

of transfer of electrons in the cathodic process ($\alpha_T = 0.42-0.33$) and activation energy ($E_a = 43.32$ kJ/mole). The mechanism of electrochemical process of hydrogen evolution from the investigated solution on a liquid gallium electrode is considered.

1. Морозов А.М., Багоцкая И.А., Прейс Е.А. // Электрохимия. -1969. -5, вып. 1. -С. 40—43.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высококачественных металлов и металлоидов. -Киев: Наук. думка, 2002. -Т. 1.
3. Фрумкин А.Н. Перенапряжение водорода. Избр. тр. -М.: Наука, 1988.
4. Халтурина Т.И., Багоцкая И.А. // Электрохимия. -1970. -6, вып. 10. -С. 1568—1571.
5. Багоцкая И.А., Халтурина Т.И. // Там же. -1970. -6, вып. 7. -С. 1013—1016.
6. Багоцкая И.А., Потапова Е.Н. // Там же. -1969. -5, вып. 4. -С. 488—492.
7. Козин Л.Ф., Стацюк В.Н., Попова Т.В. // Укр. хим. журн. -1982. -48, вып. 1. -С. 38—44.
8. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов -Киев: Наук. думка, 1989.
9. Козин Л.Ф., Опенько Н.М., Жылкманова К. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 2. -С. 156—162.
10. Багоцкая И.А., Потапова Е.Н. // Электрохимия. -1870. -6, вып. 6. -С. 855—857.
11. Хрущева Е.И., Казаринов В.Е. // Там же. -1986. -22, вып. 9. -С. 1262, 1263.
12. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
13. Milazzo G., Caroli S. Tables of standard electrode potentials. -New York: John Wiley and sons, 1978.
14. Marchand A. // Compt. Rend. -1955. -241. -P. 468—473.
15. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
16. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
17. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. -М.: Изд.-во Моск. ун-та, 1952.
18. Himmel H.-J., Manceron L., Downs A., Pullumbi P. // Angew. Chem. Int. Ed. -2002. -41, № 5. -P. 796—799.
19. Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1979.
20. Himmel H.-J., Gaertner B. // Chem Eur. J. -2003. -9, № 5. -P. 3909—3919.
21. Ruff I. // J. Phys. Chem. -1965. -69, № 9. -P. 3183—3186.
22. Ruff I. // Acta chim. Acad. Scient. Hungaricae. -1966. -47, № 3. -P. 241—253; 255—261.
23. Ефимов А.И., Ефимов Л.П., Василькова И.В. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
24. Козин Л.Ф., Стацюк В.Н., Богданова А.К. // Укр. хим. журн. -1985. -81, № 4. -С. 390—395.
25. Козин Л.Ф., Тишура Т.А., Опенько Н.М. // Там же. -1988. -54, № 2. -С. 115—118.
26. Козин Д.Ф., Опенько Н.М., Жылкманова К. // Там же. -1991. -57, № 2. -С. 156—162.
27. Soares D.M., Teschke O., Torriani I. // J. Electrochem. Soc. -1992. -139, № 1. -P. 98—105.
28. Городынский А.В. Вольтамперометрия: Кинетика стационарного электролиза. -К.: Наук. думка, 1988.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 23.07.2007

УДК 541.138. 3. 546

О.П. Шевченко, О.В. Білий

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ НА НАНОСТРУКТУРОВАНІХ НІКЕЛЕВИХ ЕЛЕКТРОДАХ

Досліджено електрохімічне відновлення бензойної кислоти у водних розчинах на нікелевих наноструктурованих електродах. Показано, що відновлення бензойної кислоти відбувається необоротно у дві стадії з утворенням бензильового спирту. Розраховано кінетичні параметри процесу електровідновлення бензойної кислоти — константу швидкості, коефіцієнт дифузії, число електронів, що відносяться до першого та другого максимумів струму. Швидкість електрохімічного відновлення зростає у чотири рази в присутності хлориду олова (II).

Важливою умовою успішного проведення електросинтезу є вірний вибір матеріалу електрода [1], з урахуванням вартості, селективності та тривалості експлуатації [2]. Найбільшого поширення в елект-

росинтезах набули ртутні, платинові, свинцеві, мідні та інші електроди. Проте такі електроди не завжди відповідають вимогам селективності процесу, мають високі значення потенціалів, при яких про-

© О.П. Шевченко, О.В. Білий, 2008

тікає основний електродний процес тощо. Приділяється також велика увага вивченню процесів електровідновлення та електроокиснення органічних речовин в присутності так званих каталізаторів-переносників [2].

Перспективними електродними матеріалами для проведення досліджень, зокрема і для органічних електросинтезів, є поверхнево модифіковані електроди, якщо модифікатор нанорозмірний [3]. Реакційна здатність карбонових кислот у реакціях відновлення визначається електроноакцепторними властивостями зв'язаного з нею вуглеводневого радикалу [4].

Відновлення карбонових кислот можливе переважно на металах з високою перенапругою виділення водню. До таких електродних матеріалів належать не лише ртуть, а і 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 [2]. 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 [3] нанесені металічні наноструктури (фрагменти таких структур наведені на рис. 1).

Мета даної роботи — проведення електрохімічного відновлення бензойної кислоти у водних розчинах на модифікованих нанорозмірними частинками нікелевих електродах, а також визначення впливу на цей процес йонів Sn^{2+} .

Дослідження проводили за допомогою потенціостату марки ПИ-50-1. Потенціодинамічні криві

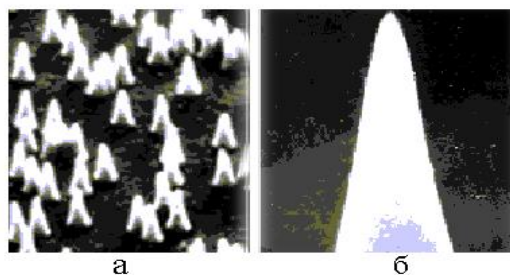


Рис. 1. Наноструктурні елементи нікелевих електродів: *a* — загальний вигляд масива (електронна мікрофотографія ($\times 1400$)); *b* — окремий елемент масива ($\times 14300$) з висотою і радіусом заокруглення вершини 50 нм.

реєструвались спеціально розробленою комп'ютерною програмою Science Plotter. Потенціал катоду змінювався за лінійним законом і задавався програматором марки ПР-8. Розгортка потенціалу була в межах від 0 до -1.4 В, швидкість накладання потенціалу змінювали в межах $5 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ В/с. Рівноважний потенціал визначали за допомогою цифрового вольтамперметра. Концентрацію бензойної кислоти варіювали у межах $1.967 \cdot 10^{-2}$ — $9 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Фоновим електродом служив розчин перхлорату літію з концентрацією 0.5 моль/дм³. Робочим електродом була нікелева пластинка розміром $0.2375 \cdot 10^{-4}$ м². Допоміжним електродом використовували платиновану платівку з видимою поверхнею $7 \cdot 10^{-4}$ м². Величини потенціалів електрода вказані відносно насиченого Ag/AgCl електрода порівняння, який заповнювався насиченим розчином KCl. Дослідження проводили в спеціально виготовленій електролітичній чарунці. Всі розчини готувалися на бідистильованій воді. Перед кожним дослідом через чарунку барботувався протягом 15 хв аргон для видалення з розчинів кисню.

Загальноприйнятим вважається, що відновлення ароматичних карбонових кислот протікає за двома механізмами. Згідно з першим основним продуктом відновлення бензойної кислоти на освітленому германієвому каталізаторі є бензил [4]. Відомо також [5], що внаслідок чотириелектронного постадійного відновлення утворюється бензальдегід, бензиловий спирт. Оскільки бензальдегід 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 [5].

Як видно з потенціодинамічних кривих (рис. 2), на них є чітко виражені максимуми струму, що свідчить про протікання процесу відновлення електрохімічно активних частинок. 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 [6]. На катодних ділянках видно 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 ут-

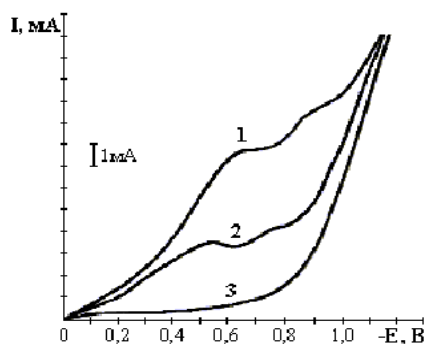
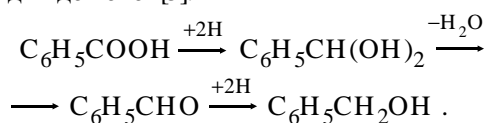


Рис. 2. Потенціодинамічні криві відновлення бензойної кислоти: 1 — $C(C_6H_5COOH) = 1.97 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; 2 — $C(C_6H_5COOH) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; 3 — фонові криві. $T = 293 \pm 3$ К, $V = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с, $C(LiClO_4) = 0.5$ моль/дм³.

воренню альдегіду, другий (при потенціалах -0.8 — -0.9 В) — процесу відновлення утвореного альдегіду до бензильового спирту.

Попередні дослідження [6] показали, що вершини кластерів нікелю мають значну здатність 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 поляричністю, що є причиною посилення адсорбційної здатності молекули [7—10]. Вершини гострих 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 [5].



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

Проведені дослідження дозволили розрахувати ряд кінетичних параметрів процесу електровідновлення бензойної кислоти, зокрема, константу швидкості ($K = 1.38 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), коефіцієнт дифузії ($D = 5.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$), число електронів ($Z = 4$), які прий-

мають участь в процесах, що відповідають першому та другому максимумам струму. Згідно з проведеними розрахунками, для відновлення бензойної кислоти кожному із максимумів струму на вольтамперограмах відповідають по два електрона, що приймають участь в процесі. Отже, цілком імовірно, що природа першого максимуму струму пов'язана з утворенням альдегіду, другого — бензильового спирту.

Вольт-амперометричні 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 у бік негативних значень потенціалів (рис. 3), 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 [11].

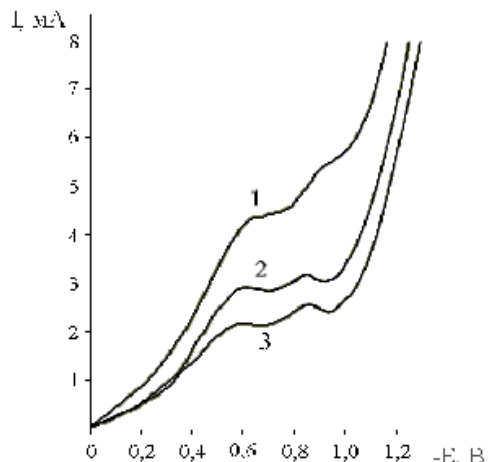


Рис. 3. Потенціодинамічні криві відновлення бензойної кислоти: 1 — $V = 5 \cdot 10^{-2}$; 2 — $2 \cdot 10^{-2}$; 3 — $1 \cdot 10^{-2}$ В/с. $T = 293 \pm 3$ К, $C(C_6H_5COOH) = 1.97 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Введення в розчин бензойної кислоти незначної кількості йонів Sn^{2+} суттєво впливає на параметри потенціодинамічних кривих (рис. 4, 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. 4).

Механізм електровідновлення бензойної кислоти навряд чи пов'язаний з величиною окисно-

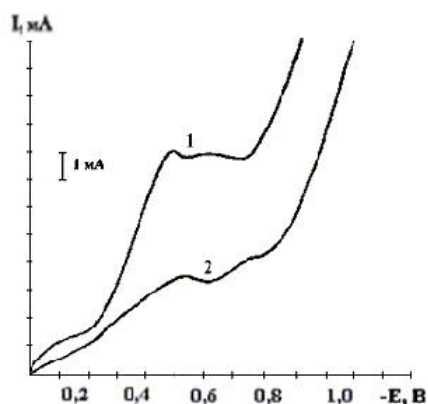


Рис. 4. Потенціодинамічні криві відновлення бензойної кислоти: 1 — $C(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $C(\text{SnCl}_2) = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; 2 — $C(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. $T = 293 \pm 3$ К; $V = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с.

відновного потенціалу $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = +0.15$ В. Імовірно допустити, що прискорення процесу відновлення кислоти відбувається внаслідок попереднього осадження певної кількості олова на поверхні електрода, що підсилює активність центрів на гостриках електрода у відновленні деполяризатора. Збільшення концентрації йонів Sn^{2+} веде до зростання величини струму. Таке осадження олова з розчину, що містить мізерну кількість йонів Sn^{2+} , фіксується і на потенціодинамічній кривій (рис. 4, 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 карбоксіполук.

РЕЗЮМЕ. Исследовано электрохимическое восстановление бензойной кислоты в водных растворах на

Черкаський національний університет
ім. Б. Хмельницького

никелевых наноструктурированных электродах. Показано, что восстановление бензойной кислоты происходит необратимо в две стадии с образованием бензильного спирта. Рассчитаны кинетические параметры этого процесса: константа скорости, коэффициент диффузии, число электронов, относящихся к первому и второму максимумам тока. Скорость электрохимического восстановления возрастает в четыре раза в присутствии хлорида олова (II).

SUMMARY. This article focuses on benzoic acid electrochemical deoxidation in water solutions on electrodes nanostructures. The authors claim that the deoxidation process is irreversible and has two stages, resulting in benzol alcohol creation. The article contains electrode oxidation process kinetic parameter calculations: the speed constant, the diffusion coefficient, and the quantity of electrons characteristic of the first and the second electric current maximums. The article proves that in presence of stanum chloride electrochemical deoxidation speed grows four times.

1. *Электрохимия органических соединений* / Под ред. В.А. Петросяна и Я.Г. Феоктистова. -М.: Химия, 1976.
2. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я. *Электрохимия органических соединений*. -Л.: Химия, 1968. -С. 167—183.
3. Лаврентович Я.И., Коноплев Ю.Н., Зайцев В.Г., Мазалов Ю.П. // *Поверхность*. -1991. -9. -С. 67—71.
4. *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.
5. Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. *Электрохимический синтез органических веществ*. -Л.: Химия, 1976. -С. 125—137.
6. Білий О.В., Мінаєв Б.П., Шевченко О.П. // *Вопросы химии и хим. технол.* -2004. -№ 3. -С. 149—153.
7. Новикова Е.М., Каздобин К.А., Клименко Л.А. и др. // *Укр. хим. журн.* -1990. -56, № 7. -С. 737—740.
8. Li H.-Q., Roscoe S.G., Lipkowski J. // *J. Solut. Chem.* -2000. -29, № 10. -P. 987—1005.
9. Ikezawa Y., Sekiguchi R., Kitazume T. // *Electrochim. Acta.* -1999. -45. -P. 1089—1093.
10. Waszozuk P., Zelenay P., Sobkowski J. // *Ibid.* -1998. -43, № 14—15. -P. 1963—1968.
11. Гороховская В.И., Гороховский В.М. *Практикум по электрохимическим методам анализа*. -М.: Высш. шк., 1983. -С. 7—12.

Надійшла 19.09.2007