

**Львівський національний університет  
імені Івана Франка**

**Шевченко Олександр Петрович**

**УДК 543.867+514.84**

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ  
МЕТАЛЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ У ПРОЦЕСАХ  
ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ**

**Спеціальність: 02.00.04 - фізична хімія**

**Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук**

**ЛЬВІВ - 2008**

Дисертацією є рукопис  
Робота виконана на кафедрі загальної та неорганічної хімії  
Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького  
Міністерства освіти та науки України

**Науковий керівник:**

Доктор хімічних наук, професор  
**Мінаєв Борис Пилипович**  
Черкаський національний університет  
імені Богдана Хмельницького  
Завідувач кафедри органічної хімії

**Офіційні опоненти:**

Доктор хімічних наук  
Аксіментьєва Олена Ігорівна  
головний науковий співробітник  
кафедри фізичної та колоїдної хімії  
Львівського національного університету  
імені Івана Франка.

Кандидат хімічних наук  
Кунтий Орест Іванович  
доцент кафедри технології неорганічних матеріалів  
національного університету "Львівська Політехніка".

Захист відбудеться ” ” години на засіданні спеціалізованої вченої  
ради Д.35.051.10 у Львівському Національному університеті імені Івана Франка,  
Міністерства освіти і науки України за адресою: 79005 м. Львів, вул. Кирила і  
Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського Національного  
університету імені Івана Франка .

Автореферат розісланий “ ” “\_\_\_\_\_” 2008р.

Вчений секретар спеціалізованої

вченої ради Д.35.051.10,

Доктор хімічних наук, професор

З.М. Яремко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Створення оптимального електродного матеріалу для кожного електрохімічного процесу є одним з найважливіших завдань сучасної електрохімічної науки – отримання матеріалів з наперед заданими властивостями. Найбільшу потребу у нових електродах, електродах-катализаторах мають енергоємні електрохімічні виробництва, оскільки зниження перенапруги зменшує затрати електроенергії і вартість продукту. Основну групу відомих електродних матеріалів складають, перш за все, метали, сплави, інтерметалічні сполуки. До числа систем з різко вираженими ефектами прискорення, наприклад, до електроокиснення органічних сполук відносяться сплави платина-олово, платина-рений, платина-молібден, палладій-рутеній. В реакціях електровідновлення кисню високими каталітичними властивостями володіють сплави платина-золото, а також сплави типу Pt-Cr-Ta. Більшість відомих електродних матеріалів виготовляються із застосуванням „шляхетних” металів, що значно збільшує їх потребу і зумовлює зростання собівартості кінцевого продукту. Альтернативним шляхом підвищення активності і селективності електродних матеріалів є надання їхній поверхні нових енергетичних і каталітичних властивостей за рахунок створення наноструктурованих гострійних або кластерних систем з використанням менш вартісних, доступних матеріалів.

Наноструктуровані металеві електроди типу кластер-глобула-поверхня є перспективними модельними матеріалами для теоретичних і прикладних досліджень в галузі фізико - хімії електрохімічних процесів. Використання наноструктурованих нікелевих електродів може привести до менш затратного отримання електролітичного водню, забезпечити проведення селективного електросинтезу органічних речовин. Тому дослідження реакцій відновлення за участі таких наноструктурованих поверхонь є важливим, актуальним завданням.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі загальної та неорганічної хімії Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького згідно державних науково-технічних програм Міністерства освіти і науки України за держбюджетною темою (Використання вольтамперометричних методів для дослідження електродних процесів та квантово-хімічний підхід до обґрунтування їх механізму ДР 01070010946). Автор дисертаційної роботи приймав участь у проведенні експериментальних досліджень за даною тематикою.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи було вивчення і обґрунтування можливості застосування наноструктурованих металевих електродів на основі нікелю типу кластер-глобула-поверхня для проведення

електролітичного виділення водню та електро-відновних процесів деяких органічних речовин.

**Досягнення поставленої мети вимагало виконання таких завдань:**

- дослідити електрохімічний процес виділення водню на наноструктурованих металевих електродах нікелю типу кластер-глобула-поверхня та на комбінованих наноструктурованих електродах нікель-платина, нікель-бісмут, нікель-хром ;

- провести дослідження електрохімічних процесів відновлення хлороцтових кислот, нітробензолу, бензойної кислоти, ацетонітрилу, тіамін-броміду на вказаних електродах,

- дослідити вплив на електрохімічну поведінку наноструктурованих металевих електродів типу кластер-глобула-поверхня реакційних умов (рН розчину; концентрації деполяризатора; швидкості накладання потенціалу; додаткового осадження платини, бісмуту, хрому)

- для обґрунтування кінетики відновлювальних процесів на поверхні наноструктурованих електродів провести відповідні квантово-хімічні розрахунки.

**Об'єкт дослідження** - фізико-хімічні процеси на поверхні наноструктурованих металевих електродів нікелю типу кластер-глобула-поверхня, водні розчини хлороцтових кислот, ацетонітрилу, бензойної кислоти, тіамін-броміду, водно-спиртовий розчин нітробензолу.

**Предмет дослідження** - електрохімічна кінетика виділення водню, відновлення хлороцтових та бензойної кислот, нітробензолу, ацетонітрилу, тіамін-броміду.

**Методи дослідження:** вольтамперометричний та хронопотенціометричний методи аналізу; електронні механізми процесів відновлення об'єктів дослідження модельовані розрахунками за методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в наближенні MNDO, AM1, PM3.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше досліджено електрохімічні процеси відновлення на наноструктурованих нікелевих електродах типу кластер-глобула-поверхня, та на комбінованих масивах з хрому, бісмуту, платини. Встановлено, що процес розкладу води з утворенням газоподібної водневої фази проходить на вершинах кластерних елементів наноструктурованої поверхні. Запропоновано механізм процесу електрохімічного виділення водню з водних розчинів, де постачальником утвореного водню на електроді, навіть у досить кислих розчинах, є розряд не лише гідроксоній-йонів, а одночасно і молекул води. Показано, що нікелеві електроди, модифіковані металічними нанорозмірними частинками, цілком придатні для ефективного відновлення органічних речовин. Розраховано кінетичні параметри електровідновлення бензойної кислоти, нітробензолу, ацетонітрилу, тіамін-броміду.

**Практичне значення одержаних результатів.** Наноструктуровані металеві електроди нікелю типу кластер-глобула-поверхня, а також комбіновані

з додатково осадженою платиною можуть бути використані в промислових умовах в якості електродних матеріалів, що дозволило б значно знизити собівартість отриманого водню, важливого екологічно чистого енергоносія майбутнього. Комбіновані наноструктуровані електроди на основі різних металів, можуть бути ефективними електродами для проведення органічних синтезів.

**Особистий внесок здобувача.** Постановка задачі досліджень здійснювалась разом з науковим керівником при безпосередній участі здобувача. Всі експериментальні дослідження, квантово-хімічні розрахунки та їх аналіз проведені дисертантом особисто. Обговорення результатів здійснювалось разом з науковим керівником проф. Мінаєвим Б. П. та проф. Білим О.В.

**Апробація результатів роботи.** Робота доповідалась на: Міжвузівській науково-практичній конференції молодих викладачів та аспірантів м.Черкаси 1995. 20-22 вересня, Всеукраїнській науково-технічній конференції м. Мелітополь, 1996, 15-16 вересня, 1-й міжнародній науковій конференції „Рациональне використання природних ресурсів. Проблеми екології, енергозбереження, економіки, освіти та інформації в умовах ринкових відносин” м.Черкаси, 2001, 25-27 вересня, Міжнародній конференції: „Функціоналізовані матеріали: синтез, властивості та застосування” Київ, 24-29 вересня, 2002 р., Українській конференції „Домбровські хімічні читання 2003”, м. Черкаси 26-28 травня -2003., Одинадцятій науковій конференції Львівські хімічні читання – 2007, м.Львів.-31травня-1 червня 2007

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 8 наукових праць, і 6 тез наукових конференцій різного рівня, в т.ч. 2 – міжнародних.

**Обсяг та структура дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, трьох розділів, висновків та списку використаної літератури (140 найменувань). Дисертація викладена на 137 сторінках друкованого тексту, містить 5 таблиць та 59 рисунків.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

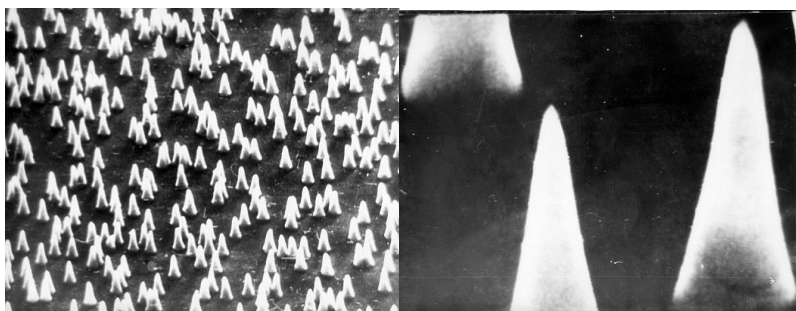
**У вступі** обґрунтовані доцільність та актуальність роботи, сформульовані мета, наукова новизна і практична цінність роботи.

**У першому розділі** проаналізовано залежність перенапруги виділення водню від різних факторів. Вплив на перенапругу виділення водню структури поверхні

електрода. Розглянуті електрохімічні процеси відновлення органічних сполук, зокрема: відновлення органічних кислот та азотовмісних органічних сполук.

У **другому розділі** описані методи проведення електрохімічних досліджень та квантово-хімічних розрахунків. Дана характеристика електродів, їх модифікацій та підготовка до використання. Приведені основні константи для досліджуваних речовин, методика виготовлення розчинів. Електрохімічна кінетика виділення водню, відновлення хлороцтових та бензойної кислот, нітробензолу, ацетонітрилу, тіамін-броміду досліджувалась вольтамперометричним та хронопотенціометричним методами; електронні механізми процесів відновлення об'єктів дослідження модельовані розрахунками за методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в наближенні MNDO, AM1, PM3.

В якості робочих електродів використовували нікелеві наноструктуровані електроди типу кластер-глобула-поверхня. Наноструктуровані електроди типу кластер-глобула-поверхня одержано в інституті фізичної хімії Академії Наук України (рис.1.)



а)

б)

Рис. 1. Наноструктурована поверхня нікелевих електродів:

а) Загальний вигляд поверхні (електронна мікрофотографія (x1400))

б) Окремі елементи поверхні (x14300) з висотою і радіусом заокруглення вершини 50 нм.

Наноструктуровані металеві електроди типу кластер-глобула-поверхня мають товщину близько  $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$  м, на горизонтальній поверхні якої з однієї сторони розміщені відповідні наноструктуровані елементи. Геометричні розміри таких наноструктурованих елементів розподілені практично рівномірно по всій поверхні. При цьому їх вершини знаходяться паралельно одна відносно одної і мають однакову висоту. Вершини не містять дефектів у вигляді загинів і горизонтальних площадок, бокова поверхня елемента конуса гладка. Такі наноструктуровані елементи жорстко закріплені на поверхні і складають з нею

монолітну структуру. Поверхнева концентрація елементів масивів складає  $10^7 \text{ см}^{-1}$ . Площа робочої видимої поверхні масиву в наших дослідженнях складала  $0,2375 \text{ см}^2$ . Для визначення геометричних характеристик створеного масиву використовували метод скануючої мікроскопії. Емісійні властивості наноструктурованих елементів як холодних катодів визначали у спеціальній вакуумній установці. Наноструктуровані електроди піддавали термічному нагріванню при різних температурах у струменях водню, та хімічному травленню у водних розчинах кислот. Результати показали високу стійкість елементів структури по відношенню з поверхнею.

Для дослідження впливу природи металів на електрохімічний процес відновлення, використовували комбіновані наноструктуровані електроди на вершинах яких додатково був осаджений Бісмут, Хром, Ванадій, Платина.

В **третьому розділі** наводяться результати вольтамперометричних досліджень електрохімічного процесу виділення водню на наноструктурованих електродах нікелю в лужних розчинах. Для інтерпритації отриманих результатів нами також проведені дослідження виділення водню на основі поверхні нікелевих наноструктур і на звичайних гладких нікелевих електродах.

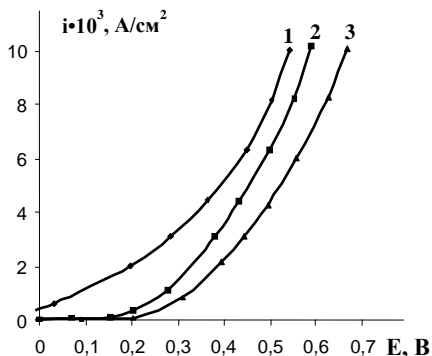


Рис.2. Поляризаційні криві виділення водню у 8 М КОН ( $T=293\pm 3 \text{ }^\circ\text{K}$ ) на електродах: 1. наноструктурований нікелевий електрод; 2 . гладкий нікелевий електрод; 3. основа наноструктурованого нікелевого електрода.

Аналіз поляризаційних кривих (рис.2) вказує, що виділення водню на наноструктурованій поверхні нікелю розпочинається вже при незначному відхиленні потенціалу від рівноважного значення. При електролізі на вершинах кластерів і боковій поверхні конуса потенціал буде мати різне значення. Для наноструктурованих електродів, які використовувалися в даній роботі, нами розрахований для вакуума коефіцієнт підсилення поля досягає величини рівної 160. Якщо товщину основної частини подвійного шару оцінити в декілька молекулярних діаметрів (біля 10 нм), то при потенціалі лише в 1 В електричне поле без підсилення досягає  $10^6 \text{ В/см}$ , а із врахуванням коефіцієнта підсилення

зростає на 2 порядки. За рахунок значного коефіцієнта підсилення для наноструктурованих електродів процес розкладу води з утворенням газоподібної водневої фази проходить на вершинах кластерних елементів наноструктурованої поверхні.

Досліджено стійкість нікелевих наноструктурованих електродів до дії концентрованих лугів, з яких проводиться електрохімічне виділення водню в промислових умовах. Деяке збільшення перенапруги виділення водню при роботі даного електроду більше доби, на нашу думку, пов'язано з пасивацією гострійних структур нікелю. Зміна концентрації лугу в межах 1-8 моль/дм<sup>3</sup> мало впливає на величину перенапруги виділення водню на нікелевих наноструктурованих електродах.

Відомо, що не лише метали платинової групи, але і нікель, володіють здатністю адсорбувати і розчиняти водень. Значні кількості водню нікель може поглинати у високодисперсному стані з добре розвиненою поверхню. Нікелеві масиви гострійних структур мають відносно велику зовнішню поверхню, яка є дзеркально гладкою. З метою дослідження адсорбції отримали потенціодинамічні криві на анодних ділянках яких (рис.3.) є чіткі максимуми, наявність яких можна пов'язати з окисненням розчиненого і адсорбованого водню.

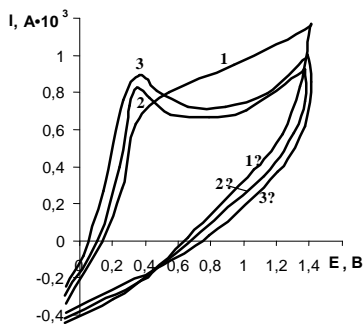


Рис. 3. Потенціодинамічні криві отримані у 2 М КОН ( $T=293\pm 3^{\circ}\text{K}$ ;  $V=5\cdot 10^{-2}$  В/с; 1,2,3, - анодні криві, 1',2',3' - катодні криві):1- катодна поляризація 1 хв;2- катодна поляризація 3 хв;3- катодна поляризація 5 хв.

Найменша величина перенапруги виділення водню на платині. Проте, внаслідок того, що це дуже коштовний метал, в промислових умовах використовувати його для одержання водню електролізом не вигідно. В даній роботі провели дослідження, як впливають на процес і перенапругу виділення водню мікрокількостей платини, що наносили на елементи структур нікелю електрохімічним осадженням. Додаткове осадження платини на вершини нікелевих структур, проводили в досліджуваній чарунці з насиченого розчину  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  при температурі  $293^{\circ}\text{K}$  шляхом подавання 1-3 імпульси, напругою -



0,5 В, протягом часу, що не перевищував 1 секунди. Нерівномірність у розподілі потенціалу від вершини до основи веде до того, що мікрокількості платини осаджуються лише на вершині конуса, а не на всій поверхні електроду. На мікрофотографіях елементів гострих структур, отриманих при збільшенні в 6000–8000 разів, не спостерігається шарів електроосадженої платини. Проте, порівняння потенціодинамічних кривих (рис.4.) вказує на те, що певна кількість атомів платини осаджується на елементах структури і в значній мірі впливає на характер процесу та перенапругу виділення водню. Форма кривої 2 співпадає з формою кривої виділення водню на платині, одержаної в лужних розчинах.

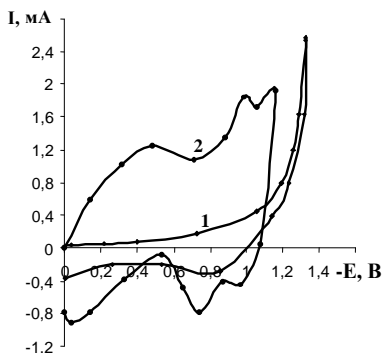


Рис.4. Потенціодинамічні криві виділення водню (2М КОН; T=293°K;  $V=5 \cdot 10^{-2}$  В/с)  
 1. наноструктурований нікелевий електрод;  
 2. наноструктурований нікелевий електрод з додатково осадженою платиною.

Інтенсивність виділення водню на отриманому електроді в 9,6 раз вища в порівнянні з гладким нікелевим електродом, та в 1,5 раз - з гострою структурою нікелю. Тривалий електроліз по виділенню водню на отриманому електроді мало змінює його активність.

В залежності від рН середовища механізм виділення водню буде дещо різним. У водному розчині молекули води координуються навколо йона  $H_3O^+$  лише зі сторони атомів водню. Нами були проведені квантово-хімічні розрахунки гідратних комплексів  $H_3O^+(H_2O)_n$  з різними комбінаціями числа молекул води, комбінованих навколо йона гідроксонію та самого йона гідроксонію. Розрахунки проводили з використанням напівемпіричного методу самоузгодженого поля в наближенні АМ1

Приєднання першого електрону до комплексу  $H_3O^+(H_2O)_3$  веде до зниження енергії НВМО зайнятої одним електроном, система переходить в більш стійкий стан. Зниження загальної енергії при цьому складає 267,5 кДж/моль. Більша частина цієї енергії витрачається на перенесення електрона з електроду в розчин при проходженні електрохімічного процесу. Спінова густина комплексу головним чином розміщена на нейтральній молекулі  $H_2O$ , проте вона має певну делокалізацію і на молекулах води. Спінова густина ( $\rho$ ) на

атомах водню молекули  $\text{H}_2\text{O}$  розміщена не рівномірно  $\rho_3 = 0,25$ ;  $\rho_5 = 0,255$ ;  $\rho_7 = 0,283$ , на атомі кисню вона незначна і складає  $\rho_6 = 0,18$  (номера атомів приведені на рис. 5.); дана нумерація зберігається впродовж всіх розрахунків). Отриманий комплекс  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3^-$  не розпадається, а залишається досить стійким і при цьому може приєднувати ще 1 електрон, так як енергія НВМО залишається негативною.

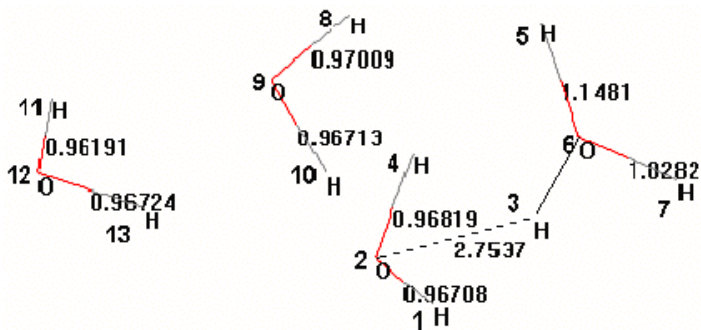


Рис. 5. Оптимізована геометрія комплексу  $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3]^-$

При приєднанні другого електрона утворюється комплекс  $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ , оптимізована геометрія якого подана на рисунку 5. Зв'язок між атомами 2-3 як і раніше є розірваним ( $R_{2,3} = 2,7537 \text{ \AA}$ ), а між атомами 3-6 утворюється новий зв'язок, який має довжину  $R = 1,1343 \text{ \AA}$ , в порівнянні з йоном гідроксонію довжина зв'язку  $\text{O}-\text{H}$  дещо збільшилась. При цьому другий електрон приєднується вже не до йона гідроксонію, а є спільним для комплексу в цілому, так як хвильова функція ВЗМО в утвореному комплексі розміщена як на йоні гідроксонію так і на молекулах води. Тому утворений комплекс  $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3]^-$  хоч і є стійким у відповідності до нашого розрахунку проведеного для вакууму, проте в реальному розчині він легко розпадається за такою схемою:  $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3]^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Таким чином основним процесом, що є постачальником утвореного водню на електроді, в навіть досить кислих розчинах, є розряд не лише гідроксоній-йонів, а одночасно і молекул води.

В **четвертому** розділі проведено дослідження процесу відновлення трихлороцтової (ТХОК) та монохлороцтової (МХОК) кислот на нікелевих гострійних структурах та проведено пошук зв'язку між електронною будовою реагенту, і його електрохімічної активністю і структурою електроду.

Аналіз потенціодинамічних кривих показує, що введення в нейтральний розчин фону МХОК значною мірою його підкислює, а це значно полегшує виділення водню. На відміну від фону, в розчині МХОК, де рН значно нижче, водень інтенсивно починає виділятися вже при  $-0,2 - 0,3 \text{ В}$ . Це підтверджується

дослідженнями із електрохімічного виділення гідрогену на гострійних структурах нікелю в розчинах хлоридної кислоти з таким же значенням рН як і в розчинах МХОК. Проте, паралельно з процесом виділення водню проходить процес дегалогенування монохлороцтової кислоти (рис.6.).

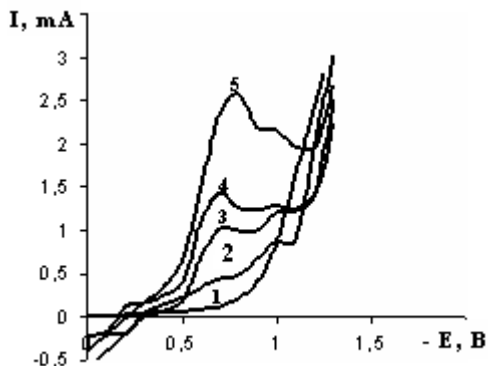


Рис. 6.Потенціодинамічні криві відновлення МХОК на масивах гострійних структур нікелю ( $v=5 \cdot 10^{-2}$  В/с;  $T=293 \pm 3$  °К)  
 1. фоновий розчин  $\text{LiClO}_4$ , 0,5 М;  
 2.  $c(\text{МХОК}) = 0,002$  М;  
 3.  $c(\text{МХОК}) = 0,008$  М;  
 4.  $c(\text{МХОК}) = 0,01$  М;  
 5.  $c(\text{МХОК}) = 0,02$  М.

Підраховано, що процес відновлення МХОК на нікелевих гострійних структурах в порівнянні з процесом, що проходить на звичайному гладкому електроді, відбувається інтенсивніше в 1,5 рази. Для розрахунку кінетичних характеристик електрохімічного процесу відновлення ХОК паралельно із вольтамперометричними проводили і хронопотенціометричні дослідження. На хронопотенціометричних кривих отриманих з розчинів МХОК спостерігається тільки одна хвиля як для процесів, що протікають на гладкому нікелевому електроді так і на електроді з нікелевими гострійними структурами. Відмінність полягає в тому, що при одному і тому ж імпульсі струму довжина хвилі, одержана на нікелевій гострійній структурі, значно більша, ніж та, що одержана на гладкому нікелевому електроді при одній і тій же величині видимої поверхні. Різниця в довжинах хвиль виникає за рахунок того, що на вершини гострійних структур деполаризатор поступає значно легше, ніж на поверхню гладкого електроду. На це вказують, розраховані нами коефіцієнти дифузії ХОК:  $1,34-2,05 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с, для нікелевої структури і  $0,65 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с - для гладкого електроду. Константа швидкості електрохімічної реакції для нікелевих гострійних структур в розчині МХОК майже у півтора рази більше ніж на гладкому нікелевому електроді. Для ТХОК це співвідношення склало 2,5 рази.

Електронні механізми процесів відновлення хлороцтових кислот в даній роботі змодельовані розрахунками одно і двократно заряджених аніонів цих

кислот методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в наближенні MNDO. Як показали проведені розрахунки, розподіл зарядів у аніонів хлороцтових кислот сильно неоднорідний, що сприяє їх взаємодії з наноструктурними елементами катода. Перенесення електрона є лімітуючою стадією, оскільки НВМО є сильно розпушуючою орбіталлю за зв'язком С-Сl у вище згаданих кислотах. Локалізація розриву на одному з С-Сl зв'язків в хлороцтових кислотах сприяє ефект Яна-Теллера, а також слабкі спін-орбітальні взаємодії на атомах галогенів на початковій стадії дисоціації. Приєднання атома гідрогену на кінцевій стадії відбувається за радикальним механізмом, оскільки радикал  $\bullet\text{CH}_2\text{-COO}^-$  утворюється самочинно при відновленні цих кислот.

Перспективними електродними матеріалами для проведення досліджень, зокрема і для проведення органічних електросинтезів, використовують поверхнево модифіковані електроди, коли модифікатор нанорозмірний. В даному розділі також проведено електрохімічне відновлення бензойної кислоти у водних розчинах на модифікованих нанорозмірними частинками нікелевих електродів, а також досліджено вплив на цей процес йонів  $\text{Sn}^{2+}$ .

Як видно з потенціодинамічних кривих (рис.7.), на них є чітко виражені максимуми струму, що свідчить про протікання процесу відновлення електрохімічно активних частинок.

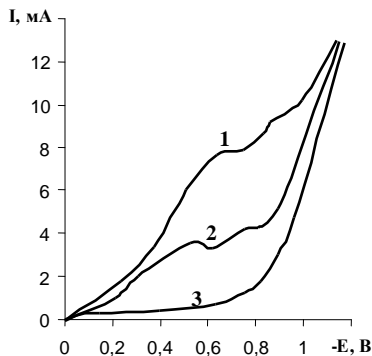


Рис.7.Потенціодинамічні криві відновлення бензойної кислоти

( $293 \pm 3 \text{ K}$ ,  $V = 5 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$ ,  
 $c(\text{LiClO}_4) = 0.5 \text{ моль/ дм}^3$ )

1.  $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 1,97 \cdot 10^{-2} \text{ моль/ дм}^3$ ;
2.  $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/ дм}^3$ ;
3. фонові криві.

Проведені дослідження дозволили розрахувати ряд кінетичних параметрів процесу електровідновлення бензойної кислоти, зокрема, константу швидкості ( $K = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ), коефіцієнт дифузії ( $D = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ), число електронів ( $Z = 4$ ), які приймають участь в процесах, що відповідають першому та другому максимумам струму. Згідно проведених розрахунків для відновлення бензойної кислоти кожному із максимумів струму на вольтамперограмах відповідають по два електрона, що приймають участь в

процесі. Отже, цілком ймовірно, що природа першого максимуму струму пов'язана з утворенням альдегіду, другого - бензилового спирту.

Порівнюючи криві, одержані в розчинах  $0,005 \text{ моль/дм}^3$  бензойної кислоти у відсутності і за наявності  $\text{SnCl}_2$  видно що висота максимуму струму для розчину з йонами  $\text{Sn}^{2+}$  більша в три з лишнім рази у порівнянні з максимальним струмом без них. З проведених досліджень можна зробити висновок, що нікелеві електроди модифіковані металічними нанорозмірними частинками цілком придатні для ефективного відновлення карбокисполук.

В **п'ятому** розділі проведено дослідження електрохімічного каталітичного відновлення ароматичних нітросполук до відповідних амінів. Електрохімічне відновлення є одним з найбільш перспективних методів отримання амінів. Одержані нами потенціодинамічні криві на наноструктурованих електродах нікелю (рис.8.) вказують на те, що в кислому середовищі нітробензол відновлюється за досить складною схемою.

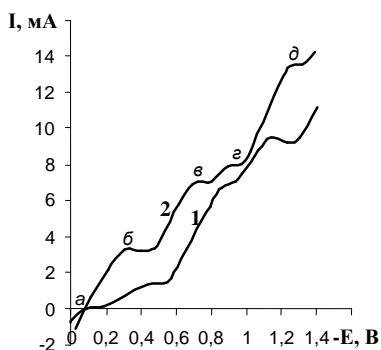


Рис. 8. Потенціодинамічні криві відновлення нітробензолу ( $T=293 \pm 3\text{K}$ ,  $V=1 \cdot 10^{-1} \text{В/с}$ ,  $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)=7 \cdot 10^{-3} \text{М}$ )  
1.  $\text{pH}=4$ ; 2.  $\text{pH}=2$ .

Три - чотири перегини (хвилі) або екстремальні точки на кривих, одержані в розчинах з  $\text{pH} = 2$  (крива 2) дають можливість зробити припущення про постадійний механізм процесу. Криві, отримані на гладких нікелевих електродах, за своєю формою майже не відрізняються від кривих, отриманих на структурах. Проте, як показують наші дослідження інтенсивність процесу відновлення нітробензолу на наноструктурах нікелю у 2,2 рази вища, ніж на гладких нікелевих електродах. Приєднання першого електрона веде до руйнування специфічних півторинних зв'язків у нітрогрупі, що в свою чергу підготовлює її до приєднання протона водню (ділянка *a-b*). В кислих розчинах продуктом одноелектронної реакції є короткоживучі незаряджені вільні радикали. Важливо відмітити, що електронна густина на атомі Оксигену нітрогрупи в даному радикалі при цьому не змінюється, а довжина зв'язку N–O

відповідає  $\pi$ -зв'язку. Тому нітрогрупа гідроксинітробензолу набуває більшої реакційної здатності в порівнянні з молекулою нітробензолу. На нашу думку, на ділянці б-в приєднується наступний електрон, і молекули гідроксинітробензолу перетворюються на нітробензол. Молекули нітробензолу відновлюючись перетворюються у молекули фенілгідроксиламіну. Ці молекули, маючи значну теплоту утворення, є досить стійкими, процес приєднання наступних двох електронів до неї відбувається лише при зміщенні потенціалу на 0,3В в сторону негативних значень. Сила струму на ділянці в-г зростає на малу величину. Тому дана стадія може лімітувати швидкість процесу в цілому. На ділянці г-д утворений фенілгідроксиламін, приєднуючи два електрони, перетворюється в анілін. З енергетичної точки зору дана стадія протікає досить легко. Подальше підвищення сили струму пов'язане з розрядом молекул середовища.

Розраховані кінетичні параметри процесу електровідновлення нітробензолу отримані для екстремальних точок потенціодинамічної подані в таблиці 1.

Таблиця №1

Кінетичні параметри процесу електровідновлення нітробензолу для екстремальних точок потенціодинамічної кривої.

Ділянка кривої	Конст. швидкості (см·с <sup>-1</sup> )	коефіцієнт дифузії (м <sup>2</sup> /с)	Число електронів	$\alpha n_a$
(а-б)	$0,96 \cdot 10^{-2}$	1,7- 3,5·10 <sup>-11</sup>	Z=1	0,40
(б-в)	$3,3 \cdot 10^{-3}$		Z=1	0,37
(в-г)	$5,68 \cdot 10^{-7}$		Z=2	0,81
(г-д)	$7,34 \cdot 10^{-3}$		Z=2	0,41

Таким чином, нікелеві наноструктуровані електроди можна успішно застосовувати для електровідновлення нітробензолу, а форма поляризаційної кривої дозволяє робити більш детальні висновки про механізм процесів.

В даному розділі, використавши наноструктуровані електроди нікелю в якості катоду, проведені вольтамперометричні дослідження процесу відновлення ацетонітрилу. Паралельно з цим, для встановлення впливу зовнішньої поверхні електрода на інтенсивність процесу його відновлення, вольтамперометричні дослідження проводили і на гладких нікелевих електродах. Співставивши вольтамперометричні криві, отримані при значенні рН=3 на різних електродах, порівняли інтенсивність проходження процесу відновлення. На масивах гострійних структур нікелю, які мають добре розвинену зовнішню поверхню, інтенсивність процесу відновлення більша (в 7 разів) по відношенню до гладкого нікелевого електрода.

Розраховані кінетичні параметри процесу електровідновлення ацетонітрилу зокрема: константу швидкості, коефіцієнт дифузії, число перенесення електронів, кількість електронів яка приймає участь в електровідновленні ацетонітрилу на кожній стадії процесу вказують на радикальний механізм електровідновлення. Отримані дані подані в таблиці 2.

Таблиця №2

Кінетичні параметри процесу електровідновлення ацетонітрилу для екстремальних точок потенціодинамічної кривої.

Ділянка кривої	Конст. швидкості (см·с <sup>-1</sup> )	коефіцієнт дифузії (м <sup>2</sup> /с)	число електронів	$\alpha n_a$
(а-б)	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	Z=2	0,30
(б-в)	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	Z=2	0,48

Одним із найбільш універсальних електрохімічних методів для кількісного визначення речовин є вольтамперометрія. Проте в літературі не в значній мірі описана електрохімічна поведінка тіамін-броміду при використанні вольтамперометричних та хронопотенціометричних методів досліджень.

В даному розділі було проведено вольтамперометричні та хронопотенціометричні дослідження електровідновлення тіамін-броміду на наноструктурованих та гладких нікелевих електродах. Дослідили вплив наноструктурованої поверхні електроду на електрохімічний процес відновлення тіамін-броміду. Встановити можливість кількісного визначення тіамін-броміду при використанні даних методів. Залежність величини максимумів струму від концентрації тіамін-броміду має лінійну залежність як для гладкого так і наноструктурованого нікелевого електроду. Отримані обидві прямі проходять практично через початок координат. Одержана функціональна залежність **I**, **с** виражається наступним рівнянням:  $y = K \cdot x$ , де K-коефіцієнт пропорційності. Цей коефіцієнт визначали за тангенсом кута нахилу прямих (рис. 9).

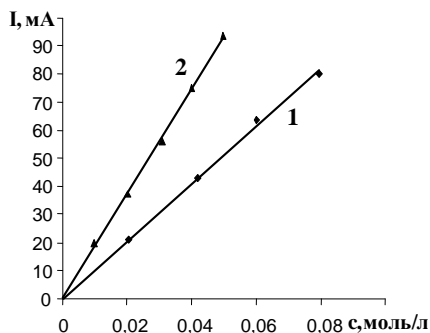


Рис.9. Залежність величини максимумів струму від концентрації тіамін-броміду ( $V= 5 \cdot 10^{-2}$  В/с;  $T=298 \pm 3^\circ\text{K}$ )  
 1. Гладкий нікелевий електрод;  
 2. Наноструктурований нікелевий електрод.

За нашими підрахунками  $K$  для гладкого електроду набуває значення 1,4, для наноструктурованого 1,2. Отже рівняння яке зв'язує величину максимуму струму з концентрацією деполаризатора має наступний вигляд:  $I=1,4c$  для гладкого електроду,  $I=1,2c$  для наноструктурованого. Дані рівняння дозволили проводити кількісні визначення концентрації деполаризатора в розчині.

## Висновки

1. Вперше проведено дослідження процесів електрохімічного виділення водню та відновлення низки органічних сполук на наноструктурованих металевих електродах типу кластер-глобула-поверхня, та на комбінованих масивах з хрому, бісмуту, платини. Встановлено, що для наноструктурованих електродів процес розкладу води з утворенням газоподібної водневої фази проходить на вершинах кластерних елементів наноструктурованої поверхні.

2. Встановлено, що активність виділення водню із лужних розчинів на наноструктурованому нікелевому електроді з осадженою платиною у 9,6 разів більша у порівнянні з гладким нікелевим електродом та в 1,5 рази у порівнянні з наноструктурованим нікелевим електродом без платини. Зміна концентрації луку в межах 1-8 моль/л мало впливає на величину перенапруги виділення водню на наноструктурованих нікелевих електродах.

3. На основі квантово-хімічних розрахунків гідратних комплексів йона гідроксонія запропоновано механізм процесу електрохімічного виділення водню з водних розчинів, в якому гідратний комплекс  $[\text{H}_3\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^-$  розпадається за такою схемою:  $[\text{H}_3\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ . Отже основним процесом, що є постачальником утвореного водню на електроді, є розряд не лише гідроксоній-йонів, а одночасно і молекул води.



4. Проведені вольтамперометричні та квантово-хімічні дослідження електрохімічного процесу відновлення монохлороцтової кислоти (МХОК) показали, що константа швидкості реакції відновлення МХОК на нікелевих наноструктурованих електродах у півтора рази більша, ніж на гладких електродах. Даний процес є необоротним з лімітуючою стадією перенесення електронів. Приєднання атомів Гідрогену на кінцевій стадії відбувається за радикальним механізмом. Введення у розчин каталізатора веде до зростання інтенсивності розряду МХОК на нікелевих наноструктурованих електродах в 7,88 разів.

5. Показано, що нікелеві електроди, модифіковані металічними нанорозмірними частинками, цілком придатні для ефективного відновлення карбоксисполук, зокрема бензойної кислоти. Розраховано кінетичні параметри електровідновлення бензойної кислоти: константу швидкості ( $K=1.38 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ), коефіцієнт дифузії ( $D=5.3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ), число електронів ( $Z=4$ ), які приймають участь в процесах відновлення.

6. Вольтамперометричним методом проведені дослідження електрохімічного процесу відновлення нітробензолу в кислих водно-спиртових розчинах на наноструктурних електродах нікелю типу кластер-глобула-поверхня. Встановлено, що процес відновлення є необоротним, проходить поетапно, щонайменше в чотири стадії з різною швидкістю перетворення, розраховано основні кінетичні параметри процесу.

7. Встановлено, що на наноструктурованому електроді нікелю інтенсивність відновлення ацетонітрилу у 7 разів більша у порівнянні з гладким нікелевим електродом. Процес відновлення ацетонітрилу є необоротним, на основі квантово-хімічних розрахунків показано, що приєднання гідроген-йонів та електронів проходить поетапно за радикальним механізмом.

8. Досліджено процес відновлення тіамін-броміду на наноструктурованому нікелевому електроді. Розраховано кінетичні параметри процесу: константу швидкості ( $K=3,9 \cdot 10^{-5} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ), коефіцієнт дифузії ( $D=3,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ ), число електронів ( $Z=1$ ), форма потенціодинамічних кривих вказує на необоротність процесу. Отримано вольтамперометричну залежність, яка дозволяє проводити кількісні визначення тіамін-броміду в розчині.

### **Список опублікованих праць за темою дисертації:**

1. Минаев Б. Ф. Вольтамперометрические исследования реакций восстановления хлоруксусных кислот на электродах с острыми структурами никеля / Б. Ф. Минаев., А. П. Шевченко // Вопросы химии и химической технологии. – 2003.– № 2. – С.126–130.

*Особистий внесок здобувача:* вольтамперометричні дослідження, виготовлення досліджуваних розчинів проведено здобувачем самостійно, спільно з проф.

Мінаєвим Б.П. були проведені квантово-хімічні розрахунки електровідновлення хлороцтових кислот..

**2. Білий О. В.** Електрохімічне дослідження процесу виділення водню з кислих розчинів на металевих електродах з масивом гострійних структур типу кластер–глобула–поверхня /О. В. Білий., Б. П. Мінаєв., **О. П. Шевченко** // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 3.– С. 149–153.

*Особистий внесок здобувача:* вольтамперометричні дослідження, виготовлення досліджуваних розчинів проведено здобувачем самостійно, спільно з проф Мінаєвим Б. П. проведено квантово-хімічні розрахунки гідратних комплексів води. Аналіз і обговорення результатів електрохімічних досліджень проведено спільно проф. Білим О.В..

**3. Шевченко О. П.** Вольтамперометричні дослідження відновлення нітробензолу у водно-спиртових розчинах на гострійних структурах нікелю / **О. П. Шевченко.**, О. В. Білий // “Наукові записки” Тернопільського національного університету ім. Володимира Гнатюка, серія: Хімія. – №11. – 2007. –С. 26–29

*Особистий внесок здобувача:* проведення вольтамперометричних досліджень, виготовлення досліджуваних розчинів, розрахунок кінетичних параметрів реакції відновлення нітробензолу проводились здобувачем самостійно; обговорення результатів проводились з проф. Білим О. В.

**4. Шевченко О.П.** Дослідження електрохімічного процесу відновлення ацетонітрилу на масивах гострійних структур нікелю / **О.П. Шевченко** // “Наукові записки” Тернопільського національного університету ім. Володимира Гнатюка, серія: Хімія.– №12.– 2008.–С. 55–59.

**5. Шевченко О.П.** Електрохімічне відновлення бензойної кислоти на наноструктурованих нікелевих електродах / **О.П. Шевченко**, О.В. Білий // Укр. хим. журнал. –Т. 74. –№5. 2008.–С. 55–59.

*Особистий внесок здобувача:* вольтамперометричні дослідження, виготовлення досліджуваних розчинів проведено здобувачем самостійно, обговорення результатів проводились всіма авторами.

**6. Шевченко О. П.** Електрохімічне виділення водню на масивах гострійних структур нікелю / О. В. Білий., Я. Й. Лаврентович., В. І. Унрод., // Вісник Черкаського університету випуск 1, серія природничі науки. 1997. – С. 117–122.

*Особистий внесок здобувача:* проведення вольтамперометричних досліджень, виготовлення досліджуваних розчинів. Обговорення результатів проводились всіма авторами .

**7. Шевченко О. П.** Використання мікрокількостей платини для інтенсифікації електрохімічного виділення водню на гострійних структурах нікелю/ **О. П. Шевченко** // Вісник Черкаського університету випуск 5, серія природничі науки 1998. – С. 87–92.

- 8. Шевченко О. П.**, Електрохімічне відновлення монохлороцтової кислоти в присутності каталізатора-переносника / **О. П. Шевченко.**, Л. Б. Плосконос // Вісник Черкаського університету 12, серія природничі науки 1999. – С. 72–77. *Особистий внесок здобувача:* вольтамперометричні дослідження, виготовлення досліджуваних розчинів проведено здобувачем самостійно, обговорення результатів проводились всіма авторами.
- 9. Шевченко О. П.** Каталітичний вплив мікрокількостей платини на електрохімічне виділення водню на гострійних структурах нікелю / **О. П. Шевченко** // Міжвузівська науково-практична конференція молодих викладачів та аспірантів. Черкаси, 20-22 вересня, 1995 р.– тези доповід. 1995.– С. 262–263.
- 10. Шевченко О. П.** Використання нікелевих електродів з відповідно обробленою поверхнею для проведення електрохімічних процесів / **О. П. Шевченко** // Всеукраїнська науково-технічна конференція, Мелітополь, 15-16 вересня 1996 р.- Тези доповід.–й С. 36-38.
- 11. Білий О.В.** Застосування нікелевих електродів із спеціальними поверхневими структурами для електрохімічного отримання водню / О.В.Білий., **О.П. Шевченко** // Рациональне використання природних ресурсів. Проблеми екології, енергозбереження, економіки, освіти та інформації в умовах ринкових відносин Черкаси, 25-27 вересня 2001.– тези доповід. 1-ої міжнародної наукової конференції. –2001.–С.31.
- 12. Білий О.В.** Вольтамперометричні дослідження виділення водню на масивах гострійних структур нікелю / О.В. Білий., **О. П. Шевченко.**, Я. Й. Лаврентович // Функціоналізовані матеріали: синтез, властивості та застосування.– Київ, вид. Київського національного університету., 24–29 вересня 2002.– Тези Міжнародної конференції.–2002.– С. 309–311
- 14.** Вольтамперометричні дослідження та квантово-хімічні розрахунки процесу електровідновлення нітробензолу на масивах гострійних структур нікелю / О.В. Білий., **О.П. Шевченко** // Українська конференція Домбровські хімічні читання 2003, м. Черкаси, 26–28 травня.– 2003.– тези доповід. 2003.–С.62.
- 15. Шевченко О.** Використання масивів гострійних структур для електровідновлення ацетонітрилу/ **О. Шевченко.**, О. Білий. // Одинадцята наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2007”. м.Львів. 30 травня-1 червня.– 2007.– Тези доповід.– 2007.– С.Ф8.

## Анотація

**Шевченко О. П. Фізико-хімічні властивості наноструктурованих металевих електродів на основі нікелю у процесах електровідновлення.-** Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.- Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2008.

Проведено дослідження процесів електрохімічного виділення водню та відновлення низки органічних сполук на наноструктурованих металевих електродах типу кластер-глобула-поверхня, та на комбінованих масивах з хрому, бісмуту, платини. Для досягнення поставленої мети використовували вольтамперометричний та хронопотенціометричний методи аналізу; електронні механізми процесів відновлення об'єктів дослідження змодельовані розрахунками за методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока в наближенні MNDO, AM1, PM3.

Встановлено, що для наноструктурованих електродів процес розкладу води з утворенням газоподібної водневої фази проходить на вершинах кластерних елементів наноструктурованої поверхні. Для наноструктурованих електродів, які використовувалися в даній роботі, нами розрахований для вакуума коефіцієнт підсилення поля досягає величини рівної 160. Якщо товщину основної частини подвійного шару оцінити в декілька молекулярних діаметрів (біля 10 нм), то при потенціалі лише в 1 В електричне поле без підсилення досягає  $10^6$  В/см, а із врахуванням коефіцієнта підсилення зростає на 2 порядки. Зміна концентрації луку в межах 1-8 моль/дм<sup>3</sup> мало впливає на величину перенапруги виділення водню на нікелевих наноструктурованих електродах.

Активність виділення водню із лужних розчинів на наноструктурованому нікелевому електроді з осадженою платиною у 9,6 разів більша у порівнянні з гладким нікелевим електродом та в 1,5 рази у порівнянні з наноструктурованим нікелевим електродом без платини.

На основі квантово-хімічних розрахунків гідратних комплексів йона гідроксонія запропоновано механізм процесу електрохімічного виділення водню з водних розчинів, в якому гідратний комплекс  $[\text{H}_3\text{O}\cdot(\text{H}_2\text{O})_3]^-$  розпадається за такою схемою:  $[\text{H}_3\text{O}\cdot(\text{H}_2\text{O})_3]^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ . Отже основним процесом, що є постачальником утвореного водню на електроді, є розряд не лише гідроксоній-йонів, а одночасно і молекул води.

Показано, що нікелеві електроди, модифіковані металічними нанорозмірними частинками, цілком придатні для ефективного відновлення хлороцтових та бензойної кислот, нітробензолу, ацетонітрилу, тіамін-

бромиду. Розраховано кінетичні параметри поцесів електровідновлення, кількість електронів, коефіцієнти дифузії. Проведені квантово-хімічні розрахунки електрохімічних процесів відновлення добре корелюють з вольтамперометричними результатами досліджень.

Ключові слова: електровідновлення, метод самоузгодженого поля Хартрі-Фока, вольтамперометричний метод, хром, бісмут, платина, наноструктурований електрод.

### Аннотация

Шевченко А. П. **Физико-химические свойства наноструктурированных металлических электродов на основе никеля у процессах восстановления**. -Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.-

Проведены исследования процессов электрохимического выделения водорода и восстановления ряда органических соединений на наноструктурированных металлических электродах типа кластер-глобула-поверхность, и на комбинированных массивах из хрома, висмута, платины. Для достижения поставленной цели использовали вольтамперометрический и хронопотенциометрический методы анализа; электронные механизмы электровосстановительных процессов объектов исследования смоделированы расчетами по методу самосогласованного поля Хартри-Фока в приближениях MNDO, AM1, PM3.

Установлено, что для наноструктурированных электродов процесс разложения воды с образованием газообразной водородной фазы проходит на вершинах кластерных элементов наноструктурированной поверхности. Активность выделения водорода из щелочных растворов на наноструктурированном никелевом электроде с осажденной платиной в 9,6 раз больше в сравнении с гладким никелевым электродом и в 1,5 раза больше в сравнении с наноструктурированным никелевым электродом без платины.

На основе квантово-химических расчетов гидратных комплексов йона гидроксония предложен механизм процесса электрохимического выделения водорода из водных растворов, в котором гидратный комплекс  $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  распадается за такой схемой:  $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно основным процессом, что является поставщиком образованного водорода на электроде, есть разряд не только гидроксоний-ионов, а одновременно и молекул воды.

Показано, что никелевые электроды, модифицированные металлическими наноразмерными частицами, вполне пригодные для эффективного восстановления хлоруксусных и бензойной кислот, нитробензола, ацетонитрила, тиамин-бромиды. Рассчитаны кинетические параметры процессов электровосстановления, количество электронов, коэффициенты диффузии. Проведенные квантово-химические расчеты электрохимических процессов восстановления хорошо коррелируют с вольтамперометрическими результатами исследований.

Ключевые слова: электровосстановление, метод самосогласованного поля Хартри-Фока, вольтамперометрический метод, хром, висмут, платина, наноструктурированный электрод.

**Shevchenko O.P. Physical-chemical properties of nanostructured metal electrodes on the nickel basis in the electroreduction processes.** – Manuscript. Candidate of science dissertation in chemical sciences for speciality 02.00.04 – physical chemistry. Ivan Franko Lviv national university, Lviv, 2008.

Investigation of electrochemical processes of hydrogen production and reduction of a number of organic compounds on nanostructured metal electrodes of the cluster-globul-surface type and on the combined chrome, bysmute, platinum massives have been performed. For these purposes the voltamperometric and chronopotenciometric analytical methods have been used; electronic mechanisms of the reduction processes of the studied objects have been simulated by quantum chemical self-consistent field Hartree-Fock method calculations with MNDO, AM1 and PM3 approximations.

It has been established that for nanostructured metal electrodes the process of water distruption with formation of gashouse hydrogen phase occurs on the tops of cluster elements of nanostructured surface. Activity of hydrogen extraction from the alkaline solution on the nanostructured nickel electrode ligated with platinum is in 9.6 times higher in comparison with simple nickel electrode and in 1.5 times higher in comparison with nanostructured nickel electrode without platinum.

On the ground of quantum-chemical calculations of hydrated complexes of hydroxonium ion the mechanism of electroreductive hydrogen extraction process from water solvents is proposed, in which the hydrated complexes of hydroxonium ion  $[\text{H}_3\text{O}\cdot(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  dissociates by the scheme:  $[\text{H}_3\text{O}\cdot(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

It means that the main process, that provides the hydrogen produced at the electrode, is not only the discharge of hydroxonium ions, but simultaneously the discharge of water molecules.

It has been shown that the nickel electrodes modified by nanostructured metal particles, are quite sufficient for effective reduction of chloroacetic and

benzoic acids, nitrobenzene, acetonitrile and thiamine-bromide. The kinetic parameters of the electroreduction processes, the number of electrons and diffusion coefficients have been calculated. The performed quantum-chemical calculations of electrochemical reduction processes are in a good agreement with the results of voltamperometric studies.

**Key words:** electroreduction, the Hartree-Fock selfconsistent field method, voltamperometric method, chrome, bysmute, platinum nanostructured electrodes.