Vol. 42. – P. 455-459. – DOI: 10.1016/S0013-4686(96)00250-2.

123. Ignaczak, A. A theoretical study of the interaction of water molecules with the Cu(100), Ag(100) and Au(100) surfaces. / A. Ignaczak, J. A. N. F. Gomes // *J. Electroanal. Chem.* – 1997. – Vol. 420. – P. 209-221. – DOI: 10.1016/S0022-0728(96)04778-X.otal Electrodes

124. Stillinger, F.H. Water Revisited. / F. H. Stillinger // *Science.* – 1980. – Vol. 209. – P. 451-457. – DOI: 10.1126/science.209.4455.451

125. General and physical chemistry. / M. Davies, P. Johnson, A. F. Wells, H. M. Powell // *Ann. Rep. on the Prog. of Chem.* – 1946. – Vol. 43. – P. 5-103. – DOI: 10.1039/ar9464300005

126. John, M. Interaction Energy Analysis of Monovalent Inorganic Anions in Bulk Water Versus Air/Water Interface. / M. John, J. M. Herbert, S. K. Paul // *Molecules.* – 2021. – Vol. 26. – P. 6719. – DOI: 10.3390/molecules26216719.

127. Quantifying perchlorate adsorption on Au (111) electrodes. / U. E. Zhumaev, A. S. Lai, I. V. Pobelov [et al.] // *Electrochimica Acta* – 2014. – Vol. 146. – P. 112-118. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.09.013.

128. Ostapenko, G. I. To the Nature of Surfactant Adsorption onto Metallic Surfaces: Interaction with Metal or Hydrophobic Effect? Adsorption of Hexylamine on Platinum / G. I. Ostapenko, N. A. Kalashnikova // *J. Electrochem. Soc.* – 2022. – V.169. – 116502. [https://doi.org/ 10.1149/1945-7111/ac9d07](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac9d07).

129. Ostapenko, G. I. Study of Hexylamine Adsorption on Platinum by Chronoamperometric Method. / N. A. Kalashnikova, G. I. Ostapenko // *J. Electrochem. Soc.* – 2023. – V. 170. – 086501. [https://doi.org/ 10.1149/1945-7111/ace8c5](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ace8c5).

130. Ostapenko, G. I. Investigation of the Hexylamine Adsorption on Platinum By Potentiostatic and Potentiodynamic Methods / G. I. Ostapenko, N.A.

Kalashnikova // Abstracts of the 241st ECS Meeting, May 29 – June 2, Vancouver, Canada. – 2022. – Abstract L01-1933.

131. Ostapenko, G.I. On the Nature of Surfactant Adsorption on Metals: Adsorption of Hexylamine on Platinum / N. A. Kalashnikova, G. I. Ostapenko // Abstracts of the 241st ECS Meeting, May 29 – June 2, Vancouver, Canada. – 2022. – Abstract L01-1932.

132. Калашникова Н.А. Исследование адсорбции гексиламина на платине потенциостатическим методом / Н.А. Калашникова, Г.И. Остапенко // В сборнике «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – Фагран 2024», Материалы X Всероссийской конференции с иностранным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, Воронеж, 23 – 25 сентября 2024. Изд. «Перо» (Москва), с. 62-66.

133. Калашникова Н.А. Исследование адсорбции гексиламина на платиновом электроде импедансным методом / Н.А. Калашникова, Г.И. Остапенко // В сборнике «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – Фагран 2024», Материалы X Всероссийской конференции с иностранным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, Воронеж, 23 – 25 сентября 2024. Изд. «Перо» (Москва), с. 59-62.

134. Ostapenko, G. I. Investigation of Hexylamine Adsorption on Gold in Perchloric Acid / G. I. Ostapenko, N. A. Kalashnikova // Molecules – 2023. – V. 28(13). – 5070. <https://doi.org/10.3390/molecules28135070>.

135. Ostapenko, G. I. Study of Hexylamine Adsorption on a Gold Electrode / G. I. Ostapenko, N. A. Kalashnikova // Abstracts of the PRiME 2024 ECS Meeting, October 6-11– Honolulu, HI – 2024. – Abstract L01-3784.