

deposition: A green alternative? *Journal of Environmental Management*, 2009, vol. 90, pp. 3245-3252.

5. Abbott A.P., McKenzie K.J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, vol. 8, pp. 4265-4279.

6. Protsenko V., Danilov F. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds. *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, pp. 5666-5672.

7. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K. Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts. *Chemistry – A European Journal*, 2004, vol. 10, pp. 3769-3774.

8. Abbott A.P., Al-Barzinjy A.A., Abbott P.D., Frish G., Harris R.C., Hartley J., Ryder K.S. Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and urea. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, vol. 16, pp. 9047-9055.

9. Protsenko V.S., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Danilov F.I. Effect of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 212, pp. 716-722.

10. Ferreira E.S.C., Pereira C.M., Silva A.F. Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr(III) bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, vol. 707, pp. 52-58.

11. McCalman D.C., Sun L., Zhang Y., Brennecke J.F., Maginn E.J., Schneider W.F. Speciation, conductivities, diffusivities, and electrochemical reduction as a function of water content in mixtures of hydrated chromium chloride/choline chloride. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015, vol. 119, pp. 6018-6023.

12. Protsenko V.S., Danilov F.I., Gordiienko V.O., Kwon S.C., Kim M., Lee J.Y. Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 520, pp. 380-383.

УДК 541.138

*В.В. Матвеев*

## ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИНОНОВ ПРИ ОТСУТСТВИИ И НАЛИЧИИ КРИСТАЛЛОВ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепро

С использованием тонкослойной электрохимической ячейки, которая позволяет визуально контролировать процессы на поверхности электрода, изучены особенности потенциодинамических кривых *n*-бензохинона и нафтохинона в зависимости от общего количества активного вещества, нанесенного на электрод. Если количество реагента меньше, чем то, которое может полностью раствориться в электролите, на анодных и катодных кривых наблюдаются «обратимые» пики. Когда количество реагирующего вещества выше, и часть активного вещества кристаллизуется, на потенциодинамических характеристиках появляются «необратимые» максимумы. Емкость этих пиков возрастает. «Обратимые» пики сохраняются, но их амплитуда и соответствующая емкость не растут. Непосредственным наблюдением за процессами на электроде было установлено, что электрохимический процесс восстановления кристаллов хинона до гидрохинона и обратный процесс протекают по механизму: растворение – электрохимическая реакция – кристаллизация, в два этапа. Продуктом первого этапа реакции является кристаллический хингидрон. На втором этапе эти кристаллы растворяются. Каждой стадии перекристаллизации соответствует свой «необратимый» максимум тока. Циклирование сопровождается выносом мелких кристаллов из электродной зоны и их последующим ростом, что приводит к потере емкости.

**Ключевые слова:** электрохимическая перекристаллизация, тонкослойная ячейка, визуальный контроль, потенциодинамика, *n*-бензохинон, нафтохинон.

### *Введение*

Анализируя электрохимические превращения труднорастворимых веществ К. Феттер [1] выделил два возможных пути протекания электрохимического процесса: твердофазный и жидкофазный. В основу деления он положил место локализации реакции. При этом под твердофаз-

ной понимается такая реакция, в ходе которой образование нового соединения происходит внутри твердой фазы. Жидкофазная электрохимическая реакция идет на границе твердой электропроводящей матрицы с электролитом и сопровождается растворением исходного вещества и осаждением продукта.

© В.В. Матвеев, 2016

Во многих случаях вопрос о том, по какому пути идет реакция, например, в случае хиноидных соединений, однозначно не решен.

В работе [2] на основании экспериментальных данных, полученных при наблюдении за кристаллами хиноидных соединений, находящимися на границе раствор/воздух, в процессе их электрохимической поляризации, были выдвинуты представления о твердофазном механизме редокс-процессов.

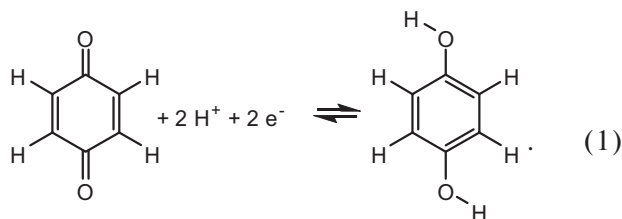
С другой стороны существуют данные, указывающие на жидкофазный механизм рассматриваемого процесса. Так в работе [3] рассмотрено электрохимическое поведение пленок различных органических веществ, в том числе хлоранила и феназина, нанесенных на поверхность платинового электрода. Замечено, что в процессе реакции имеет место перекристаллизация активных веществ. Установлено, что в электрохимическом процессе участвуют лишь тонкие прилегающие к электроду слои активного вещества. Толстые слои кристаллов прорабатываются незначительно.

Первоначально интерес к выяснению механизма электрохимического превращения кристаллов хинонов был связан с возможностью их практического использования в химических источниках тока [4]. Последнее время появились новые работы, которые свидетельствуют о возможности применения хинонов, в частности антрахинона, в литиевых аккумуляторах [5] и электрохимических конденсаторах [6].

С другой стороны, установление механизма реакции позволило бы выяснить оправданность использования хинонов для экспериментальной проверки теории электрохимической перекристаллизации [7–10].

Цель данной работы – показать по какому пути идет превращение труднорастворимых хинонов и выявить особенности потенциодинамических характеристик, которые связаны с наличием твердой фазы активного вещества на электроде.

В качестве активных веществ были взяты хиноидные соединения, для которых кинетика электрохимических превращений в растворе хорошо изучена, в частности система п-бензохинон (Q) – гидрохинон (QH<sub>2</sub>)



Установлено, что в кислых и слабощелочных средах реакция (1) протекает в две быстрые одноэлектронные стадии с промежуточным образованием радикала QH<sup>•</sup> (семихинона) [11–12]. Обычно эти стадии не проявляются и процесс (1) рассматривают как одностадийный перенос двух электронов и протонов. Потенциодинамические исследования твердых фаз проводятся при малой скорости развертки и электрохимическое окисление-восстановление растворенного вещества можно рассматривать как двухэлектронный обратимый процесс.

#### Методика экспериментов

Для выявления особенностей окисления-восстановления хиноидных соединений при наличии твердой фазы в работе использована тонкослойная ячейка, конструкция которой представлена на рис. 1. Электрод (1) выполнен из стеклогуглеродного стержня марки СУ-1200 (НИИ электроугольных изделий, г. Электроугли, Россия) диаметром d<sub>1</sub>=3,1 мм. Стержень вклеен эпоксидной смолой в стеклянную трубку с внешним диаметром d<sub>0</sub>=5,4 мм. Торец трубки со стержнем, отполированный наждачной бумагой и алмазной пастой АСЧ 1/С, служил основанием ячейки. В качестве электрода сравнения (5) использовали хингидронный электрод, изготовленный из стеклянного капилляра с внутренним диаметром ~0,5 мм в виде микропипетки с кончиком диаметром 1÷5 мкм.

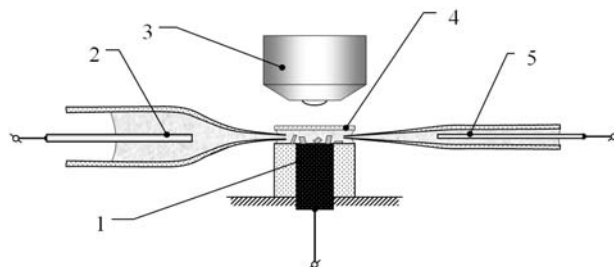


Рис. 1. Электрохимическая ячейка: 1 – рабочий электрод; 2 – вспомогательный электрод; 3 – объектив микроскопа; 4 – покровное стекло; 5 – электрод сравнения

Пипетка заполнялась насыщенным раствором хингидрона в 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Токоотводом служила Pt-проволока диаметром 0,2 мм. Заполнение пипеток хингидроном проводилось в две стадии. Сначала микропипетки заполняли водой, для чего они кипятились в бидистиллированной воде. Для ускорения заполнения применялось вакуумирование. Затем пипетки погружались в раствор серной кислоты, содержащей избыток хингидрона. Раствор нагревался приблизительно до 60°С и поддерживался при этой температуре около часа. После остывания пипетки были готовы к использованию в качестве электродов сравнения. Потенциал хингид-

ронных электродов проверяли по отношению к насыщенному хлорсеребряному электроду (нас. Ag/AgCl).

Вспомогательный электрод (2) представлял собой систему из платиновой проволоки диаметром 0,5 мм и заполненной рабочим раствором электролита стеклянной пипетки внутренним диаметром 4 мм. Кончик пипетки имел диаметр (~10÷15 мкм) больший, чем у электрода сравнения.

Исследуемые вещества: гидрохинон (1,4-дигидроксibenзол, C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>H<sub>6</sub>); 1,4-нафтохинон (C<sub>10</sub>O<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, сокращенно – NQ) наносились на поверхность электрода из спиртовых растворов. Такой способ позволял получать определенные количества веществ на электроде при работе с относительно хорошо растворимыми соединениями. Приготавливались этаноловые растворы с концентрацией QH<sub>2</sub> – 0,001; 0,01; 0,1; 1 моль/л; NQ – 0,001; 0,01; 0,1 моль/л. Раствор с помощью микрошприца (объем: 2, 4, 6, 8 мкл) наносился на рабочий электрод. После испарения растворителя на поверхности оставалась заданная масса вещества в виде микрокристаллов. Гидрохинон использовался в качестве исходного вещества вместо п-бензохинона (Q) из-за быстрой возгонки последнего при комнатной температуре. Во всех случаях рабочим электролитом служил 0,5 М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (марка «х.ч.»).

Экспериментальная установка включала в себя биологический микроскоп МБИ-11, на предметном столике которого крепилось основание ячейки. Электрод сравнения и вспомогательный электрод крепились на трехкоординатных микроманипуляторах из комплекта КМ-2, с помощью которых они подводились к рабочему объему ячейки. Для контроля положения электродов служил торцевой микроскоп МБС-2. При электрохимических исследованиях использовался потенциостат ПИ-50-1 с двухкоординатным потенциометром ПДП-04-002.

Заполнение ячейки электролитом проводилось следующим образом. Покровное стекло помещалось на основание ячейки. Кончик заполненного рабочим электролитом вспомогательного электрода подводился к границе между основанием и стеклом. Под действием капиллярных сил жидкость втягивалась в зазор, ячейка заполнялась. После установления равновесия в зазор между основанием ячейки и покровным стеклом вводился кончик электрода сравнения. Ячейка была готова к работе.

Постоянство толщины слоя раствора поддерживалось благодаря равновесию капиллярных сил в системе рабочий объем – вспомогательный электрод. Потеря электролита за счет испарения компенсировалась поступлением жидкости из вспомогательного электрода.

Для оценки толщины ячейки h, которая зависит от веса покровного стекла и диаметра стеклянных трубок, но не зависит от количества электролита в трубке вспомогательного электрода, использовали следующую процедуру. Вспомогательный электрод заполняли 10<sup>-2</sup> М раствором гидрохинона в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. С помощью последнего, как было описано выше, заполняли рабочий объем ячейки. После установления равновесия вспомогательный электрод отводили, заменяли жидкость в нем чистым раствором серной кислоты и вновь подводили к ячейке. Затем в рабочий объем вводился кончик электрода сравнения. Снимали циклические вольтамперные характеристики при линейной развертке потенциала со скоростью 1·10<sup>-3</sup> В·с<sup>-1</sup>. После стабилизации пиков (3-й–4-й цикл), величина заряда под анодной Q<sub>1</sub> и катодной Q<sub>2</sub> кривыми была равна Q<sub>1</sub>≈Q<sub>2</sub>=6,0·10<sup>-4</sup> Кл.

Поскольку толщина ячейки мала, перемешивание раствора заторможено и активное вещество, находящееся вне зоны рабочего электрода площадью S=πd<sub>1</sub><sup>2</sup>/4, из-за диффузионных ограничений не успевает заметно прореагировать за время прохождения рабочей области потенциалов, систему можно рассматривать как тонкослойную [13]. Учитывая это, количество электричества Q<sub>i</sub>, которое можно получить в ходе анодного (i=1) и катодного (i=2) процесса, можно оценить, полагая, что в реакции участвует лишь реагент, находящийся непосредственно над стеклоуглеродным стержнем, Это величина определяется отношением площади стеклоуглерода S<sub>1</sub> и основания S<sub>0</sub>=πd<sub>0</sub><sup>2</sup>/4 (стеклянной трубки), а также общим количеством электричества Q<sub>j</sub><sup>0</sup>, которое можно теоретически получить при реагировании всего активного вещества, находящегося в объеме ячейки V<sub>0</sub>. Имеем:

$$Q_i \cong Q_j^0 \frac{S_1}{S_0} = nFn_j^0 \frac{S_1}{S_0} = nF(V_0 c_j^0) \frac{S_1}{S_0} = nF(hS_0 c_j^0) \frac{S_1}{S_0} = nFh \left( \frac{\pi}{4} d_1^2 \right) c_j^0, \quad (2)$$

где n<sub>j</sub><sup>0</sup>, c<sub>j</sub><sup>0</sup> – соответственно, общее исходное количество и концентрация в электролите (10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>) активного вещества j (индекс j=1 в дальнейшем соответствует окисленной форме исходного реагента, 2 – восстановленной); n=2 – число электронов, участвующих в реакции; F– число Фарадея. Из (2), зная экспериментальные значения Q<sub>i</sub>, находим, что толщина ячейки h=4Q<sub>i</sub>/πnFd<sub>1</sub><sup>2</sup>c<sub>j</sub><sup>0</sup> 41 мкм. Это значение совпадает с оценкой, полученной при визуальном наблюдении в торцевой микроскоп.

**Результаты и их обсуждение**

Потенциодинамические характеристики  $QH_2$ , полученные в результате экспериментов с различными количествами вещества, приведены на рис. 2.

При малом количестве  $QH_2$  (после заполнения ячейки электролитом кристаллы на электроде отсутствовали) вольтамперные кривые (кривая а) имеют вид, типичный для квазиобратимого процесса (при скорости развертки потенциала  $w=1 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ , разность потенциалов катодного и анодного пиков порядка 50 мВ) [13].

Если количество  $QH_2$  превышало  $n_2^0 = 2 \cdot 10^{-6}$  моль (на поверхности электрода присутствовали кристаллы. I–E характеристики при наличии кристаллов приведены на рис. 2 (кривые б). Они имеют несколько максимумов. Путем визуального наблюдения за ходом процесса с помощью микроскопа МБИ-11 было установлено, что во время прохождения первого анодного максимума происходит растворение прозрачных призм  $QH_2$ . Вместо них появляются и растут темные красно-коричневые иглы кристаллов хингидрона ( $Q \dots QH_2$ ). Во время прохождения второго анодного максимума кристаллы  $Q \dots QH_2$  растворяются. Взамен формируются желтые ромбовидные кристаллы бензохинона. В процессе восстановления кристаллы Q перекристаллизуются в хингидрон (пик  $\Gamma'$ ), а последний восстанавливается до  $QH_2$  (пик  $\Pi'$ ), который выкристаллизуется в кристаллы более крупные, чем исходные.

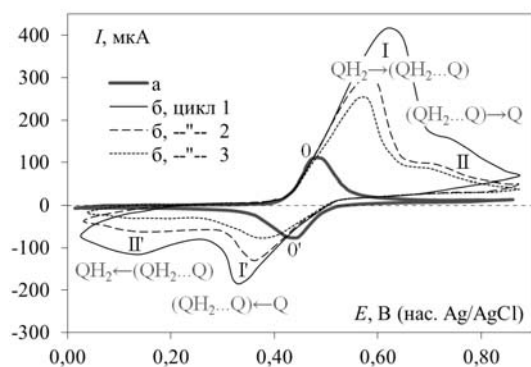


Рис. 2. Потенциодинамические характеристики гидрохинона при отсутствии ( $n_2^0=2 \cdot 10^{-8}$  моль) (а) и наличии ( $n_2^0=2 \cdot 10^{-6}$  моль) (б) кристаллов.  $w=1 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$

Характеристики нафтохинона (рис. 3) аналогичны. При отсутствии кристаллов имеется лишь один анодный и один катодный максимум (кривая а). При наличии кристаллов картина сложная (кривые б). Максимумов несколько. Визуальное наблюдение показало, что мелкие зеленоватые кристаллы NQ при прохождении первого катодного максимума ( $\Gamma'$ ) перекри-

сталлизовываются в иглообразные красноватого оттенка кристаллы нафтохингидрона ( $NQ \dots NQH_2$ ). Последние, при дальнейшем восстановлении (пик  $\Pi'$ ), замещаются прозрачными призмами нафтогидрохинона ( $NQH_2$ ). В процессе окисления, сначала идет перекристаллизации  $NQH_2$  в  $NQ \dots NQH_2$  (пик I), а затем превращение  $NQ \dots NQH_2$  в NQ (пик II).

Наблюдаемое поведение вполне согласуется с представлениями положенными в основу теории электрохимической перекристаллизации [7–10], а полученные потенциодинамические характеристики качественно согласуются с рассчитанными в [7].

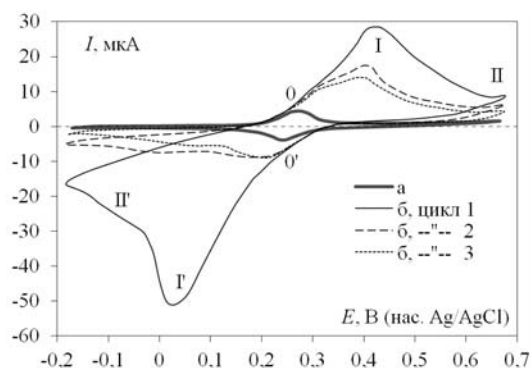


Рис. 3. Потенциодинамические характеристики нафтохинона при отсутствии ( $n_1^0=2 \cdot 10^{-8}$  моль) (а) и наличии ( $n_1^0=4 \cdot 10^{-7}$  моль) (б) кристаллов.  $w=1 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$

Было замечено значительное укрупнение кристаллов в процессе циклирования. Пики на потенциодинамических характеристиках при этом уменьшаются.

Окисление-восстановление той части активного вещества, которая при наличии кристаллов находится в растворенном состоянии, как отдельный процесс на рис. 2 и 3 (кривые б) четко не выявляется. Однако, при уменьшении скорости развертки потенциала наличие максимумов тока ( $0'$  и  $0$ ), проявляются вполне отчетливо лежат вблизи стандартного потенциала, но не обязательно совпадают с ним. Если увеличивать массу кристаллов активного реагента на электроде, пики  $\Gamma'$  (I) и  $\Pi'$  (II), связанные с перекристаллизацией, растут и маскируют «обратимые» пики ( $0'$  и  $0$ ).

По потенциодинамическим I–E характеристикам  $QH_2$ , и NQ, снятым при различных количествах исследуемого вещества, были определены (по первому циклу) суммарные заряды под пиками. Полученные зависимости заряда от исходного количества  $n_j^0$  вещества j в логарифмических координатах приведены на рис. 4. Тонким пунктиром показана прямая, соответствующая полному окислению-восстановлению

исследуемых веществ. Экспериментальные значения лежат ниже, что связано с наличием нерабочей зоны. Когда количество исследуемого вещества на электроде мало, экспериментальные значения лежат на линии почти параллельной теоретической прямой. Если количество  $QH_2$  и  $NQ$  превышает, соответственно,  $\sim 3 \cdot 10^{-7}$  и  $\sim 3 \cdot 10^{-9}$  моль, наблюдается отклонение от линейной зависимости.

При указанных значениях концентрация исследуемого вещества в ячейке достигает насыщения. Действительно, согласно [14,15], растворимость в воде при комнатной температуре  $QH_2$ ,  $Q$  и  $(Q \dots QH_2)$  составляет, соответственно, 0,512 ( $c_2^0$ ), 0,104 ( $c_1^0$ ) и 0,0187 моль·л<sup>-1</sup> ( $c_{12}^0$ ); а для  $NQH_2$ ,  $NQ$  и  $(NQ \dots NQH_2)$ , соответственно,  $5,25 \cdot 10^{-3}$  и  $1,10 \cdot 10^{-3}$ ,  $0,67 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>.

Количество вещества, которое может быть растворено в ячейке  $n_s^0$  можно приближенно оценить по формуле

$$n_s^0 \cong (c_1^0 + c_2^0)V_0 = (c_1^0 + c_2^0)hS_0 = (c_1^0 + c_2^0) \frac{\pi h d_0^2}{4} \quad (3)$$

При толщине ячейки  $h \sim 41$  мкм,  $d_0 = 5,4$  мм и указанных выше значениях растворимостей  $c_1^0$ ,  $c_2^0$  из (4) для гидрохинона имеем  $n_s^0 = 5,78 \cdot 10^{-7}$  моль, для нафтахинона  $6,01 \cdot 10^{-9}$  моль.

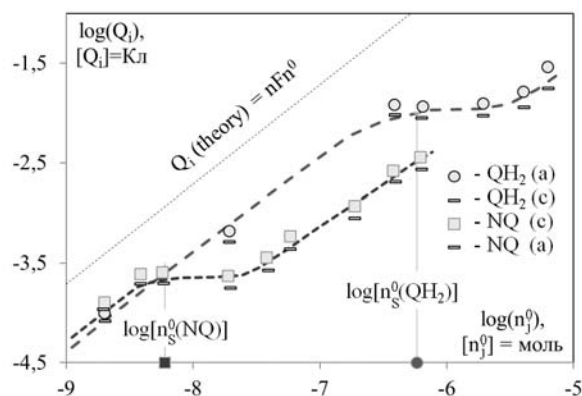


Рис. 4. Зависимость величины заряда  $Q_i$  под анодными (а) и катодными (с) кривыми для гидрохинона и нафтахинона от количества исходного вещества в ячейке  $n^0$

Соответствующие значения  $\log(n_i^0)$  (-6,24 и -8,23) показаны на рис. 4. Они хорошо соответствуют началу перегиба характеристики  $\log(Q_i) - \log(n_i^0)$ . Если количество реагента превышает указанные значения, на электроде присутствуют кристаллы. В ходе электрохимического процесса растворяется, прежде всего, область кристаллов, примыкающая к трехфазной

границе: кристалл – электрод – электролит, что хорошо наблюдалось на кристаллах гидрохинона. В результате кристаллы отрываются от электрода. Мелкие кристаллы ( $\sim 1$  мкм и меньше) под действием броуновских сил разносятся по объему ячейки, крупные оседают вблизи исходного положения и продолжают растворяться. Таким образом, часть кристаллов выносятся из рабочей зоны и не принимают участия в электрохимическом процессе. По этой причине уже на первом цикле часть емкости, связанная с процессами перекристаллизации, теряется, линия  $\log(Q_i) - \log(n_i^0)$  смещается в сторону меньших значений  $\log(Q_i)$ .

В ходе циклирования все больше кристаллов выносятся из рабочей зоны (области над стеклографитовым электродом) и оседают на стекле вне ее, фактически, выпадая из процесса электрохимической перекристаллизации. Осевшие вне рабочей зоны кристаллы постепенно укрупняются за счет растворенного в электролите продукта реакции, что приводит к дополнительной потере емкости (кривые б на рис. 2 и 3).

Следует отметить, что даже при большом количестве активного реагента на электроде, твердофазный процесс не наблюдался. Растворение одних кристаллов и рост других четко прослеживались.

Твердофазная реакция [2] наблюдалась в открытой ячейке, на крупных иглообразных кристаллах гидрохинона (длинной  $\sim 1$  мм, диаметром  $\sim 0,2$  мм), выращенных на платиновом токоподводе и ориентированных приблизительно горизонтально. Кристаллы, для которых был зафиксирован твердофазный процесс (см. фото в [2]), по-видимому, находились над поверхностью раствора, и были лишь у основания смочены мениском электролита. В процессе интенсивного окисления (поляризация 0,5 В) хинон (хингидрон), образующийся в растворе, адсорбировался на поверхности гидрохинона в области мениска, блокировал растворение последнего. В дальнейшем продукт реакции мог мигрировать по твердой фазе, в частности благодаря обмену атомами водорода между соседними молекулами:  $Q \dots QH_2 \leftrightarrow QH_2 \dots Q$  [2].

В случае мелких кристаллов (таких, для которых время полного растворения в чистом растворителе меньше длительности электрохимического процесса), а также при отсутствии ограничений на скорость, собственно, электрохимического процесса (например, за счет ограниченности токопроводящей поверхности контактирующей с электролитом) процесс электрохимической перекристаллизации протекает через стадию растворения. Поскольку коэффициенты диффузии в твердой фазе всегда (за ис-

ключением редких специфических случаев) меньше, чем в жидкостях, а характерное время растворения [9] уменьшается с уменьшением размеров кристаллов, диспергируя твердый реагент, даже при крайне малой его растворимости, можно добиться его перекристаллизации через раствор.

**Выводы**

Установлено, что характер потенциодинамических кривых п-бензохинона и нафтохинона качественно меняется в зависимости от общего количества активного вещества нанесенного на электроде.

Если количество реагента таково, что он может полностью растворяться в электролите, то на анодной и катодной кривых наблюдаются «обратимые» (разность потенциалов между котормы  $\Delta E_{ac} < 50$  мВ) максимумы тока.

При увеличении количества реагента часть активного вещества кристаллизуется. На потенциодинамических характеристиках появляются «необратимые» ( $\Delta E_{ac} > 100$  мВ) максимумы. Емкость под этими максимумами растёт. «Обратимые» максимумы сохраняются, но их амплитуда и соответствующая емкость не растут.

Электрохимический процесс восстановления кристаллов хинонов до соответствующих гидрохинонов и обратный процесс окисления протекает по механизму: растворение – электрохимическая реакция – кристаллизация в две стадии. Продуктом первой стадии реакции является кристаллический хингидрон (нафтохингидрон). На второй стадии происходит его растворение. При этом каждой стадии перекристаллизации отвечает свой «необратимый» максимум тока.

«Обратимые» максимумы могут приближенно быть описаны в рамках теории тонко-слойной вольтамперометрии [13], «необратимые» на основе подхода [7].

В процессе растворения мелкие кристаллы отрываются от поверхности электрода и под действием броуновских сил перемещаются в объеме ячейки. Осевшие вне зоны электрода кристаллы выпадают из электрохимического процесса. Емкость при циклировании быстро уменьшается.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Vetter K.J.* Bedeutung der Löslichkeit von Elektrodenmaterialien Für die kinetik poruser Elektroden // *Chemie-Ing. Techn.* – 1973. – В.45. – № 4. – S.213-216.
2. *Механизм электрохимических окислительно-восстановительных процессов в кристаллах труднорастворимых хиноидных соединений / Барсуков В.З., Матвеев В.В., Ксенжек О.С., Дуновский С.А. // Сборник работ по химическим*

источникам тока. – Л.: ВНИИ, 1981. – С.73-78.

3. *Roullier L., Waldner E., Laviron E.* Electrodes modified by a thick deposit of an organic compound. Mechanism of electron transfer // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – Vol.132. – № 5. – P.1121-1125.
4. *Quinones as rechargeable and regenerable battery cathode materials / H. Alt, H. Binder, A. Kohling, G. Sandstede // J. Electrochem. Soc.* – 1971. – Vol.118. – № 12. – P.1950-1953.
5. *A MC/AQ parasitic composite as cathode material for lithium battery / Z. Lei, W. Wei-kun, W. An-bang, et al. // J. Electrochem. Soc.* – 2011. – Vol.158. – № 9. – P.A991-996.
6. *Anthraquinone on porous carbon nanotubes with improved supercapacitor performance / X. Chen, H. Wang, H. Yi, et al. // J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol.118. – № 16. – P.8262-8270.
7. *Матвеев В.В.* Расчет электрохимических характеристик пористых электродов с полидисперсным кристаллическим составом // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2001. – № 3. – С.96-100
8. *Matveyev V.V.* Modeling of electrochemical processes in the electrodes based on solid active reagents and conductive carbon additives // *New promising electrochemical systems for rechargeable batteries.* – Dordrecht: Springer, 2006. – Vol.229. – P.453-471.
9. *Матвеев В.В.* Теория электрохимической перекристаллизации твердых реагентов пористых электродах // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2011. – № 4(2). – С.55-57.
10. *Матвеев В.В.* Основания теории электрохимической перекристаллизации // *Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць.* – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – С.147-148.
11. *Guin P.S., Das S., Mandal P.C.* Electrochemical reduction of quinones in different media: a review // *International Journal of Electrochemistry.* – 2011. – Vol.2011. – Article ID 816202, 22 pages, <http://dx.doi.org/10.4061/2011/816202>.
12. *Voltammetry of quinones in unbuffered aqueous solution: reassessing the roles of proton transfer and hydrogen bonding in the aqueous electrochemistry of quinones / M. Quan, D. Sanchez, M.F. Wasylkiw, D.K. Smith // J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol.129. – № 42. – P.12847-12856.
13. *Hubbard A.T.* Study of the kinetics of electrochemical reactions by thin-layer voltammetry: I. Theory // *J. Electroanal. Chem.* – 1969. – Vol.22. – № 2. – С.165-174.
14. *Yalkowsky S.H., He Y.* (editors) Handbook of aqueous solubility data. – CRC Press LLC, Boca Raton-London-New York-Washington, 2003. – 1496 p.
15. *Mikheev A.Yu., Lemesh M.V., Pendin A.A.* The properties of graphite electrodes modified by the quinone-hydroquinone system // *Russian J. Phys. Chem. A.* – 2009. – Vol.83. – № 7. – P.1066-1069.

Поступила в редакцию 15.04.2016

POTENTIODYNAMIC CHARACTERISTICS OF QUINONES IN THE ABSENCE AND PRESENCE OF CRYSTALS

V.V. Matveyev

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The changes in potentiodynamic curves of *n*-benzoquinone and naphthoquinone as a function of the total amount of active substance deposited on the electrode have been studied by means of thin-layer electrochemical cell allowing visual control of the processes occurring on electrode surface. If the amount of reagent is smaller than it can be completely dissolved in the electrolyte, «reversible» peaks are observed in anodic and cathodic curves. When the amount of the reactant is higher and the part of the active substance is crystallized, «irreversible» maximums appear in the potentiodynamic curves. The capacity of these peaks increases. «Reversible» peaks remain but their amplitude and the corresponding capacity do not increase. Direct observation of the processes on the electrode revealed that the electrochemical process of the reduction of the quinone crystals with the formation of hydroquinone and the reverse process proceed according to the following mechanism: dissolving; then, electrochemical reaction, and, finally, crystallization, i.e. in two stages. The product of the first stage of the reaction is a crystalline quinhydrone (naphthoquinhydrone). In the second stage, these crystals are dissolving. There is «irreversible» current maximum for each stage of recrystallization. Cycling is accompanied by transferring small crystals from an electrode zone and their subsequent enlargement which results in the loss of capacity.

**Keywords:** electrochemical recrystallization; thin-layer cell; visual control; potentiodynamic; *n*-benzoquinone; naphthoquinone.

REFERENCES

1. Vetter K.J. Bedeutung der Löslichkeit von Electrodenmaterialien für die Kinetik poroser Elektroden [Meaning of solubility of electrode materials for the kinetics of porous electrodes]. *Chemie Ingenieur Technik*, 1973, vol. 45, no. 4, pp. 213-216. (in German).
2. Barsukov V.Z., Matveyev V.V., Ksenzhek O.S., Dunovsky C.A., *Mekhanizm elektrokhimicheskikh oksislitel'no-vosstanovitel'nykh protsessov v kristallakh trudnorastvorimykh khinoidnykh soedinenii* [The mechanism of the electrochemical oxidation-reduction processes in the crystals of sparingly soluble quinoid compounds]. In: *Sbornik rabot po khimicheskim istochnikam toka*. VNIPI Publishers, Leningrad, 1981, pp. 73-78. (in Russian).
3. Roullier L., Waldner E., Laviron E. Electrodes modified by a thick deposit of an organic compound. Mechanism of electron transfer. *Journal of the Electrochemical Society*, 1985, vol. 132, no. 5, pp. 1121-1125.
4. Alt H., Binder H., Kohling A., Sandstede G. Quinones as rechargeable and regenerable battery cathode materials. *Journal of the Electrochemical Society*, 1971, vol. 118, no. 12, pp. 1950-1953.
5. Lei Z., Wei-Kun W., An-Bang W. A MC/AQ parasitic composite as cathode material for lithium battery. *Journal of the Electrochemical Society* 2011, vol. 158, no. 9, pp. A991-A996.
6. Chen X., Wang H., Yi H. Anthraquinone on porous carbon nanotubes with improved supercapacitor performance. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, no.16, pp. 8262-8270.
7. Matveyev V.V. Raschet elektrokhimicheskikh kharakteristik poristykh elektrodov s polidispersnym kristallicheskim sostavom [Calculation of the electrochemical characteristic of the porous electrodes with polydisperse crystalline composition]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2001, vol. 3, pp. 96-100. (in Russian).
8. Matveyev V.V., Modeling of electrochemical processes in the electrodes based on solid active reagents and conductive carbon additives. In: *New promising electrochemical systems for rechargeable batteries*. Springer, Dordrecht, 2006, vol. 229, pp. 453-471.
9. Matveyev V.V. Teoriya elektrokhimicheskoi perekristallizatsii tverdykh reagentov v poristykh elektrodakh [Theory of the electrochemical recrystallization of solid reagents in porous electrodes]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2011, vol. 4(2), pp. 55-57. (in Russian).
10. Matveyev V.V., *Osnovaniya teorii elektrokhimicheskoi perekristallizatsii* [Substantiation of the electrochemical recrystallization theory]. In: *Suchasni problemy elektrokhimii: osvita, nauka, vyrobnytsvo: zbirnyk naukovykh prats'*, NTU «KhPI» Publishers, Kharkiv, 2015, pp. 147-148. (in Russian).
11. Guin P.S., Das S., Mandal P.C. Electrochemical reduction of quinones in different media: a review. *International Journal of Electrochemistry*, 2011, vol. 2011, article ID 816202. Available at: <http://dx.doi.org/10.4061/2011/816202>.
12. Quan M., Sanchez D., Wasylikiw M.F., Smith D.K. Voltammetry of quinones in unbuffered aqueous solution: reassessing the roles of proton transfer and hydrogen bonding in the aqueous electrochemistry of quinones. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, vol. 129, no. 42, pp. 12847-12856.
13. Hubbard A.T. Study of the kinetics of electrochemical reactions by thin-layer voltammetry: I. Theory. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1969, vol. 22, no. 2, pp. 165-174.
14. Yalkowsky S.H., He Y., *Handbook of aqueous solubility data*. CRC Press LLC, Boca Raton—London—New York—Washington, 2003. 1496 p.
15. Mikheev A.Yu., Lemesh M.V., Pendin A.A. The properties of graphite electrodes modified by the quinone—hydroquinone system. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2009, vol. 83, no. 7, pp. 1066-1069.