

Міністерство освіти і науки України
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

На правах рукопису

Шевченко Олександр Петрович

УДК 544.654.076.324.4

Фізико-хімічні властивості
наноструктурованих металевих електродів на
основі нікелю у процесах електровідновлення

02.00.04 – Фізична хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:
д.х.н. проф. Мінаєв Б. П.

Черкаси – 2008

ЗМІСТ

Список умовних позначень та скорочень	4
Загальна характеристика роботи	5
I ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	
I. Перенапруга виділення водню	9
I.1. Залежність перенапруги виділення водню від різних факторів	9
I.2. Вплив на перенапругу виділення водню структури поверхні електрода	18
I.3. Електрохімічні процеси відновлення органічних сполук	23
I.3.1. Електрохімічне відновлення органічних кислот	31
I.3.2. Електрохімічне відновлення азотовмісних органічних сполук	34
II. МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА	
II.1. Вольтамперометричні та хронопотенціометричні методи дослідження	36
II.2. Характеристика методів проведення квантовохімічних розрахунків	45
II.3. Електроди, їх модифікації та підготовка до використання	48
II.4. Реактиви, виготовлення розчинів	50
III-V. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	
III.1. Електрохімічне виділення водню на наноструктурованих електродах металів	53
IV.1. Електрохімічне відновлення органічних кислот на наноструктурованих електродах металів	76
IV.1. Електрохімічне відновлення хлороцтових кислоти на наноструктурованих електродах нікелю	76
IV.2. Електрохімічне відновлення бензойної кислоти на наноструктурованих електродах нікелю	89

V. Електрохімічне відновлення азотовмісних органічних сполук на наноструктурованих електродах металів	95
V.1. Електрохімічне відновлення нітробензолу на наноструктурованих електродах нікелю	95
V.2. Електрохімічне відновлення ацетонітрилу на наноструктурованих електродах нікелю	107
V.3. Електрохімічне відновлення тіамін-броміду на наноструктурованих електродах нікелю	115
VI. Висновки	124
VII. Список використаних джерел	126

Список умовних скорочень та позначень:

- K – константа швидкості ($\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$);
 F – число Фарадея ($\text{А} \cdot \text{с}$);
 D – коефіцієнт дифузії ($\text{м}^2/\text{с}$);
 A – площа електроду (м^2);
 c – концентрація досліджуваної речовини ($\text{моль}/\text{дм}^3$);
 V – швидкість зміни потенціалу ($\text{В}/\text{с}$);
 X_c – кутовий коефіцієнт (діагностичний критерій необоротності процесу);
 X_v – кутовий коефіцієнт (діагностичний критерій необоротності процесу, критерій Семерано);
 I – сила струму (А);
 $I_{\text{гран}}$ – гранична сила струму (А);
 i – густина струму ($\text{А}/\text{м}^2$);
 R – універсальна газова стала ($\text{Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$);
 ВЗМО – верхня зайнята молекулярна орбіталь (еВ);
 НВМО – нижня вакантна молекулярна орбіталь (еВ);
 $E_{\text{пов}}$ – повна енергія ($\text{кДж}/\text{моль}$);
 $\Delta H_{\text{утв}}$ – ентальпія утворення ($\text{кДж}/\text{моль}$);
 ϕ – потенціал розряду (електровідновлення досліджуваної речовини (В);
 $\phi_{1/2}$ – потенціал напівхвилі розряду (електровідновлення) досліджуваної речовини (В);
 $i_{\text{я}}$ – струм, що протікає через ячейку;
 $i_{\text{ф}}$ – фарадеєвський струм;
 $i_{\text{с}}$ – ємнісний струм;
 η – перенапруга процесу.

Загальна характеристика роботи

Актуальність теми. Створення оптимального електродного матеріалу для кожного електрохімічного процесу є одним з найважливіших завдань сучасної хімічної науки – отримання матеріалів з наперед заданими властивостями. Найбільшу потребу у нових електродах, електродах-каталізаторах мають енергомісткі 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-рутений. 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 з практичним значенням.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було дослідження наноструктурованих металевих електродів на основі нікелю типу кластер-глобула-поверхня і обґрунтування можливості їхнього застосування для електролітичного виділення водню та електровідновних 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-вісмут, 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, бензойної кислоти, тіамін-броміду, ацетонітрилу, водно-спиртовий розчин нітробензолу.

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

Методи дослідження: вольтамперометричний та хронопотенціометричний метод 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 та ацетонітрилу.

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 який є перспективним матеріалом паливної енергетики 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 д.х.н., 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-ій 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” м. Київ, 24-29 вересня 2002., Українській конференції „Домбровські хімічні читання 2003 ”, м. Черкаси, 2003., 26-28 травня Одинадцятій науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2007”, м.Львів.-30 травня-1 червня 2007 р.,

Публікації.

За матеріалами дисертаційної роботи Опубліковано 7 наукових статей у фахових виданнях, 6 тез.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація обсягом 135 ст. складається із вступу, літературного огляду, другий розділ присвячений характеристиці використаних методів аналізу, третій, четвертий та пятий обговоренню експериментальних результатів, висновків, списку літературних джерел (140 найменувань).

I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

I.1. Перенапряга виділення водню. Залежність перенапряги виділення водню від різних факторів

За останні десятиріччя в області водневої енергетики та її технології пройшли якісні зміни. Воднева енергетика зародилася на фоні світової нафтової кризи в 1970 році як концепція водневих енергосистем, яка переросла в науково-технічний напрямок, що інтенсивно розвивається [1-4].

Дефіцит викопного органічного палива у співставленні з глобальними екологічними проблемами обумовило значну зацікавленість до використання водню в якості універсального енергоносія для стаціонарних та мобільних енергоустановок. Водень володіє рядом унікальних властивостей які визначають його широке використання в різних галузях промисловості [5-8]. Основним джерелом водню на Землі є вода та органічні сполуки включаючи нафту та газ.

Електроліз води є найбільш перспективною технологією отримання водню в майбутньому. Проте в даний час із-за високої коштовності електроенергії частка даного методу у світовому виробництві водню складає близько 5%. Найбільшими перевагами даного методу є: екологічна чистота, простота експлуатації установок, висока ступінь чистоти отриманого водню, наявність цінного побічного продукту кисню. В даний час існують три напрямки електролітичного виробництва водню, які відрізняються типом електроліту та умовами проведення електролізу [9-10]. Основний вклад у вартість електролітичного водню (70 - 90 %) несуть затрати на електроенергію, які обумовлені перенапрягою виділення водню.

Перенапряга виділення водню на різних металах вивчалася багатьма дослідниками [11-14]. Перенапряга виділення кисню вивчена менш детально, хоча цьому питанню теж присвячено немало праць [12]. Величини перенапряги виділення водню на катоді і кисню на аноді залежать від багатьох чинників: від

матеріалу електроду, стану його поверхні, густини струму, температури, складу і концентрації електроліту, наявність в ньому різних домішок, тривалості ведення процесу електролізу [13].

Так як величина перенапруги залежить від фізико-хімічної природи металу, то науковий пошук дослідників був направлений на виявлення залежності перенапруги від різних властивостей металу: порядкового номеру в періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва [14], атомного радіуса і структури кристалічної решітки, вільних ентальпій електронів в металі [12], роботи виходу електронів [13]. Проте і на сьогодні не вдалося отримати точної і строгої залежності величини перенапруги виділення водню від перерахованих властивостей металів.

Н. О. Кобозєв (1947), а також Бокріс (1951) встановили залежність між роботою виходу електрона і перенапругою водню. М. Є. Хомутов (1950), зіставляючи перенапругу водню з мінімальною відстанню між атомами в металах, дійшов висновку, що найменша перенапруга спостерігається на металах з міжатомною відстанню близькою до 0,27 нм; при її збільшенні або зменшенні перенапруга закономірно зростає. У своїх наступних працях він звернув увагу на те, що міжатомна відстань, при якій перенапруга виявляється мінімальною, близька до діаметра молекули води, і запропонував модельний метод розрахунку коефіцієнта b у формулі Тафеля [14, 12].

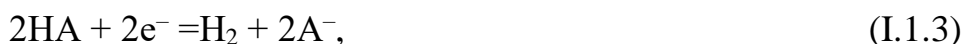
Найбільше досліджень перенапруги водню виконано з водними розчинами. Вважається, що виділення водню з кислих і лужних розчинів відбувається різними шляхами [12]. Джерелом водню в кислих розчинах є, в основному гідроксонієві іони, розрядження яких на катоді веде до утворення газоподібного водню:



У лужних розчинах, гадають, що електрони приєднуються безпосередньо до молекул води з наступним розпадом на водень та гідроксильні іони:

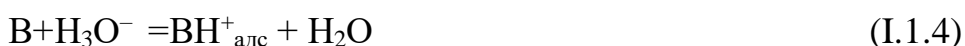


Припускають [12], що реакція (I.2) може відбуватися і в кислих розчинах, але при високих густинах струму. Іноді в кислих середовищах водень виділяється безпосередньо з молекул кислоти:



наприклад, при виділенні водню на ртутному катоді з водних розчинів вугільної кислоти.

Слабкі органічні основи В здатні каталізувати процес катодного виділення водню, утворюючи з іонами водню позитивно заряджені адсорбовані на електроді частинки VH^+ :



Ці частинки розряджаються:



з наступним розпадом виниклих нестійких комплексів на водень і вихідну основу:



або



Прискорення процесу виділення водню пов'язане, очевидно, з тим, що енергія активації у випадку багатостадійної реакції (I.1.4 – I.1.6) або (I.1.4, I.1.5, I.1.7) нижча, ніж при безпосередньому розрядженні іонів водню за схемою (I.1.1). У розчинах солей, водень може виділятися і за схемою (I.1.1), і за схемою (I.1.2). Який механізм переважатиме, залежить від рН розчину і від природи солі.

Перенапругу виділення водню із лужних розчинів досліджували Луковцев, Левіна та Фрумкін ще в 1939 році. Отримані дані про перенапругу вони пояснили з позиції сповільненого розряду. В роботах [15-16] було показано, що сповільнений розряд може бути обумовлений повільним приєднанням електрона до молекули води. Кіта і Ямасакі прийшли до висновку, що їх дані відповідають рекомбінаційному механізму перенапруги [17]. Дані роботи були виконані в сильно концентрованих лугах. В [18-19] досліджено

перенапругу на нікелевому електроді з розвиненою поверхнею в 0,01- 14 М розчинах КОН. Показано, що в 0,01- 14 М розчинах з ростом рН перенапряга зменшується в якісному погодженні з теорією сповільненого розряду. При подальшому збільшенні концентрації лугу перенапряга зростає [20]. В роботі [21] показано, що на нікелевому електроді з розвиненою зовнішньою поверхнею при збільшенні концентрації КОН від 4 до 13 М перенапряга зростає на 0,06В. Підвищення перенапряги на нікелевих катодах із зростанням концентрації лугу, а також незалежність струму обміну від природи лугу в концентрованих розчинах роблять непримінимим механізм, пов'язаний із сповільненістю стадії приєднання електрона до молекули води.

Вплив рН розчину на перенапругу водню з найбільшою повнотою вивчено для ртутних катодів. Було встановлено, що в розчинах чистих кислот в області концентрацій до 0,1 моль/дм³ перенапряга водню не є функцією рН. При вищих концентраціях перенапряга залежить від рН — зменшується із збільшенням вмісту кислоти, причому $\Delta\eta/\Delta\text{pH}$ становить приблизно 0,06 В. Якщо в розчинах, крім кислоти, міститься надлишок стороннього електроліту, то така зміна перенапряги зі зміною рН спостерігається й для концентрацій кислоти, менших від 0,1 моль/дм³. Отже, максимальна перенапряга водню відповідає нейтральним розчинам і лінійно зменшується з відхиленням рН у той чи інший бік від точки нейтральності. У концентрованих розчинах кислот і основ співвідношення між перенапрягою водню і складом розчину стає складнішим [22]. Для нікелю залежність перенапряги від рН електроліту було виявлено в розчинах чистих кислот, більш розбавлених, ніж 0,1 моль/дм³. Проте, на відміну від ртуті, перенапряга в цьому випадку змінюється зі зміною рН в незначній мірі й не підпорядковується простій лінійній залежності. На свинці й платині вона майже не залежить від рН розчину.

Перенапряга водню дуже чутлива до наявності в електроліті сторонніх речовин [12]. З добавкою солей до розбавлених розчинів кислот збільшується

перенапряга водню на ртуті, причому збільшення концентрації 1-1 зарядного електроліту (при сталому рН) у 10 разів, підвищує її приблизно на $55-58 \cdot 10^{-3}$ В.

Поверхнево-активні молекулярні речовини залежно від їхньої природи або підвищують, або знижують величину η_n на ртуті. Сполуки з поверхнево-активними аніонами найбільше впливають на водневу перенапрягу на ртуті в області малих густин струму, знижуючи її на десятки частки вольта. Поверхнево-активні катіони, навпаки, підвищують перенапрягу водню на ртуті в широких межах густин струму. Дія цих добавок послаблюється із зростанням густини струму і при високих її значеннях повністю зникає. Перенапряга водню на платині, залізі й нікелі також зростає при введенні поверхнево-активних речовин. Характер впливу поверхнево-активних речовин на водневу перенапрягу на цих металах є функцією потенціалу електрода. Введення в розчин речовин, здатних відновлюватися, найчастіше знижує перенапрягу водню при незмінній силі струму, хоч відомі й протилежні випадки.

Перенапряга водню зменшується із зростанням температури, причому температурний коефіцієнт залежить від природи металу й від густини струму [23]. В характері зміни перенапряги зі зміною температури при даній густині струму відображаються і відповідні зміни констант a і b рівняння Тафеля.

Оскільки константа b збільшується, а константа a зменшується із зростанням температури, то температурний ефект повинен бути більшим в області низьких густин струму. В середньому температурний коефіцієнт перенапряги, становить від $1 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ В·К⁻¹, причому нижня межа стосується металів з малою перенапрягою, а верхня - металів з високою перенапрягою. Коли вважати, що напівлогарифмічна залежність зберігається незмінною до високих густин струму, то, починаючи з певного значення густини струму, можна сподіватися перетину напівлогарифмічних прямих і зміни знаку температурного коефіцієнта перенапряги. Підвищення температури від кімнатної до 70—80°C в більшості випадків знижує перенапрягу на 30—40%. Постійне значення перенапряги виділення водню і кисню

встановлюється тільки після проведення процесу електролізу протягом довгого часу (до 4—5 діб) [14].

Проведено дослідження [24] впливу температури на величину η на полікристалічних електродах із заліза і нікелю з різними видами підготовленої поверхні в розчинах сірчаної кислоти. Встановлено, що у випадку нікеля з механічно полірованою поверхнею коефіцієнт нахилу b не залежить від температури, а у всіх інших випадках залежність b від T наближено виражається рівнянням $b=2,3RT/\alpha F$, при постійному значенні позірною коефіцієнта перенесення α . Із арреніусівської залежності визначена позірною реальна енергія активації E і передекспоненціальний множник A .

Встановлено, що [25] на нікелі η слабо впливає на E і залежність швидкості катодного виділення водню від η визначається головним чином зміною передекспонента. При цьому на нікелевих електродах з механічно полірованою поверхнею вплив η на E і A залежить від концентрації кислоти: зі зменшенням кислотності електроліту посилюється залежність E від η і, відповідно, зменшується вплив η на A .

Залежність перенапруги від тиску водню майже не вивчено. Згідно з недавніми вимірюваннями, перенапруга на ртуті і гладкій платині трохи зменшується при підвищенні тиску [12].

В результаті досліджень було помічено, наприклад, що чим вища температура плавлення металу, тим нижча перенапруга водню. Проте це спостереження не можна розглядати навіть як наближене правило. Бонгоффер (1924) відкрив, що чим вища каталітична активність металу щодо реакції рекомбінації атомарного водню, тим нижча на ньому перенапруга водню [12].

На перенапругу водню при його виділенні на металах залізної й платинової груп впливають ультразвукові коливання. Воднева перенапруга змінюється під дією світлового опромінення й потоку радіоактивних частинок.

В області малих відхилень від рівноважного потенціалу спостерігається лінійний зв'язок між перенапругою і густиною струму:

$$\eta = Ri \quad (1.1.8)$$

З віддаленням від рівноважного потенціалу (збільшенням густини струму) лінійний зв'язок переходить у напівлогарифмічний [12]:

$$\eta = a + b \lg i \quad (1.1.9)$$

На всіх металах перенапруга зростає із збільшенням густини струму на електродах. Верхня межа перенапруги виділення водню із зростанням густини струму близько 1,3 В. Звичайно найбільше підвищення перенапруги із збільшенням густини струму спостерігається на електродних матеріалах із малою величиною перенапруги. На матеріалах із високою перенапругою підвищення густини струму впливає у меншій мірі. При незначній густині струму існує лінійна залежність перенапруги від логарифма густини струму. Іноді спостерігається перегин кривої цієї залежності, що свідчить про зміну механізму протікання електродного процесу із збільшенням густини струму [26].

Вимірювання, проведені на монокристалах різних металів (міді, вісмуту, хрому, кадмію, нікелю, олова й свинцю), показали, що воднева перенапруга значною мірою залежить від символу грані монокристалу, на якій катодно виділяється водень. Тому величини водневої перенапруги, знайдені для твердих катодів з полікристалічною структурою, є певними усередненими значеннями. Вони можуть змінюватися залежно від процента виходу тих чи інших граней на поверхню [14].

Проведені [27] дослідження впливу полікристалографії нікелю на перенапругу водню η та на ємність на межі метал-електроліт. Вимірювання проведені на гранях (100), (110) і (111) монокристалу нікелю високої чистоти і полікристалічних електродах з хімічно шліфованою поверхнею. Встановлено, що в 0,25 М розчинах H_2SO_4 і $HClO_4$ поляризаційні криві на моно- і полікристалічних електродах мають подібну форму. Встановлено, що вплив галогенід-йонів залежить як від природи і концентрації галогеніду, так і кристалографії нікелю. Зростання під впливом галогенідів у випадку хімічно

шліфованих полі- і монокристалічних електродів значно нижче, ніж на механічно полірованих електродах. Серед вивчених граней монокристалу нікелю в найбільшій ступені відрізняється грань (100), на якій адсорбція Γ^- іонів суттєво залежить від потенціалу електроду. Це відображається в формі поляризаційних кривих і у виникненні максимуму на залежності C від η . Цей максимум обумовлений іонізацією атомарного водню, який витісняється з поверхні електроду галогенідом, який адсорбується. У випадку інших електродів η здійснює слабкий вплив на здатність галогенід-іонів до адсорбції і тому коефіцієнт нахилу напівлогарифмічних поляризаційних кривих b практично не залежить від концентрації галогеніду в розчині [28].

Як показано [29] робота виходу електрона для нікелю змінюється в залежності від кількості адсорбованого водню. Згідно [30], адсорбований на поверхні нікеля водень може знаходитися у двох станах: - у формі негативного зарядженого атома водню, присутність якого збільшує роботу виходу електрона, та у формі молекулярного позитивного зарядженого іона водню, який сповільнює роботу виходу електрона.

Із даних [31-32] витікає, що при адсорбції водню із водних розчинів натрій гідроксиду теплоти адсорбції водню на пористому нікелі зменшуються з ростом ступеня заповнення, інтервал змін теплот адсорбції складає від -140 до -40 кДж/моль. При кімнатній температурі на нікелі адсорбована слабкозв'язана молекулярна α -форма водню з теплотою адсорбції – (20-40) кДж/моль та дві атомарних γ - і β - форми з теплотами – (80-100) кДж/моль та -(140-150) кДж/моль. Гідроксид-іони розчинника ініціюють поверхневі реакції гетеролітичного розпаду молекулярного водню [33], в результаті чого на поверхні каталізатора зростають величини адсорбції міцнозв'язаних атомарних форм водню. Дані дослідження підтверджують висновок про те, що вплив концентрації гідроксид-іонів обумовлений кількісними перетвореннями між індивідуальними формами водню

адсорбованого на поверхні пористого нікелю, що в цілому впливає на швидкість його виділення.

Показано, що на металах які погано адсорбують водень, перенапруга мусить зменшуватися при зростанні теплоти адсорбції атомарного водню, а на металах які добре адсорбують водень, із зростанням теплоти адсорбції перенапруга при виділенні водню мусить зростати [34]. Отже при зростанні концентрації лугу збільшується теплота адсорбції, що ї є причиною зростання перенапруги.

I. 2. Вплив на перенапругу виділення водню структури поверхні електрода

Широке використання електролітичного водню можливе лише у випадку зниження його собівартості, яка визначається величиною затрат електроенергії. Зниження енергозатрат можливе за рахунок зменшення густини струму, та використанню більш активних електродних матеріалів [34]. Пошук шляхів зниження величини перенапруги виділення водню привертав увагу багатьох дослідників. Дослідження можливості зниження потенціалу катода проводились в декількох напрямках і зводились до підбору металів чи сплавів для катода чи шляхом нанесення електролітичного покриття на залізну основу катода для утворення його поверхні, яка працює з пониженням перенапруги виділення водню [35]. Було запропоновано покривати катоди сірчанним нікелем з вмістом 16 – 28 % сірки чи отримувати вольфрамово-нікелеві гальванічні покриття.

Природа електрода, так як і ступінь розвитку його поверхні відіграють важливу роль в кінетиці процесів електрохімічного відновлення та окиснення. Особливо чітко ця закономірність проявляється у випадку складних окисно-відновних реакцій. Наприклад при відновленні азотної кислоти на губчастій міді отримується виключно аміак, а на амальгамованому свинці переважно – гідроксиамін. Вплив матеріалу електрода інколи приписують лише величині перенапруги виділення водню. Дійсно на металах з високою перенапругою виділення водню реакції в більшості випадків проходять більш глибоко. Крім того на таких електродах легше можливо досягти потенціал для важко відновних речовин. Проте проведення явного паралелізму між значенням водневої перенапруги на електродному матеріалі і його активністю до реакцій електровідновлення неможливо. Відомо, що деякі сполуки відновлюються з вищим виходом на катодах з низьким значенням перенапруги, і гірше чи взагалі не відновлюються на катодах з високим значенням перенапруги [36].

Проведено [37] співставлення процесів виділення H_2 на електродах із гладких поверхонь Pt і Rh та із пористих електролітичних осадів цих металів.

Вимірювання проведені в 0,5М H_2SO_4 на стаціонарних вертикально розміщених пластинах ($5 \times 5 \cdot 10^{-3}\text{м}$) при відсутності якого-небудь примусового перемішування розчину. Зняті стаціонарні поляризаційні криві виділення H_2 (з поправкою на омічний спад потенціалу) в інтервалі температур 293-350°К та криві спаду перенапруги η (293°К). В результаті дослідження було встановлено, що внутрішня поверхня пор практично не бере участі в процесі газовиділення. Розглянуті два можливі пояснення даного явища. Згідно одного пояснення, за короткий проміжок часу після початку електролізу пересичення в порах досягає такого значення, що потенціал оборотного водневого електроду в них зміщується до значень зовні накладеного потенціалу і процес виділення водню в порах припиняється. Згідно іншого, утворення “стійких” газових зародків в порах приводить до практично повного витіснення розчину із пор (пори стають “сухими”) і зона реакції переходить на зовнішню поверхню електроду. Експериментальні дані свідчать про те, що перша з перелічених причин є більш вірогідною. Так, струми виділення кисню на платинованій платині при розрахунку на $1 \cdot 10^{-4}\text{м}^2$ геометричної поверхні більші ніж на 2 порядки переважають струми ніж на гладкій платині, тобто в даному процесі пори працюють. Це пов’язано очевидно з тим, що процес виділення кисню необоротній і протікає із значною перенапругою. В той час як процес виділення водню оборотній і перенапруга практично повністю визначається концентраційною поляризацією [38].

Проведено дослідження водневої перенапруги на гладкому і пористому ніобієвих електродах в лужних та кислих розчинах. Було показано, що перенапруга водню на гладких и пористих ніобієвих електродах в кислому середовищі і на гладких в лужному середовищі добре узгоджується у напівлогарифмічну залежність з нахилом прямих 0,12 для кислої та 0,15 для лужних розчинів [36].

Виділення водню проходить з незначною перенапругою на платинованій-платині, ренії та вольфрамі, проте ці метали мало доступні в

якості катодних матеріалів для електролізерів. Із незначною перенапругою водень виділяється також на електродах із нікелю Ренея, який отримують шляхом вилужнювання легкорозчинного компонента, наприклад алюмінію із його сплаву з нікелем. Такі активні електроди використовують при електролізі води. Перенапруга виділення водню на таких електродах складає близько 0,03 В [37].

В умовах промислового процесу електролізу води всі ці шляхи зниження перенапруги виділення водню на протязі довгого часу не давали бажаних ефектів. Висловлені міркування, що в умовах промислового процесу потенціал катоду визначається в основному властивостями металічної губки, яка осаджується на поверхню електроду [35].

Аналогічних результатів можливо домогтися за рахунок введення в електроліт певних добавок, за рахунок осадження яких на катоді, утворюється робоча поверхня з пониженою перенапругою виділення водню. Так введення 0,1 г/дм³ молібдату натрію в розчин електроліту (20% NaOH) дозволяє знизити перенапругу з 2,21 до 1,98 В. Для зниження перенапруги намагались вводити в розчин електроліту подрібнений графіт.

Значний ефект зниження напруги на електрохімічній стадії отримання водню може бути досягнутий в комбінованих системах, які включають електроліз із утворенням на катоді водню, а на аноді хімічного продукту який на другій ступені піддається термічному розкладу. Анодна реакція мусить проходити при більш позитивному потенціалі ніж виділення кисню. Зниження напруги та витрат електроенергії досягається за рахунок зниження теоретичної напруги розкладу [39].

Перенапруга водню на амальгамовому катоді вища, ніж на ртутному. Визначити точне значення перенапруги виділення водню на амальгамовому катоді важко, внаслідок сильного впливу домішок на процес виділення водню. В нейтральному насиченому розчині повареної солі перенапруга водню для амальгами з концентрацією натрій хлориду 0,055% (мас.) складає близько 2,1 В і для амальгами промислової концентрації — 2,15 В [31].

У ряді робіт зростання перенапруги виділення водню в лужних розчинах на катодах із Al, Cd і деяких інших металів пояснюється вбудовую в метал катоду лужних металів і утворенням інтерметалевих сполук [12,35].

Електрокаталізатори на основі нікеля і його сплавів можуть розглядатися як матеріали для виготовлення електродів для широкомасштабних виробництв водню при електролізі води із лужних розчинів [40].

Описаний електрохімічний метод визначення кількості водню, абсорбованого при катодній поляризації і застосування його до визначення кінетичних параметрів анодного розчинення водню який поглинутий нікелем у власній фазі в інтерметалі NiZn і у високодисперсному стані у вигляді поверхневого каталізатора. Метод анодного розчинення поглинутого водню нікелем при катодній поляризації (-1,000 В) в деаерованому 1 М NaOH був застосований для визначення кількості водню і кінетичних параметрів реакції розчинення водню в нікелі. Контролюючою стадією цього процесу є нестационарна дифузія водню у фазі нікелю. Коефіцієнт дифузії водню в масивному нікелі, одержаний вольтамперометричним методом склав $2 \cdot 10^{-12}$ м²/с, а ефективна товщина шару поглинутого водню в нікелі – $1 \cdot 10^{-6}$ м використання вольтамперометричного методу для оцінки кінетичних параметрів розчинення водню поглинутого нікелем, що знаходиться у фазі NiZn затруднено внаслідок розчинення цинку в тій же області потенціалів, що і водню. Оцінка кількості водню, що розчиняється із високодисперсного нікелю проводилася в перерахунку на видиму поверхню. Експериментально встановлено, що концентрація розчиненого в такому нікелі водню на два порядки перевищує його кількість в масивному нікелі [41].

Реакція виділення водню на Zn, In і In/Zn електродах в розчинах КОН досліджена шляхом вимірювання об'єма водню, що виділився, лінійною імпульсною вольтамперометрією. Показано, що осаджений індій може збільшувати перенапругу виділення водню на Zn, та зменшувати корозію цинку в КОН. При збільшенні товщини осадженого на цинку індію швидкість корозії зменшується [42].

Композитні електроди Ni-AB₅ отримані електроосадженням та вивчені як каталізatori до реакції виділення водню (РВВ) в 28% КОН. Вільна стандартна ентальпія активації РВВ на чистому Ni- і Ni-AB₅- електроді складала 74,2 і 39,8 кДж/моль, відповідно. Основним шляхом РВВ на Ni-AB₅ із лужних розчинів є реакція Фольмера-Гейровського, лімітуюча стадія електрохімічна десорбція [43].

Процес електрокаталітичного виділення водню на карбідах та нітридах металів розглянутий в ряді праць [44-48]. Проте механізм даного процесу неможливо рахувати повністю в'ясненим. В якості міри каталітичної активності процесу електрохімічного виділення водню приймали логарифм густини струму обміну. При переході від карбідів металів IV групи до VI групи електрокаталітична активність процесу виділення водню зменшується. Для даної залежності мінімальна електроактивність спостерігається для металів IV групи. Електрокаталітичні властивості матеріалів залежать від величини питомої поверхні порошку. Досліджено вплив попередньої обробки на каталітичну активність. Катодна поляризація зразка в інертній атмосфері дозволяє його розрихлити поверхню, зняти оксидні шари із зерен карбідів і тим самим знизити перенапругу. Електрокаталітична активність карбідів вища чим однойменних нітридів [49-50].

Для ртуті було здобуто дані також у неводних розчинах кислот. У змішаних розчинниках дані не цілком однозначні. Для металів з низькою перенапругою природа розчинника відіграє меншу роль. Характер зміни перенапруги зі зміною розчинника точно не встановлено [12].

I.3. Реакції електрохімічного відновлення органічних сполук

Електрохімічні методи можуть бути використані для аналізу і синтезу органічних сполук, встановлення чи підтвердження їх структури, дослідження природи каталітичної активності, вивчення проміжних продуктів, генерування хемілюмінесценції, дослідження механізму перенесення електронів, вивчення зв'язку між структурою і електрохімічною активністю, ініціювання полімеризації, синтезу каталізаторів і їх компонентів, процесів деструкції, вивчення біологічних окисно-відновних систем, а також для дослідження кінетики, механізмів реакції, сольових ефектів, сольватації, впливу електричного поля на хімічні реакції [51,52].

Реакції електрохімічного окиснення та відновлення включають в себе широке коло процесів від найпростішої іонної перезарядки до складних перетворень, що лежать в основі органічного електросинтезу [53]. В залежності від напрямку струму електродна реакція може проходити в катодному $Ox + ze^- \rightleftharpoons Red$ чи анодному $Red \rightleftharpoons Ox + ze^-$ напрямках. Мірою швидкості електрохімічної реакції є густина струму. Якщо в рівняння яке об'єднує обидва

закони Фарадея $m = \frac{MIt}{zF}$ масу речовини яка приймає участь в реакції виразити в

молях, то швидкість буде рівною:

$$v = \frac{dn}{dt} = \frac{MIt}{zF} = \frac{iS}{zF}, \quad (I.3.1.)$$

де i -густина струму; S -площа поверхні електроду [54].

Перехід електрохімічної системи під дією зовнішнього струму, із рівноважного стану в нерівноважний супроводжується зміною величини електродного потенціалу. Це явище називають електродною поляризацією η :

$$\eta = E - E_p \quad (I.3.2)$$

Електродна поляризація є функцією густини струму: чим вища густина струму, тим більше значення поляризації. Для багатьох окисно-відновних реакцій, особливо з участю складних органічних речовин, рівноважний потенціал

безпосередньо виміряти неможливо. На відміну від потенціалу кисневого електроду, його не завжди вдається і розрахувати. Тому для характеристики кінетики окисно-відновних реакцій часто використовують не величину поляризації, а безпосереднє значення електродного потенціалу під струмом [14]. Електродний процес є гетерогенною реакцією яка складається з наступних стадій: [14]

1. Доставка реагуючих частинок до поверхні розділу електрод-електроліт;
2. Адсорбція частинок на поверхні електрода з одночасовим їх перетворенням в реакційноздатний стан;
3. Акт окиснення чи відновлення, тобто перенесення заряду;
4. Десорбція утворених частинок з поверхні електроду з їх одночасовим перетворенням в кінцеві продукти;
5. Відведення продуктів реакції від поверхні розділу електрод-електроліт;

Поява електродної поляризації пов'язана з виникненням явища гальмування при проходженні електродного процесу, оскільки швидкість процесу який складається з декількох послідовних стадій визначається найбільш повільною (лімітуючою) стадією. Якщо відома природа лімітуючої стадії, то термін поляризації замінюють терміном перенапруга. Кожний вид перенапруги обумовлюється специфічним механізмом його появи і описується власними кінетичними рівняннями. Дослідження природи найбільш повільної стадії електродного процесу, встановлення виду перенапруги є головним завданням електрохімічної кінетики [54]. При дослідженні кінетики електродних процесів найбільш важливу роль відіграють електрохімічна та дифузійна перенапруга.

При проходженні електрохімічних реакцій окиснення чи відновлення в водних розчинах вони досить часто супроводжуються побічними реакціями виділення водню чи кисню. В зв'язку з цим для характеристики таких процесів поряд з поляризацією використовують таке поняття як деполіаризація. Вона є

різницею між потенціалом відповідного редокси-процесу та потенціалом виділення водню чи кисню при однакових значеннях густин струму:

Поняття про деполяризацію було введено у зв'язку з тим, що електрохімічні окисно-відновні процеси які проходять, не можливі без прийняття в них участі активного водню чи кисню. Речовини які зв'язують водень чи кисень називаються деполяризаторами. На сьогодні відомі реакції окиснення чи відновлення які протікають при більш високих потенціалах чим потенціал виділення водню чи кисню, тобто величина деполяризації може бути не лише позитивна, а і негативна.

Електрохімічна поведінка органічних сполук володіє рядом характерних особливостей, що відрізняють їх від неорганічних речовин. Ці особливості обумовлені:

- а) помітною здатністю до адсорбції органічних деполяризаторів на поверхні електроду, що веде до значного прискорення електродних та приелектродних процесів;
- б) участь в потенціал-визначаючій стадії іонів водню;
- в) гальмуючим впливом продуктів електродної реакції, якщо їх поверхнева активність вища, ніж у вихідних сполуках (інколи гальмування обумовлено майже повним заповненням поверхні адсорбованим деполяризатором);
- г) здатністю деяких органічних сполук утворювати водневі зв'язки або іншим чином взаємодіяти з розчинником.

При даному значенні потенціалу електрода, швидкість процесу електролітичного відновлення чи окиснення як правило росте із збільшенням концентрації частинок, що розряджаються.

Вплив значення рН на швидкість процесу електролітичного відновлення чи окиснення залежить від природи речовини та матеріалу електрода на якому проходить процес. При електровідновленні органічних речовин значення рН впливає не лише на швидкість, а і на характер продуктів, що отримуються.

На кінетику редокси процесів впливає присутність сторонніх речовин іонного чи молекулярного типу. Швидкість відновлення аніонів прискорюється в присутності полівалентних катіонів.

Для співставлення швидкостей електродної реакції на електродах з різних матеріалів користуються потенціалом незарядженої поверхні електрода цих металів в розчинах, що не містять поверхнево-активних речовин. Значення точки нульового заряду металу в значній змінюється, якщо на них адсорбується водень чи кисень [54]. Потенціал точки нульового заряду металу залежить від рН розчину. З ростом значення рН потенціал зміщується в сторону негативних значень потенціалу.

Електрохімічна активність органічних речовин залежить від розподілення електронної густини та рухливості електронів. Оскільки при окисненні електрон відривається з верхньої зайнятої молекулярної орбіталі, а при відновленні сідає на нижню вакантну молекулярну орбіталь, то потенціали окиснення-відновлення в першу чергу залежать від значення їх енергій [55].

Більшість реакцій як окиснення, так і відновлення органічних сполук є термодинамічно необоротними, тому для здійснення процесу з певною швидкістю на електродах як правило потрібно подавати напругу значно більш високу, чим теоретично розраховану на підставі термодинамічних даних

При здійсненні процесів, що протікають на електродах з участю органічних речовин, лімітуючою стадією частіше всього є чи сама електрохімічна реакція, чи доставка речовини до поверхні електрода. Якщо дифузія визначає кінетику процесів препаративного електросинтезу, то граничний струм сильно залежить від перемішування розчину. Перемішування прискорює підведення органічної речовини до поверхні електрода і відповідно підвищує швидкість електродного процесу. Якщо процес відновлення органічних речовин лімітується стадією перенесення електрона, то такий процес прискорюють введенням в розчин каталізаторів-переносників. Каталізатори-переносники дозволяють окиснити чи відновити органічні сполуки, що не володіють електрохімічною активністю чи ті які реагують на

поверхні електрода з утворенням небажаних продуктів [57]. При цьому реакція перетворюється із поверхневої у об'ємну [52].

Каталізаторами-переносниками можуть бути іони металів і неметалів змінної валентності. Дія каталізаторів-переносників розглядається в багатьох роботах [53], причому висловлюються різноманітні точки зору на механізм таких реакцій. Одна з них зводиться до того, що швидкість всього процесу визначається швидкістю підведення каталізатора до речовини і електроду. Крім збільшення швидкості, застосування каталізаторів-переносників дозволяє регулювати ступінь окиснення чи відновлення органічної сполуки.

Сольватовані електрони як відновлюючі агенти також переносить зону електрохімічної реакції відновлення з межі розділу електрод-електроліт в розчин, тобто перетворює її з поверхневої, гетерогенної в об'ємну гомогенну. При цьому транспортування не є лімітуючою стадією, так як реакція не є локалізована в певному місці, а розприділена в певному об'ємі. Рухливість електронів вища чим більшості інших частинок, наявність електронів в розчині приводить до виникнення конвективних процесів, які перемішують розчин.

Реалізація стадій одноелектронного перенесення — типове явище в електрохімії органічних сполук. Якщо при цьому в електродній реакції як вихідні реагенти беруть участь молекули або іони органічних речовин, що не мають неспарених електронів, то продукти, що утворюються, є вільними радикалами або іон-радикалами, які, як правило, нестійкі і зазнають подальшої перетворення. Один з можливих шляхів «стабілізації» радикальних частинок — їх димеризація, в результаті якої за рахунок двох неспарених електронів утворюється новий зв'язок, наприклад сігма-зв'язок між двома вуглецевими атомами, а молекулярна маса частинки подвоюється [63].

Практичний інтерес складає проведення процесу при сталому потенціалі, коли швидкість процесу лімітується підведенням органічних речовин до електроду [53]. Якщо перенесення заряду супроводжується хімічною стадією, яка сама є необоротною, то в загальному сама реакція (електрохімічна та хімічна) є в цілому необоротною. Основні параметри

необоротності реакції легко визначаються із тафелівських ділянок поляризаційних кривих і значної зміни концентрації на межі електрод-розчин не спостерігається.

Як відомо [55], більшість органічних речовин володіють поверхневою активністю на межі розділу метал-розчин, тому адсорбція на електроді відіграє значну роль в електрохімічних процесах з участю органічних речовин. Адсорбція веде до зростання швидкості процесу, так як збільшує концентрацію деполаризатора на поверхні електроду [58], змінює реакційну здатність деполаризатора під впливом поля електрода [59]. Проте, при адсорбції коли спостерігається значна кількість деполаризатора на поверхні електрода, спостерігається ефект значних заповнень [60], що гальмує електрохімічну реакцію внаслідок сповільнення утворення перехідного стану електрохімічної реакції за рахунок зростання об'єму реагуючих частинок. На електроді можуть адсорбуватись і поверхнево-активні речовини, які є в розчині, але не приймають участь в електродному процесі [61]. Навіть при незначних заповненнях поверхні металу воднем чи киснем різко знижується адсорбція на ній органічних речовин. Тому область потенціалів максимальної адсорбції органічних сполук на поверхні електроду розміщена між областями водню та кисню [62]. Якщо в електрохімічній реакції приймає участь адсорбований деполаризатор, то введення в розчин сторонніх поверхнево-активних речовин (ПАР) зменшує швидкість електрохімічної реакції за рахунок витіснення деполаризатора із поверхні електроду. У випадку утворення поверхнево-активних продуктів електрохімічної реакції їх вплив на електродний процес аналогічний дії сторонніх ПАР. Інгібуюча дія поверхнево активних продуктів електрохімічної реакції особливо сильно впливає на електродні процеси, що протікають на електродах з невідновлюючою поверхнею.

Без урахування адсорбції було б неможливо пояснити часто уявний дробовий порядок, що спостерігається при реакціях електровідновлення. Відомо, що дробовий порядок характерний для гетерогенно-каталітичних процесів, що протікають із участю адсорбованих речовин. Дробовий порядок

відображає різницю між їх об'ємними і поверхневими концентраціями. У зв'язку з цим цікаво відзначити, що показник ступеня об'ємної концентрації ацетону виявився одним і тим же і в кінетичному рівнянні, що описує процес його електровідновлення на ртутному катоді, і в рівнянні Фрейндліха, що описує адсорбцію ацетону на ртуті. Такий результат в поєднанні з даними, одержаними при вивченні впливу рН на кінетику процесу, дозволив встановити, що реакція електровідновлення ацетону на ртуті в розчинах кислот є реакцією першого порядку як по ацетону, так і по іонах водню. Протікання реакцій електровідновлення через стадію адсорбції більш вірогідне і енергетично більш вигідне навіть в тих випадках, коли заповнення поверхні частинками деполаризатора дуже мале [14].

В значній мірі, напрямок і швидкість електрохімічних процесів з участю органічних речовин визначають конструкція електролізера, матеріал електрода, наявність діафрагми. Відновлення органічних сполук на платинових та нікелевих катодах здійснюється за рахунок адсорбованих атомів водню, які взаємодіють з неполярними зв'язками, подвійними чи потрійними розміщеними між атомами вуглецю. Істотний вплив на електрокаталітичні властивості металів має їх дисперсність. За рахунок зміни розмірів кристалів платинових металів питомі швидкості електроокиснення органічних речовин на них (з розрахунку на одиницю істинної поверхні) можуть бути змінені приблизно в межах одного порядку. Результати свідчать про більшу питому електрокаталітичну активність до реакцій електроокиснення метанолу компактних структур з розмірами кристалів $>1000 \text{ \AA}$ в порівнянні з дисперсними. Відзначені випадки, коли залежно від дисперсності змінюється напрямок електрокаталітичного процесу. Наприклад електроокиснення CH_3OH на гладкій і платинованій платині [51].

На катодах із ртуті та свинцю відновлення здійснюється за рахунок іонів водню, які з легкістю приєднуються до полярних груп карбоксильних чи карбонільних. Електровідновлення нітробензолу та ацетону на ртуті здійснюється через стадію поверхневої протонізації. На платині нітробензол

відновлюється за рахунок адсорбованих атомів водню, ацетон взагалі не відновлюється.

На катодах із низьким значенням перенапруги (платина, нікель) переважно відновлюються ненасичені зв'язки в органічних сполуках жирного ряду, чи подвійні зв'язки в бензольному кільці. В той же час ці зв'язки практично не гідруються на катодах виготовлених із ртуті та свинцю. Полярні групи такі як карбонільна та карбоксильна напроти відновлюються на металах із високим значенням перенапруги. Виключення становлять нітро та нітрозогрупи.

Досить важливим критерієм при вивченні кінетики електродних процесів є струм обміну i_0

$$i_0 = nFSK c_{ox}^{1-\alpha} c_{Red}, \quad (I.3.3.)$$

Величина струму обміну рівна абсолютному значенню густини струму окиснення чи густини струму відновлення при рівноважному потенціалі E_p , при якому ці струми рівні між собою, але протилежні за знаком. Струм обміну являє собою кількість електрики, що переноситься в одиницю часу із розчину на одиницю поверхні електрода в умовах динамічної рівноваги при якому сумарна кількість електрики, що переноситься рівна нулю. Величина струму обміну суттєво впливає на форму поляризаційних кривих [53]. При перенапрузі порядку 200 мВ, для одноелектронних процесів результуюче значення струму визначається практично тільки швидкістю прямої електрохімічної реакції, тому коефіцієнт перенесення для таких необоротних процесів легко можна знайти на основі залежності струму від потенціалу електрода. Коефіцієнт перенесення рівний тангенсу кута нахилу прямолінійної ділянки поляризаційної кривої, побудованої в координатах $\lg I - E$. Величини струму обміну електрохімічних реакцій можуть бути знайдені на основі аналізу осцилограм включення та виключення струму, із поляризаційних кривих анодного і катодного процесів, а також методом радіоактивних ізотопів [52].

I.3.1. Електрохімічне відновлення органічних кислот

Карбоксильна група набуває здатності до електрохімічного відновлення тільки в толму випадку, коли вона безпосередньо приєднана до бензольного ядра або до сильно електроакцепторних груп. Детальніше досліджено електровідновлення ароматичних амінокислот. В цих сполуках відновлення карбоксильної групи проходить постадійно за рівнянням.

Іверсен і Лунд [64] прийшли до висновку, що для відновлення карбоксильної групи до альдегідної необхідно дотримуватись таких умов:

1) карбоксильна група повинна бути активована сильно електрофільною групою;

2) карбоксильна група повинна бути найбільш легко відновлюваною групою в молекулі, що автоматично виключає нітрогрупу і ряд азотовмісних гетеро ароматичних груп з числа активуючих груп;

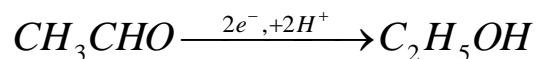
3) утворений альдегід повинен бути захищений від подальшого відновлення шляхом зв'язування в не відновлювані похідні, такі як, гідрат чи напівацеталь.

4) до кислот, що відповідають цим вимогам відносяться шавелева і молочна [53].

Процеси відновлення альдегідів і кетонів є необоротними. Необоротність відновлення може бути пов'язана зі сповільненою протонізацією чи сповільненим приєднанням електрона. Сповільненою стадією процесу може бути також дегідратація відновлюваної карбонільної сполуки, що особливо чітко проявляється при полярографічному відновленні формальдегіду [53].

Альдегіди і кетони насиченого ряду зазвичай легко відновлюються електрохімічним шляхом [62]. Відновлення як правило проходить в кислому середовищі на графітових електродах, чи в слабколужному. Альдегіди відновлюються дещо легше, ніж кетони. Відновлення карбонільної групи до одноатомного спирту, зазвичай потребує менш негативного електродного потенціалу, ніж відновлення до пінакону. В більшості випадків для отримання

більш глибоко відновленої форми вуглеводню застосовують електроди, які каталізують процес. Найчастіше всього використовують кадмієвий електрод [53]. Альдегіди відновлюються до спиртів, наприклад:



В аналогічних умовах кетони відновлюються до вторинних спиртів. Альдегіди в лужному і кислому середовищах піддаються альдольній і кротоновій конденсації, тому доцільно застосовувати розчини, які мають середовище близьке до нейтрального. Збільшення температури до 30-50° прискорює процес відновлення карбонільних сполук, хоча електровідновлення альдегідів і кетонів, як правило проводять при температурі не вище 20°. Відновлення альдегідів і кетонів може проходити до гліколей і пінаконів.

Як правило, найбільш високі виходи гліколей і пінаконів отримуються в лужному середовищі. Ароматичні альдегіди і кетони більш схильні до гідродимеризації, ніж їх аліфатичні аналоги. Карбонільна група альдегідів і особливо кетонів, часто може бути електрохімічно відновлена до метиленової з достатньо великими виходами [53]. Як правило, вуглеводні утворюються в кислому середовищі – сульфатній кислоті. Часто відновлення карбонільної групи до метиленової супроводжується утворенням побічних продуктів, в тому числі ненасичених вуглеводнів. Їх виходи досить малі, і реакція не має препаративного значення.

При відновленні сполук, що містять карбонільну групу на таких катодах як ртуть, свинець і інші, в кислому середовищі утворюються металорганічні сполуки [63]. Вихід цих сполук може досягати 40%, але не вдається знайти умови, при яких утворення металорганічних сполук була б основною реакцією. Ароматичні альдегіди і кетони за своєю поведінкою при електролізі в загальному подібні до аліфатичних.

Відновлення карбонільної групи, що каталізується скелетним нікелем, можна значно полегшити, застосовуючи відповідні добавки. Добре відомо, наприклад, що луг активує скелетний нікель при каталітичному гідруванні

карбонільних груп. Адкинс і Білліка повідомили, що додавання невеликих кількостей триетиламіна до реакційної суміші робить позитивний вплив на хід каталітичного гідрування карбонільних сполук над скелетним нікелем. Час, необхідний для гідрування альдегідів та кетонів, скорочується при цьому майже вдвічі. Лібер і його співробітники досліджували гідрування різних сполук, використовуючи в якості активуючих добавок хлорну платину або суміш її з триетиламіном. Вони показали, що використання чистої хлорної платини при гідруванні кетону веде до повного отруєння каталізатора. Додавання триетиламіну знижує час, необхідний для повного гідрування. Суміш хлорної платини і триетиламіна веде до ще більшого зниження часу відновлення. Більшість альдегідів та кетонів також можуть бути успішно відновлені при кімнатній температурі і тиску водню порядку 1—3 атм. за допомогою таких активних каталізаторів, як скелетний нікель або благородні метали. Слід зазначити, що для завершення каталізу оксидом платини реакцій відновлення альдегідів при проведенні їх в розчинах етилового спирту необхідна присутність невеликої кількості іонів двовалентного заліза. Відновлення карбонільної групи альдегідів протікає, як правило, легше, ніж кетонів.

I.3.2. Електрохімічне відновлення азотовмісних органічних сполук

Реакційна здатність нітросполук обумовлена наявністю нітрогрупи, яка має внаслідок зміщення електронів до кисневого атома, значний дипольний момент. Азот нітрогрупи несе частковий позитивний заряд, що і обумовлює легкість її електровідновлення. В ароматичних і аліфатичних сполуках нітрогрупа відновлюється на металах як з високою так і з низькою перенапругою водню. Відновлення на металах з високою перенапругою проходить переважно по електронному механізму, а на металах з низькою перенапругою - під дією атомарного водню [53]. Відновлення нітросполук до відповідних амінів проходить за участю шести електронів; загальний процес можна розбити на окремі двухелектронні стадії з утворенням нітросполук і гідроксиламінів в якості проміжних сполук [62].

Аліфатичні первинні та вторинні нітросполуки відновлюються полярографічно в кислих розчинах з утворенням однієї хвилі, яка відповідає переходу чотирьох електронів [52]. Цей процес приводить до утворення алкілгідроксиламіна. При більш високих рН з'являється друга двухелектронна хвиля, яка відповідає відновленню алкілгідроксиламіна до алкіламіна, і нарешті, в сильно лужних розчинах утворюється ациформа яка відновлюється дуже важко.

Легкість з якою відновлюється активна група, що входить до складу органічної сполуки залежить від природи замісників, що вводяться в вихідну молекулу. При введенні в молекулу електронегативних замісників, процес відновлення проходить з меншою поляризацією, електропозитивних з більшою. На хід відновлення впливає не лише характер замісника, а і його положення в молекулі, що відновлюється. Так, найбільше зміщення потенціалу відновлення нітросполук в позитивну сторону спостерігається при введенні замісників в орто-положення [53].

На протікання процесу електровідновлення впливає також зміна потенціалу електрода при електролізі. При зміщенні потенціалу катода в

негативну сторону досягається значення, при якому можливий процес відновлення електрохімічно активних речовин. Якщо значення потенціалу стає ще більш негативним то швидкість реакції збільшується до деякої межі. При достатньо негативних потенціалах швидкість процесу відновлення зменшується, і густина струму, що йому відповідає, - спадає .

Як аліфатичні так і ароматичні нітрили електрохімічно відновлюються до відповідних амінів. Даний процес можливо подати наступним загальним рівнянням: $RC \equiv N + 4H^+ + 4e^- = RCH_2-NH_2$

Аліфатичні насичені нітрили не відновлюються на металах із високою перенапругою. До ефективних електродних матеріалів можна віднести губчастий паладій, мідь, нікель. Про те активність губчастих електродів досить швидко знижується при проведенні електролізу. Ароматичні нітрили, окрім металів з низьким значенням перенапруги, відновлюються також на свинці, який володіє високою перенапругою. На свинці відновлюються лише ті нітрили в яких нітрильна група безпосередньо зв'язана з бензольним кільцем. На гладких катодах із міді та нікелю нітрили відновлюються з низьким виходом. Підвищення концентрації нітрилу в розчині позитивно впливає на підвищення швидкості електровідновлення. З цією метою рекомендують використовувати змішані водно-спиртові розчини.

II. МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА

II.1. Вольтамперометричні та хронопотенціометричні методи дослідження

В останні десятиріччя спостерігається розвиток теорії і практики електрохімічних методів досліджень. Згідно загальної класифікації електрохімічних методів аналізу, що запропонована ІЮПАК [64], їх розділяють на два класи:

1) методи, в яких збуджений електричний сигнал постійний або рівний нулю, наприклад, потенціометрія;

2) методи, в яких збуджений сигнал змінюється в часі.

В свою чергу, методи другого класу можна розділити на дві групи. В методах першої групи розглядають великі змінні сигнали (струму чи потенціалу), „великі зміни сигналу” набувають значення більше подвоєної величини $2,3 RT/F$. В цю групу входять методи, в яких відбувається зміна потенціалу або струму, наприклад, вольтамперометрія і її варіанти, полярографія і більшість її варіантів, а також деякі хронопотенціометричні методи. В другу групу входять методи, в яких використовуються змінні малих сигналів, де „малі” означають сигнали з амплітудами, меншими, ніж $2,3 RT/F$: це змінно-струмова і квадратно-хвильова полярографія [64].

Під вольтамперометрією розуміють велику групу методів вивчення кінетики електродних процесів, для яких в часі змінюється потенціал досліджуваного електроду і вимірюється струм, що протікає через електрохімічну ячейку [65]. До вольтампериметричних методів дослідження відносять полярографію. На сьогодні під терміном полярографія розуміють вольтамперометричні дослідження з використанням рідких крапельних електродів (в основному – ртутних) [66].

Вольтамперометричні методи застосовують для:

1. кількісного аналізу органічних і неорганічних речовин;
2. дослідження кінетики та механізму електродних процесів;

3. визначення адсорбції реагентів та продуктів електрохімічних реакцій;
4. вивчення будови подвійного електричного шару;
5. встановлення рівноваги комплексоутворення в розчинах.

Принципи вольтамперометричного методу для оборотних процесів розроблені Рендлсом [67], Шевчиком, необоротні – Делахеем. Існує багато варіантів вольтамперометричного аналізу із застосуванням одноразових чи багаторазових повторюваних імпульсів потенціалу або струму різної форми та амплітуди [68]. Методи, при яких потенціал змінюється в часі достатньо повільно (1-4 мВ/с), так, що досліджувані явища можуть бути описані кількісно на основі рівноважних або квазірівноважних теорій, називають класичною або стаціонарною вольтамперометрією (КВА). При малих швидкостях поляризації електродної системи запис вольтамперних кривих виконується зазвичай за допомогою електронних потенціометрів. Другою різновидністю вольтамперометричного методу є вольтамперометрія з швидкою розгорткою потенціалу або осцилографічна вольтамперометрія (осцилографічна полярографія) [69]. В цьому випадку швидкість поляризації робочого електроду складає від 10 мВ/с до 100 мВ/с. При таких високих швидкостях поляризації реєстрація вольтамперних кривих здійснюється за допомогою осцилографа чи дисплея. Класична крива має граничний струм ($I_{гр.}$), а осцилографічна крива – чітко виражений максимум (пік). В якості основних, експериментально досліджуваних параметрів в методі класичної вольтамперометрії є граничний струм $I_{гр.}$ та потенціал напівхвилі $\varphi_{1/2}$ (при $I = I_{гр/2}$), а в методі осцилографічної вольтамперометрії – струм піка I_p та потенціал напівпіка $\varphi_{1/2}$ (при $I_{гр/2}$).

Теорію класичної і осцилографічної вольтамперометрії застосовують до простих та складних електрохімічних процесі. Вона розглянута в монографіях Д. Плембека і З. Галюса [70,71]. Методи із швидкою розгорткою потенціалу, в яких напрямок зміни потенціалу змінюється на зворотній, називаються циклічними. Циклічна вольтамперометрія (ЦВА) являє собою вольтамперометричний метод, в якому фіксується зміна в часі струму, що

проходить через досліджувану систему при накладанні на неї напруги, яка змінюється в часі за законом трикутника. Теоретичні основи ЦВА розроблені Ніколсоном і Шейном [72], а обширний огляд теоретичних положень дав Адамсон [73]. Незалежними змінними в цьому методі є швидкість і межі зміни потенціалу індикаторного електроду. Граничні значення потенціалу, при якому напрямок його розгортки змінюється на зворотний, називається потенціалом звороту, переключення чи обриву.

Розглянемо теоретичні основи класичної вольтамперометрії для оборотної електродної реакції: [74].

Залежність струм-потенціал в методі осцилографічної вольтамперометрії суттєво залежить від типу електродної реакції. Розглянемо випадок оборотного процесу, швидкість якого обмежена швидкістю масоперенесення йонів в умовах лінійної напівбескінечної дифузії до плоского електроду. Аналогічно методу КВА, в даному методі також потрібно розрізняти той випадок, коли продукт електродної реакції *Red* розчиний в розчині або матеріалі електроду, і випадок, коли речовина *Red* нерозчинна.

а) Відновлення або окиснення розчинних речовин.

В даній задачі для знаходження залежності $I - E$ потрібно розрахувати диференціальне рівняння Фіка при наступних умовах:

$$t > 0, x = 0$$

$$\frac{C_{ox}}{C_{Red}} = \exp\left[\frac{nF(E - E_0)}{RT}\right] \quad (\text{II.1.1})$$

$$D_{ox} \frac{\partial C_{ox}}{\partial x} = -D_{Red} \frac{\partial C_{Red}}{\partial x} = \frac{I(t)}{nF} \quad (\text{II.1.2})$$

Умову (II.1) отримано із рівняння Нернста, а рівняння (II.2) відбиває той факт, що масоперенесення речовин Ox і Red біля поверхні електродів однакові. В осцилографічній вольтамперометрії потенціал є функцією часу:

$$E = E_i \pm vt, \quad (\text{II.1.3})$$

де v - швидкість поляризації електроду (В/с). Плюс відноситься до анодної

поляризації, а мінус – до катодної. Вперше це завдання було розв'язане незалежно Ренделсом і Шевчиком. В загальній формі залежність $I - E$ отримана в наступному вигляді:

$$I = nFC_0 \sqrt{\pi D_{ox} \frac{nF}{RT} v} \lambda \left[\frac{nF}{RT} (E_i - E) \right], \quad (\text{II.1.4})$$

Де λ - функція, яка залежить від потенціалу. З урахуванням (II.4) струм максимуму вольтамперної кривої (струм піку) рівний:

$$I_p = 0,446 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} n^{3/2} C_{ox} D_{ox}^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{II.1.5})$$

Потенціал піку E_p визначається наступним співвідношенням:

$$E_p = E_{1/2} \pm 1,109 \frac{RT}{nF} \quad (\text{II.1.6})$$

де плюс відноситься до анодного процесу, а мінус – до катодного. Різниця значення потенціалів піку E_p і напівпіку $E_{p/2}$ склала:

$$E_{p/2} - E_p = \pm 2,22 \frac{RT}{nF} \quad (\text{II.1.7})$$

Рівняння (II.8) звичайно використовується для оцінки числа електронів n , які приймають участь в електродній реакції .

б) Відновлення або окиснення нерозчинних речовин.

В цьому випадку активність продукта електродної реакції рівна 1, що враховується при формуванні граничної умови (II.2), отриманого на основі рівняння Нернста при $t > 0$, $x = 0$:

$$\tilde{N}_{ox}(0, t) = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_i - E_0) \exp \left(-\frac{nFvt}{RT} \right) \right] \quad (\text{II.1.8})$$

Розв'язали цю задачу вперше Берзінс і Делахей, які отримали залежність $I - E$ у вигляді:

$$I_p = \frac{2n^{3/2} F^{3/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} v^{1/2}}{\pi^{1/2} R^{1/2} T^{1/2}} \psi \left(\frac{nFvt}{RT} \right) \quad (\text{II.1.9})$$

Рівняння для потенціала піку отримано у вигляді:

$$E_p = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \ln C_{ox} \pm 0,854 \frac{RT}{nF}, \quad (\text{II.1.10})$$

де плюс відноситься до анодного процесу, а мінус – до катодного.

Для встановлення механізму електродних процесів досить цінними є також використання розгортки потенціала в зворотньому напрямку. Різниця потенціалів катодного і анодного піків, для зворотніх процесів подається наступним співвідношенню:

$$(E_p)_k - (E_p)_a = 2,22(\pm 0,029 RT/nF) \quad (\text{П.1.11})$$

По співвідношенню висот анодного і катодного піків струму характеризують швидкість процесу перенесення заряду.

В даній роботі використали вольтамперометрію з лінійною розгорткою потенціалу. Межа чутливості дослідження у вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу визначається відношенням фарадеївського струму до струму зарядження [75]. Є три випадки, коли метод вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу має свої переваги перед звичайною полярографією:

- 1) Короткочасність записів повних кривих сила струму-потенціал. Таке положення зустрічається при застосуванні вольтамперометрії, як аналітичного методу для досліджування кінетики порівняно швидких реакцій.
- 2) Даний метод має переваги, якщо потрібно визначити концентрації речовин менші, ніж 10^{-7} моль/л. Піки струмів значно вищі дифузійних струмів, які спостерігаються в полярографії.
- 3) У вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу можливе використання твердих електродів.

Але поряд з перевагами є недоліки, які обмежують практичне застосування цього методу:

- недоліки, що виникають за рахунок омичного спаду напруги і ємнісного струму;
- можливе ускладнення апаратури.

За рахунок цього виникла необхідність удосконалення цього методу. Багато зусиль спрямовано на зменшення струму зарядження.

Вольтамперометричні криві знімали за допомогою установки, принципова схема якої подана на рис. П.1.1.

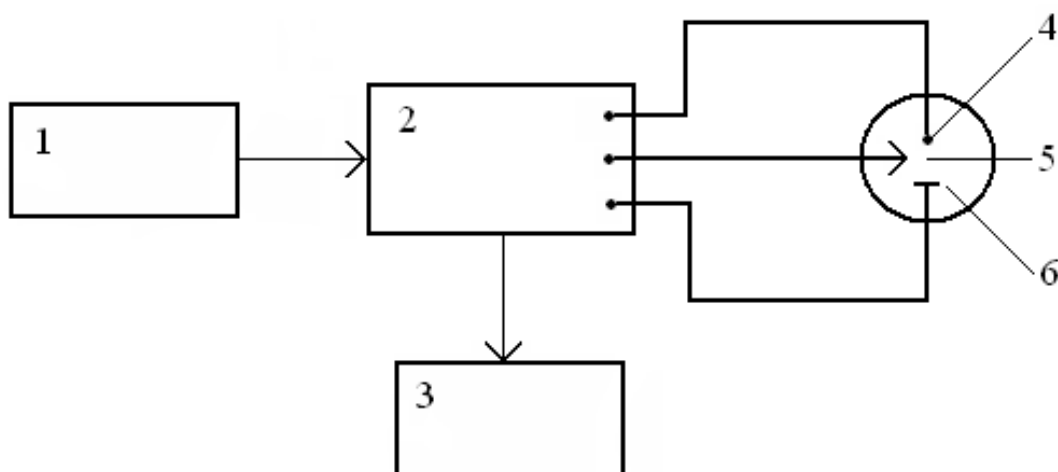


Рис. П.1.1. Принципова схема вольтамперометричної установки:

- 1 – програматор Пр – 8;
- 2 – потенціостат ПИ – 50 – 1;
- 3 – самописець;
- 4 – робочий електрод;
- 5 – електрод порівняння;

Дослідження проводили в спеціально виготовленій електролітичній чарунці. Перед кожним дослідом через чарунку барботувався протягом 15 хвилин аргон для видалення з розчинів кисню.

Катодний і анодний простір ячейки не розділені діафрагмою. При дослідженні робочий електрод (1) слугував катодом, який знаходився в ячейці у горизонтальному положенні. Потенціал робочого електроду визначали по відношенню до потенціалу аргент-хлоридного електроду (2), через який струм не проходив і потенціал його залишався сталим. Допоміжним електродом (3) була платинова пластинка, покрита платиновою чорнотою з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Колоїдну платину осаджували електролітичним шляхом із насиченого розчину платинату калію. Це давало змогу при накладанні струму поляризувати лише робочий електрод, площа якого була в багато разів менша по відношенню до допоміжного. Допоміжний електрод в ячейці знаходився у

вертикальному положенні. Всі досліди виконувались при відсутності примусового перемішування розчину при $T = 293 \pm 3^0 \text{ K}$.

Потенціал катоду змінювався за лінійним законом; розгортка потенціалу складала від 0 до -2В , швидкість накладання потенціалу була в межах $1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1} \text{В/с}$. Потенціал задався програматором марки ПР-8. Рівноважний потенціал визначали за допомогою електронного цифрового вольтметра вмонтованого в потенціостат і записували дані лише тоді, коли встановлювалось стійке його значення.

Основні кінетичні параметри розраховували із даних, отриманих хронопотенціометричним методом. Теорія вольтамперометрії при постійному струмі була розроблена Сандом і Караоглановим на початку ХХ ст. і отримала подальший розвиток в роботах Делахея та його співробітників [76]. Хронопотенціометрія в останній час набула широкого використання для розв'язання багатьох фізико-хімічних завдань [76]. Це в першу чергу пов'язане з тим, що даний метод дає змогу досліджувати кінетику електродних процесів, розраховувати коефіцієнти дифузії, вивчати вплив адсорбції на проходження електрохімічних процесів. В хронопотенціометричному методі аналізу математична обробка кривих набагато простіша ніж в полярографії. Це надає особливі переваги хронопотенціометрії при дослідженні складних електродних процесів і, особливо, для процесів, які ускладнені хімічними реакціями.

В хронопотенціометрії важливою характеристикою є перехідний час [77]. Перехідний час визначали за кривими (E-t), використовуючи графічний метод запропонований Драчкою [76]. Перехідний час залежить від концентрації деполяризатора, струму який проходить через електрохімічну ячейку, величина його визначається швидкістю найбільш повільної стадії процесу. Для необоротних процесів, коли найбільш повільною стадією є власне електрохімічна реакція, криві (E-t) із збільшенням густини струму зміщуються в область негативних значень потенціалів. Чим вища густина струму і нижча концентрація деполяризатора, тим менша величина перехідного часу. При

малих величинах перехідного часу, коли товщина дифузійного шару набагато менша розмірів електрода, величина перехідного часу визначається наступним рівнянням [76]:

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} \cdot n \cdot F \cdot c \cdot D^{1/2}}{2i}, \quad (\text{II.1.12})$$

де: n – число електронів, які приймають участь при відновленні деполяризатора; F – число Фарадея; c – концентрація деполяризатора в розчині; D – коефіцієнт дифузії; i – густина струму.

Для процесів, що характеризуються необоротністю електрохімічної реакції залежність потенціалу електрода від часу електролізу при постійній густині струму описується рівнянням, що вивели Делахей і Берзинс [77].

$$E = \frac{RT}{\alpha \cdot n_a F} \ln \frac{nFCK}{i} + \frac{RT}{\alpha \cdot n_a F} \ln \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right], \quad (\text{II.1.13})$$

де: E – потенціал електрода в даний момент електролізу; t – час електролізу; α – коефіцієнт перенесення; K° – константа пов'язана з енергією активації для прямої електрохімічної реакції; n – число електронів, які приймають участь у відновленні; n_a – число електронів, які приймають участь в найбільш повільній стадії електровідновлення; R – газова стала; T – абсолютна температура.

Як слідує із рівняння (2.2) початковий потенціал електрода визначається такими параметрами електрохімічної реакції (n , α , n_a , K°) і умовами проведення електролізу (c , i). Найбільший вплив на величину початкового потенціалу має значення коефіцієнта перенесення α . Чим нижче величина α , тим більше змінюється потенціал електрода.

Залежність $\ln \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right]$ від E , згідно рівняння (II.1.13) має лінійний

характер. Коефіцієнт нахилу прямої дорівнює $2,3 \frac{RT}{\alpha \cdot n_a F}$. За коефіцієнтом

нахилу прямих розраховують величину αn_a , яка разом з константою швидкості є характеристикою швидкості електродної реакції.

Залежність $i \cdot \sqrt{\tau}$ від i є не досить точним критерієм, який вказує на оборотність чи необоротність процесу, так як τ не залежить від i , що слідує із залежності (2.16). Рахують, що паралельність цієї прямої до осі i вказує на оборотність процесу, а зменшення $i \cdot \sqrt{\tau}$ із збільшенням густини струму вказує на те, що найбільше повільною стадією є власне електрохімічна.

На кінетику електродного процесу суттєвий вплив має хімічна реакція, яка передує чи йде слідом за електрохімічною стадією. На наявність хімічної реакції вказує нахил залежності $i \cdot \sqrt{\tau}$ від i до осі i .

Для розрахунку кінетичних параметрів використовували рівняння (II.1.13). Кількісно оброблювалися лише ті $E-t$ – криві, на яких перехідний час не перевищував 60 секунд, так як при більш тривалому електролізі значний вплив на процес має конвекція. В перший момент електролізу рівняння II.1.13 приймає вигляд:

$$\frac{\alpha n_a F}{2,3RT} E(t=0) = \lg \frac{nFC^\circ K^\circ}{i} \quad (\text{II.1.14})$$

Для розрахунку логарифма константи швидкості електрохімічної реакції рівняння (II.1.13) записували в такому вигляді:

$$\lg K^\circ = tg\alpha \cdot E(t=0) + \lg i - \lg F - \lg n - \lg c \quad (\text{II.1.15})$$

При розрахунку коефіцієнта дифузії користувались рівнянням (II.1.12).

II.2. Характеристика методів проведення квантово-хімічних розрахунків

Квантова хімія відкриває принципово нові можливості вивчення хімічних реакцій, так як за допомогою теоретичних розрахунків вдається визначити всі критичні параметри внутрішнього механізму реакцій [78]. Проведення квантовохімічних розрахунків дає змогу проаналізувати як безпосередньо загальний процес відновлення так і кожен його етап, встановити як змінюється структура досліджуваної молекули, зокрема довжини зв'язків, кути, заряди на атомах, загальна енергія; аналіз хвильових функцій граничних орбіталей інтермедіатів дозволяє зрозуміти механізми окисно-відновних електрохімічних процесів.

Різноманітні напівемпіричні методи самоузгодженого поля відрізняються один від одного способами параметризації, характером і числом інтегралів в виразах, обрахунками яких нехтують [84]. Система параметрів в кожному методі знаходиться в залежності від того, яка властивість молекулярної системи вибрана для калібровки параметрів. Тому напівемпіричні методи мають, як правило, досить вузькі конкретні області застосування, в яких дають надійні результати [85]. Таким чином, ми бачимо, що всі неемпіричні квантово-хімічні методи є наближеними і їх результати залежать від вибору базису. Збільшення числа базисних функцій дозволяє точніше передати розподілення електронної густини в молекулах і його зміну при протіканні хімічної реакції.

В даній роботі для теоретичного вивчення електродних процесів були використані різноманітні квантово-хімічні методи, зокрема MNDO, PM3, AM1.

Метод MNDO, який запропонував Дьюар і співавтори [85], який базується на більш строгому наближенні, в якому враховуються інтеграли міжелектронного відштовхування, що включають одноцентрове перекривання. Метод MNDO є подальшим розвитком методу MINDO/3, в якому виправлено ряд помилок останнього. Затрати часу при використанні метода MNDO зростають у порівнянні з методом MINDO/3 приблизно в 1.5 рази [83].

Метод MNDO завоював широку популярність. Разом з тим цей метод є непридатним для опису міжмолекулярних взаємодій, зокрема водневих зв'язків в молекулярних системах. Даний метод дозволяє проводити якісні розрахунки електронної і атомної структур органічних молекул, що містять атоми 1-й і 2-й головних підгруп (але не атомів перехідних елементів). Цей метод дозволяє одержувати хороші результати для великих органічних молекул при розрахунках електронних характеристик системи і теплот утворення.

У 1985 році Дьюаром і співробітниками була запропонована покращена версія MNDO, названа AM1 [86]. AM1 один з найточніших методів. Використовується для органічних молекул, що містять елементи головних підгруп 1 і 2 груп періодичної системи. Цей метод дозволяє одержувати більш якісні результати, в порівнянні з методом MNDO, для молекул, що містять як азот, так і кисень. Обчислює електронну структуру, оптимізує геометрію, розраховує повну енергію і теплоти утворення..

Метод PM3 є версією методу AM1. PM3 відрізняється від AM1 тільки величинами параметрів. Параметри для PM3 були одержані порівнянням великого числа і виду експериментів з результатами розрахунків. PM3 спочатку призначався для розрахунку для органічних молекул, але потім він також використовувався і для ряду інших груп елементів, зокрема – і для перехідних металів [87-89].

УHF необжаний за спіном метод Хартрі- Фока розглядає спін-орбіталі з різним просторовим розподілом для α і β орбіталей. Цей метод застосовується при вивченні систем, як з відкритими, так і із закритими електронними оболонками. Так, для останніх він добре описує реакції дисоціації. Проте, через подвоєння кількості орбіталей, час розрахунку цим методом збільшується удвічі. У цього методі існують і інші обмеження, пов'язані з його основами.

В обмеженому методі Хартрі-Фока RHF вважається, що електрони з різним спіном займають однакові, в значенні просторового розподілу, молекулярні орбіталі. При цьому неспарені електрони теж можуть займати

окремі орбітали. Цей метод застосовується як для відкритих, так і для закритих електронних оболонок.

Конфігураційна взаємодія використовується для розрахунку збуджених електронних станів та енергій активації. Такий підхід необхідно застосовувати при розрахунках УФ і оптичних спектрів у видимому діапазоні. Метод КВ також є досить суттєвим для уточнення розрахунків відкритих оболонок радикалів, іон-радикалів в електрохімічних реакціях[89].

Про те переваги надавались методу РМ3 та АМ1 у варіантах UHF при розрахунку проміжних іонів які виникають в досліджуваних нами електрохімічних реакціях.

II.3. Електроди, їх модифікації та підготовка до використання

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.II.3.1.).

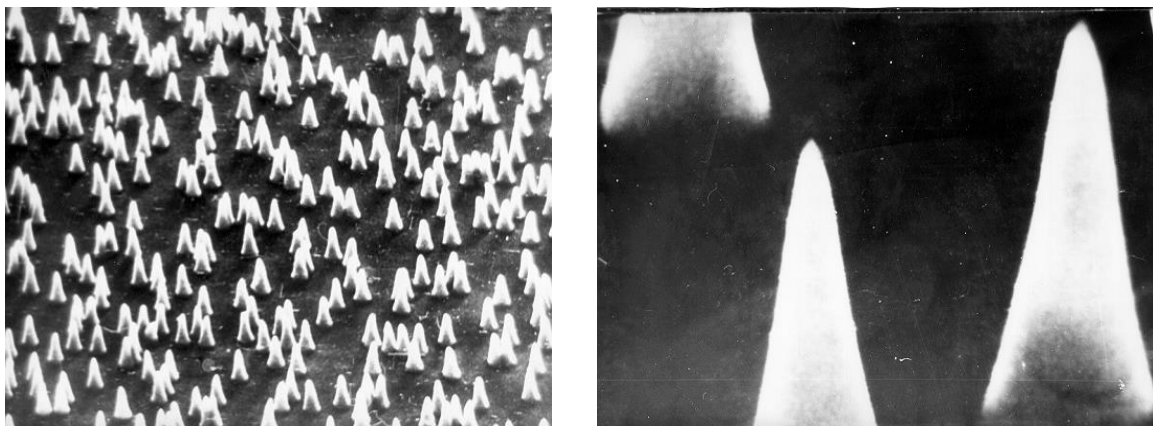


Рис II.3.1. Наноструктурована поверхня нікелевих електродів:

- 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 10^9 м^{-1} . Площа робочої видимої поверхні масиву в наших

дослідженнях складала $0,2375 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Для визначення геометричних характеристик створеного масиву використовували метод скануючої мікроскопії [90]. 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 [90]. Результати показали високу стійкість елементів структури по відношенню з поверхнею.

Для дослідження [91] впливу природи металів на електрохімічний процес відновлення, використовували комбіновані наноструктуровані електроди на вершинах яких додатково був осаджений Бісмут, Хром, Ванадій, Платина.

Для порівняння електрохімічних процесів, паралельно проводили процеси і на звичайних гладких нікелевих електродах. В якості гладких нікелевих електродів була використана металева пластинка площа якої $8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, товщина - 0,004м, густина - $8,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $T_{\text{пл}} = 1746 \text{ К}$.

Допоміжним електродом використовували платинову платиновану пластинку з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. З метою збільшення істинної поверхні допоміжного електроду проводили платикування, осаджуючи колоїдну платину на електрод з розчину гексахлороплатинату (IV) калію.

Електродом порівняння слугував Аргент-хлоридний електрод, який заповнювали насиченим розчином хлориду калію KCl, при цьому він мав значення потенціалу 0,22В.

II.4. Реактиви, виготовлення розчинів

Розчини КОН готували із кристалічного КОН (кваліфікації «Х.Ч.») КОН це біла за кольором, надзвичайно їдка кристалічна речовина (кристали ромбічної форми) $\rho = 2,044 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $T_{\text{кип}} = 1599^\circ\text{К}$. Реактив жадібно поглинає із повітря вологу та CO_2 , розпливаючись при цьому і переходячи в K_2CO_3 . У воді КОН розчиняється надзвичайно легко (51,7% при 288°К) з сильним розігріванням [].

(H_2SO_4) (кваліфікація «Х.Ч.») – в'язка речовина, без кольору та запаху, густина якої – $1,84 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $T_{\text{пл}} = +283,5^\circ\text{К}$; $T_{\text{кип}} = +552,6^\circ\text{К}$. H_2SO_4 змішується з водою в будь-яких співвідношеннях, розчини готували на бідистиляті.

Натрій хлорид NaCl – білі кристали, що мають кубічну форму, густина яких – $2,16 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $T_{\text{пл}} = 1074^\circ\text{К}$; $T_{\text{кип}} = 1738^\circ\text{К}$. Розчинність у воді – 359 г/дм^3 при 293°К . Для приготування розчину натрій хлориду використовували NaCl марки хч.

Для аргент-хлоридного електроду готували насичений розчин калій хлориду (марка хч). Калію хлорид – безбарвні кубічні кристали, стійкі на повітрі, густина – $1,98\text{--}1,99 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. При нагріванні реактив плавиться і при $T = 1043^\circ\text{К}$ перетворюється в рідину, яка кипить при $T = 1679^\circ\text{К}$. Добре розчинний у воді (25,5% при 293°К), реакція розчину нейтральна; не розчиняється в абсолютному етиловому спирті і диетиловому ефірі. Розчин KCl готувався на бідистильованій воді.

Монохлороцтова кислота має добру розчинність у воді, метанолі, ацетоні та порівняно невелику у вуглеводнях і хлорвуглеводнях, $T_{\text{кип}} = 462,35^\circ\text{К}$; $K_{\text{дис}} = 1,55 \cdot 10^{-3}$; $\Delta H_{\text{пл}} = 62,5 \text{ кДж/моль}$. Якісною реакцією на виявлення МХОК є взаємодія з розчином AgNO_3 . При додаванні до розчину МХОК в присутності луку і нагріванні відбувається відщеплення аніону Cl^- . При цьому випадає осад хлориду срібла AgCl .

Бензойна кислота біла тверда кристалічна речовина з $T_{\text{пл}}=395^{\circ}\text{K}$. Розчиняється в гарячій воді. Застосовується у виробництві барвників, консервуючий засіб. Всі розчини готувалися на бідистильованій воді. Концентрацію бензойної кислоти варіювали у межах $1.967 \cdot 10^{-2}$ - $9 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Розчинником слугував розчин перхлорату літію з концентрацією 0.5 моль/дм³.

SnCl_2 - безбарвна напівпрозора кристалічна речовина, досить стійка на повітрі. Густина $3,95 \cdot 10^3$ кг/м³, $T_{\text{пл}}=520^{\circ}\text{K}$, температура кипіння 896°K . Реактив розчиняється у воді, етиловому спирті, діетиловому ефірі, ацетоні, оцтовоетиловому ефірі.

Ацетонітрил CH_3CN – безбарвна рідина з характерним ефірним запахом, добре розчинна у воді; $T_{\text{кип}}=354,6^{\circ}\text{K}$; $t_{\text{пл}}=228,1^{\circ}\text{K}$; $\rho=0,7828 \cdot 10^3$ кг/м³; $\Delta H_{\text{исп}}=32.75$ кДж/моль. Відновлення ацетонітрилу проводили у водних розчинах у межах концентрацій від 0,075 до 0,5М. В якості вихідного розчину ацетонітрилу слугував розчин 1М, який готували шляхом взяття об'єму розчину ацетонітрилу кваліфікації “о.с.ч.”. Менші концентрації ацетонітрилу готували методом розбавлення вихідного розчину. Всі розчини ацетонітрилу готували на фоновому розчині перхлорату літію LiClO_4 .

Нітробензол-безбарвна або блідо-жовта рідина має запах рідкого мигдалю. $T_{\text{пл}}=278,8^{\circ}\text{K}$, $T_{\text{кип}}=483,8^{\circ}\text{K}$, густина $1,2028 \cdot 10^3$ кг/м³. Добре розчиняється в органічних розчинниках. Легко переганяється з водяною парою. В якості робочого розчину використали водно-спиртові розчини нітробензолу.

Кристалічний тіамін-бромід це безбарвні голки, температура плавлення 249-250К. Тіамін добре розчиняється в воді та льодяній оцтовій кислоті, дещо слабше у метиловому та етиловому спирті. Тіамін осаджується фосфорновольфрамовою і пікриновою кислотами та солями важких металів. Будучи первинним аміном, тіамін володіє властивостями електролітів. Молекула тіаміну складається з двох компонентів- похідного піримідину та похідного тіазолу.

Розчинник – вода (бідистилят) H_2O ; густина $1,00 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; в'язкість – 6,894; діелектрична проникність – 78,5.

Кристали перхлорату літію (кваліфікації «Х.Ч.»)($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)-безбарвні кристали, які легко розчиняються у воді і здатні утворювати кристалогідрати; мають добру розчинність у низькомолекулярних спиртах і інших органічних розчинниках. Безводні солі перхлоратів лужних металів одержують шляхом обережного нагрівання у вакуумі їх кристалогідратів. Безводний перхлорат літію здатний плавитись без термічного розкладання. Деякі константи: $\Delta H_{\text{утв.}} = -89,98 \text{ кДж/моль}$; $\rho = 2,43 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Одержання перхлорату здійснюють взаємодією 50-70%-ної HClO_4 з основними оксидами або гідроксидами, а також з карбонатами або з хлоридами цих металів. Перхлорати знаходять використання як окисники та в якості джерел газоподібного кисню.

III-V. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ ЇХ РЕЗУЛЬТАТІВ

III.1. Електрохімічне виділення водню на наноструктурованих металевих електродах

В роботі [92] показано, що в недалекому майбутньому на зміну таким енергоносіям як природний газ і нафта може прийти найбільш розповсюджений елемент у Всесвіті - водень. Водень за своїми властивостями унікальний енергоносіє, і що особливо його виділяє серед інших - екологічна безпека примінення і універсальність використання. Значні кількості водню одержують електрохімічним способом. Зниження собівартості даного процесу можливо провести шляхом вдосконалення як самих електродів, конструкції електролізера, так і станції вцілому, а також шляхом покращення вольтамперометричних характеристик елементів електрохімічної ячейки [93]. В роботах [94–98] було встановлено, що швидкість виділення водню на пористих електродах з електролітично осадженими платиною і родієм при розрахунку на одиницю геометричної поверхні співмірна з такими на гладких електродах цих металів. Авторами цих робіт показано, що на процес виділення водню наявність пор не впливає. Це пояснюється тим, що в порах проходить пересичення воднем розчину і відсутність процесу перемішування в них. Подібне явище напевно характерно і для інших металів.

Отже, більш інтенсивне виділення водню можливе за рахунок збільшення зовнішньої геометричної поверхні, чи існування особливого її стану. В цьому плані значний інтерес складає робота [91], в якій отримані наноструктуровані металеві електроди типу кластер-глобула-поверхня.

З метою встановлення впливу такої специфічної структури на електрохімічне виділення водню було доцільно провести вольтамперометричні дослідження цього процесу на наноструктурованих електродах нікелю в лужних розчинах. Для інтерпритації отриманих результатів нами також проводились дослідження виділення водню на основі поверхні нікелевих

структур і на звичайних гладких нікелевих електродах.

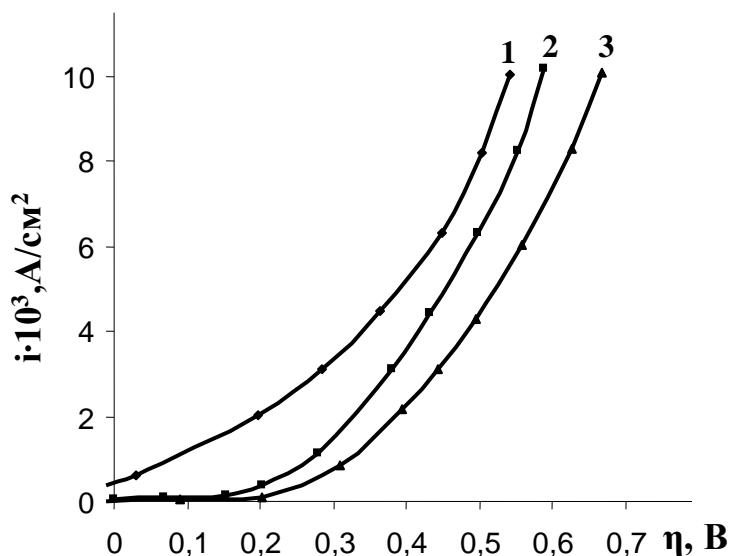


Рис.Ш.1.1. Поляризаційні криві виділення водню у 8 М КОН ($T=293\pm 3$ °К) на електродах:

- 1 - наноструктурований нікелевий електрод;
- 2 - гладкий нікелевий електрод;
- 3 - основа масиву гострійної структури нікелю.

Аналіз поляризаційних кривих (рис.Ш.1.1.) показує, що виділення водню на наноструктурованій поверхні нікелю розпочинається вже при незначному відхиленні потенціалу від рівноважного значення. Це пов'язано з особливостями отриманих структур. При електролізі на вершинах гострій і боковій поверхні конуса потенціал буде мати різне значення.

В роботі [99] розв'язана задача по визначенню поля біля кінця тонкого кінцевого гостряка на поверхні провідника у зовнішньому однорідному електричному полі. Розв'язання для змінної частинки потенціалу, симетрично відносно осі конуса, дається у вигляді

$$\varphi = r^n f(\theta)$$

з найменш можливим n , де r —віддаль від вершини гостряка до вибраної точки,

θ – кут сферичної системи координат, полярна вісь якої розпочинається на гостряку і напрямлена вздовж осі конуса. Функція $f(\theta)$ розраховується у вигляді: $f(\theta) = \text{const}(1 + \chi(\theta))$, а розв'язання для $\chi(\theta)$ буде $\chi(\theta) = 2n \ln \sin \frac{\theta}{2}$,

причому n для граничних умов дорівнює $n = -\frac{1}{2 \ln \theta_0}$.

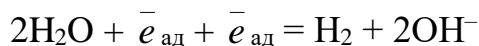
Із отриманих значень ϕ легко визначити напруженість поля, яке як відомо рівне $E = \text{grad } \phi$. Таким чином конусна форма гостряка забезпечує найбільший коефіцієнт підсилення електричного поля.

В ідеальному випадку на основі теоретичних розрахунків [100-101] коефіцієнт підсилення електричного поля прагне до нескінченності. В реальних умовах, коли гостряк має кінечний радіус заокруглення вершини, коефіцієнт підсилення поля для одиночного гостряка можна розрахувати за формулою:

$$\beta = \frac{h}{r} + 2$$

де h – висота гостряка, r – радіус заокруглення вершини. По мірі віддалення від вершини гостряка до основи платформи коефіцієнт підсилення поля суттєво зменшується [99]. Для масивів гострійних структур, які використовувалися в даній роботі, нами розрахований для вакуума коефіцієнт підсилення поля досягає величини рівної 160. Наявність між електродами рідкого середовища впливає на значення коефіцієнта поля. Проте це підсилення буде залишатись ще значним, що підтверджується дослідженнями [102]. У неоднорідному електричному полі біля вершини гостряка молекули води поляризуються і зв'язуються у довгі ланцюги, які орієнтуються відносно вершини гостряка. Таким чином утворюється подвійний електричний шар певної товщини. 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. Згідно [100] врахувавши величину коефіцієнта підсилення β напруга електричного поля може зростати практично на 2 порядки. В цьому випадку робота виходу електрона досягає такого значення,

при якому вони переходять у рідку фазу. В подвійному електричному шарі електрони захоплюються молекулами води і мігрують у глибину розчину. При цьому утворення водню проходить на певній віддалі від гостряка, можливо, за схемою [103].



Отже, наявність наноструктурованих на відміну від звичайних і пористих матеріалів, в силу специфічності своєї будови приводить до інтенсифікації процесу утворення молекулярного водню.

Отримання водню електрохімічним способом пов'язано з утворенням нової фази - бульбашок газу. Такі реакції відрізняються низкою особливостей в порівнянні з реакціями, коли утворення такої фази відсутнє. На бульбашку, яка утворюється на горизонтальній поверхні металу діють різні сили [104]. Так, сила прилипання бульбашки F_{σ} з якою вона утримується на поверхні електроду, діє по периметру прикріплення бульбашки і рівна добутку величини цього периметра πa на значення вертикальної складової поверхневого натягу $\sigma_{23} \sin \theta$. Відрив бульбашки визначається величиною гідростатичної сили підняття F_a . Розмір бульбашки буде визначатись значенням величин цих сил, а вони, в свою чергу, будуть залежати від того, в якій мірі змочується поверхня електроду. Як відмічалось вище, оскільки потенціал гостряка має максимальне значення на вершині і мінімальне значення біля основи, тому, і змочуваність такого елемента структури буде максимальною на його вершині. Здавалось, що бульбашки водню, які утворюються тільки на вершинах гостряків, мусять мати малий розмір. Проте візуальні спостереження показують, що розміри таких бульбашок не менші тих, які утворюються на гладкій поверхні. Причина цього явища, мабуть пов'язана з тим, що на вершині гостряка граничний розмір бульбашки, буде визначатися не лише крайовим кутом змочування, а і величиною кута між лініями висоти і утворюючої конуса. Як показано [104], радіус бульбашки водню, яка утворюється на поверхні гладкого електроду при електролізі розчину лугу, знаходиться в межах

50-80 · 10⁻⁶ м. При таких розмірах бульбашок їх число на одиниці площі буде співмірне з числом гострійних елементів на поверхні електрода. Це дає змогу зробити висновок, що процес розкладу води з утворенням газоподібної водневої фази проходить практично лише на вершинах кластерних елементів гострійної структури.

Відомо, що не лише метали платинової групи, але і нікель [105], володіють здатністю адсорбувати і розчиняти водень. Значні кількості водню нікель може поглинати у високодисперсному стані з добре розвиненою поверхнею. Нікелеві масиви гострійних структур мають відносно велику зовнішню поверхню, яка є дзеркально гладкою. Проте на анодних ділянках потенціодинамічних кривих (рис. III.1.2.) є чіткі максимуми, наявність яких можна пов'язати з окисненням розчиненого і адсорбованого водню.

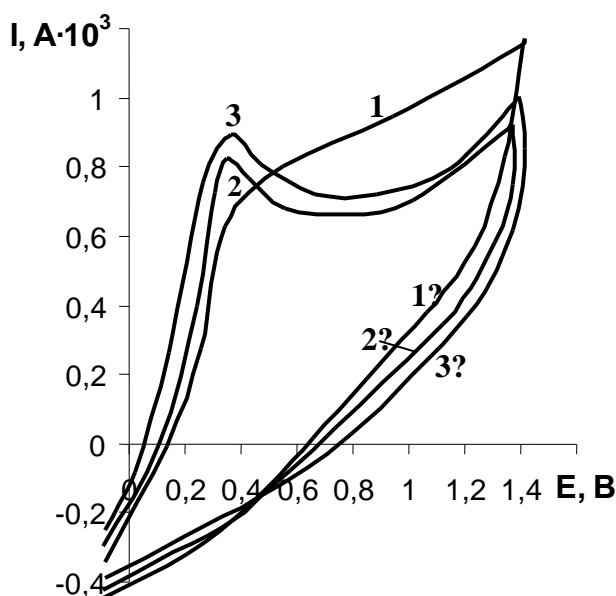


Рис. III.1.2. Потенціодинамічні криві отримані у 2 М КОН ($T=293\pm 3$ °К; $V=5\cdot 10^{-2}$ В/с; 1,2,3, - анодні криві, 1',2',3' - катодні криві):

- 1- попередня катодна поляризація 1 хв;
- 2- попередня катодна поляризація 3 хв;
- 3- попередня катодна поляризація 5 хв.

В промисловості водень одержують з водних лужних розчинів, використовують нікелеві електроди. В роботі [2] показано, що швидкість

травлення водними розчинами соляної кислоти основи, на якій сформовані гострійні елементи структури, більш висока, ніж самих гостряків, тобто хімічна стійкість гострійних структур вища. Було доцільним дослідити стійкість подібних структур 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 масивів гострійних структур. Зміна концентрації луку в межах 1-8 моль/дм³ мало впливає на величину перенапруги виділення водню на нікелевих наноструктурованих електродах.

З метою зменшення витрат електроенергії для такого процесу намагаються в першу чергу знизити перенапругу на електродах, що використовуються. Стан поверхні електроду та природа металу в цих процесах відіграє особливу роль. Проте, цю перенапругу можна знизити, якщо на кластерну вершину гостряка наносити невелике число атомів іншого металу з більш низькою перенапругою виділення водню. Ефект зниження перенапруги при цьому може складати декілька десятих часток вольтів [106].

Відомо, що 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 мікрокількості платини, що наносили на елементи структур нікелю електрохімічним осадженням. Додаткове осадження платини на вершини нікелевих структур, проводили в досліджуваній чарунці з насиченого розчину $K_2[PtCl_6]$ при температурі 20°C шляхом подавання 1-3 імпульси, напругою - 0,5 В, протягом часу, що не перевищував 1 секунди. Конусоподібна форма гостряка забезпечує на вершині найбільший коефіцієнт підсилення електричного поля. Така нерівномірність у розподілі потенціалу приводить до того, що мікрокількості платини осаджуються лише на вершині конуса, а не на всій поверхні електроду.

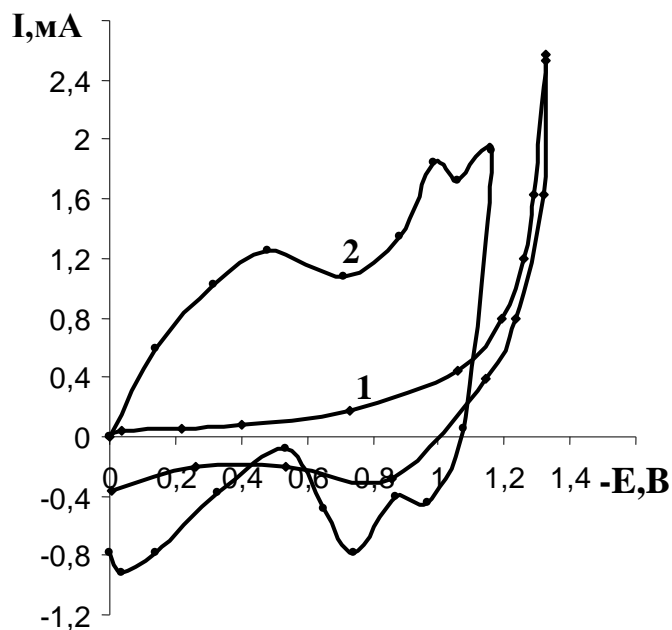


Рис. III.1.3. Потенціодинамічні криві виділення водню (2М КОН; $T=293^{\circ}\text{K}$; $V=5\cdot 10^{-2}$ В/с) на різних електродах:

- 1-Наноструктурований нікелевий електрод;
- 2-Наноструктурований нікелевий електрод з додатково осадженою платиною.

На мікрофотографіях елементів гострійних структур, отриманих при збільшенні в 6000–8000 разів, не спостерігається шарів електроосадженої платини. Проте, порівняння потенціодинамічних кривих (рис.III.1.3.) 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 1 співпадає з формою кривої виділення водню на платині, одержаної в лужних розчинах [107]. Наявність двох піків вказує на адсорбцію двох форм водню.

Інтенсивність виділення водню на отриманому електроді в 9-10 разів вища в порівнянні з гладким нікелевим електродом, та в 1,5 раз - з гострійною структурою нікелю (рис.III.1.4.).

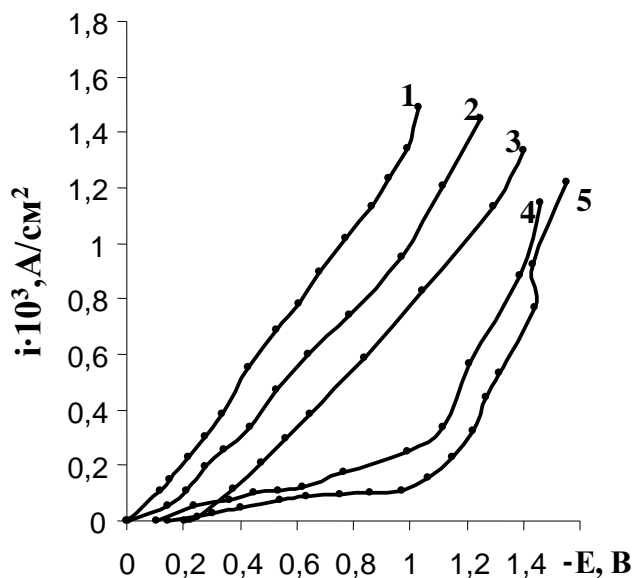


Рис. Ш.1.4. Поляризаційні криві виділення водню (2М КОН; T=298 К) на різних електродах:

- 1-Електрод з платини, покритий платиновою чорнотою;
- 2-Наноструктурований нікелевий електрод з додатково осадженою платиною;
- 3 -Гладка платина;
- 4- Наноструктурований нікелевий електрод;
- 5-Гладкий нікелевий електрод.

Відомо [108], що електроди, одержані шляхом осадження металів, які володіють низьким значенням перенапруги виділення водню на розвинену поверхню електрода, не є стійкими і швидко втрачають свою активність. В наших дослідженнях тривалий електроліз по виділенню водню на отриманому електроді мало змінює його активність. Це вказує на те, що платина досить міцно тримається на вершинах гостряків і з часом не втрачає своєї активності (рис.Ш.1.5.).

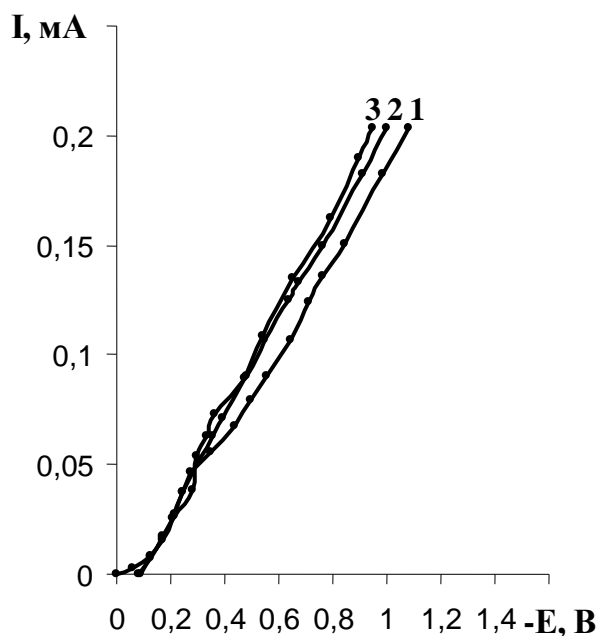


Рис. III.1.5. Поляризаційні криві виділення водню на наноструктурованому нікелевому електроді з додатково осадженою платиною;
(2М КОН; $T=298\text{K}$)

1-Зразу після занурення електроду в розчин;

2-Електрод витримували в розчині протягом 6 діб і попередньо поляризували 5 годин;

3-Електрод витримували в розчині протягом 8 діб і поляризували 5 годин.

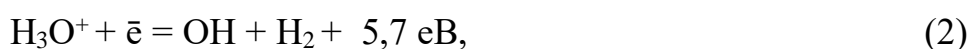
Таким чином зростання інтенсивності виділення водню на таких електродах, в першу чергу, пов'язано з наявністю на вершинах гостряків невеликої кількості платини, на якій перенапряга виділення водню, як вже відмічалось, значно нижча, ніж на нікелі, а, по друге, додаткове осадження платини шляхом накладання імпульсу струму, навряд чи утворить компактні маси цього металу. Швидше всього на гостряках утвориться активна аморфна або кластерна маса з окремих атомів чи груп атомів. Підсилення напруги поля на ділянках, де осаджена платина, буде значно більшим, ніж на окремій структурі, що і викликає ще більш активне виділення водню.

Додаткове осадження на вершинах гострійних структур нікелю, вісмуту, хрому, ванадію практично не призводить до значної інтенсифікації процесу виділення водню. Найнижчі потенціали, а значить і перенапряга виділення

водню, спостерігається на електроді з наноструктурою нікелю із додатково осадженим вісмутом. Проте ця різниця незначна. Це, на нашу думку, пов'язано з тим, що ця група металів, як і нікель, відноситься до металів із середнім значенням перенапруги виділення водню. Проте такі електроди можуть бути використані при проведенні різних електрохімічних органічних синтезів.

В залежності від рН середовища механізм виділення водню буде дещо різним. Приєднання електрона до молекулярного йона в газовій фазі супроводжується розпадом нейтральної молекули [109]. Це явище дисоціативної рекомбінації відіграє важливу роль в хімії іоносфери та міжзіркових хмар. Результати досліджень дисоціативної рекомбінації йона гідроксонію в газовій фазі можливо врахувати при моделюванні електрохімічних процесів.

В роботі [110] наводяться дані проте, що для багатоатомних йонів, до яких відноситься і йон гідроксонію, визначення шляхів реакції дисоціативної рекомбінації і відносних виходів ряду можливих продуктів є складною проблемою, оскільки необхідно враховувати велике число ступенів свободи і цілий ряд збуджених станів молекули. Передбачається, що в реакціях дисоціативної рекомбінації йон гідроксонію може розпадатися за такими основними каналами:



Експериментально було підтверджено [109], що основним механізмом розпаду є (3). Проте це занадто спрощена схема електрохімічного процесу виділення водню, так як в рідкому стані H_3O^+ знаходиться у вигляді кластера, до складу якого входить певна кількість молекул води.

Явища, пов'язані з утворенням і будовою сольватних оболонок, пояснюються ефектами міжмолекулярних взаємодій. Утворюючи кластер, молекула взаємодіє з частинками, що її оточують, внаслідок чого відбуваються

деякі зміни у властивостях і тих і інших молекул, які в сучасних спектральних експериментах високої роздільної здатності чітко фіксуються .

Структуру водних кластерів в кислому середовищі $[(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_n]$ можна подати в такому вигляді:(рис.ІІІ.1.6).

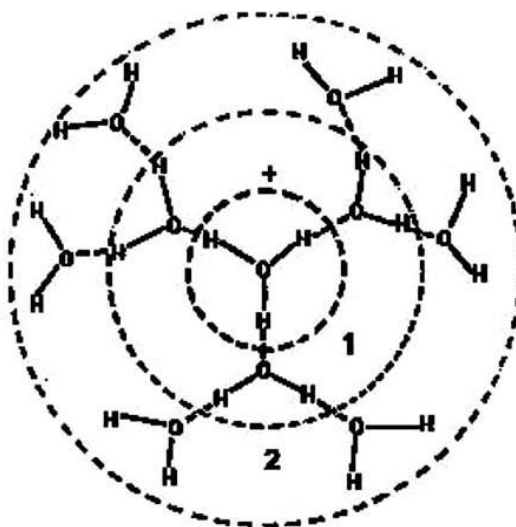


Рис. ІІІ.1.6 Схематична структура $[(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_9]$

1-перший гідратний шар;
2- другий гідратний шар H_3O^+ .

В [111] показано, що структура води в приелектродній області, що формується під дією електричного поля, якісно відрізняється від структури води в об'ємі. Виявлений ефект анізотропії структури води в напрямку нормалі до поверхні, що проявляється в меншій дифузійній рухливості молекул в даному напрямку. Цей ефект кількісно залежить від поверхневої густини заряду електрода і затухає в міру віддалення від його поверхні. Основну роль у формуванні структури води в приелектродній області відіграє електростатична взаємодія.

Безумовно, що структура кластеру, що утворює йон гідроксонію у воді на поверхні електрода під дією електричного поля теж буде якісно відрізнятися від його структури в об'ємі розчину. Як уже розглянуто вище, густина заряду для елемента наноструктури змінюється від основи до вершини, досягаючи на ній максимального значення. Відповідно мінятиметься і структура кластеру

гідроксонію, відчуваючи максимальний вплив електричного поля на вершині гостряка. При такій зміні умов може бути різним і механізм реакцій утворення молекулярного водню.

У водному розчині молекули води можуть координуватися навколо йона H_3O^+ лише зі сторони атомів водню. Тому, перша гідратна оболонка, складатиметься з трьох молекул води, а наступна щонайменше з шести молекул. Виходячи з цього, нами були проведені квантово-хімічні розрахунки гідратних комплексів $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ з різними комбінаціями числа молекул води, комбінованих навколо йона гідроксонію та самого йона гідроксонію. Розрахунки проводили з використанням напівемпіричного методу самоузгодженого поля в наближенні AM1 [87].

Рівноважна геометрія для H_3O^+ йона оптимізована за методом AM1 має симетрію D_{3h} ; довжина зв'язку OH дорівнює 0,979 Å. Заряди на атомах водню рівні + 0,43 e, заряд на атомі кисню - 0,29 e. Теплота утворення 629,43 кДж/моль. Електрохімічне виділення водню здійснюється за рахунок приєднання йонами чи молекулами двох електронів. Тому, при проведенні подальших розрахунків за зміною енергії НВМО визначаєм енергію, що виділяється при приєднанні електрона до досліджуваних структур. Отримане значення теплоти утворення для йона гідроксонію має досить добре узгодження з експериментальними даними ($\Delta H_{\text{експ}} = 581,86$ кДж/моль)[112]. Визначені довжини зв'язків, валентні кути та заряди на атомах практично співпадають з даними [113].

Подальші розрахунки проводили для системи $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$. Основні характеристики для комплексу $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$, отримані методом AM1, подані в таблиці III.1.1. та на рис. III.1.7.

Таблиця Ш.1.1.

Основні характеристики для комплексів $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{O}\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$ отримані методом АМ1

Основні характеристики для комплексів, отримані методом АМ1							
$\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$				$\text{H}_3\text{O}\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$			
Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Валентний кут	Заряди на атомах, e	Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Валентний кут	Заряди на атомах, e
H^1-O^2	0,96505	$\text{H}^1\text{O}^2\text{H}^3$ 135,177	H^1 0,269	H^1-O^2	0,96436	$\text{H}^1\text{O}^2\text{H}^3$ 34,0653	H^1 0,212
H^3-O^2	2,0627	$\text{H}^1\text{O}^2\text{H}^4$ 104,433	O^2 -0,519	H^3-O^2	2,8928	$\text{H}^1\text{O}^2\text{H}^4$ 103,481	O^2 -0,436
H^4-O^2	0,96508	$\text{H}^3\text{O}^2\text{H}^4$ 113,051	H^3 0,360	H^4-O^2	0,96366	$\text{H}^3\text{O}^2\text{H}^4$ 69,9251	H^3 0,110
H^3-O^6	1,0060	$\text{H}^5\text{O}^6\text{H}^7$ 105,904	H^4 0,269	H^3-O^6	1,03011	$\text{H}^5\text{O}^6\text{H}^7$ 119,502	H^4 0,216
H^5-O^6	1,0067	$\text{H}^3\text{O}^6\text{H}^5$ 106,250	O^6 -0,092	H^7-O^6	1,0313	$\text{H}^5\text{O}^6\text{H}^3$ 117,276	O^6 -0,257
H^7-O^6	1,0024	$\text{H}^3\text{O}^6\text{H}^7$ 105,925	H^5 0,36	H^5-O^6	1,0361	$\text{H}^7\text{O}^6\text{H}^3$ 119,197	H^5 0,101
			H^7 0,36	H^8-O^9	0,96724	$\text{H}^8\text{O}^9\text{H}^{10}$ 104,525	H^3 0,068
Енергія НВМО, eВ	Енергія ВЗМО, eВ	Повна енергія, кДж/моль	Теплота утворення, кДж/моль	$\text{H}^{10}-\text{O}^9$	0,96072	$\text{H}^{11}\text{O}^{12}\text{H}^{13}$ 103,299	O^9 -0,430
для комплексу $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$				$\text{H}^{11}-\text{O}^{12}$	0,96278		H^{10} 0,193
-5,166	-18,61	-67775,86	244,488	$\text{H}^{13}-\text{O}^{12}$	0,96283		H^8 0,221
для комплексу $\text{H}_3\text{O}\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$							O^{12} -0,41
-3,87	-16,78	-135112,89	-388,531				H^{11} 0,208
							H^{10} 0,209

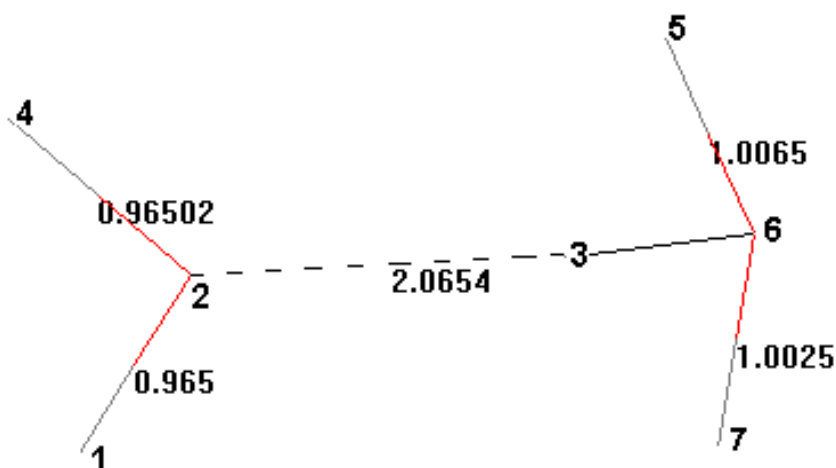


Рис. Ш.1.7. Нумерація атомів та довжини зв'язків в комплексі $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ подані на виході з комп'ютера, довжина зв'язку $\text{O}_6 - \text{H}_3$ складає 1,006 Å

Як видно з проведених розрахунків приєднання однієї молекули води до йона гідроксонію веде до суттєвого збільшення довжини зв'язку O_2-H_3 . При цьому відбувається перенесення протона до молекули води з утворенням зв'язку H_3-O_6 . Даний розрахунок узгоджується з естафетним механізмом перенесення протона у водних розчинах. Утворений йон гідроксонію має дещо відмінну геометрію в порівнянні з вихідним іоном, зокрема зарядами на атомах, та валентними кутами (табл. III.1.1.). Енергія НВМО зростає від - 6,64 до - 5,16 еВ. Однак утворений комплекс $H_3O^+ \cdot H_2O$ має ще значну електронну спорідненість.

Наступним розрахованим гідратним комплексом є $H_3O^+ \cdot (H_2O)_2$. Вхідження другої молекули води в гідратну оболонку йона гідроксонію не веде до значних змін в геометрії (довжина зв'язку O_2-H_3 практично не змінюється), енергія НВМО дещо збільшується. Аналогічні зміни спостерігаються при вхідженні третьої молекули води в гідратну оболонку.

Вхідження третьої молекули призводить до підвищення енергії ВЗМО, при цьому геометрична структура гідроксонієвого йону в комплексі змінюється не суттєво. Утворений кластер є найбільш стійким серед інших (табл. III.1.1.). Висока спорідненість до електрона всіх розрахованих гідратних комплексів свідчить про легкість їх відновлення.

Приєднання першого електрона 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_3O , проте вона має певну делокалізацію і на молекулах води. Спінова густина (ρ) на атомах водню молекули H_3O 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. III.1.8.; дана нумерація зберігається впродовж всіх розрахунків). Отриманий комплекс

$\text{H}_3\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ не розпадається, а залишається досить стійким і при цьому може приєднати ще 1 електрон, так як енергія НВМО залишається негативною (табл. Ш.1.1.).

При приєднанні другого електрона утворюється комплекс $[\text{H}_3\text{O}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$, оптимізована геометрія якого подана на рисунку Ш.1.8. 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 О–Н дещо збільшилась. При цьому другий електрон приєднується вже не до йона гідроксонію, а є спільним для комплексу вцілому, так як хвильова функція ВЗМО в утвореному комплексі розміщена як на йоні гідроксонію так і на молекулах води. Тому утворений комплекс $[\text{H}_3\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^-$ хоч і є стійким у відповідності до нашого розрахунку проведеного для вакууму, проте в реальному розчині він легко розпадається за такою схемою: $[\text{H}_3\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$

Це можна підтвердити даними рисунка Ш.1.8., так як між атомами водню H_5 який несе негативний заряд $-0,32$ е та атомом водню H_8 з зарядом $0,233$ е (віддаль між атомами складає $1,76 \text{ \AA}$) виникає сильне кулонівське притягання, що і веде до утворення молекули водню всередині даного комплексу, за рахунок подолання невеликого активаційного бар'єру ($4,6 \text{ кДж/моль}$ для вакууму).

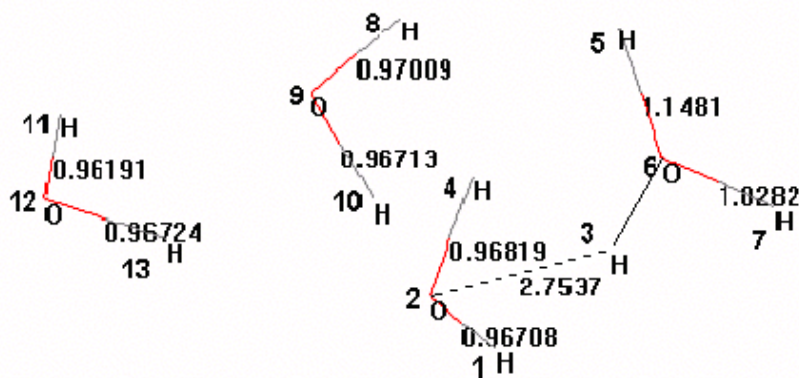


Рис 3.1.8 Оптимізована геометрія комплексу $[\text{H}_3\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^-$

Зменшення віддалі між атомами водню H_5 та H_8 призводить до

руйнування комплексу з виділенням молекули водню, та утворення йона гідроксилу. Атом кисню в даному йоні несе заряд – 0,977 е. Енергія активації руйнування даного комплексу в реальному розчині мусить бути незначною.

Такий механізм процесу електрохімічного виділення водню з водних розчинів дещо відрізняється від загально прийнятого [12, 107]. Гідроксильні йони, що утворюються за вище вказаним механізмом, дифундуючи з межі поділу фаз метал-рідина в глибину розчину, вступають у взаємодію з H_3O^+ , що знаходяться у подвійному і більш віддалених шарах розчину, утворюючи молекули води. З цього випливає, що йони гідроксонію витрачаються як на утворення безпосередньо газоподібного водню, так і на нейтралізацію побічного продукту цього процесу – гідроксил-йонів.

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. Частка йонів гідроксонію, навіть в досить кислих розчинах, в порівнянні з молекулами води незначна. На один йон гідроксонію припадають десятки молекул води. При такому стані, безумовно, інтенсивне виділення водню не може відбуватись лише за вище вказаним механізмом, а і безпосереднім розрядом молекул води. Такий розряд буде відбуватись саме на вершинах гостряків утвореної металевої структури, де в першу чергу робота виходу електрона досягає значень достатніх для переходу в кластер, утворений йоном гідроксонію чи комплекс із молекул води.

В даній роботі досліджено вплив йонів лужних металів на перенапругу виділення водню в кислих розчинах сульфатної кислоти. При проведенні досліджень знімали вольтамперометричні криві в межах значень рН від 1 до 6. Досліджено вплив на перенапругу виділення водню таких іонів як Li^+ , Na^+ , Cs^+ .

Відомо, що електродні процеси відбуваються в межах тонкого поверхневого шару на межі електрод-йонна система, де виникає подвійний електричний шар. Тому механізм електродних процесів не може бути в'яснений без знання структури цього шару. Теорія подвійного електричного

шару добре описує його природу і будову для ідеально гладкого, наприклад, ртутного електроду [12]. Проте, така будова для твердих електродів, внаслідок неоднорідності поверхні, буде значно складнішою, так як величина хімічного потенціалу на вершинах виступів, ребрах, тощо буде набагато більшою від його значення у впадинах, на рівній поверхні і навіть на бокових стінках виступів. Зрозуміло, що електрохімічний процес, в першу чергу протікатиме на самих активніших центрах поверхні металу. Нерівномірне розподілення потенціалу по поверхні масивів може приводити, на нашу думку, до того, що процес виділення водню може проходити за обома механізмами. Особливо це може здійснюватися при середніх значеннях рН, коли концентрація іонів гідроксонію в приелектродному шарі буде не досить великою, а швидкість розряду буде значною. На думку багатьох дослідників [12] в зоні нижньої гілки поляризаційної кривої джерелом водню є гідроксонієві йони, розряд яких протікає набагато легше чим рекомбінація. В зоні верхньої гілки розряджаються молекули води, що потребує значно більшої енергії активації. На цій ділянці кривої рекомбінація заміняється на сповільнений розряд. Перехід від нижньої ділянки до верхньої проходить через ділянку граничного струму, для йона гідроксонію.

Аналіз отриманих вольтамперометричних кривих показав, що при значенні рН=1 водень починає виділятися при потенціалі робочого електроду $-0,1$ В по відношенню до аргент-хлоридного електроду (Рис.ІІІ.1.9., крива 1). Причому на ділянці а кривої водень виділяється за рахунок розряду йонів гідроксонію.

Зміщення потенціалу робочого електроду в сторону негативного значення, веде до зростання швидкості розряду. Тому при потенціалі $-0,47$ В розряд буде здійснюватися як йонів гідроксонію так і молекул води (Рис.ІІІ.1.9. ділянка б, крива 1). Введення в досліджуваний розчин хлориду натрію приводить до підвищення перенапруги виділення водню за обома механізмами (крива 2,3). Проте така закономірність спостерігається лише для досить кислих розчинів із значенням рН рівним 1 та 2.

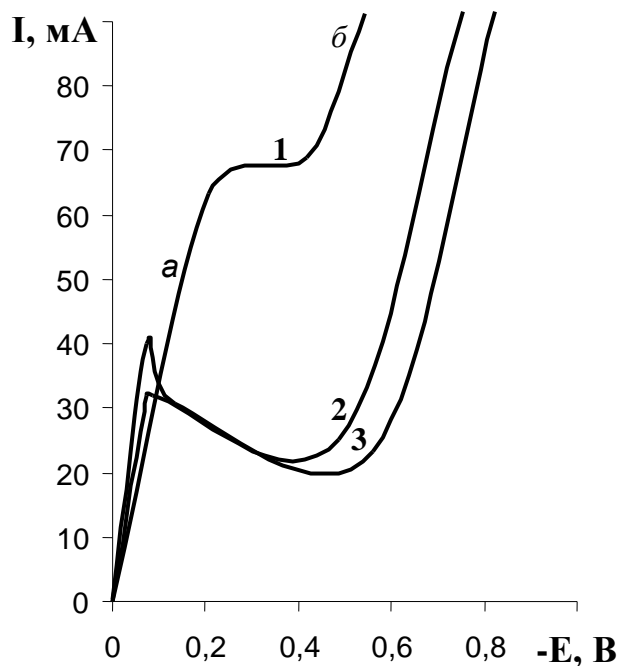


Рис. Ш.1.9. Потенціодинамічні криві виділення водню з кислих розчинів на масивах гострійних структур нікелю з додатково осадженим Бісмутом.

Крива 1 : H_2SO_4 чиста (рН=1); $=1 \cdot 10^{-1}$ В/с;

Крива 2 : $c(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ чиста} + \text{NaCl})=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ; $V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с ;

Крива 3 : $c(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ чиста} + \text{NaCl})=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ; $V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

При значенні рН рівному 3 в цілому змінюється як форма вольтамперометричної кривої, так і вплив хлориду натрію на перенапругу виділення водню (Рис.Ш.1.10.). Розряд йонів гідроксонію здійснюється до значення потенціалу робочого електроду $-0,35$ В, після чого водень починає виділятися за обома можливими механізмами (Рис. Ш.1.10 крива 2). Цікавим є те, що при підвищенні значення рН від 1 до 3 веде до зниження потенціалу розряду молекул води від $-0,47$ В до $-0,35$ В.

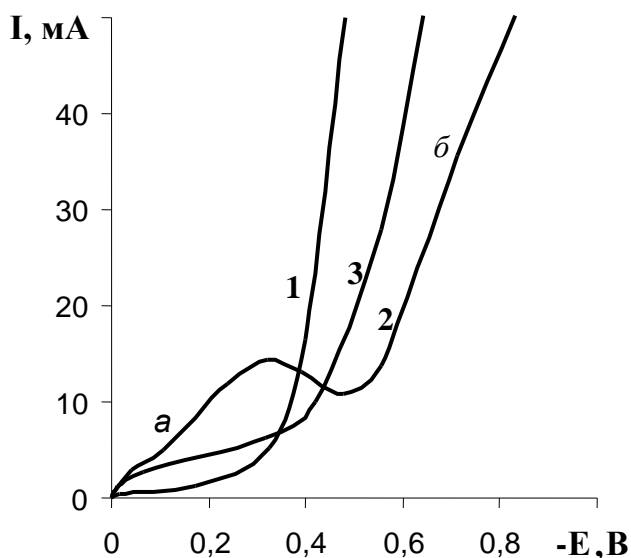


Рис. III.1.10. Потенціодинамічні криві виділення водню з кислих розчинів на масивах гострійних структур нікелю з додатково осадженим Бісмутом.

Крива 1 : H_2SO_4 чиста (pH=3); $V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с;

Крива 2 : $c(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ чиста} + \text{NaCl})=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ; $V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с ;

Крива 3 : $c(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ чиста} + \text{NaCl})=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ; $V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Введення в розчин сульфатної кислоти йонів Li^+ та Cs^+ призводить до зміни перенапруги виділення водню. Іон літію знижує перенапругу виділення водню (рис.III.1.11. крива 1), а іон цезію навпаки підвищує перенапругу виділення водню. Величина перенапруги виділення водню в значній мірі залежить від будови подвійного електричного шару, зокрема значення потенціалу, та ступеня сольватації йонів гідроксонію. Розмір йонів гідроксонію має вирішальне значення при їх входженні в подвійний електричний шар. Йони літію маючи незначний радіус, піддаються сильній сольватації, а це веде до зменшення ступеня сольватації йонів гідроксонію, що в цілому приводить до полегшення доставки йона гідроксонію до поверхні електрода, а зце і буде вирішальним фактором який понижує перенапругу виділення водню. Йони

цезію, маючи значно більший радіус, піддаються меншій гідратації ніж йони Li^+ і Na^+ , тому даний йон має зворотній вплив на перенапругу виділення водню.

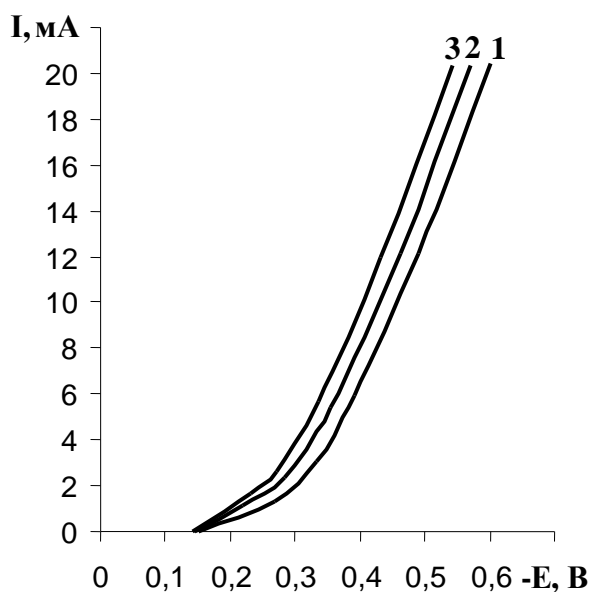


Рис. III.1.11. Потенціодинамічні криві виділення водню з кислих розчинів на масивах гострійних структур нікелю з додатково осадженим Бісмутом.

Крива 1 : $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (pH=1); $V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с; Крива 2 : H_2SO_4 (pH=1); $V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с ; Крива 3 : CsCl (pH=1); $V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Зміна значення рН від 1 до 3 в значній мірі впливає на форму вольтамперометричної кривої. Різко підвищується перенапруга виділення водню. При значенні рН=1 перенапруга виділення водню зростає на 0,03 В, за рахунок присутності йона цезія. Зростання значення рН до 3 призводить до збільшення перенапруги на 0,15 В. Така закономірність пов'язана із зменшенням концентрації йона гідроксонію в розчині (Рис.III.1.12.).

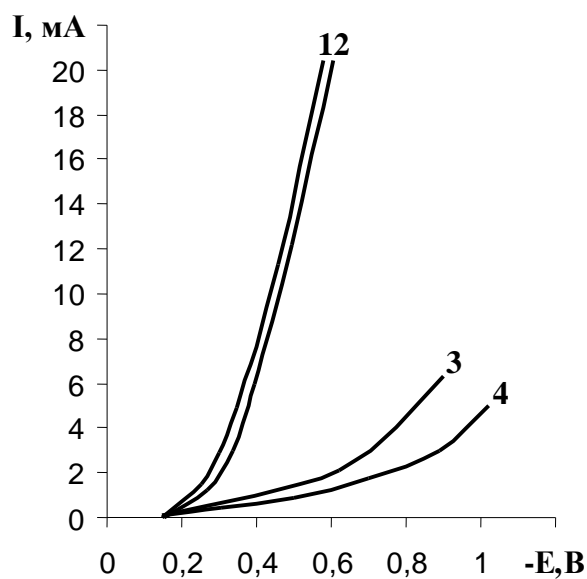


Рис. III.1.12. Потенціодинамічні криві виділення водню з кислих розчинів на масивах гострійних структур нікелю з додатково осадженим Бісмутом.

Крива 1 : H_2SO_4 (pH=1); $V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с; Крива 2 : CsCl (pH=1); $V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с;

Крива 3 : CsCl ; (pH=3); $V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с; Крива 4 : H_2SO_4 (pH=3); $V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Зміна швидкості накладання потенціалу практично не впливає на величину перенапруги виділення водню (Рис. III.1.13).

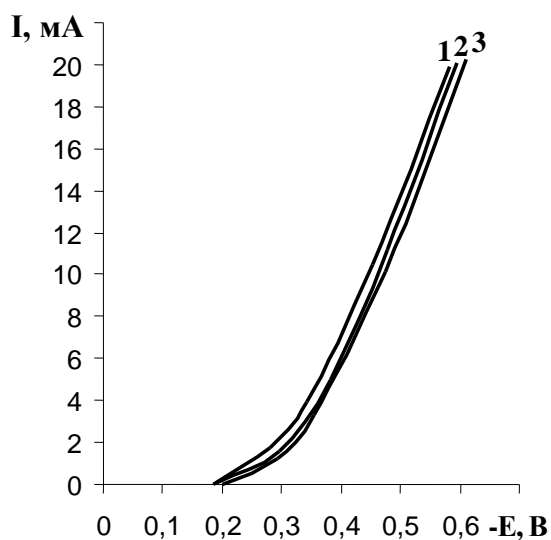


Рис. III.1.13. Потенціодинамічні криві виділення водню з кислих розчинів на масивах гострійних структур нікелю з додатково осадженим Бісмутом.

Крива 1 : $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (pH=1); $V=1 \cdot 10^{-1}$ В/с; Крива 2 : $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (pH=1); $V=2 \cdot 10^{-2}$ В/с; Крива 3 : $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (pH=1); $V=5 \cdot 10^{-2}$ В/с.

Таким чином проведені вольтамперометричні дослідження дали змогу проаналізувати вплив іонів металів I групи на перенапругу виділення водню, отримати вольтамперометричні криві, проаналізувати їх характер. Висловити думку, що до механізмів виділення водню на різних ділянках потенціодинамічних кривих.

В промисловості водень електрохімічним шляхом в значних кількостях одержують із водних лужних розчинів з приміненням нікелевих електродів. В роботі [103] проведено детальні дослідження перенапруги водню на нікелевому електроді в лужних розчинах. Зокрема показано, що з підвищенням концентрації лугу значення перенапруги зменшується, з іншої сторони, по мірі розведення розчину вплив концентрації зменшується. Відмічено, що введення в розчин натрій хлориду веде до певного зниження перенапруги виділення водню, і це відбувається тим більше, чим менша концентрація лугу.

Враховуючи особливість поверхні з гострими структурами нікелю, складало інтерес провести дослідження впливу хлористого калію на процес виділення водню з розчинів різної концентрації гідроксиду калію.

Аналіз отриманих вольтамперометричних кривих показав, що підвищення концентрації калій хлориду при сталій концентрації калій гідроксиду веде до інтенсифікації процесу виділення водню (Рис.ІІІ.1.14).

Отримані дані співпадають із даними роботи [103]. Підвищення концентрації калій хлориду вище 1 моль/дм³ веде вже до підвищення перенапруги виділення водню.

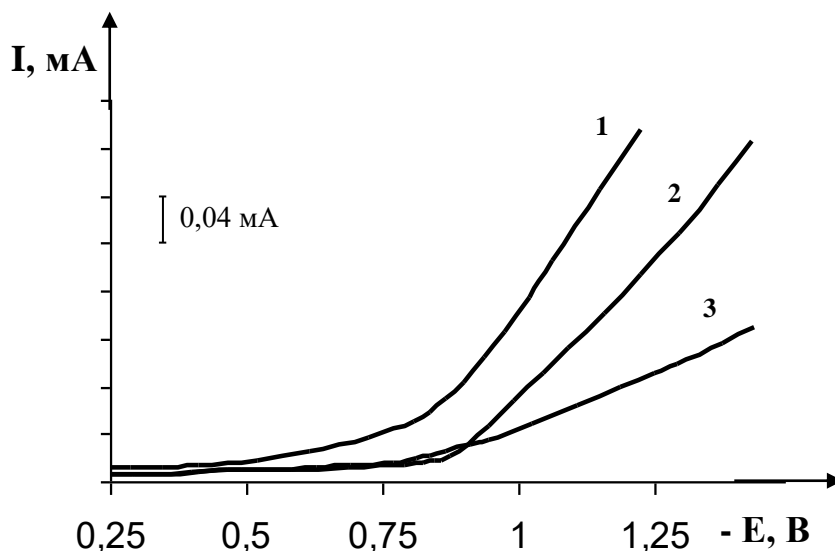


Рис.Ш.1.14.Вольтамперометричні криві виділення водню в лужних розчинах з добавкою калій хлориду ($V=1 \cdot 10^{-1} \text{В/с}$; $T=293 \text{ К}$)
 1. $c(\text{KOH})=0,001\text{М} + 0,5\text{М KCl}$; 2. $c(\text{KOH})=0,001\text{М} + 0,05\text{М KCl}$;
 3. $c(\text{KOH})=0,001\text{М} + 0,01\text{М KCl}$.

Це пов'язано на нашу думку не лише з тим, що підвищення концентрації калій хлориду веде до пониження концентрації молекул води які є джерелом утворення водню, а також із ущільненням подвійного електричного шару йонами калію. Це створює більш міцніший бар'єр для проникнення молекул води до поверхні електрода.

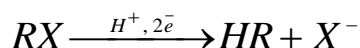
IV. ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ НА НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ЕЛЕКТРОДАХ МЕТАЛІВ

IV.1. Електрохімічне відновлення хлороцтових кислоти на наноструктурованих електродах нікелю

Проведення електрохімічних досліджень окисно-відновних процесів органічних речовин дозволяє отримати дані про механізм проходження процесів, визначати кінетичні параметри процесів, зокрема, встановлювати величини констант швидкості, коефіцієнтів дифузії, кількості електронів, що приймають участь у досліджуваних процесах. Дані дослідження дозволяють встановлювати чинники, які забезпечують високий вихід кінцевого продукту, добиватися значної селективності процесів. Вирішальну роль в цьому відіграє природа електроду, стан його поверхні, каталітичні властивості.

Хлороцтові кислоти (ХОК) з різним вмістом атомів хлору утворюються при хлоруванні оцтової кислоти, проте найбільш широке використання в народному господарстві має моноклороцтова кислота [114].

Відомо, що найчастіше процес відновлення хлороцтових кислот проходить шляхом заміни атома галогену на атом гідрогену, аж до утворення оцтової кислоти [115,116]. Цей процес може бути поданий загальним рівнянням



В даній роботі досліджували процес відновлення трихлороцтової (ТХОК) та моноклороцтової (МХОК) кислот на нікелевих гострійних структурах та здійснювався пошук зв'язку між електронною будовою реагенту, та його електрохімічною активністю і структурою електроду.

Аналіз потенціодинамічних кривих показує, що процес дегалогенування МХОК на гострійних структурах нікелю проходить досить складно (рис. IV.1.1.).

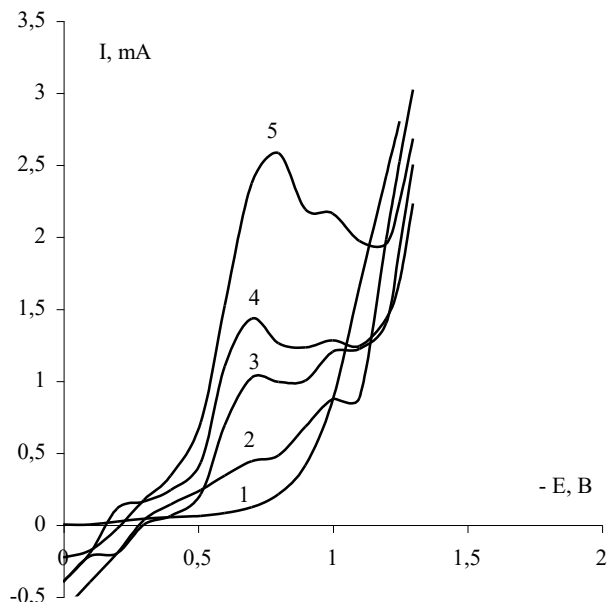


Рис. IV.1.1. Потенціодинамічні криві відновлення МХОК на масивах гострійних структур нікелю ($V=5 \cdot 10^{-2}$ В/с; $T=293 \pm 3$ °К)

1. фоновий розчин 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.

Введення в нейтральний розчин фона 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 $-0,2$ - $-0,3$ В. Це підтверджується дослідженнями із електрохімічного виділення водню на гострійних структурах нікелю в розчинах хлоридної кислоти з таким же значенням рН як і в розчинах МХОК [117]. Проте, паралельно з процесом виділення водню проходить процес дегалогенування монохлороцтової кислоти.

Причиною першого максимуму, на нашу думку, є те, що атоми водню, які утворились, і йони $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ блокують вершини гострійних структур, де, в першу чергу, проходить електрохімічний процес виділення водню. Реакція дегалогенування проходить при більш високих потенціалах, на що вказує другий максимум на кривих. Адсорбовані молекули оцтової кислоти також не відразу залишають місця на поверхні електрода і цим самим гальмують в певній мірі (зменшення сили струму після першого максимуму)

подальший електрохімічний процес до потенціалів інтенсивного розряду іонів фону.

Своєрідний вплив на електрохімічний процес має зміна концентрації МХОК (рис. IV.1.1. криві 2–5). По мірі зростання концентрації кислоти висота першого максимуму струму зростає і він по висоті переганяє другий максимум (рис. IV.1.1. криві 2–5). Причиною цього, на нашу думку, є збільшення підкисленості розчину при збільшенні концентрації МХОК. Якщо порівняти електрохімічну поведінку МХОК на гладкому нікелевому електроді (рис. IV.1.2. криві 2-5) з їх поведінкою на електродах з нікелевими гострійними структурами (рис. IV. 1.1. криві 2-5), то можна спостерігати значну відмінність між ними. По-перше, інтенсивний електрохімічний процес на гладкій поверхні нікелю розпочинається при потенціалах – 0,5 В і вище; форма кривих також до певної міри відрізняється від кривих, одержаних на поверхнях з гострійними структурами.

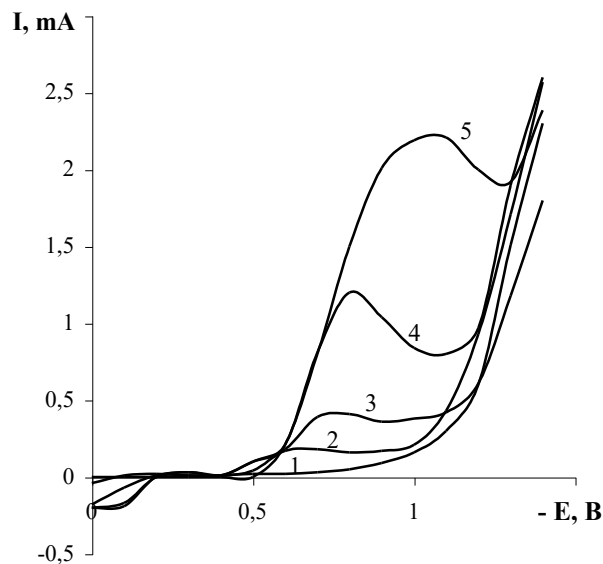


Рис. IV.1.2. Потенціодинамічні криві відновлення МХОК на гладкому нікелевому електроді ($V=5 \cdot 10^{-2}$ В/с; $T=293 \pm 3$ °К)

1. фонний розчин LiClO_4 , 0,5 М; 2. $C(\text{МХОК}) = 0,002$ М;
3. $C(\text{МХОК}) = 0,004$ М; 4. $C(\text{МХОК}) = 0,01$ М; 5. $C(\text{МХОК}) = 0,02$ М.

Ця відмінність полягає в тому, що на кривих з гострійними структурами практично відсутня ділянка заряджання подвійного електричного шару, і водень починає виділятися практично при рівноважних потенціалах.

Проведені дослідження показали, що відновлення ТХОК відбувається при потенціалі $-0,85$ В, що відповідає потенціалу другого максимуму струму; МХОК відновлюється при потенціалі $-1,0$ В. Потенціали відновлення ХОК практично співпадають для обох електродів. Більш інтенсивно процес відновлення ХОК відбувається на гострійних структурах нікелю, ніж на гладкому електроді.

Аналіз вольтамперометричних циклічних кривих вказує, що процес відновлення МХОК – є необоротним (рис.IV.1.3.). Особливістю даного процесу є те, що по мірі збільшення числа циклів потенціали екстремальних точок поступово зміщуються в сторону менш негативних значень, значно зменшується і величина струму. Поступове зменшення сили струму і зміщення потенціалів екстремальних точок в сторону менш негативних значень пов'язано з кінетичними змінами в приелектродному шарі розчину і станом поверхні гострійних структур.

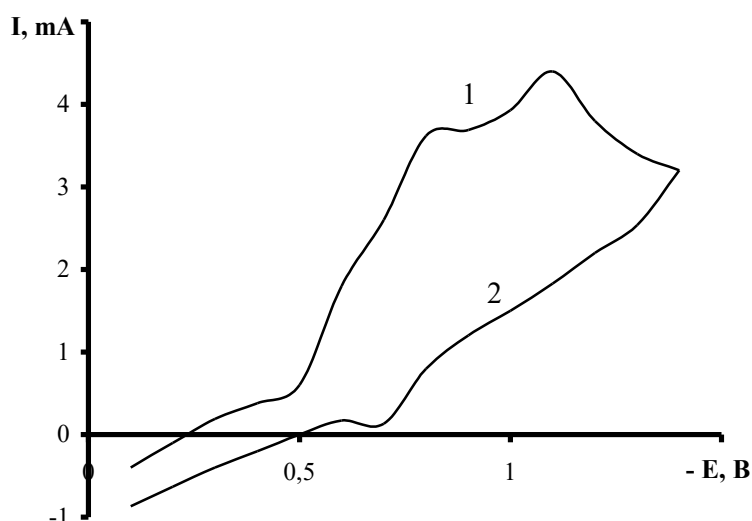


Рис. IV.1.3. Потенціодинамічна циклічна крива відновлення МХОК на масивах гострійних структур нікелю ($V = 1 \cdot 10^{-1}$ В/с; $T = 293 \pm 3^\circ\text{K}$; $c(\text{МХОК}) = 0,02$ М).

1 – катодна область; 2 – анодна область;

Кінетичні фактори визначаються тим, що процес циклювання здійснюється швидше, ніж відновлюється концентрація МХОК в приелектродному шарі, що і є причиною зменшення максимальної сили струму із збільшенням числа циклів. Зміщення потенціалів екстремальних точок в сторону менш негативних значень можливо пов'язане з поступовою активацією поверхні, яка може відбуватись при почерговій катодній і анодній поляризації електрода.

По мірі збільшення швидкості накладання потенціалу, перший максимум струму за висотою зростає, а другий поступово переходить у малопомітну хвилю. Це можна пояснити тим, що процес, який відповідає першому максимуму, проходить набагато швидше, ніж процес, який відповідає другому максимуму.

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 дослідження 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: $1,34-2,05 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, для нікелевої структури і $0,65 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ - 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.

Відомо [76], що величина перехідного часу (τ) прямо пропорційна концентрації деполяризатора в розчині. Для розчинів ХОК при густині струму $5,89 \cdot 10^{-4}$ А/см² (на видиму поверхню масиву гострійних структур) залежність в інтервалі концентрацій $c=3,5-7 \cdot 10^{-3}$ М ХОК від τ має лінійний характер. Згідно нашим розрахункам ця залежність може бути подана наступним рівнянням: $\tau^{1/2} = 0,87 \cdot 10^3 \cdot c$ (МХОК). Похибка при визначенні перехідного часу за даним рівнянням не перевищувала 5-7 % від експериментально визначеного. Таким чином, визначивши величину перехідного часу на хронопотенціограмах, можна визначати концентрацію ХОК в досліджуваному розчині.

На сьогодні не відомо робіт, де була б описана поведінка монохлороцтової кислоти (МХОК), при відновленні якої використовували каталізатори-переносники.

Каталізатори-переносники використовують тоді, коли окиснення чи відновлення органічної речовини лімітується стадією перенесення електрона. Їх використання в значній мірі інтенсифікує цей процес, а також дозволяє економити значну кількість хімічних реактивів. Вивчення кінетичних закономірностей відновлення МХОК на досліджуваних електродах показали, що процес лімітується стадією перенесення електрона, тобто електрохімічною стадією [112,113] (рис.IV.1.4., крива 4). Тому, доцільним було б дослідити вплив каталізатора-переносника на електрохімічний процес відновлення МХОК.

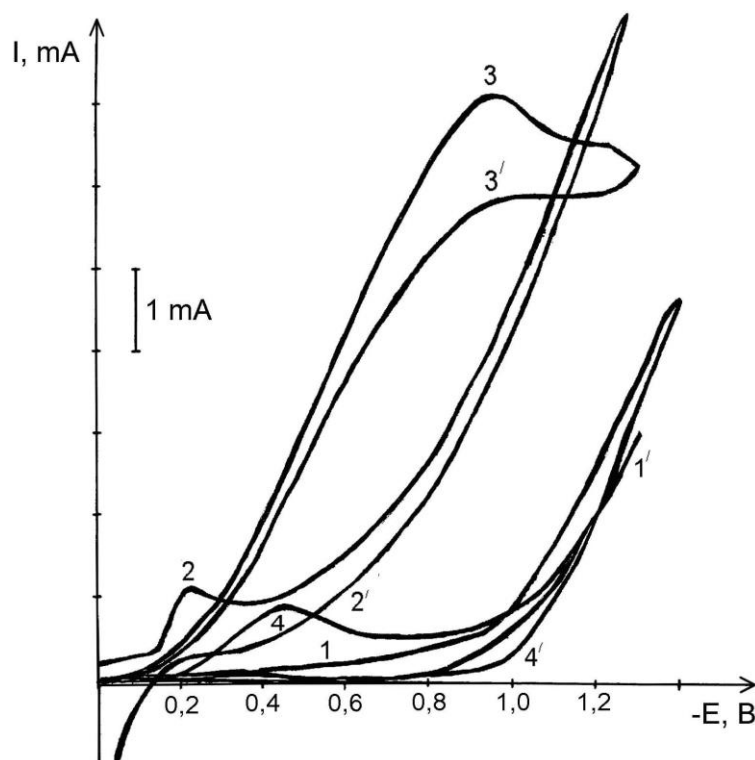


Рис. IV.1.4. Потенціодинамічні криві відновлення МХОК

($V=5 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$; $T=293 \pm 3^0 \text{ К}$)

1. Фонова крива $c(\text{LiClO}_4)=0,5 \text{ моль/дм}^3$;
2. $c(\text{SnCl}_2)=0,002 \text{ моль/дм}^3$;
3. $c(\text{МХОК})=0,005 \text{ моль/дм}^3$ +
+ $c(\text{SnCl}_2)=0,0001 \text{ моль/дм}^3$;
4. $c(\text{МХОК})=0,005 \text{ моль/дм}^3$.

При проведенні процесів відновлення в якості каталізаторів-переносників частіше всього використовують солі олова [52]. В наших дослідженнях з цією метою використовувались водні розчини солей олова (II) різних концентрацій. Аналіз отриманих потенціодинамічних кривих (рис. IV.1.4., крива 3,4) показав, що процес відновлення МХОК за участю каталізаторів-переносників проходить в 7-8 разів інтенсивніше. Причому збільшення концентрації кислоти при сталій концентрації каталізатора веде до деякого зміщення потенціалу відновлення МХОК в сторону негативних значень потенціалів (рис.IV.1.5.).

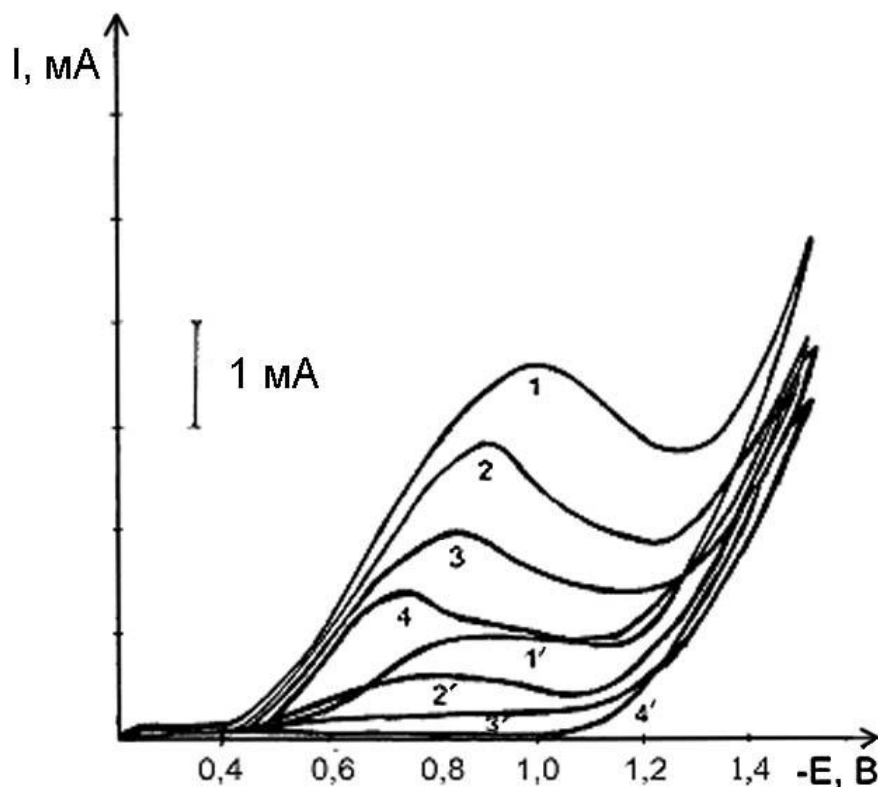


Рис.IV.1.5. Потенціодинамічні криві відновлення МХОК при сталій концентрації каталізатора: ($c(\text{SnCl}_2)=0,0001$ моль/дм³, $V=5 \cdot 10^{-2}$ В/с, $T=293 \pm 3^0$ К)

Концентрація МХОК, моль/дм³: 0,025 (1), 0,015 (2), 0,01 (3), 0,005 (4)

Зміщення потенціалу розряду МХОК в сторону більш негативних значень пов'язане з процесами адсорбції продуктів відновлення МХОК. За рахунок адсорбції відбувається блокування активних центрів, що веде до незначного зростання величини сили струму.

Збільшення швидкості накладання потенціалу веде до зростання висоти максимумів, а також відбувається їх зміщення в сторону негативних значень потенціалів, що можливо лише в тому випадку, коли електрохімічний процес є необоротним. На необоротність даного процесу також вказує форма вольтамперометричної циклічної кривої, на анодних ділянках якої відсутні піки струму. В інтервалі швидкості накладання $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-2}$ В/с спостерігається прямопропорційне зростання сили струму.

Як показано [52], розрив зв'язку вуглець - галоген проходить без попередньої протонізації, і найбільш повільним є процес приєднання першого електрона.

Монохлороцтова кислота відновлюється значно важче, ніж трихлороцтова чи дихлороцтова. Присутність електронегативної карбоксильної групи в молекулі МХОК значно полегшує розрив зв'язку вуглець - галоген, і це надає їй здатності до електрохімічного відновлення. Процес відновлення МХОК із значним виходом можливий лише на металах з великим значенням перенапруги виділення водню. В наших дослідженнях в якості електрода використали метал із середнім значенням перенапруги виділення водню - нікель.

На такому електроді зменшується як швидкість розряду кислоти так і вихід кінцевого продукту. Збільшити швидкість електрохімічної стадії можливо лише за рахунок зростання швидкості перенесення електрона, а це в наших дослідженнях забезпечується введенням в розчин МХОК каталізатора-переносника. Використання каталізатора-переносника, на нашу думку, дозволяє проводити процес відновлення МХОК із значним виходом оцтової кислоти і на металах із середнім значенням перенапруги виділення водню.

Одержані нами закономірності вольтамперометричних досліджень процесів, що протікають на наноструктурних нікелевих електродах дозволяють глибше розглянути елементарні акти електрохімічних перетворень при додатковому розгляді квантово-хімічних моделей. 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 [85]. Вихідні аніони одержані відщеплюванням протона від карбоксильної групи кислот, як це і відбувається в досліджуваних розчинах. Їх структура розрахована при повній оптимізації геометрії. Є таке припущення [52], що катодне відновлення галогенорганічних сполук протікає як процес нуклеофільного заміщення по

механізму S_{N1} або S_{N2} . Вплив замісників на потенціали напівхвиль дають змогу припустити [118,119], що катодний розрив зв'язку вуглець-галоген ближче до механізму S_{N2} .

Процес відновлення МХОК зводиться до приєднання двох електронів по зв'язку С–Сl. Даний процес може бути поданий наступним загальним рівнянням [53]:



Вищою зайнятою молекулярною орбіталью (ВЗМО) в молекулі МХОК є ψ_{15} МО, з енергією – 4,43 еВ, а низчою вакантною молекулярною орбіталью (НВМО) є ψ_{16} МО, з енергією 5,39 еВ. Як відомо [85], енергія НВМО, взята із зворотним знаком, визначає електронну спорідненість молекули, а також її відновні властивості. При проходженні процесу електрохімічного відновлення МХОК електрон сідає на нижчу вакантну молекулярну орбіталью. МО ψ_{16} є σ розпушуючої орбіталлю за зв'язком С–Сl і одночасно слабо зв'язуючою π - орбіталлю по відношенню до зв'язку С–С, тобто приєднання електрона додає зв'язку С–С деякий характер подвійного зв'язування, що веде до істотного послаблення зв'язку С–Сl. При оптимізації геометрії ядер дианион-радикалу, дана структура розпадається з відщеплюванням аніона хлору. Тому відновлення можливе тільки за рахунок проходження процесу дегалогенування МХОК. По міру подовження зв'язку С–Сl в дианіоні виникає радикальна структура $\bullet\text{CH}_2\text{--COO}^-$ (IV.2) і замкнута електронна оболонка аніона хлору, ще більш зміцнюється. Таке розділення стає більш чітким вже при $r(\text{C--Cl}) > 2.1 \text{ \AA}$, оскільки густина спіну на хлорі швидко прямує до нуля. Таким чином, реакція (IV.1.) завершується швидким приєднанням атома гідрогену до радикального центру. Енергія НВМО по модулю зменшується від йона монохлороцтової кислоти до йона трихлороцтової кислоти, де вона складає 3,59 еВ. Ця зміна енергії НВМО дозволяє зрозуміти одержані нами результати про те, що йон трихлороцтової кислоти більш електрохімічно активний, ніж йон монохлороцтової кислоти. По мірі збільшення числа атомів

хлору у молекулах ХОК довжина зв'язку С–Сl зменшується, тобто ці зв'язки стають більш міцними. Проте при електрохімічному відновленні розрив зв'язку С–Сl полегшується по мірі збільшення числа атомів хлора. При цьому енергії НВМО поступово знижуються і замість однієї розпушуючої орбіталі по зв'язку С–Сl виникають відповідно дві і три МО. Як показують розрахунки, довжина зв'язку С–С в йонах хлороцтових кислот зростає по мірі зростання числа атомів галогену, що узгоджується з відомими експериментальними даними [117]. Кути зв'язків при атомах вуглецю хоча і близькі до тетраедричних, але все таки відрізняється від 109.5° , особливо при меншому числі атомів галогену. Такі особливості геометричної будови примушують припустити, що при взаємодії з поверхнею електрода не однакові порожнини між зв'язками можуть сприяти кращій адсорбції йонів на неоднорідній поверхні.

Вищою зайнятою молекулярною орбіталлю йона дихлороцтової кислоти є МО ψ_{18} з енергією -4.96 еВ, а НВМО ψ_{19} має енергію 4.35 еВ і носить розпушуючий характер по зв'язку С–Сl. Друга НВМО з енергією 4.6 еВ також є розпушуючою по іншому зв'язку С–Сl. На відміну від МХОК дана НВМО майже зовсім не має зв'язуючого характеру по зв'язку С–С. Якщо, припустити що, даний зв'язок бере участь в адсорбції кислоти на гострійних електродах, то швидкість перенесення електрона на аніон дихлороцтової кислоти повинна бути дещо менше через слабке перекриття НВМО з хвильовими функціями електронів провідності металу.

В йоні трихлороцтової кислоти три НВМО є виродженими і мають розпушуючий σ -характер. З самої структури йона не зрозуміло, який же С–Сl зв'язок буде дисоціювати при електрохімічному відновленні. Фрагментація відновленого йона виходить з квазивиродженого стану, в якому має місце, відповідне спотворення утворюючого аніон-радикалу. Таке спотворення виникає через ефект Яна-Теллера [120]. Орбітально-вироджений дублетний стан нестійкий щодо розтягування одного С–Сl зв'язку, який вподальшому і формує розпад йона. Первинне спотворення симетрії трьох зв'язків С–Сl

визначається не тільки ефектом Яна-Теллера, але і спін-орбітальною взаємодією вироджених дублетних станів дианіона. Таким чином розрив зв'язку C–Cl при електрохімічному відновленні трихлороцтової кислоти в деякій мірі полегшується за рахунок слабких релятивних ефектів. Наш розрахунок показує, що енергія розщеплювання вироджених станів дианіона за рахунок спін-орбітальної взаємодії складає близько 3,352 кДж/моль. Хоча ця енергія і не велика, проте вона є важливим чинником, стимулюючим розпад зв'язку C–Cl на початковій стадії електрохімічного процесу відновлення. Більш значний градієнт електричного поля на вершинах гостряків, по відношенню до основи, сприяє адсорбції йонів хлороцтових кислот, а також процесу перенесення електронів. Як видно із проведених розрахунків, розподіл зарядів у аніонів хлороцтових кислот сильно не однорідний, що сприяє їх взаємодії з наноструктурними елементами катода. Перенесення електрона є лімітуючою стадією, оскільки НВМО є сильно розпушуючою орбіталлю за зв'язком C–Cl у вище згаданих кислотах. Локалізація розриву на одному з C–Cl зв'язків в хлороцтових кислотах сприяє ефект Яна-Теллера, а так само 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 самодовільно при відновленні цих кислот.

IV. 2. Електрохімічне відновлення бензойної кислоти на наноструктурних електродах нікелю

Важливою умовою успішного проведення електросинтезу, є вірний вибір матеріалу електрода [61], з врахуванням вартості, селективності та тривалості експлуатації [63]. Найбільшого поширення у електросинтезах набули ртутні, платинові, свинцеві, мідні та інші електроди. Проте такі електроди не завжди відповідають вимогам селективності процесу, мають високі значення потенціалів, при яких протікає основний електродний процес тощо. Приділяється також велика увага вивченню процесів електровідновлення та електроокиснення органічних речовин в присутності, так званих, каталізаторів-переносників [63].

Перспективними електродними матеріалами для проведення досліджень, зокрема і для проведення органічних електросинтезів, використовують поверхнево модифіковані електроди, коли модифікатор нанорозмірний [91]. Реакційна здатність карбонових кислот у реакціях відновлення визначається електронноакцепторними властивостями зв'язаного з нею вуглеводневого радикалу [139].

Відновлення карбонових кислот можливе переважно на металах з високою перенапругою виділення водню. До таких електродних матеріалів належать не лише ртуть, а й свинець та амальгама міді. Слід зазначити, що електрохімічне відновлення ароматичних кислот на металах з низьким значенням перенапруги виділення водню супроводжується гідруванням бензольного ядра без зміни карбоксильної групи [63]. В літературі відсутні роботи, в яких була б інформація про застосування металів із середнім значенням перенапруги виділення водню для проведення таких процесів. До таких металів відноситься і нікель. На гладкій поверхні нікелю, як показали наші дослідження, електровідновлення бензойної кислоти не відбувається. Логічно було допустити можливість використання нікелевого електроду, на поверхню якого за спеціальною методикою нанесені металічні наноструктури

[91].

Метою даної роботи було провести електрохімічне відновлення бензойної кислоти у водних розчинах на модифікованих нанорозмірними частинками нікелевих електродів а також впливу на цей процес йонів Sn^{2+} .

Загально прийнятим вважається, що відновлення ароматичних карбонових кислот протікає за двома механізмами. Згідно з першим основним продуктом відновлення бензойної кислоти на освітленому германієвому каталізаторі є бензил [52]. Відомо також [51], що внаслідок чотириелектронного постадійного відновлення, утворюється бензальдегід, бензиловий спирт. Оскільки бензальдегіду не властива сильно виражена гідратація, то він досить легко переходить у бензиловий спирт. При цьому на потенціодинамічних кривих спостерігаються незначні відмінності у потенціалах відновлення проміжних сполук. Найбільш повільною стадією електровідновлення бензойної кислоти, яка визначає швидкість процесу в цілому, є приєднання першого електрона [139].

Як видно з потенціодинамічних кривих (рис.IV.2.1.), на них є чітко виражені максимуми струму, що свідчить про протікання процесу відновлення електрохімічно активних частинок.

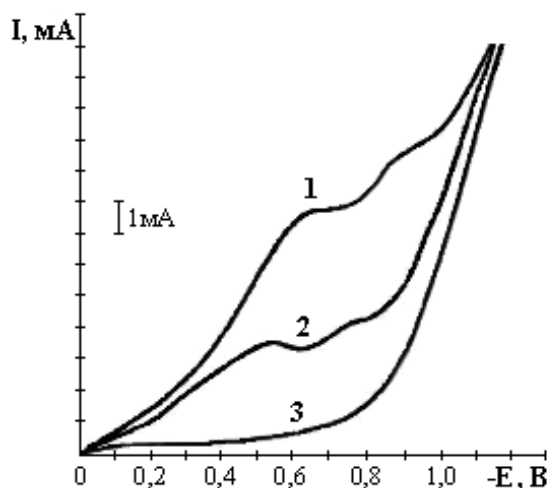
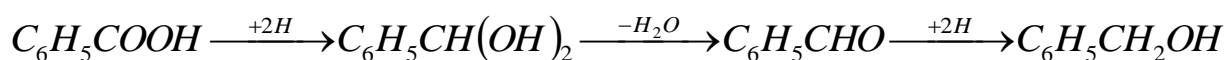


Рис. IV.2.1. Потенціодинамічні криві відновлення бензойної кислоти ($T = 293 \pm 3 \text{ K}$, $V = 5 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$, $c(\text{LiClO}_4) = 0.5 \text{ моль/ дм}^3$)

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. фонова крива

Зростання струму на початковій ділянці кривої пов'язане з тим, що на частинках нікелю водень починає виділятися практично при незначному зміщенні величини рівноважного потенціалу в катодну область [121]. На катодних ділянках спостерігається два максимуми. Причому, в межах концентрацій кислоти $1.967 \cdot 10^{-2} - 9 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, спостерігається лінійна залежність величини сили струму максимумів від концентрації бензойної кислоти. Перший максимум струму (при потенціалах -0.5 – -0.6 В) очевидно відповідає утворенню альдегіду. Другий максимум струму (при потенціалах -0.8 – -0.9 В) відповідає процесу відновлення утвореного альдегіду до бензилового спирту.

Попередні дослідження [121] показали, що вершини кластерів нікелю володіють значною здатністю до адсорбції водню. Очевидно на таких наноструктурних закінченнях гостряків повинна проходити активно не лише адсорбція водню, а і молекул бензойної кислоти, бо карбонільна група за рахунок зміщення електронної густини в бік кисню, володіє значною полярністю, що є причиною посилення адсорбційної здатності молекули [122-125]. Вершини гострійних структур, маючи незначну роботу виходу електронів, будуть виступати донорами електронів, відновлюючи, в першу чергу, протони водню, оскільки перенапряга розряду протонів набагато нижча ніж у карбоксилатів. Очевидно утворення бензальдегіду на поверхні електрода відбувається за рахунок гомолітичного розриву π -зв'язку з наступним приєднанням двох атомів водню. Такий механізм дещо відрізняється від відомого [63].



Утворений дигідроксиметилбензен є нестійкою сполукою і перетворюється в бензальдегід за рахунок самочинного відщеплення води, а потім перетворюється в бензиловий спирт при приєднанні наступних двох атомів водню.

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.

Вольтамперометричні циклічні криві, отримані на модифікованому нікелевому електроді, вказують на те, що відновлення кислоти є необоротним процесом, оскільки під час розгортки потенціалу в анодний бік відсутні максимуми струму. Збільшення швидкості накладання потенціалу веде до зростання висоти максимумів, а також відбувається їх зміщення в сторону негативних значень потенціалів (рис. IV.2.2.), що теж можливе лише у випадку, коли електрохімічний процес є необоротним. На необоротність процесу вказує і розрахований кутовий коефіцієнт прямої в координатах $\lg I_p - \lg c_{(C_6H_5COOH)}$, який менший за одиницю [65].

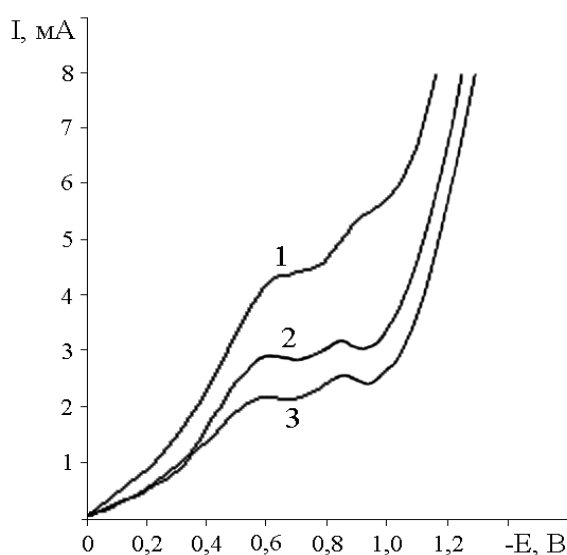


Рис. IV.2.2. Потенціодинамічні криві відновлення бензойної кислоти
 ($T = 293 \pm 3 \text{ K}$, $c_{(C_6H_5COOH)} = 1.97 \cdot 10^{-2} \text{ моль/ дм}^3$)
 1. $V = 5 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$; 2. $V = 2 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$; 3. $V = 1 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$.

Введення в розчин бензойної кислоти незначної кількості іонів Sn^{2+} суттєво впливає на параметри потенціодинамічних кривих (рис.IV.2.3., крива 1). Порівнюючи криві, одержані в розчинах 0.005 моль/дм³ бензойної кислоти у відсутності і за наявності SnCl_2 видно що висота максимуму струму для розчину з йонами Sn^{2+} більша в три з лишнім рази у порівнянні з максимальним струмом без них (рис. IV.2.3.).

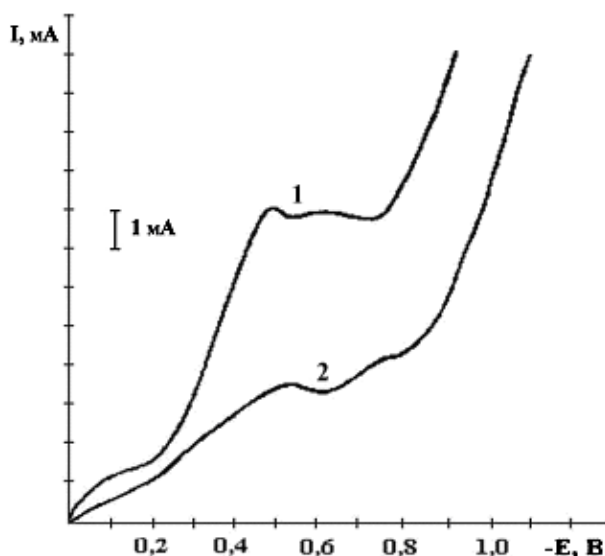


Рис. IV.2.3. Потенціодинамічні криві відновлення бензойної кислоти ($T = 293 \pm 3$ К; $V = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с)

1. $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $c(\text{SnCl}_2) = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/ дм³;
2. $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/ дм³.

Очевидно, механізм електровідновлення бензойної кислоти навряд чи пов'язаний з величиною окисно-відновного потенціалу $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = +0.15$ В. Ймовірніше допустити, що прискорення процесу відновлення кислоти відбувається внаслідок попереднього осадження певної кількості олова на поверхні електрода, що підсилює активність центрів на гостряках електроду у відновленні деполіаризатора. Збільшення концентрації іонів Sn^{2+} веде до зростання величини струму. Таке осадження олова з розчину, що містить мізерну кількість іонів Sn^{2+} , фіксується і на потенціодинамічній кривій (рис.IV.2.3., крива 1). Це узгоджується з електродним потенціалом $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0.136$ В. Потенціал же протікання першої стадії процесу відновлення

бензойної кислоти становить $-0.5 - -0.7$ В. В цілому, якщо порівнювати максимальні величини струму для розчину без каталізатора і в його присутності, то відношення складає приблизно 2:8, тобто тут в чотири рази більш інтенсивно протікає процес.

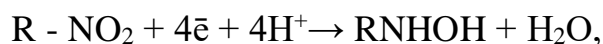
З проведених досліджень можна зробити висновок, що нікелеві електроди модифіковані металічними нанорозмірними частинками цілком придатні для ефективного відновлення карбокисполук.

V. ВІДНОВЛЕННЯ АЗО ТОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА НАНОСТРУКТУРНИХ ЕЛЕКТРОДАХ МЕТАЛІВ

V.1. Електрохімічне відновлення нітробензолу на наноструктурних електродах металів

Ароматичні аміни та їх похідні знаходять широке застосування в багатьох галузях хімічної промисловості. Одним з найбільш перспективних методів їх отримання є електрохімічне каталітичне відновлення відповідних нітросполук [126]. Електрохімічне відновлення ароматичних нітросполук дозволяє уникнути небажаних відходів у вигляді ферум (III) хлориду, який утворюється в результаті класичного відновлення нітросполук чавунними стружками [127]. Підбір активних і стійких каталізаторів для проходження цього процесу вимагає з'ясування основних закономірностей його протікання [103]. Для електровідновлення нітросполук застосовували різні електроди: платиновий [126,103], ртутний [128], графітовий [129], титановий і ніобієвий [130]. Встановлено, що нітрогрупа здатна відновлюватись практично на любых катодах. Проте механізм відновлення вихід за струмом і склад продуктів може бути різним. На катодах з високою перенапругою водню (Hg, Pb, Zn, Sn) відбувається більш глибоке відновлення нітросполуки, а на електродах із середньою перенапругою водню (Ni, графіт, Pt і ін.) утворюються арілгідроксиламіни [52]. Глибина процесу електровідновлення в значній мірі залежить від стану поверхні катоду, зокрема у ряді випадків для катодів з низькою перенапругою водню проводиться спеціальна попередня обробка, яка полягає в нанесенні губки на електрод, що веде до збільшення його зовнішньої поверхні. Така підготовка електроду сприяє електровідновленню вихідної нітросполуки до аміну.

Вважають, що процес електровідновлення ароматичних нітросполук в кислому середовищі є двохступеневою електрохімічною реакцією [52]. Спочатку шляхом приєднання чотирьох електронів і протонів утворюється арілгідроксиламін



а подальше відновлення його веде до утворення відповідних амінів



Кожна із стадій протікає в певних інтервалах потенціалів катоду, що підтверджується формою поляризаційних кривих. У водних розчинах нітробензолу при низьких значеннях рН на поляризаційних кривих спостерігається дві хвилі, при високих значеннях рН – одна хвиля. За наявності поверхнево-активних речовин чи спиртів перша хвиля є чотирьохелектронною, а друга- двохелектронною [52].

Одержані нами потенціодинамічні криві на наноструктурованих електродах нікелю (рис.V.1.1.) вказують на те, що в кислому середовищі нітробензол відновлюється за досить складною схемою.

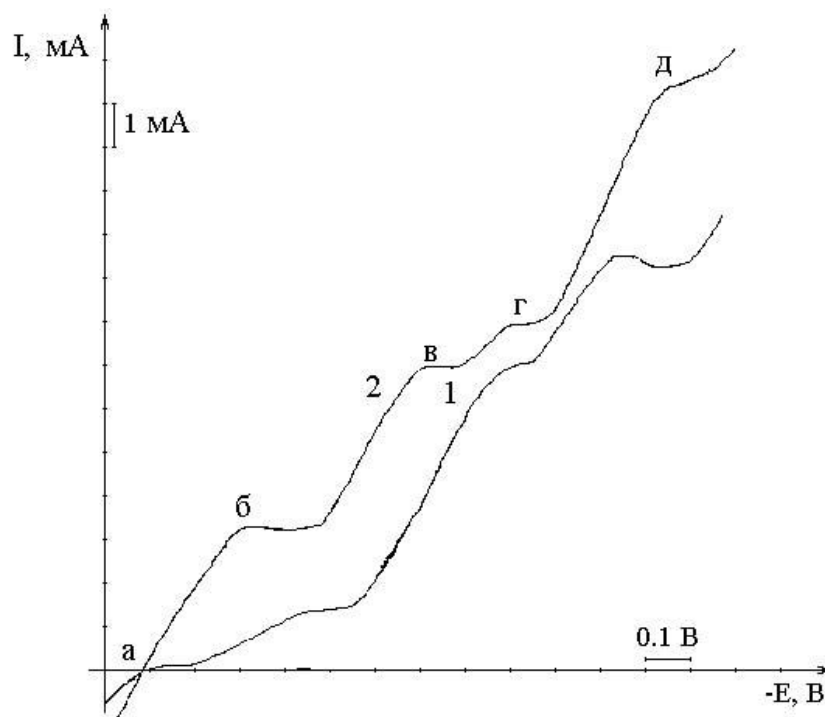


Рис. V.1.1 Потенціодинамічні криві відновлення нітробензолу ($T=293 \pm 3\text{K}$, $V=1 \cdot 10^{-1} \text{ В/с}$, $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)=7 \cdot 10^{-3} \text{ М}$)

1. рН=4; 2. рН=2.

Три - чотири перегиби (хвилі) або екстремальні точки на кривих, одержані в розчинах з рН = 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 сруктурах.

Проте, як показують наші дослідження інтенсивність процесу відновлення нітробензолу на наноструктурі нікелю у 2,2 рази вища, ніж на гладких нікелевих електродах. Це, на нашу думку, пов'язано не лише з тим, що при електролізі на вершинах гострій і боковій поверхні конуса потенціал буде мати різне значення, а із значною істинною зовнішньою поверхнею наноструктур металів. Для плоских електродів справедливим є лінійний розподіл потенціалу $E=E_0 \cdot x$, де x - віддаль від катоду, E_0 – напруженість електричного поля [131,132]. Для електродів, які ретельно відполіровані, можна вважати $E_0=const$, проте вони мають мікронерівності, поблизу яких напруженість електричного поля значно зростає. Цей ефект збільшення напруженості електричного поля [133,134] виражається за допомогою такого співвідношення $U=p \cdot E_0$, де p - коефіцієнт підсилення поля. Для мікровиступів різної форми коефіцієнт підсилення поля може змінюватись від незначних значень до безкінечності. Молекули нітробензолу адсорбуватимуться, в першу чергу, на вершинах елементів структур, де потенціал набуває свого максимального значення. 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 [134]. Важливо відмітити, що електронна густина на атомі Оксигену нітрогрупи в даному радикалі при цьому не змінюється, а довжина зв'язку N–O відповідає π -зв'язку. Тому нітрогрупа гідроксинітробензолу набуває більшої реакційної здатності в порівнянні з молекулою нітробензолу. На нашу думку, на ділянці *b-v* 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 вцілому. На ділянці *г-д* утворений фенілгідроксиамін, 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.

Процес електровідновлення нітробензолу в значній мірі залежить від рН розчину. Так при підвищенні рН від 2 до 4 (рис.V.1.1, криві 1, 2) значно зменшується інтенсивність електрохімічного процесу, особливо на початковій стадії. При рН 5 і більше вольтамперометричні криві електровідновлення молекул нітробензолу не вдалося отримати як на наноструктурних електродах р нікелю так і на гладкому нікелевому електроді. При рН < 2 розпочинається розчинення основи гострійних структур, а тому в таких розчинах вольтамперометричні дослідження не проводились.

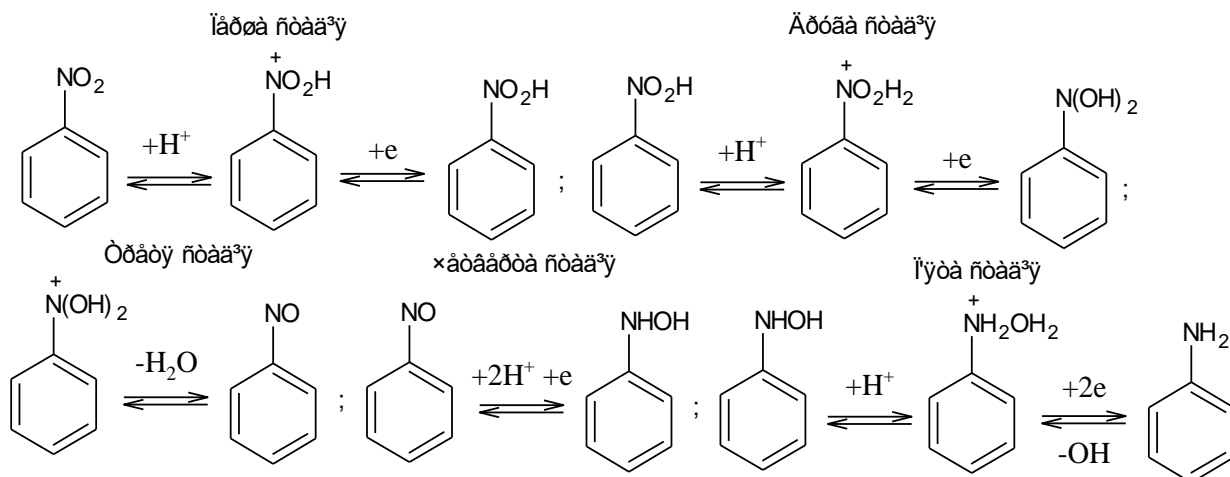
На механізм електрохімічного відновлення нітробензолу впливає зміна концентрації деполяризатора. Вигляд потенціодинамічних кривих змінюється навіть при незначній зміні концентрації нітробензолу. Зростання концентрації деполяризатора веде до зростання сили струму, яку визначали за висотою екстремальних точок, а це може вказувати лише на те, що їх природа пов'язана саме із проходженням процесу відновлення нітробензолу.

В значній мірі інтенсивність електрохімічного процесу відновлення нітробензолу залежить від швидкості накладання потенціалу на робочий електрод. Чим більша швидкість зміни потенціалу, тим вище значення сили струму відновлення нітробензолу, особливо, на першій стадії. Характерним також є те, що потенціали перегину на кривих по мірі зростання швидкості накладання потенціалу зміщуються в сторону більш негативних значень потенціалів, що вказує на необоротний характер електрохімічного процесу відновлення нітробензолу. На необоротність процесу відновлення вказує також форма циклічної вольтамперометричної кривої. На анодних ділянках циклічних кривих відсутні екстремальні точки.

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

Більш повну інформацію про реакційну здатність органічних сполук, механізми реакцій дають квантово-хімічні розрахунки геометрії, відносної стійкості та електронної структури досліджуваних речовин. Провівши квантово-хімічні розрахунки, вдається дати теоретичні пояснення експериментальним результатам, тому що існують кореляційні залежності, наприклад, між швидкістю та тепловим ефектом для кожної окремо взятої елементарної стадії. Для характеристики реакційної здатності частіше використовують заряди на атомах та енергії граничних молекулярних орбіталей. Енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) є критерієм, який характеризує здатність речовини до окиснення, енергія нижчої вакантної молекулярної орбіталі НВМО – до відновлення [87].

В даній роботі, використавши квантово-хімічні розрахунки, провели теоретичні дослідження процесу електрохімічного відновлення нітробензолу до аніліну [61,52]. Квантово-хімічні розрахунки процесу відновлення нітробензолу проводили за допомогою комп'ютерної програми Nucleus Chem з використанням методу RM3 при повній оптимізації геометрії молекул та інтермедіатів. Оптимізація геометрії полягає в тому, що програма автоматично обраховує повну енергію досліджуваної структури, зводячи її до значення мінімуму, починаючи із заданої нами стартової геометрії молекул. Процес електрохімічного відновлення нітробензолу зводиться до приєднання 6 Гідроген-іонів та 6 електронів з утворенням аніліну [61]. Досліджуваний процес при проведенні розрахунків нами розділений на 5 стадій:



Проведені розрахунки молекули нітробензолу дозволили отримати значення енергій граничних МО, значення теплоти утворення та величину повної енергії, заряди на атомах, значення довжин зв'язків. Отримані дані для молекули нітробензолу зведені в табл. V.1.1.

Результати квантово-хімічних розрахунків продуктів відновлення нітробензолу до аніліну розрахованих за методом РМЗ.

Таблиця V.1.1.

Речовина	Енергія ВЗМО, еВ	Енергія НВМО, еВ	Повна енергія, кДж/моль	Теплота утворення, кДж/моль
Нітробензол	-10,60	1,135	-147893,6	59,895
Гідроксинітрозобензол	-14,78	-6,95	-149315,4	116,004
Феніл-N,N-дигідроксиамін	-9,22	0,15	-150893,5	15,846
Нітрозобензол	-9,72	-0,84	-119650,5	162,878
Фенілгідроксиамін	-8,96	0,22	-122708,7	60,597
Анілін	-8,61	0,42	-94540,9	88,273

Як видно із таблиці V.1.1. метод РМЗ дає близьку до експериментальних даних, теплоту утворення для нітробензолу $\Delta H_{(експ)} = 64,706$ кДж/моль [109].

Найвищий негативний заряд має атом Карбону бензольного ядра в положенні 1, через який відбувається перенесення електронної густини із бензольного ядра на нітрогрупу. Значний негативний заряд мають атоми Карбону в положенні 3, 5 (рис.V.1.2.а).

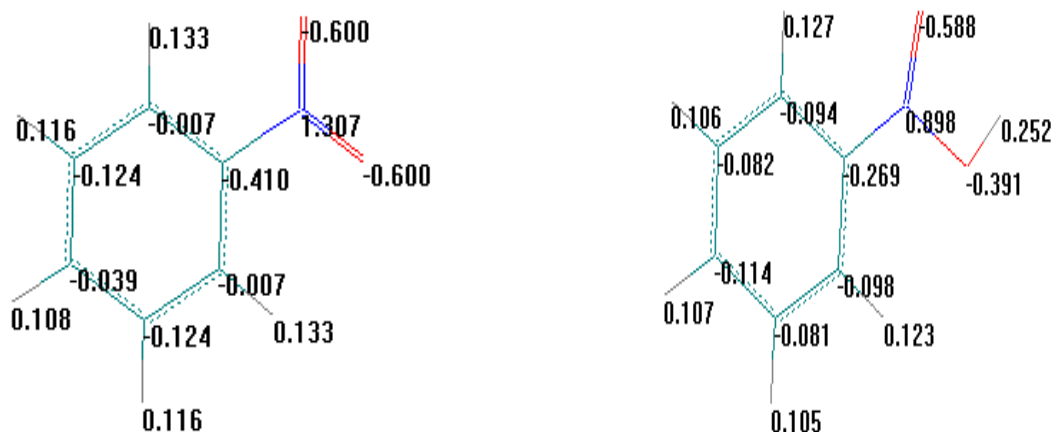


Рис.V.1.2. Заряди на атомах в молекулах нітробензолу (а), та гідроксинітробензолу (б) отримані шляхом оптимізації геометрії методом РМЗ.

Довжини зв'язків майже співпадають з експериментально визначеними [136,137]. ВЗМО молекули нітробензолу в основному синглетному стані є 23 орбіталь. Хвильова функція НВМО розміщена на атомах Карбону бензольного кільця та Нітрогену і Оксигену нітрогрупи молекули нітробензолу (рис.V.1.3. а).

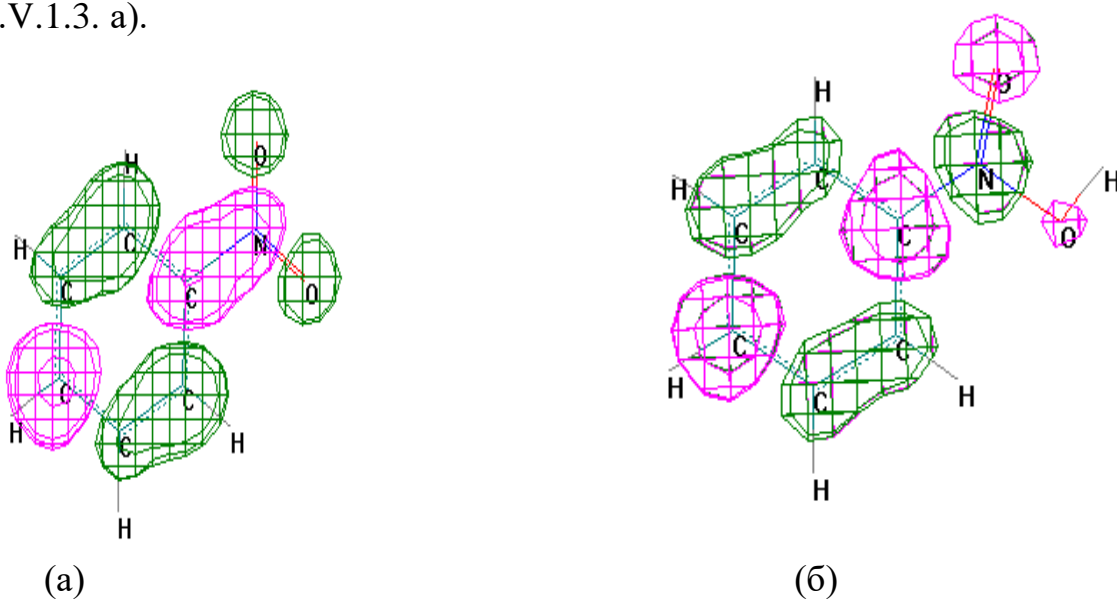


Рис. V.1.3 Хвильова функція НВМО в молекулі нітробензолу (а), та ВЗМО молекули гідроксинітробензолу (б) отримані за методом РМЗ.

Темні та світлі поверхні відповідають різним знакам ψ -функції. НВМО є розпушуючою як по бензольному ядру, так і по нітрогрупі. Значне зв'язування спостерігається між атомами Карбону та Нітрогену. Таким чином, відновлення молекули нітробензолу мусить супроводжуватися зміцненням зв'язку C-N, та дестабілізацією зв'язків у нітрогрупі.

Першою стадією процесу відновлення є приєднання до молекули нітробензолу одного Гідроген-іона та одного електрона. Приєднання електрона веде до руйнування специфічних півторинних зв'язків у нітрогрупі, що в свою чергу підготовлює її до приєднання протона Гідрогену. Згідно нашим розрахункам продуктом першої стадії є гідрогеннітробензол, що добре узгоджується з аналізом теплот утворення. Враховуючи, що теплота утворення атома Гідрогену дорівнює 217,36 кДж, перша стадія є сильно екзотермічною. Тепловий ефект даної стадії складає – 161,26 кДж/моль за методом РМЗ (Приклад розрахунку теплового ефекту за даними табл.V.1.1: $(115,995 - 217,36 - 59,89) = -161,26$ кДж/моль). Можна відмітити, що гідрогеннітробензол є досить стійким інтермедіатом, даний стійкий інтермедіат виникає тільки при проходженні електрохімічного процесу, за рахунок приєднання протона Гідрогену та електрона. Приєднання одного атома Гідрогену до молекули нітробензолу приводить до того, що гідрогеннітрогрупа перетворюється із замісника другого роду, в замісник першого роду. Зростають негативні заряди на атомах Карбону бензольного ядра в положенні 2,4,6 (рис V.1.2.б.). При цьому значно знижується позитивний заряд на атомі Нітрогену та негативний заряд на одному з атомів Оксигену нітрогрупи. Дещо знизився заряд на атомі Карбону бензольного ядра, який безпосередньо зв'язаний з нітрогрупою (рис.V.1.2.б). Це пов'язано з перерозподілом електронної густини даної молекули в результаті перенесення заряду на протон. За рахунок зниження позитивного заряду на атомі Нітрогену зменшились сили відштовхування до

реакцій протонування нітрогрупи. Електронна густина на атомі Оксигену нітрогрупи дещо зменшилась, довжина зв'язку $N=O = 1,235\text{\AA}$, що відповідає π -зв'язку. ВЗМО молекули гідрогеннітробензолу є 23 орбіталі. В даному інтермедіаті ВЗМО має лише один електрон, тому подальше приєднання наступного електрона буде здійснюватися на цю орбіталь. В даному випадку доцільним є розглянути хвильову функцію саме цієї орбіталі. Хвильова функція ВЗМО розміщена на атомах Карбону бензольного кільця та Нітрогену нітрогрупи молекули гідрогеннітробензолу (рис.V.1.3.б.). Дана ВЗМО є розпушуючою по зв'язку C-N. Відновлення гідрогеннітробензолу при приєднанні електрона молекулярною орбіталью, як показано на (рис.V.1.2.б.) веде до ще більшого послаблення зв'язку нітрогрупи з бензольним ядром. Тобто NO_2H – група стає більш автономною і набагато легше піддається протонуванню. Продуктом цієї стадії є дигідрогеннітробензол. Приєднання Гідроген-іона, та електрона як видно із Рис. (V.1.4)., веде до значного зниження позитивного заряду як на атомі Нітрогену, так і негативного заряду на атомах Оксигену. Довжини зв'язків між Нітрогеном та Оксигеном нітрогрупи відповідають довжині σ -зв'язку.

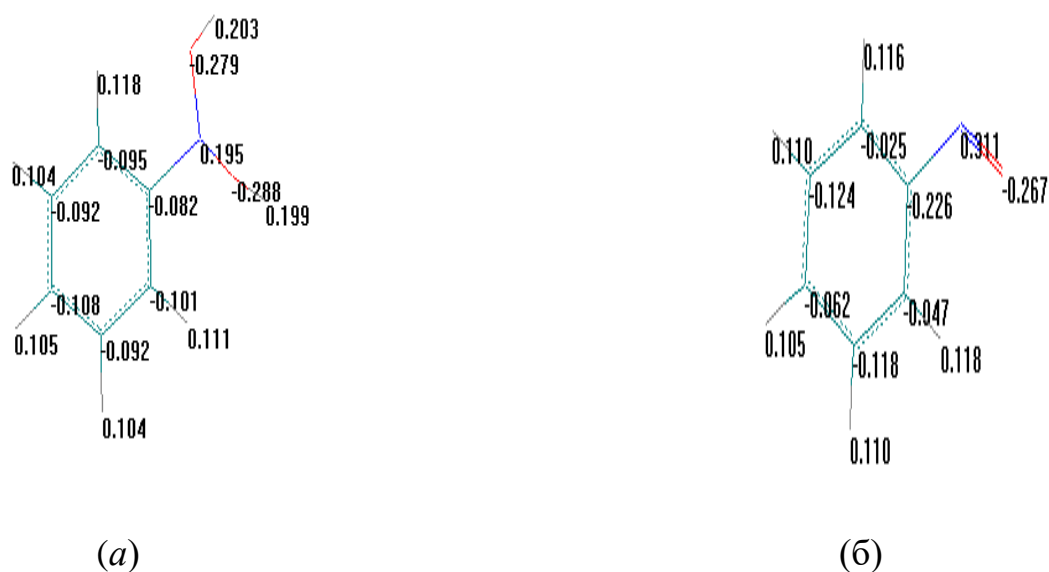


Рис.V.1.4. Заряди на атомах в молекулах феніл-N,N-дигідроксиаміну (а) та нітробензолу (б).

Дана молекула має низьке значення теплоти утворення. Безпосередній зв'язок групи NO_2H_2 молекули дигідрогеннітробензолу з бензольним ядром приводить до зменшення її стійкості, за рахунок перенесення електронної густини із групи дигідроксиаміну на бензольне кільце, але при проведенні розрахунків дана молекула оптимізувалась, маючи певну ступінь міцності. Проте, це не вказує на те, що дана молекула є стійкою структурою, оскільки вона є кінетично нестійкою, так як дві гідроксогрупи розміщені біля одного атома Нітрогену. Енергетичний бар'єр для відщеплення молекули води буде незначним за рахунок великої екзотермічності проходження процесу. Ентальпія утворення молекули води в наших розрахунках склала $-267,85$ кДж/моль. ВЗМО молекули дигідрогеннітробензолу є 24 орбіталь. Електронна густина НВМО розміщена на атомах Карбону бензольного кільця .

Продуктом третьої стадії є нітробензол. Відщеплення води веде до зростання позитивного заряду на атомі Нітрогену (рис.V.1.46). Тобто, електронна густина з бензольного кільця починає переходити до атома Оксигену як більш електронегативного. При цьому нітрозогрупа перетворюється в замісник другого роду. Довжина зв'язку між Нітрогеном та Оксигеном відповідає довжині π -зв'язку [137]. НВМО є 21 молекулярна орбіталь. Хвильова функція НВМО розміщена на атомах Карбону бензольного кільця та Нітрогену і Оксигену нітрозогрупи молекули нітробензолу (рис.V.1.5.). Між атомами Нітрогену та Карбону спостерігається ефект зв'язування, а між Нітрогеном та Оксигеном - розпушування.

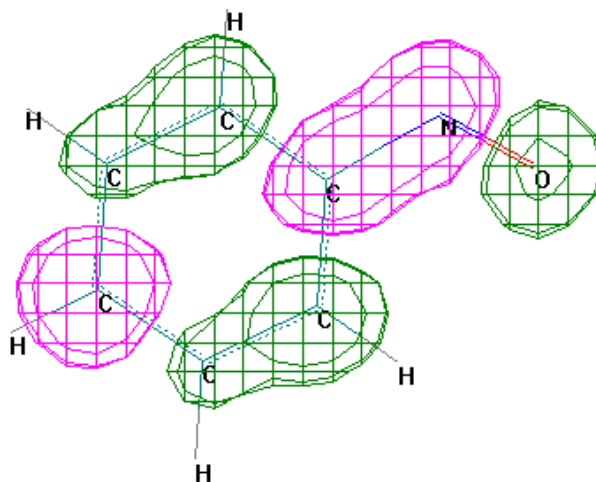


Рис.V.1.5. Хвильова функція НВМО в молекулі нітробензолу.

Приєднання двох атомів Гідрогену веде до зменшення заряду на атомі Нітрогену та на атомах Карбону в положеннях 3,5 (рис.3.3.6.). НВМО є 22 орбіталь. Хвильова функція НВМО розміщена на атомах Карбону бензольного кільця.

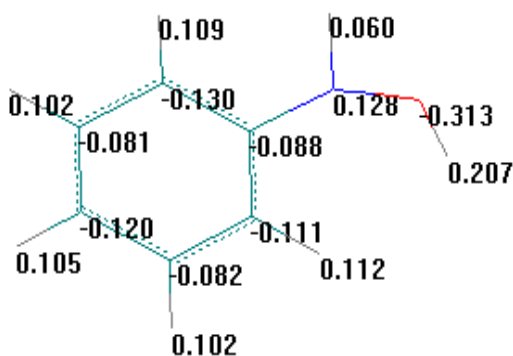


Рис.V.1.6. Заряди на атомах в молекулі фенілгідроксиламіну.

П'ятою стадією процесу відновлення є приєднання одного Гідроген-іона та двох електронів. Продуктом п'ятої стадії є анілін. Приєднання протону Гідрогену приводить до утворення проміжного продукту фенілгідроксиламоній катіону, який має порівняно низьку для катіона теплоту утворення 176,6 кДж/моль (Рис.V.1.7.).

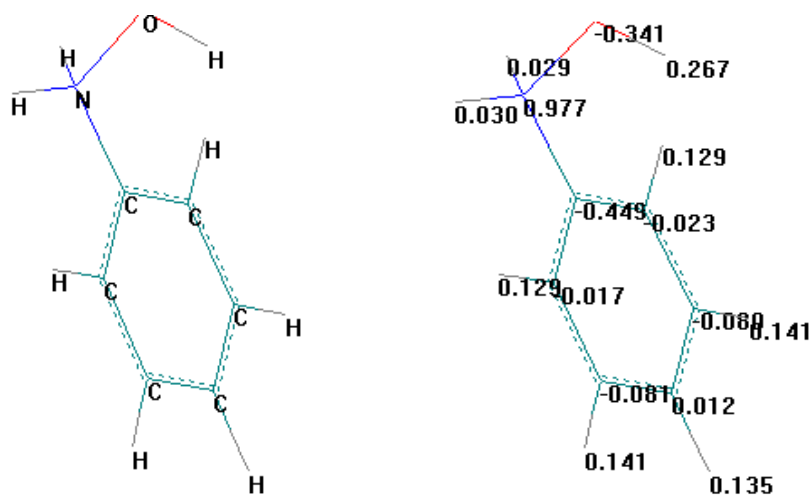


Рис. V.1.7. Будова молекули та заряди на атомах фенілгідроксиламоній катіону.

З урахуванням теплоти утворення протона Гідрогену, дана стадія є екзотермічною. В подальшому відбувається приєднання двох електронів. НВМО фенілгідроксиламоній катіону є досить специфічною, вона є розпушуючою π орбіталлю бензольного кільця, яка спряжується з розпушуючими σ орбіталями зв'язку N=O. Дана орбіталь із площиною бензольного кільця складає кут порядку 109° . НВМО має досить низьку енергію $-5,2$ еВ, тобто приєднання двох наступних електронів мусить проходити досить легко. В силу розпушуючого характеру даної МО приєднання двох електронів буде різко послаблювати зв'язок N=O викликаючи відштовхування гідроксид аніона, тобто утворення кінцевого продукту аніліну.

Таким чином проведені квантово-хімічні розрахунки послідовних стадій електрохімічного процесу відновлення нітробензолу до аніліну дають не суперечливу картину яка добре узгоджується з електрохімічною кінетикою, та дозволяє пов'язати її з параметрами електронної структури інтермедіатів.

V.2. Електрохімічне відновлення ацетонітрилу на наноструктурованих електродах нікелю

Дослідження процесів електрохімічного відновлення ацетонітрилу має значну зацікавленість як метод отримання первинних амінів [61]. Ацетонітрил досить часто використовують в якості фонового розчину при багатьох електрохімічних органічних синтезах, тому дослідження його електрохімічної поведінки, на сьогодні, залишається актуальною. Значний вплив на електрохімічний процес його відновлення має природа електрода, зокрема стан її поверхні. Аліфатичні нітрили не відновлюються на електродах з високою перенапругою виділення водню. До ефективних електродних матеріалів, для цього процесу, відносять паладій, мідь, нікель. Причому, на гладких електродах аліфатичні нітрили відновлюються з низьким виходом продукту. Вихід можна збільшити за рахунок використання електродів, які мають добре розвинену зовнішню поверхню. В роботах [51,138] показано, що ацетонітрил відновлюється із більшим виходом на електродах, отриманих при електроосажденні родію у вигляді аморфної маси. Вихід ацетонітрилу зростає також на електродах, які володіють великою адсорбційною здатністю до водню. До таких електродів можна віднести наноструктуровані матеріали металів типу кластер – глобула – поверхня [91].

Метою роботи було, використавши наноструктуровані електроди нікелю в якості катоду, провести 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. З метою виявлення електронного механізму процесу відновлення ацетонітрилу проведені квантово-хімічні розрахунки даного процесу.

На наноструктурованих електродних матеріалах нікелю, які володіють адсорбційною здатністю до водню і мають незначну перенапругу виділення водню теоретично мусить проходити відновлення ацетонітрилу. Процес

відновлення молекули ацетонітрилу відбувається шляхом приєднання 4 протонів та 4 електронів з утворенням алифатичного аміноестану. Такий процес може бути поданий наступною схемою:



Як відомо з літературних джерел [52], та як показали проведені дослідження процес відновлення ацетонітрилу в значній мірі залежить від рН середовища. При рН=7 і більше вольтамперометричні криві отримати не вдалося як на електродах з наноструктурами нікелю так і на гладкому нікелевому електроді. В кислому середовищі вольтамперометрична крива має чітко виражені максимуми струму, які не характерні для фонові кривої з таким же значенням рН.

Криві, отримані в розчинах з рН=3, на наноструктурах нікелю мають лише один максимум струму, якому передуює деякий перегин (рис. V.2.1.).

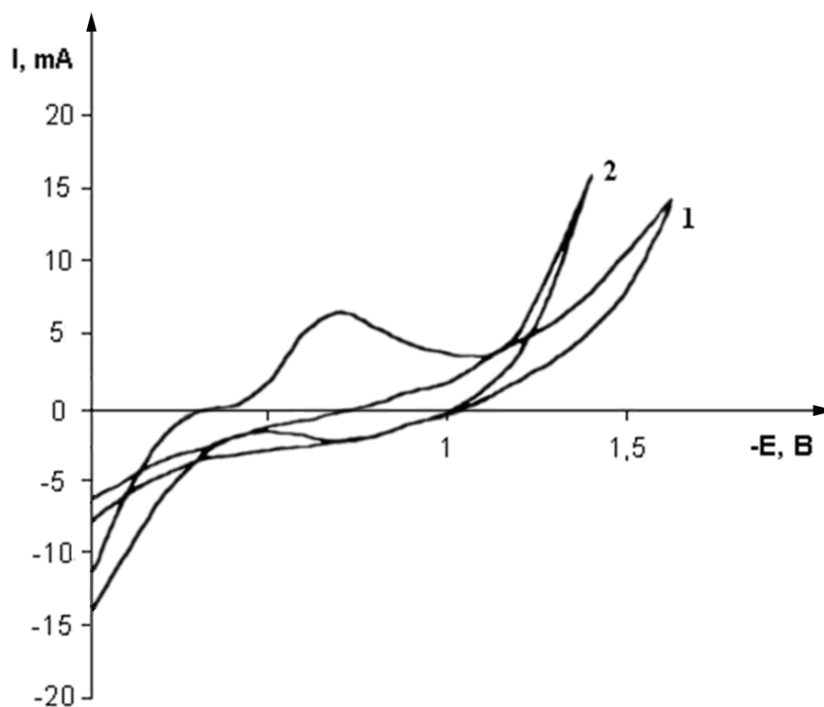


Рис.V.2.1. Вольтамперометричні криві відновлення ацетонітрилу ($V=5 \cdot 10^{-2}$ В/с; $T=298 \pm 3^\circ\text{K}$; рН=3): $c(\text{CH}_3\text{CN}) = 7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; 2 – фонові крива ($c(\text{LiClO}_4) = 0,5$ моль/дм³).

На нашу думку, цей перегин на кривій пов'язаний з процесом виділення водню, а максимум вказує на більш складний процес, що пов'язаний як з відновленням водню, так і ацетонітрилу. При $\text{pH}=3$ потенціал максимуму струму становить $-0,7\text{ В}$ по відношенню до аргент-хлоридного електроду, що співпадає з відомими літературними даними. Подальше збільшення потенціалу в область негативних значень веде до зменшення сили струму, що пов'язано з концентраційними та адсорбційними явищами. Зменшення сили струму припиняється при потенціалі $-1,1\text{ В}$ і починає інтенсивно зростати за рахунок активного розряду фону.

На вольтамперометричних кривих, отриманих на електроді з гладкого нікелю, при значенні $\text{pH}=3$, на катодній ділянці спостерігається малопомітна хвиля. Потенціал даного максимуму струму співпадає з потенціалами максимумів, отриманих на електроді з гострійними структурами нікелю. Тому природа даного максимуму струму може бути пов'язана лише з проходженням процесу відновлення ацетонітрилу. Співставивши вольтамперометричні криві, отримані при значенні $\text{pH}=3$ 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 електроду. На анодних ділянках кривих, отриманих на обох електродах, відсутні максимуми струму, а це вказує на те, що процес відновлення ацетонітрилу є необоротним процесом.

Вольтамперометричні криві, отримані в розчинах з $\text{pH}=1$ (Рис.V.2.2.) значно відрізняються від кривих, отриманих в розчинах з $\text{pH}=3$.

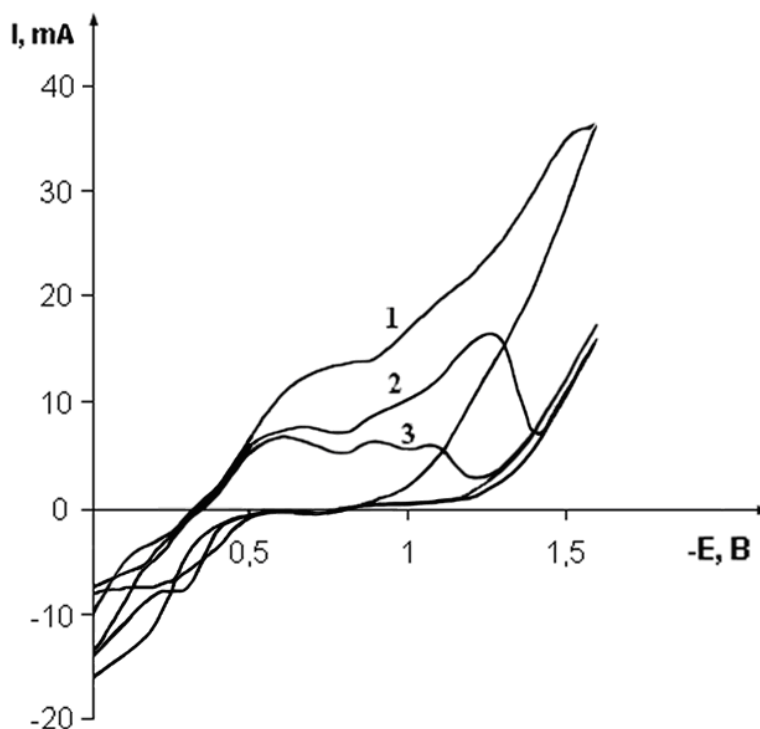


Рис.V.2.2. Вольтамперометричні криві залежності відновлення ацетонітрилу швидкості накладання потенціалу ($c(\text{CH}_3\text{CN}) = 0,75 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $T = 298 \pm 3^\circ\text{K}$; $\text{pH} = 1$):

1 – $V = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с; 2 – $V = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с; 3 – $V = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с.

На цих кривих є два, три максимуми струму при потенціалах, значення яких залежать від швидкості зміни потенціалу. Наявність першого максимуму струму можна пов'язати з процесом виділення водню, інтенсивність виділення якого підвищується по мірі зростання підкисненості досліджуваного розчину, а два наступних максимуми з постадійним електровідновленням ацетонітрилу.

Заслуговує уваги факт різної зміни швидкості кожної стадії при збільшенні швидкості накладання потенціалу. Найінтенсивніше зростає швидкість останньої стадії (Рис.V.2.2. криві 1 і 2). Проте, при зростанні зміни швидкості накладання потенціалів максимуми струму зміщуються в сторону більш негативних значень, а в подальшому переходять в малопомітні перегини. Це вказує на те, що лімітуючою стадією електрохімічного процесу буде саме

стадія приєднання 1 та 2 електрона та протона до молекули ацетонітрилу, яка в цілому і визначає вихід продукту.

Квантово-хімічні розрахунки процесу відновлення проводили з використанням методів PM3, MNDO та AM1 при повній оптимізації геометрії молекул.

При проведенні квантово-хімічних розрахунків досліджуваний процес був розділений на 4 стадії за кількістю приєднаних атомів Гідрогену. Проведений розрахунок молекули ацетонітрилу та продуктів відновлення дозволив отримати значення повної енергії, теплоти утворення, енергії вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО), порядки та довжини зв'язків, заряди на атомах. Отримані дані приведені в таблиці V.2.1.1.

Таблиця V.2.1.

Кінетичні параметри процесу електровідновлення ацетонітрилу для екстремальних точок потенціодинамічної кривої.

PM3	ВЗМО, еВ	НВМО, еВ	Повна енергія, кДж/моль	Теплота утворення, кДж/моль	Тепловий ефект реакції, кДж/моль
ацетонітрил	-12,33	1,401	42977,3	96,37	—
іміноетан	-5,408	0,821	44379,2	177,2	268,75
аміноетан	-9,364	3,041	49053,8	52,9	359,2

Порівнявши отримані дані теплот утворення молекул ацетонітрилу, іміноетану, аміноетану з експериментально визначеними, видно, що найменшу похибку має теплота утворення, що обрахована за методом PM3, тому в таблиці приводимо значення отримані лише за цим методом. Отримані згідно розрахунку довжини та порядки практично співпадають з експериментально визначеними за іншими методами [137].

Здатність сполук до відновлення визначається спроможністю приєднувати електрони, тобто енергією НВМО. В молекулі ацетонітрилу НВМО є дві вироджені молекулярні орбіталі 9 і 10. Повна хвильова функція

НВМО розміщена на атомах Карбону та Нітрогену нітрильної групи молекули, НВМО є зв'язуючою орбіталью. Згідно нашим розрахункам в молекулі ацетонітрилу при мінімумі енергії атом Карбону несе значно негативніший заряд ніж атом Нітрогену (рис.V.2.3).

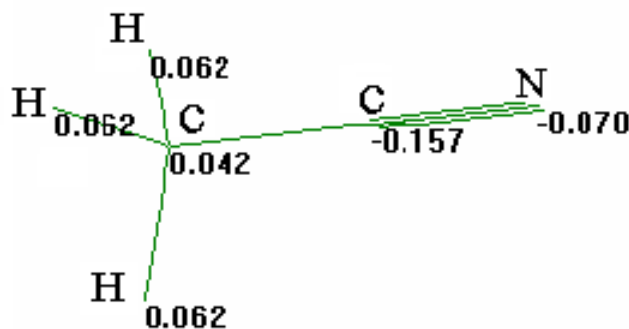


Рис. V.2.3. Заряди на атомах ацетонітрилу

Процес відновлення молекули ацетонітрилу розпочинається є приєднання одного протона та електрона. Приєднання протона та електрона здійснюється за рахунок розриву π -зв'язку між атомами Карбону та Нітрогену. Нітроген, як більш електронегативний елемент при гетеролітичному розриві π -зв'язку забирає спільну електронну пару на себе і набуває σ^- - заряду. При цьому протон Гідрогену мусить приєднуватися до атома Нітрогену, а електрон - до атома Карбону. Проведені розрахунки дають змогу вести мову про те, що можливим процесом може бути приєднання протона Гідрогену до атома Карбону, так як згідно нашого розрахунку негативний заряд в молекулі ацетонітрилу зосереджений як на атомі Карбону так і Нітрогену (рис.V.2.3). Такий висновок також впливає із значень повної енергії та теплот утворення для двох процесів. Проведені розрахунки порядків зв'язків для обох можливих продуктів показали, що вони практично співпадають. Це можливо в тому випадку, коли механізм приєднання атомів Гідрогену близький до радикального. На нашу думку, так як молекула ацетонітрилу має дві вироджені за енергією НВМО то можливим є одночасове приєднання чотирьох протонів

водню, чи проходження постадійного процесу через розрив почергово двох π -зв'язків. Така закономірність проходження процесу буде залежати від кінетичних закономірностей процесу. При постадійному проходженні процесу продуктом першої стадії є молекула іміноетану.

Порядок зв'язку між атомами Карбону та Нітрогену в молекули іміноетану наближується до двох, довжина зв'язку відповідає довжині подвійного зв'язку. Загальна кількість молекулярних орбіталей для іміноетану 17. Заряд рівний нулю, мультиплетність 1, стан синглетний. ВЗМО для молекули іміноетану є молекулярна орбіталь 9. НВМО є 10. Електронна густина НВМО розміщена на атомах Нітрогену та Карбону і є зв'язуючою. За енергією НВМО нижча ніж в молекулі ацетонітрилу (табл.V.2.1.). тому імовірніше, що 3 і 4 протон гідрогену буде приєднуватись набагато легше ніж перші два.

Як показали розрахунки в молекулі іміноетану заряди на атомах Карбону та Нітрогену мають не лише один знак, а і близьке значення (рис.V.2.4.).

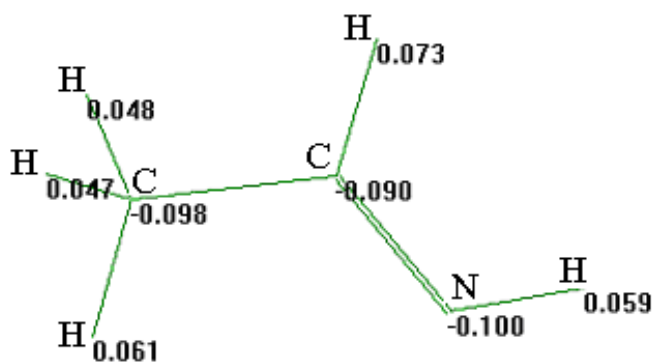


Рис.V.2.4. Заряди на атомах молекули іміноетану

Приєднання наступних двох електронів та протонів до атомів Нітрогену та Карбону з енергетичної точки, є рівноцінними так як отримані продукти мають однакове значення повної енергії та теплоти утворення. Це вказує на радикальний механізм процесу.

На підставі квантово-хімічних розрахунків та аналізу вольтамперометричних кривих показано, що приєднання гідроген-йонів та електронів проходить поетапно за радикальним механізмом.

V. 3. Електрохімічне відновлення тіамінброміду на наноструктурованих електродах нікелю

Тіамін (B_1) є складовою частиною ферментів, які беруть участь в обміні вуглеводів, жирів, білків та води. Дослідження хімічних та електрохімічних властивостей цього вітаміну дозволяє глибше розкрити механізми обмінних процесів, що проходять в живих організмах. При дослідженні вітамінів використовується широкий спектр інструментальних методів аналізу: електрохімічні, оптичні та хроматографічні. Оптичні методи потребують значного часу аналізу, та досить коштовних реактивів, хроматографічні методи вимагають досить складного та коштовного обладнання. Кількісне визначення вітаміну B_1 найчастіше здійснюють титриметричними методами [2]. Електрохімічні методи в даний час переживають бурхливий розвиток в зв'язку із застосуванням їх для кількісного визначення органічних речовин. Значна кількість праць присвячена полярографічній поведінці тіаміну [62]. 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.

Метою даної роботи було проведення вольтамперометричних та хронопотенціометричних досліджень електровідновлення тіамін-броміду на наноструктурованих та гладких нікелевих електродах. Дослідити вплив наноструктурованої поверхні електроду на електрохімічний процес відновлення тіамін-броміду. Встановити можливість кількісного визначення тіамін-броміду при використанні даних методів.

Дослідження проводили у водних розчинах тіамін-броміду, фоновим розчином слугував розчин перхлорату літію.

Отримані нами потенціодинамічні криві (рис.V.3.1.) свідчить про те, що тіамін-бромід електрохімічно відновлюється як на гладких так і на нікелевих

наноструктурованих електродах. На катодних ділянках кривих 1-2, на відміну від фонові кривої 3 спостерігається чітко виражені максимуми струму.

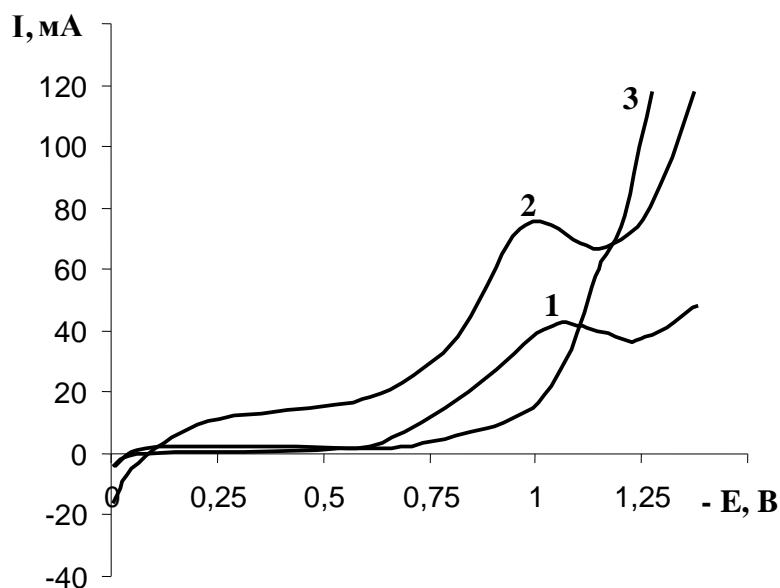


Рис.V.3.1. Потенціодинамічні криві відновлення тіамін-броміду

$$c(\text{тіамін-броміду})=4 \cdot 10^{-2} \text{ М}; V=5 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}; T=298 \pm 3^{\circ}\text{К}$$

1.Гладкий нікелевий електрод; 2.Наноструктурований нікелевий електрод; 3.Фоновий розчин.

Аналіз отриманих потенціодинамічних кривих показав, що величини потенціалів максимумів струму залежать від концентрації тіамін-броміду в розчині, а це вказує на те, що природа максимумів струму пов'язана з проходженням процесу відновлення саме тіамін-броміду.

Порівнюючи потенціодинамічні криві електровідновлення тіамін-броміду на гладкому та наноструктурованому нікелевому електроді можна відмітити, що значення потенціалів максимумів струму при однаковій концентрації деполіаризатора для електроду з наноструктурованою поверхнею має менш негативне значення (Рис.V.3.2.). Різниця в значеннях потенціалів складає 0.1В.

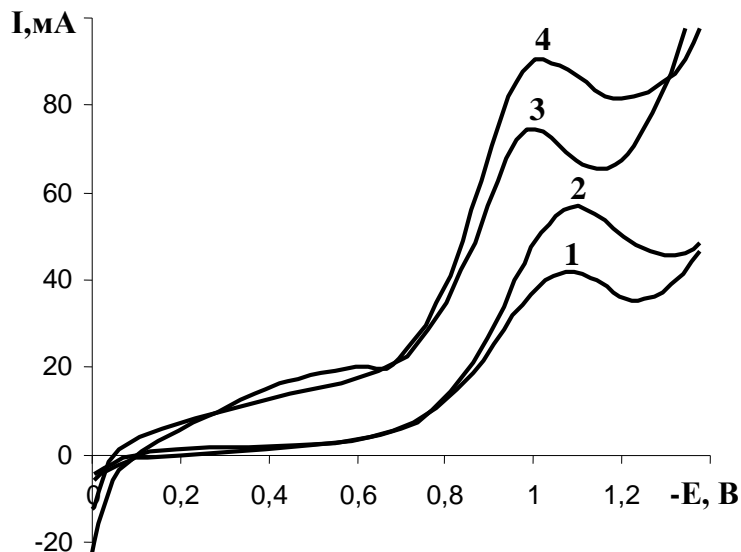


Рис. V.3.2. Потенціодинамічні криві відновлення тіамін-броміду

($V = 5 \cdot 10^{-2}$ М; $T = 298 \pm 3$ °К)

1. Гладкий нікелевий електрод, $c = 0.04$ моль/дм³;
2. Гладкий нікелевий електрод, $c = 0.05$ моль/дм³;
3. Наноструктурований нікелевий електрод, $c = 0.04$ моль/дм³;
4. Наноструктурований нікелевий електрод, $c = 0.05$ моль/дм³;

Величина густини струму є критерієм швидкості при проходженні електрохімічних процесів. Співвідношення між густинами струму складає 2, отже інтенсивність розряду тіамін-броміду на наноструктурованому нікелевому електроді у два рази вища.

Зростання концентрації вітаміну веде до зміщення значення потенціалів максимумів в негативну сторону, що вказує на зростання енергії активації електрохімічної реакції. Це пов'язано на нашу думку з тим, що продукт відновлення тіамін-броміду досить інтенсивно адсорбується поверхнею електродів. Більша різниця в значенні потенціалів спостерігається для наноструктурованого нікелевого електроду, що пов'язано з вищою адсорбуючою здатністю наноструктурованої поверхні.

Проведені дослідження дозволили розрахувати ряд кінетичних параметрів процесу електровідновлення тіамін-броміду, зокрема, константу

швидкості (K), коефіцієнт дифузії(D), число електронів (Z), які приймають участь в процесі відновлення. Отримані дані подані в таблиці V.3.1.

Таблиця V.3.1.

Кінетичні параметри процесу електровідновлення тіамін-броміду.

Електрод	Константа швидкості ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	коефіцієнт дифузії (cm^2/c)	число електронів
Наноструктурований електрод	$3,9\cdot 10^{-5}$	$3,5\cdot 10^{-7}$	Z=1
Гладкий електрод	$1,23\cdot 10^{-5}$	$0,89\cdot 10^{-8}$	Z=1

На необоротність процесу вказує і розрахований кутовий коефіцієнт прямої в координатах $\lg I_p - \lg c_{\text{(тіамін-броміду)}}$, який менший за одиницю, та форма потенціодинамічних кривих. На анодних ділянках потенціодинамічних циклічних кривих відсутні екстремальні точки які відповідали б потенціалам максимумів струму на катодних ділянках кривих (рис.V.3.4.).

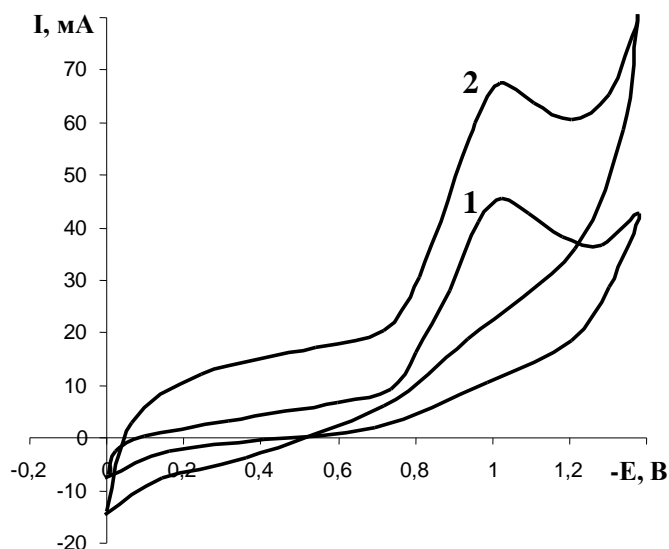


Рис. V.3.4. Потенціодинамічні циклічні криві відновлення тіамін-броміду

($C=4\cdot 10^{-2}$ моль/дм³; $V=5\cdot 10^{-2}$ В/с; $T=298\pm 3^\circ\text{K}$)

1.Гладкий нікелевий електрод;2. Наноструктурований нікелевий електрод.

Наявність одного максимуму на катодних ділянках потенціодинамічних кривих вказує на одностадійний одноелектронний механізм відновлення тіамін-броміду. Проведені квантово-хімічні розрахунки показали, що при окисненні тіаміну електрон буде видалятися з піримідинового фрагмента, а при відновленні – приєднуватися до тіазолієвого циклу, тобто окиснювальний і відновлювальний процеси стосуються різних частин молекули, які майже строго ізольовані метиленовою містковою групою, і, крім того, торкаються лише π -системи, що є типовим для більшості органічних молекул π -електронами.

В значній мірі інтенсивність відновлення цього вітаміну залежить від швидкості накладання потенціалу на робочий електрод (рис.V.3.5.)

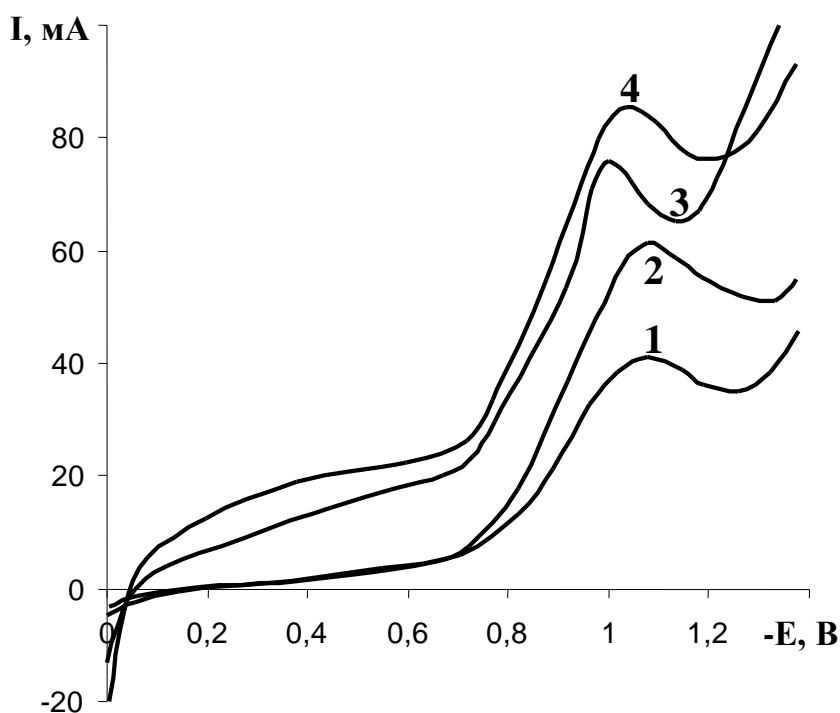


Рис. V.3.5. Потенціодинамічні криві відновлення тіамін-броміду на наноструктурованому нікелевому електроді ($c=0.04$ моль/дм³; $T=298\pm 3^\circ\text{K}$)

1. гладкий нікелевий електрод: $V= 5\cdot 10^{-2}$ В/с;
- 2.гладкий нікелевий електрод: $V= 1\cdot 10^{-1}$ В/с;
- 3.наноструктурований нікелевий електрод: $V= 5\cdot 10^{-2}$ В/с;
4. наноструктурований нікелевий електрод: $V= 1\cdot 10^{-1}$ В/с.

Чим більша швидкість зміни потенціалу, тим більше значення максимальної сили струму, зміщення потенціалів максимумів струму в сторону більш негативних значень вказує на посилення необоротності процесу. Підвищення швидкості зміни потенціалу не викликає пропорційного зростання максимальної сили струму.

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 (рис.V.3.6.).

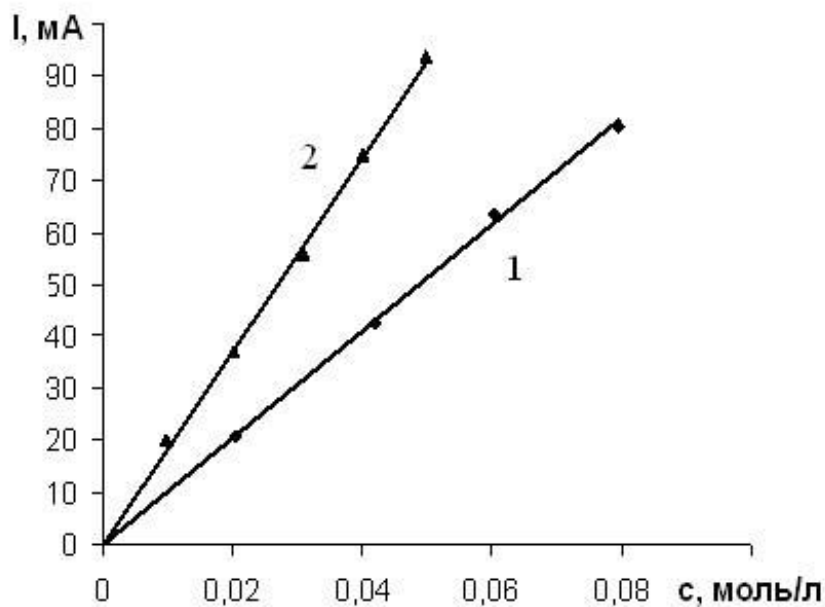


Рис. V.3.6. Залежність величини максимумів струму від концентрації тіамін-броміду ($V = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с; $T = 298 \pm 3^\circ\text{K}$)

1. Гладкий нікелевий електрод; 2. Наноструктурований нікелевий електрод.

Змінні величини у і х мають пропорційний характер, функціональна залежність між ними виражається наступним рівнянням: $y = K \cdot x$, де К- коефіцієнт пропорційності. Цей коефіцієнт визначали за тангенсом кута нахилу прямих (Рис.V.3.6.). За нашими підрахунками К 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 дозволяють проводити кількісні визначення концентрації деполаризатора в розчині.

На хронопотенціометричних кривих, отриманих в розчинах тіамін-броміду (B_1), на гладкому та наноструктурованому нікелевому електроді спостерігається лише одна хвиля - для процесів, що відбувались як на гладкому, так і на електродах з масивами гострійних структур нікелю (рис.V.3.7.). Відмінність кривих, отриманих на різних електродах полягає в різному значенні потенціалів початку розряду тіамін-броміду, для масивів гострійних структур він склав $-0,1V$, а для гладкого $-0,4 V$ по відношенню до потенціалу хлор-срібного електроду. Основною характеристикою хронопотенціометричних кривих є величина перехідного часу τ . Показано, що між величиною перехідного часу і концентрацією деполаризатора існує лінійна залежність. Виведено рівняння, яке дозволяє кількісно визначати вміст тіамін-броміду в розчинах, якщо відома величина перехідного часу: $\tau = \sqrt{kc}$, де c – концентрація деполаризатора в розчині. Встановлено, що в окисно-відновному процесі приймає участь один електрон. Показано, що більш інтенсивно протікає процес відновлення молекул тіамін-броміду на спеціально обробленій нікелевій поверхні.

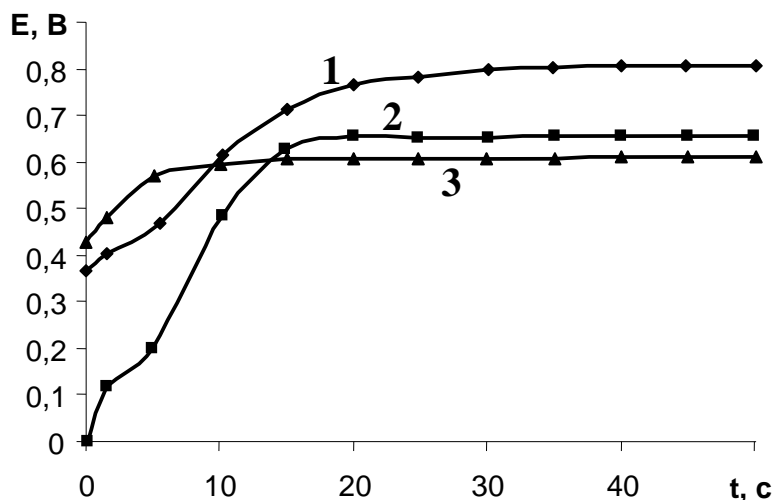


Рис. V.3.7. Хронопотенціометричні криві відновлення тіамін-броміду ($c(B_1)=8,5 \cdot 10^{-2} M$; $i=1,38 \cdot 10^{-3} A/cm^2$; $T=293 K$):

1. гладкий нікелевий електрод;
2. наноструктурований нікелевий електрод ;
3. фонові криві.

Аналіз отриманих експериментальних показав, що інтенсивність відновлення тіамін-броміду на наноструктурованих електродах набагато вища ніж на гладких електродах. Даний процес є необоротний, одноелектронний.

Висновки

1. Вперше досліджено процеси 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 9-10 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 гідроксонію запропоновано механізм процесу електрохімічного виділення водню з водних розчинів, в якому гідратний комплекс $[H_3O \cdot (H_2O)_3]^-$ розпадається за такою схемою: $[H_3O \cdot (H_2O)_3]^- \rightarrow H_2 + OH^- + 3H_2O$. Отже основним процесом, що є

постачальником утвореного водню на електроді, є розряд не лише гідроксоній-йонів, а одночасно і молекул води.

4. Вольтамперометричні та квантово-хімічні дослідження електрохімічного процесу відновлення моноклороцтової кислоти показали, що константа швидкості реакції відновлення цієї кислоти 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 моноклороцтової кислоти на нікелевих наноструктурованих електродах в 7-8 разів.

5. Показано, що нікелеві електроди, модифіковані металічними нанорозмірними частинками, цілком придатні для ефективного відновлення карбокисполук, 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 ($D=5.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$), число електронів ($Z=4$), які беруть участь в процесах відновлення.

6. Вольтамперометричним методом досліджено електрохімічний процес відновлення нітробензолу в кислих водно-спиртових розчинах на наноструктурних електродах нікелю типу кластер-глобула-поверхня. Встановлено, що процес відновлення є необоротним, проходить постадійно, 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 протонів та електронів проходить постадійно за радикальним механізмом.

8. Досліджено 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 ($D=3,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$), число електронів ($Z=1$),

форма потенціодинамічних кривих вказує на необоротність процесу. Отримано вольтамперометричну залежність, яка дозволяє проводити кількісні визначення тіамін-броміду в розчині.

Список використаних джерел.

1. Bockris J.O'M. Solar Hydrogen Energy / J.O'M. Bockris, T.N. Veziroglu, D.Smith // The Power to Save the Earth. London: Macdonald & Co. Publ. – 1991. – P. 12–15.
2. Гамбург Д.Ю. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовин, Л.Н. Смирнова . – М.: Химия. – 1989. – 672 с.
3. Гольцов В.А. Водородная цивилизация будущего – новая концепция международной ассоциации водородной энергетики / В.А. Гольцов, Т.Н. Везироглу, Л.Ф. Гольцова. // Вестник водородной экономики и экологии. – 2004. – № 2. – С. 5–15.
4. Пономарев-Степной Н.Н. Атомно-водородная энергетика / Н.Н. Пономарев-Степной // Атомная энергия. – 2004. – Т.96, В.6. – С.412–425.
5. Козин Л.Ф. Водородная энергетика и экология / Л.Ф. Козин, С.В. Волков К.: Наукова думка. – 2002. – 335 с.

6. Hodson M. Technology Characterisation of the Hydrogen Economy / M. Hodson, S. Marvin // Work. Pap. 1, May 2004, Centre for Sustainable Urban and Regional Futures. – P.45–47.
7. Hugh K. Mc. Hydrogen Production Methods / Mc.Hugh K. // Report MPR-WP-0001, Revision 0, February 2005, Prepared for MPR Associates. – 41 p.
8. Chiesa P. Hydrogen Energy / P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz, R. Williams // Acta chem.. – 2005. – v. 30. – P. 747–767.
9. Smith A.F.G. To the Carbon Trust and ITM-Power PLC / A.F.G. Smith, M. Newborough . Heriot-Watt University Edinburgh EH14 4AS. – November 2004. – 209 p.
10. Дмитриев А.Л. Экономические и технические проблемы развития водородного транспорта / А.Л. Дмитриев // Второй Международный симпозиум. "Безопасность и экономика водородного транспорта". – 2003. – с.51.
11. Шпильрайн Э.Э. Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шпильрайн, С.П. Малышенко, Г.Г. Кулешів. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с.
12. Антропов Л.И. Основы теоретической электрохимии / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1993. – С.297–302.
13. Дамаскин Б.Б. Основы теоретической электрохимии / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 172–176.
14. Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия / В.В. Скорчелетти. – М.: Госхимиздат, 1959. – С.386–406.
15. Луковцев П. Д. Перенапряжение водорода в щелочных растворах / П. Д. Луковцев, С. Д. Левина. – Журнал. физической химии. – т.21. – 1947. – С.599–604.
16. Лавренко В. А. Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел / В. А. Лавренко Киев: Наук. думка, 1986. – 204 с.
17. Н. Кита Н. Mechanism of overstrain of hydrogen in alkaline solutions / Н. Кита, Т. Jamazaki, J. Res. // Inst. Catalysis. Hokkaido Univ. – v.11. – 1963. – P.10.

18. Хорошилов А.А. Композиты никель/полистирол в качестве электродных материалов /А.А.Хорошилов, И.П. Королева, Ю.Ю. Володин // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, № 11. – С. 1832–1835.
19. Жолудев Д. Д. Перенапряжение на никелевом электроде с развитой поверхностью. / Д.Д. Жолудев, В. В. Стендер// Журнал прикладной химии. – 1958. – Т. 31, № 7. – С. 719–724.
20. Локштанов В. З. Перенапряжение выделения водорода при электролизе концентрированных щелочных растворов никелевый катод/ В. З. Локштанов, А. Л. Ротинян // Электрохимия. –1996. – Т. 6, Вып. 11. – С. 1642-1647.
21. Хорошилов А. А. Влияние поверхностного состояния никеля на электродные свойства композита никель/полиэтилен / А. А. Хорошилов, И. П. Королева, Ю. Ю. Володин // Поверхность. – 2001. – № 4. – С. 108-112.
22. Коровин Н.В. Водородные топливные элементы. Состояние и проблемы / Н.В. Коровин // Водородное материаловедение и химия углеродных материалов. –2003. – С.928-929.
23. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К.Феттер. – М.: Химия, 1967. – С. 282–284.
24. Андреев И.А. Кинетика выделения водорода на железе в кислых средах в присутствии четвертичных солей аммония, фосфония, арсения / И.А. Андреев, М.А. Плетнев, С.М. Решетников // 3-й Рос. унив.-акад. науч.-практ. конф., 3-5 окт. – 1997 г.: Тез. докл. – ,ч. 2., 1997. –С.127–128.
25. Дамаскин Б.Б. Электрохимия./ Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, 2001. – С.125–129.
26. Решетников С.М. Кинетика и механизм катодного выделения водорода на аморфных и кристаллических сплавах железа с фосфором / С.М. Решетников, Л.Л. Макарова, М.В. Рылкина // Предупреждение наводороживания изделий в гальванических производствах: науч.-техн. конф., 22-24сент. 1985 г.: тез. докл. –1985. – С.7–8.

- 27.Тамм Ю. К. Исследование влияния структурных и энергетических факторов на закономерности катодного выделения водорода / Ю. К. Тамм, Я. И. Арольд, Л. В. Тамм, П. М. Варес // 7 Всес. Конф. по электр., 10-14 окт., Черновцы., 1988 г. : тез. докл. –Т.1., 1988. – С.10–11.
- 28.Плетнев М.А. Влияние солей тетраалкиламмония на катодное выделение водорода в концентрированных кислых бромидных растворах / М.А. Плетнев, И.Б. Широбоков, О.Е. Овечкина, С.М. Решетников // Защита металлов. –1995. –т.31, № 4. –С.351–355. [369, 404].
- 29.Колачев Б.А. В кн. Сплавы – накопители водорода / Б.А. Колачев, А.А. Шалин, А.А.Ильин.: Металлургия, Москва. – 1995. – с. 384.
30. Алефельд Г. Водород в металлах/ Г Алефельд И., Фелкль М.: – 1981. – т.2. – 431с.
- 31.Широбоков И.Б. Учет влияния структурирования растворителя на кинетику катодного выделения водорода / И.Б. Широбоков, А.В. Ковальчук, М.А. Плетнев, С.М. Решетников. // Вестн. Тамб. ун-та. – 1999. –Т.4, вып. 2. –С.155–158.
- 32.Кулешов Н.В., Коровин Н.В., Тельнов В.П. Водородная энергетика. Способы получения водорода для энергоустановок / Н.В. Кулешов, Н.В. Коровин, В.П.Тельнов. М.: МЭИ. – 1989. – 50 с.
- 33.Шпильрайн Э.Э. Введение в водородную энергетiku/ Э.Э. Шпильрайн, С.П. Малышенко, Г.Г. Кулешов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с.
- 34.Братчикова И. Г. Адсорбция водорода на тантале при температурах 77 - 373 К./ И. Г. Братчикова, И. И. Михаленко, О.Л. Сапата // Журн. физ. химии. – 2001. –т. 75, N 5. – С. 914–918.
- 35.Башкин И.О. Альтернативная энергетика и экология / И.О. Башкир, В.Е. Антонов, О.В. Болталипа, И.В. Гольд, А.Ф. Гуров, А.И. Колесников // Энергетика і екологія. – 2000. – № 1. – с.134.
- 36.Бурштейн Р. Х. Электроды для электролиза воды/ Р. Х. Бурштейн, А. Г. Пшеничников, С. Ф. Чернышо., Ю. И. Крюков // Журнал физической химии. –1987. – т. 61., №10. – С.2700.

37. Подловченко Б. И. Влияние пористости электрода на процесс газовой выделения водорода на Pt и Rh / Б. И. Подловченко, Л. Мюллер, Г. Й. Гейдерих // 7 Всес. Конф. по электр., 10-14 окт., Черновцы., 1988 г. : тез. докл. – т.1., 1988. – С.111-112.
38. Тамм Ю. К. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах / Ю. К. Тамм // Тезисы докладов всесоюзного симпозиума, м.Тарту.: изд. Тартуск. ун-та. –1985. – С. 315.
39. Kibler L. A. Hydrogen evolution on Pd overlayers/ L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, D. M. Kolb // 55 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry "Electrochemistry: From Nanostructures to Power Plants", Thessaloniki, 19-24 Sept., 2004, Lausanne.: Int Soc. Electrochem. – 2004. – С. 600.
40. Томилов А.П. Прикладная электрохимия / А.П. Томилов, Л.: Химия.– 1984. – Л.: Химия, С. 140.
41. Улитин М. В. Электрохимический метод определения количества водорода, абсорбированного при катодной поляризации/ М. В. Улитин, В. П. Гостикин, И.П. Гуськов // Журнал физической химии. –1987. – т. 61., №10. – С.2700.
42. Пшеничников А. Г. Проблемы электрокатализа в процессах электролиза воды / А. Г. Пшеничников., В. Е. Казаринов., И. П. Наумов. // Электрохимия, в.12., т. 27. – 1991. –С. 1555–1575.
43. Григорьев С.А. / С.А. Григорьев, В.Н. Фатеев, В.И. Порембский Реакции выделения водорода на композитных электродах Ni-AB5 // Третья Межд. конф. "ВОМ–2004", Донецк–Святогорск, 17–21 мая , 2004, тез. докл. – С. 35–39.
44. Бойкова Г. В. Реакции электрохимического выделения водорода на дисперсном карбиде вольфрама / Г. В. Бойкова, Г. В. Жутаева, М.Р. Тарасевич, В. С. Багоцкий, Н. А.Шумилова // Электрохимия.– 1980. – т. 16, № 6. – С.847–849.
45. Hebing Zhou Поведение при выделении водорода In, осажденного на Zn, в растворе КОН / Zhou Hebing, Zeng Fan, Li Wei-shan, Zhang Shi-yong, Qiu Shi-zhou Dianchi // Battery Bimon. – 2004. – v. 34, №6. – С. 427–429.

46. Quan-shen Song Электродкатализ реакции выделения водорода на композитных электродах из Ni-сплава-накопителя водорода, полученных электроосаждением / Song Quan-shen, Tang Zhi-yuan, Guo He-tong, Chan S L I. Tianjin daxue Xuebao // J. Tianjin Univ. – 2005. – v.38, №6– С.508–512.
47. Оболончик В. А. Электрохимические характеристики карбидов переходных металлов/ В. А. Оболончик, А. А. Семенов-Кобзарь // Порошковая металлургия 1986 г. – № 9– С.57–60.
48. Паланкер В. Ш. Об адсорбции атомарного водорода на карбиде вольфрама/ В. Ш. Паланкер В. кн. V Всесоюз. конф. по электрохимии. –1975. – ч. 1. – с.259.
49. Кислый П. С. Физико-химические основы получения тугоплавких сверхтвердых материалов. Кинетика электрохимических процессов на поверхности тугоплавких соединений/ П. С. Кислый, Н. И. Бондарук, Я. О. Горичок, О. В. Заверуха, Я. А. Крыль, М. А. Кузенкова, М. А. Маринич, В. Н. Сухорезный – К.: Наук. думка, 1986. – С.206.
50. Маринич М. А. Кинетика электролитического выделения водорода на карбидах и нитридах тугоплавких металлов/ М. А. Маринич // 7 Всес. Конф. по электр., 10-14 окт., Черновцы., 1988 г. : тез. докл. –т.2., 1988. – С.70-71.
51. Томилов А. П. Электрохимия органических соединений / А. П. Томилов, С.Г. Майрановский –Л.: Химия, 1968. –590с.
52. Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимический синтез органических веществ / А.П. Томилов, М.Я. Фиошин, В.А. Смирнов – Л.: Химия. – 1976. – 423с.
53. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов/ Делахей П. – М.: Мир. – 1967. – С. 278 – 285.
54. Антропов Л. И. Кинетика электрохимических реакций и нулевые точки металлов / Л. И Антропов. – В кн.: Труды 4 Совещания по электрохимии.- М.: – 1959. – С. 34–41.
55. Безуглый В. Д. Полярографическое исследования ароматических аминов/ В. Д. Безуглый, Ю. И. Бейлис – Журнал. общ. хим. – 1966. – в.36. –С. 787–794.

56. Казаринов В. Е. Роль бензольного ядра и заместителей в адсорбции и электрохимических превращениях ароматических соединений на платине / В. Е. Казаринов, Д. Хорани, Ю. Б. Васильев, В. Н. Андреев - В кн.: Итоги науки и техники ВИНТИ. - Электрохимия. - 1985. - в. 22. - С. 97-140.
57. Ватлинов Ю. Я. Фотоэлектрохимическое и эллипсометрическое исследование поверхностных окислов на платиновом аноде / Ю. Я. Ватлинов, В. А. Шепелин, В. И. Веселовский // Электрохимия. - 1973. - в. 9. - С. 1557-1561.
58. Майрановский С. Г. Каталитические и кинетические волны в полярографии / С. Г. Майрановский - М.: Наука. - 1966. - 288 с.
59. Фрумкин А. Н. Каталитическое выделение водорода на ртути при больших заполнениях поверхности электрода катализатором / А. Н. Фрумкин, Д. И. Джапаридзе, Г. А. Тедорадзе - Докл. АН. - 1983. - в. I. - С. 164-167.
60. Багоцкий В. С. Особенности адсорбции органических веществ на платине / В. С. Багоцкий, Ю. В. Васильев В кн.: Успехи электрохимии органических соединений. М.: Наука. - 1966. - С. 38-54.
61. Томилова А. П. Электрохимия органических соединений / А. П. Томилова, Я. Г. Феоктистова. М.: Мир. - 1976. - 706 с.
62. Делимарский Ю. К. Электролиз. Теория и практика / Ю. К. Делимарский - К.: - Техника. 1982. - С. 89-94.
63. Фиошин М. Я. Некоторые проблемы современной электрохимии органических соединений / М. Я. Фиошин, А. П. Томилов - Электрохимия. - 1983. - т. 19, в. 1. - С. 306-310.
64. Tremillon B., Letisse G. Proprietes en Solution dans le tetrachloalyminate Sodium fondu. Systems "acide-bese" / B. Tremillon, G. Letisse // J. Electroanalytical Chem. - 1986. - v. 17. - P. 371-386.
65. Гороховская В. И. Практикум по электрохимическим методам анализа / В. И. Гороховская, В. М. Гороховский - М.: Высшая школа. - 1983. - С. 7-12.
66. Городынский А. В., Вольтамперометрия: кинетика стационарного электролиза / А. В. Городынский - М.: Наукова думка. - 1962. - С. 8-40.

- 67.Бонд А.М.,Полярографические методы в аналитической электрохимии / А.М. Бонд– М.: Химия. – 1989. – С.118– 152.
- 68.Рейшахрит Л.С. Электрохимические методы анализа / Л.С. Рейшахрит Л.С. изд-во Ленинградского университета. – 1970. – С.135-148.
- 69.Дорохова Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / Е.Н. Дорохова, Т.В. Прохорова –М.: Высшая школа. – 1991. –154 с.
- 70.Городыский А.В. Хронопотенциометрическое исследование восстановления алюминия из хлоралюминатных расплавов/ А.В. Городыский, В.А. Багрий, Ю.К. Делимарский // Укр. хим. ж. – 1989. – т.45. – С.579– 582.
- 71.Демидов А.И. Катодные поляризации алюминия в расплавах $\text{MeCl} - \text{AlCl}_3$ (Me – K, Na) / А.И. Демидов, И.А. Симонов, А.Г. Морачевский – Изв. вуз. цвет. металлургии. – 1985. – № 2. – С.72– 76.
72. Polland P. Electrochemical reduction of Al_2Cl_7^- ions in Chloraluminate melts / P. Polland, G.A. Mamontov // J. Electrochemical Soc. – 1976. – v.123. – P. 1299– 1303.
- 73.Делимарский Ю.К. Макагон В.Ф. Особенности электровосстановления алюминия из высокотемпературных хлоралюминатных расплавов/ Ю.К. Делимарский // Электрохимия. – 1982. – т.28. – С.1386-1390.
- 74.Делимарский Ю.К. Природа остаточных токов при электровосстановлении хлорида алюминия из хлоридных расплавов/ Ю.К. Делимарский, В.Ф. Макагон, О.П. Грищенко // Электрохимия. – 1985. – т.21. – С.1225– 1227.
- 75.Будников Г.К. Современное состояние и перспективы развития вольтамперометрии / Г.К. Будников // Журн. анал. химии. –1996. –Т. 51. – №4. – С. 374– 383.
- 76.Захаров М.С. Хронопотенциометрия / М.С. Захаров, В.И. Баканов, В.В. Пнев М.:Химия. – 1978. – С.11-30, [116-117], [156-172].
- 77.Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии / П. Делахей М.: 1957. – с.509.
- 78.Грибов Л.А. Квантовая химия: Ученик / Грибов Л.А., Муштакова С.П. – М.: Гардарики. – 1999. – С.171– 178, [321,325].

- 79.Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В. Начала квантовой химии / И.В. Абаренков, В.Ф. Братцев, А.В. Тулуб— М.: Высшая школа. — 1989. — 303 с.
- 80.Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия / Н.Ф. Степанов, Пупышев В.И. — М.: Изд-во МГУ. — 1991. — 384 с.
- 81.Заградник Р. Основы квантовой химии / Р.Заградник, Р. Полак— М.: Мир— 1979. — С.20 — 32 .
82. Фларри Р. Квантовая химия: пер. с англ./ Р.Фларри— М.: Мир. — 1985. — С.151— 159.
- 83.Бурштейн К.Я. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К.Я. Бурштейн, П.П. Шорыгин.— М.:Наука. — 1989. — С.75— 104
- 84.Минкин В.И. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. — М.: Химия. — 1986. — С.10— 48.
- 85.Жидомиров Г.М. Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций / Г.М. Жидомиров, А.А. Багатурьянц, И.А. Абронин — М.: Химия. — 1979. — 296 с.
- 86.Губанов В.А. Полуэмпирические методы МО в квантовой химии / В.А. Губанов, В.П. Жуков, А.О. Литинский — М.: Наука— 1976. — 218 с.
- 87.Кларк Т. Компьютерная химия: Пер. с англ./ Т Кларк.— М.: Мир. — 1990. — 383 с.
- 88.Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия/ Н.Ф. Степанов. — М.: Мир. — 2001.— 384 с.
- 89.Минкин В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. Ростов-на-Дону: Феникс. — 1997. — 560 с.
- 90.Петрий О. А. Новые электродные материалы. Состояние и перспективы разработок и применения / О. А.Петрий, М. Р. Тарасевич // 7 Всес. Конф. по электр., 10-14 окт., Черновцы., 1988 г. : тез. докл. —т.1., 1988. — С.5-10.
- 91.Лаврентович Я.И., Массивы острых структур на металлической поверхности / Я.И. Лаврентович, Ю.Н. Коноплею, В.Г. Зайцев // Поверхность.—1991. — т.9. —С.63-67.

92. Кулешов Н.В. Водородная энергетика. Способы получения водорода для энергоустановок / Н.В. Кулешов, Н.В. Коровин, В.П. Тельнов М.: МЭИ. – 1989. – 50 с.
93. Пшеничников А.Г. Проблемы электрокатализа в процессах электролиза воды / А.Г. Пшеничников, В.Е. Казаринов, И.П. Наумов // Электрохимия. – 1991. – т.27, вып 7. – С.1555-1575
94. Muller L. Electro-catalysis in process of elktroliza water/ L.Muller, G.Heidrich, V.Podlovchenko // G.Appl.Electrochem. – 1990. – v.20. – p. 686
95. Подловченко Б.И. О влиянии пористой структуры на процесс газовой выделения водорода на платиновых электродах / Б.И. Подловченко, Ю.М. Максимов, Н.И. Гейдрих, Г.Л. Азарченко, Л. Мюллер // Электрохимия. – 1991. – т.27, в. 7. – с.864–870.
96. Чирков Ю. Г. Теория газообразования в пористых электродах / Ю. Г. Чирков М.: – 1988. – с.70.
97. Гейдрих Г.И., Подловченко Б.И., Мюллер Л. Особенности газовой выделения водорода на электродах из гладких и электролитически осажённых платины и родия / Г.И. Гейдрих, Б.И. Подловченко, Л. Мюллер // Электрохимия. – 1982. т.24, в. 8. – С.1119–1121
98. Буркальцева Л.А. Влияние анодной и катодной обработки гладкого никелевого электроды на характер потенциодинамической кривой / Л.А. Буркальцева, А.Г. Пшеничников // Электрохимия. – 1977. – т.13, в. 2. – С.248–252
99. Ландау Л.Д. Электродинамика сплошных сред. Теоретическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. М.: Наука. – 1982. – т.8. – с.32.
100. Поротников А.А., Родневич Б.В. Автоэлектронная эмиссия с конуса при бесконечно большой напряженности поля / А.А. Поротников, Б.В. Родневич // Метрология. – 1987. – № 8. – С.42–46.
101. Невровский В.А. Локальная прочность поверхности металлов в сильном электрическом поле / В.А. Невровский // Метрология. – 1988. – № 6. – С.56–62.

102. Зайцев С.Д. Мутация молекул на поверхности металлов в сильном электрическом поле / С.Д. Зайцев // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1992. – №1. – С. 24–27.
103. Фрумкин А. Н. Электродные процессы : избранные труды / А. Н. Фрумкин М.: Наука. – 1987. – С. 334.
104. Нефедов В.Г. Образование газообразной водородной фазы при электролизе воды / В.Г. Нефедов, Б.В. Матвеев, В.М. Серебристый, О.С. Ксенжек, Т.Ю. Чикольба // Электрохимия. – 1991. – т. 27, – в. 4. – С. 490–495.
105. Буркальцева Л.А. Исследование гладкого никелевого электрода потенциодинамическим методом / Л.А. Буркальцева, А.Г. Пшеничников // Электрохимия. – 1976. – т. 12, в. 1. – С. 42–46.
106. Федотьев Н.П. Катоды с пониженным потенциалом выделения водорода / Н.П. Федотьев, Н.В. Березина, Б.Б. Круглова // ЖПХ. – т. 21. – 1984. – С. 318.
107. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / П. Делахей. М.: Мир. – 1967. – с. 358.
108. Стендлер В.В. Прикладная электрохимия / В.В. Стендлер. – Харьков. – 1967. – С. 34–38.
109. Минаев Б.Ф. Теоретическое исследование процесса диссоциативной рекомбинации с участием иона гидроксония / Б.Ф. Минаев, Л. Б. Ящук // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – 2002. – №2. – С. 125–139.
110. Vejbi-Christensen L. Complete branching ratios for the dissociative recombination of H_2O^+ , H_3O^+ , and CH_3^+ / L. Vejbi-Christensen, L. H. Andersen, O. Heber, D. Kella, H. V. Pedersen, H. T. Schmidt and D. Zajfman. // Astrophysical J. – 1997. – V. 483. – P. 531–540.
111. Ширококов И. Б. Статистическое моделирование структуры воды в приэлектродной области / И. Б. Ширококов, А. А. Дидик, М. А. Плетнев // Электрохимия. – 2002. – т. 38. – С. 791–795.
112. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические

- константы неорганических и органических веществ / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц – М.: Химия. –1968. – 469с.
- 113.Краснов К. С. Молекулы и химическая связь / К. С.Краснов. – М.: Высшая школа. –1984. – 295с.
- 114.Ошин Л. А. Синтез хлоруксусных кислот / Л. А. Ошин, Ю. А. Греггер // Химическая промышленность. –1988. – С. 331– 335.
- 115.Журавлев А.Н. Электрохимическое поведение дихлор- и монохлор-уксусных кислот / А.Н. Журавлев, И.А. Авруцкая // Электрохимия. – 1989. – т. 15. – С 563.
- 116.Лотвин Б.М. Кинетика электродных процессов в растворах хлоруксусных кислот на платиновом аноде / Б.М. Лотвин, Ю.Б. Васильев //Электрохимия. – 1986. – т 22. – С 1029–1033.
- 117.Минаев Б. Ф. Вольтамперометрические исследования реакций восстановления хлоруксусных кислот на электродах с острийными структурами никеля / Б. Ф. Минаев, А. П. Шевченко. // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 2. – С.126–130
- 118.Левин Э. С., Фодиман З. И. // ЖФХ, 1954. Т. 28, С. 601-612.
- 119.Elving P. // Res. Chem/Progr., 1953, V. 14 С. 99-101.
120. Дамаскин Б.Б. Практикум по електрохімії/ Б.Б. Дамаскин – 1991. –288 с.
121. Білий О. В. Електрохімічне дослідження процесу виділення водню з кислих розчинів на металевих електродах з масивам гострийних структур типу кластер-глобула–поверхня / О. В. Білий, Б. П. Мінаєв, О. П. Шевченко. // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 3. – С. 149–153.
- 122.Новикова Е.М. Электрохимическое управление адсорбцией бензойной кислоты на активированных углях / Е.М. Новикова, К.А. Каздобин, Л.А. Клименко //Укр. хим. журн. – 1990. – в. 56. – №7. – С.737–740.
- 123.Li H. Q.. Electrochemical studies of the benzoate adsorption on Au(III) electrode / H.Q/ Li, S.G/ Roscoe, J. Lipkowski //J. of Solut. Chem. – 2000.

- v.29. – № 10. – P. 987–1005.
124. Ikezawa Y. Adsorption of benzoic acid on an Au(100) electrode in acidic media by IRAS / Y. Ikezawa, R. Sekiguchi, T. Kitazume // *Electrochim. Acta.* – 1999. – v.45. – P.1089–1093.
125. Waszozuk P. Radiometric and voltammetric study of benzoic acid adsorption on a polycrystalline silver electrode / P. Waszozuk, P. Zelenay, Sobkowski // *Electrochim. Acta.* – 1998. – v.43. – № 14–15. – P.1963–1968.
126. Сергеева Т.А. Адсорбция и электровосстановление нитробензола на гладком платиновом электроде / Т.А. Сергеева, Ю.Б. Васильев, А.Б. Фасман. // *Электрохимия.* – 1976. – Т.12, – №9, – С.1383-1387.
127. Томилов А.П. Электрохимия органических соединений в химической промышленности / А.П. Томилов, Т.А. Варламова // *Российский химический журнал.* – 1993. – Т.37– С.99
128. Каргин Ю.М. Электровосстановление ароматических нитросоединений / Ю.М. Каргин, Л.З. Манапола, С.Е. Кузовенко, Л.М. Варанцова, Т.Я. Зарецкая // *Электрохимия.* – 1983. – Т.19. – С.988.
129. Корсаков В.Г. О связи кинетики восстановления нитросоединений на графитовых катодах с их “бестоковыми” потенциалами / В. Г. Корсаков, И.А. Кедринский // *Электрохимия.* – 1976. – Т.12. – С.1562–1566.
130. Артемова В.М. Влияние заместителей на электровосстановление на титане и ниобии / В.М. Артемова, В.Г. Говорука // *Электрохимия.* – 1968. – Т.4. – С. 246–247
131. Елинсон М.И. Автоэлектронная эмиссия / М.И. Елинсон, Г.Ф. Васильев. – М.: Физматгиз. – 1958. – С. 52
132. Эккер Г. – В кн.: Ваккумные дуги / Г. Эккер. – М.: Мир. – 1982. – С.269.
133. Раховский В.И. Физические основы коммутации электрического тока в вакууме / В.И. Раховский. – М.: Наука. – 1970. – С. 76

134. Некрасов Л.Н. Исследование электровосстановления нитробензола методом вращающегося дискового электрода с кольцом / Л.Н. Некрасов, Б.Г. Подлибнер // Электрохимия. –1970. – Т.6. – С.218.
135. Мулдахметов З. М. Квантовая химия алкалоидов / З. М. Мулдахметов, М. Ж. Журинов, Минав Б. Ф. –Алма-Ата: Наука. –1986. –176с.
136. Білий О. В. 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”, – тези доповід. – С.62
137. Домбровський А.В, Найдан В.М. Органічна хімія / А.В. Домбровський, В.М. Найдан. – Київ: Вища школа. –1992. –С.380–386.
138. Петросяна В.А. Органическая электрохимия / В.А. Петросяна, Я.Г. Феоктистова. – М. Химия. – 1988. – 1020 с.
139. Органическая электрохимия: В двух книгах: Кн. 1 / Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. – Пер. с англ. / Под ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. – М.; Химия, 1988. - 456 с.
140. Маличенко Б. Ф. Молекулярные диаграммы органических соединений / Б. Ф. Маличенко. – Справочник. –К.: Наукова думка. – - 1982. – С. 85