

10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. - М.: Высш. шк., 1975.
11. Боровков В.С., Графов Б.М., Добрынин Е.М. и др. Электрохимические преобразователи первичной

- информации. - М.: Машиностроение, 1969.
12. Балыгин И.Е. Электролитическая прочность жидких диэлектриков. - М.:Л.: Энергия, 1964.

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича

Поступила 07.05.2007

УДК 544.651.22+546.681

Л.Ф. Козин, А.В. Гайдин

## ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖИДКОМ ГАЛЛИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ ФТОРИДА КАЛИЯ

Изучены закономерности выделения водорода при катодной поляризации жидкого галлиевого электрода в щелочном фторидном электролите при температурах 30—60 °С. Определены кинетические параметры катодного процесса выделения водорода — токи обмена ( $6.76 \cdot 10^{-4}$ — $3.98 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>), коэффициенты переноса электронов в катодном процессе ( $\alpha_{\Gamma} = 0.42$ — $0.33$ ) и энергия активации  $E_a = 43.32$  кДж/моль. Рассмотрен механизм электрохимического процесса выделения водорода из исследованного раствора на жидком галлиевом электроде.

Исследованию закономерностей водородного перенапряжения на жидком галлии посвящено большое число работ [1—3]. Установлено, что на величину водородного перенапряжения особое влияние оказывает агрегатное состояние галлия [4, 5], а также его чистота [1, 4, 6]. Величина водородного перенапряжения зависит от природы чистых кислот (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HCl, HBr, HI), их солей (KCl, KBr, KI) и оснований (NH<sub>4</sub>OH, NaOH, KOH и др.) [5—7]. Снижение перенапряжения водорода в том или ином электролите приводит к падению катодных выходов галлия по току, а также к увеличению коррозионных процессов и росту анодных выходов галлия по току [8, 9].

Значительное влияние на перенапряжение выделения водорода оказывает адсорбция катионов щелочных металлов на жидком галлии [10]. Известно, что потенциал нулевого заряда жидкого галлия в растворе  $8 \cdot 10^{-3}$  М HClO<sub>4</sub>  $E_{q=0} = -0.69 \pm 0.02$  В (отн. н.в.э.) [11]. Стандартное значение потенциала галлиевого электрода  $E_{Ga^{3+}/Ga^0}^0 = -0.529$  В (н.в.э.) [12]. Следовательно, при более положительных потенциалах галлиевого электрода, расположенных левее потенциала нулевого заряда, поверхность галлиевого электрода заряжена положительно, а правее  $E_{q=0}$  — отрицательно. В щелочных растворах, например, при pH 13.6  $E_{Ga(OH)_4^-/Ga^0}^0 = -1.326$  В (н.в.э.) [13], а при pH 14—16  $E_{H_2GaO_3^-/Ga^0}^0 = -1.6 \div -1.72$  В [14] и, как следствие, потенциал нулевого заряда сдвигается в отрицательную сторону и

при этом поверхность электрода левее  $E_{q=0}$  меняет отрицательный заряд на положительный. Поэтому адсорбция катионов в щелочных растворах резко возрастает, что приводит к смещению потенциала выделения водорода на катоднополяризуемом электроде, в том числе и на галлиевом, в отрицательную сторону [15—17].

Настоящая работа посвящена детальному исследованию перенапряжения выделения водорода в растворе 7.0 М KOH + 2.5 М KF, обладающем, как показали наши эксперименты, хорошей разделительной способностью при рафинировании галлия до высокой чистоты.

Перенапряжение выделения водорода на жидком галлии из калийсодержащего щелочно-фторидного электролита изучали методом снятия поляризационных кривых в термостатируемой трехэлектродной электрохимической ячейке. Ячейка была снабжена капилляром Луггина. Потенциал галлиевого электрода измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения. Поляризационные исследования проводили на потенциостате П-5827 с регистрацией кривых при помощи самописца КСП-4 от малых плотностей тока к большим. Скорость развертки потенциала составляла 6 мВ/с. Электродом служил жидкий галлий чистотой 99.9999 % с величиной поверхности 0.89 см<sup>2</sup>, в качестве контактного металла использовали платиновую проволоку ( $d = 1$  мм). Растворы готовили на основе дважды дистиллированной воды, используя

© Л.Ф. Козин, А.В. Гайдин, 2008

реактивы КОН и KF·H<sub>2</sub>O категории х.ч. Исследования проводили при температурах 303—333 К.

Перед снятием поляризационных кривых объем электрохимической ячейки и рабочие растворы для удаления кислорода предварительно продували водородом в течение 30 мин и затем приводили в контакт с галлиевым электродом. Поляризационные кривые снимали через 10 мин после заполнения объема ячейки электролитом при непрерывном перемешивании галлиевого электрода и раствора лопастной мешалкой со скоростью 90 об/мин.

На рис. 1, а приведены поляризационные кривые в 7 М КОН + 2.5 М KF + H<sub>2</sub>O при различных температурах (303—333 К). Исследования показали, что с повышением температуры квазиравновесный потенциал галлиевого электрода сдвигается в электроположительную сторону и принимает следующие значения: при 303 К  $E = -1.464$  В; при 313 К  $E = -1.462$  В; при 323 К  $E_{ст} = -1.461$  В; при 333 К  $E_{ст} = -1.46$  В (н.в.э.). На рис. 1, б показана зависи-

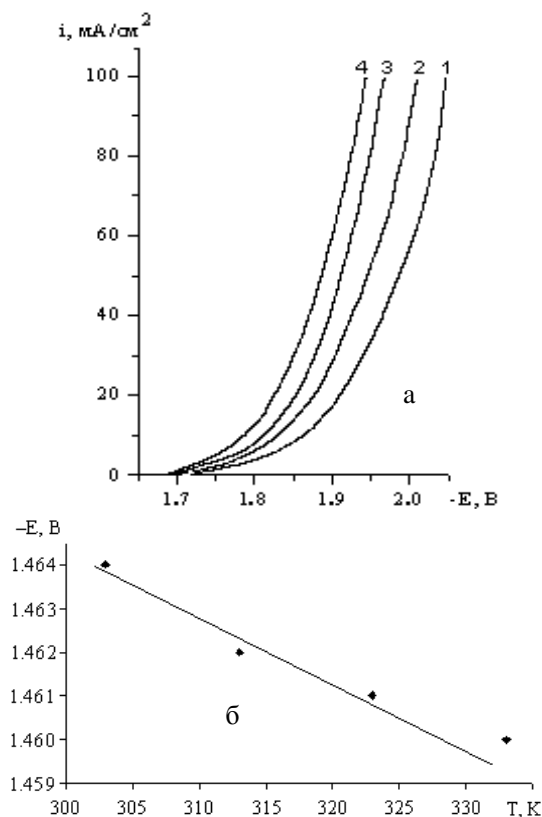
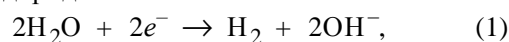


Рис. 1. Поляризационные кривые катодного выделения водорода (а) на жидком галлиевом электроде в растворе 7 М КОН + 2.5 М KF при температурах, К: 1 — 303; 2 — 313; 3 — 323; 4 — 333. Квазиравновесные потенциалы галлиевого электрода (б) соответственно равны  $-1.464$ ,  $-1.462$ ,  $-1.461$ ,  $-1.46$  В.

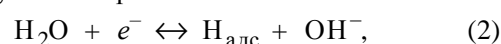
мость потенциала галлиевого электрода от температуры. Как видно, при низких температурах (303—313 К) зависимость  $E—T$  линейна, а при 323—333 К происходит отклонение от линейности. Температурный коэффициент галлиевого электрода при температурах 303—313 К составляет  $dE/dT = 0.146$  мВ/К, что отличается от величины  $dE/dT = 0.67$  мВ/К [12]. Такое различие обусловлено протеканием на поверхности электроотрицательного галлия химических реакций, например образования интермедиатов галлия и гидридов галлия (см. далее). Поэтому можно считать, что в исследуемом растворе в системе  $\text{Ga}^0 | 7 \text{ М КОН} + 2.5 \text{ М KF} + \text{H}_2\text{O}$  в интервале исследованных температур (303—333 К) устанавливается квазиравновесный электродный потенциал  $E_p$ .

Согласно [17], значение равновесного водородного потенциала не зависит от природы материала электрода. В нашем случае при температурах 323—333 К галлий (материал электрода), как электроотрицательный металл ( $E^0_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^0} = -0.529$  В, н.в.э.), вступает в реакцию с компонентом раствора — водой и несколько смещает электродный потенциал выше теоретического по уравнению Нернста при повышении температуры (см. далее).

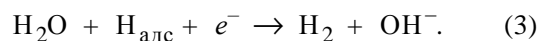
Как показал проведенный анализ, полученные поляризационные кривые на галлиевом электроде в исследуемом растворе могут отвечать следующему механизму суммарной реакции выделения водорода:



включающего две последовательные стадии. Первая стадия, очевидно, обратимая реакция, отвечает механизму Фольмера:



и приводит к образованию адсорбированного атомарного водорода; вторая стадия соответствует необратимой реакции электрохимической десорбции по механизму Гейровского [15]:



Реакция (3) в нашем случае является скоростью определяющей.

Интересно, что значения стационарного потенциала  $E_{ст}$  и квазиравновесного  $E_p$  практически не изменялись с течением времени. Поэтому полученные значения  $E_{ст}$  были использованы для расчета перенапряжения  $\eta_{\text{H}_2} = E_p - E_i$  катодного выделения водорода на галлиевом электроде. Рассчитанные значения  $\eta_{\text{H}_2}$  приведены на рис. 2. Как видно, зависимость  $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_k$  линейна и отвечает широко известному уравнению:

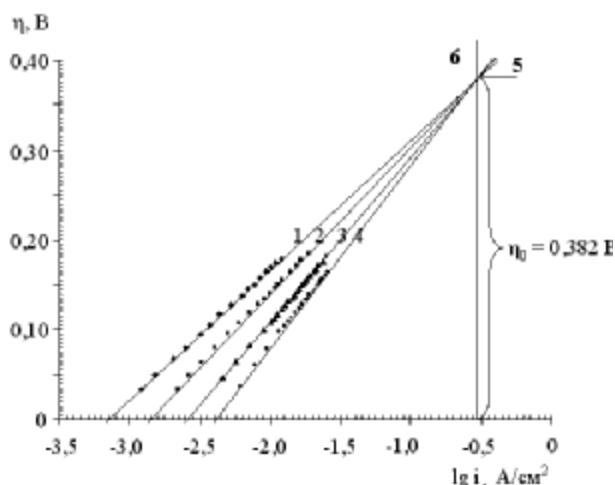


Рис. 2. Зависимость перенапряжения катодного выделения водорода на жидком галлии в растворе 7 М КОН + 2.5 М KF при температурах, К: 1 — 303; 2 — 313; 3 — 323; 4 — 333; описание хода прямых 5 и 6 см. в тексте.

$$\eta_{\text{H}_2} = a_{\text{к}} + b_{\text{к}} \lg i, \quad (4)$$

где  $a_{\text{к}}$  — постоянная, зависящая от температуры и равная  $(2.303RT/\alpha_{\text{Г}}F) \cdot \lg i_0$  и отвечающая перенапряжению  $\eta_{\text{H}_2}$  при  $i_{\text{к}} = 1.0 \text{ A/cm}^2$ ;  $i_0$  — ток обмена;  $b_{\text{к}}$  — угловой коэффициент, равный  $2.303RT/\alpha_{\text{Г}}F$ ;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура, К;  $\alpha_{\text{Г}}$  — коэффициент переноса электронов, участвующих в реакции электрохимической десорбции атомарного водорода по механизму Гейровского;  $F$  — число Фарадея.

Поэтому уравнение (4) более наглядно можно представить в виде:

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{2.303RT}{\alpha_{\text{Г}}F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_{\text{Г}}F} \lg i_{\text{к}}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что при замедленно-сти второй стадии — электрохимической десорбции атомарного водорода по механизму Гейровского (3) — экспериментальные зависимости должны укладываться на прямые с  $b_{\text{к}} = 2.303RT/\alpha_{\text{Г}}F$ . Обработка экспериментальных данных рис. 2 показала, что при  $i_{\text{к}} = 1.0 \text{ A/cm}^2$  угловые коэффициенты  $b_{\text{к}}$  для температур 303, 313, 323 и 333 К соответственно равны 0.144, 0.161, 0.182 и 0.201 В. Теоретические значения  $b_{\text{к}}$  для тех же температур составляют 0.120, 0.124, 0.128 и 0.132 В при  $\alpha_{\text{Г}} = 0.5$ .

Используя реально рассчитанные значения  $b_{\text{к}}$ , можно по уравнению

$$\alpha_{\text{Г}} = \frac{2.303RT}{b_{\text{к}}F} \quad (6)$$

рассчитать значения коэффициентов переноса элект-

тронов в реакции (3) при исследованных температурах. Расчет показал, что  $\alpha_{\text{Г}} = 0.42$  (при 303 К), 0.38 (313 К), 0.36 (323 К) и 0.33 (при 333 К), то есть зависит от температуры. Из приведенного ряда значений при 303 К  $\alpha_{\text{Г}} = 0.42$ , то есть близко к  $\alpha_{\text{Г}} = 0.5$ .

Используя уравнение (5) и данные рис. 2, мы рассчитали и другие кинетические параметры реакции выделения водорода на галлиевом электроде (таблица):  $a_{\text{к}} = \eta_{\text{H}_2}$  (при  $i_{\text{к}} = 1 \text{ A/cm}^2$ );  $b_{\text{к, теор}}$ ;  $b_{\text{к, эксп}}$ ;  $\alpha_{\text{Г}}$ ;  $i_0$ ,  $\text{A/cm}^2$ ;  $E_{\text{а}}$ ,  $\text{кДж/моль}$ .

Из таблицы видно, что токи обмена реакции выделения водорода на галлиевом электроде имеют относительно большие значения. Так, при 303 К  $i_0 = 6.76 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ , а при 323 К  $i_0 = 2.34 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ . Близкие значения токов обмена ( $3 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ) имеют лишь некоторые благородные металлы ( $i_0$ ,  $\text{A/cm}^2$ ): Pd > Pt > Rh > Ir [16].

Известно, что большие значения токов обмена свидетельствуют о высоких скоростях удаления водорода с поверхности галлиевого электрода. Существуют три пути удаления водорода с поверхности металлического электрода — рекомбинация по механизму Тафеля, электрохимическое удаление по механизму Гейровского и эмиссионный механизм десорбции Фрумкина [3, 15, 17].

Однако из таблицы видно, что величины  $b_{\text{к, теор}}$  отличаются от  $b_{\text{к, эксп}}$ . Разница в их значениях для температур 303; 313; 323; 333 К составляет  $\Delta b_{\text{к, эксп}} = 0.024, 0.037, 0.054$  и  $0.069$  В. Интересно, что  $b_{\text{к, эксп}}$  для температур 323 и 333 К близко в соответствии с уравнением Нернста для электродного процесса образования ионов металлов со степенью восстановления, равной  $z = -1$ . Такими ионами могут быть гидрид-ионы галлия  $\text{Ga}^-$  и, следовательно, моногидриды галлия  $\text{GaH}$ . Образующийся при катодном восстановлении воды атомарный водород  $\text{H}_{\text{адс}}$  может взаимодействовать с галлием с образованием  $\text{GaH}$ . Поэтому удаление водорода с поверхнос-

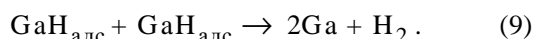
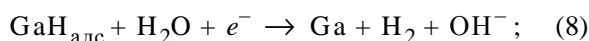
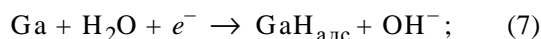
**Кинетические параметры катодного процесса выделения водорода на галлиевом электроде в растворе 7 М КОН + 2.5 М KF при температурах 303—333 К ( $E_{\text{а}} = 43.323 \text{ кДж/моль}$ )**

$T, \text{ K}$	$a_{\text{к}} = \eta_{\text{H}_2}$	$b_{\text{к, теор}}$	$b_{\text{к, эксп}}$	$\alpha_{\text{Г}}$	$i_0, \text{ A/cm}^2$
303	0.610	0.120	0.144	0.42	$6.76 \cdot 10^{-4}$
313	0.643	0.124	0.161	0.38	$1.35 \cdot 10^{-3}$
323	0.672	0.128	0.182	0.36	$2.34 \cdot 10^{-3}$
333	0.701	0.132	0.201	0.33	$3.98 \cdot 10^{-3}$

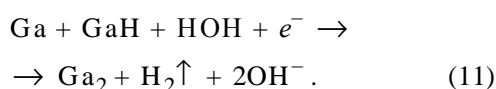
ти электрода может быть обусловлено образованием в процессе катодной поляризации субгидридов Ga<sub>2</sub>H, димера-гидрида Ga<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [18] и моногидридов GaH [19] галлия, неустойчивых во времени из-за каталитического разложения с выделением H<sub>2</sub>.

Авторы [18] методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) исследовали реакцию в конденсатах паров Ga с H<sub>2</sub> при 10—12 К в избытке аргона. Установлено, что прямые или не прямые реакции Ga<sub>2</sub> с H<sub>2</sub> дают три изомера Ga<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, которые при селективном фотолизе превращаются друг в друга. В опытах со смесями H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub> показано, что Ga<sub>2</sub>H<sub>2</sub> образуется по совмещенным бимолекулярным реакциям Ga<sub>2</sub> с H<sub>2</sub>.

По данным [19] энергия диссоциации димера Ga<sub>2</sub> D<sup>0</sup><sub>298</sub> равна 134 ± 21 кДж/моль, а энергия диссоциации мономера гидрида GaH D<sup>0</sup><sub>298</sub> составляет 271.5 ± 2.5 кДж/моль. Причем молекулы H<sub>2</sub> реагируют с димером Ga<sub>2</sub> спонтанно [20]. Поэтому можно ожидать, что при катодной поляризации галлиевого электрода атомы галлия Ga будут взаимодействовать с атомарным водородом:



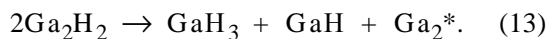
Согласно правилам Руффа [21, 22], реакции (7) и (8) могут протекать посредством электронного переноса без взаимного контакта молекул гидрида GaH по реакции (9), но с участием молекул воды:



Димер-гидрид Ga<sub>2</sub>H<sub>2</sub> может распадаться по химической реакции с выделением водорода и образованием реакционно-активных частиц Ga<sub>2</sub>\*:

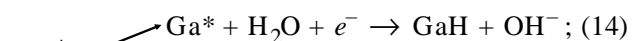


или диспропорционировать по реакции:

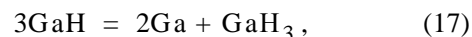
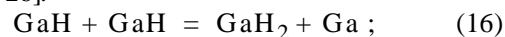


По данным [23], тригидрид галлия GaH<sub>3</sub> имеет температуру плавления 21.4, а температуру разложения 139 °С.

Димеры Ga<sub>2</sub>\* также взаимодействуют с молекулами воды (Q<sub>1</sub> = 2H<sub>2</sub>O) в электрическом поле двойного слоя:



с образованием мономера гидрида GaH, который может диспропорционировать по реакциям [8, 9, 24—26]:



а также разлагаться с выделением водорода:



При этом поверхность галлиевого электрода играет роль акцептора электронов для восстановительной реакции [22].

Следует отметить, что авторы [27] обнаружили “гидридный эффект”, который является причиной увеличения перенапряжения реакции выделения водорода на никелевых катодах в щелочных растворах. Образование гидрида никеля на поверхности никелевого катода приводит к затруднению реакций десорбции водорода, к увеличению угловых коэффициентов E, lg i<sub>к</sub>, η; lg i<sub>к</sub> с 200 до 1000 мВ/дек и, как следствие, к увеличению перенапряжения выделения водорода на никелевом катоде.

В нашем случае вследствие использования жидких галлиевых катодов и протекания химических ((9), (12), (13), (16)—(18)) и электрохимических реакций ((7), (8), (10), (11), (14), (15)) с переносом электронов в реакциях, в системах Ga—GaH—H<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>—2H<sub>2</sub>O + 2e<sup>-</sup>—2GaH + 2OH<sup>-</sup> и других наблюдаются высокие значения токов обмена (i<sub>0</sub>, А/см<sup>2</sup>) выделения водорода, которые для галлиевых систем примерно на 10<sup>8</sup>—10<sup>9</sup> порядков превышают токи обмена на Cd, Tl, Pb, In и Hg электродах и близки к i<sub>0</sub> для электродов из благородных металлов Pd, Pt, Rh, Ir и Ru [2, 16].

Значение токов обмена реакции катодного выделения водорода при температурах 303—333 К приведены в таблице. Температурная зависимость токов обмена была использована для расчета энергии активации катодной реакции выделения водорода.

Как видно из рис. 3, зависимость lg i<sub>0</sub>—1/T линейна — экспериментальные точки lg i<sub>0</sub> для 303, 313, 323 и 333 К хорошо укладываются на прямую. Незначительное отклонение некоторых точек на прямой lg i<sub>0</sub>—1/T от линейности обусловлено не только образованием моногидридов GaH, дигидридов Ga<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и тригидридов GaH<sub>3</sub>, но и протеканием коррозионных процессов с образованием Ga<sup>+</sup>, Ga<sup>2+</sup> [24—26]. Полученное значение энергии активации электродного процесса E<sub>a</sub> = 43.32 кДж/моль свидетельствует, что скорость электрохимической реакции лимитируется кинетическими ограничениями. При этом необходимо обратить внимание на следующее. На основании анализа кривых перенапряжения выделения водорода электродный про-

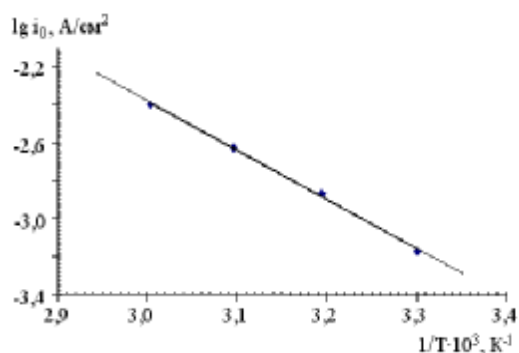
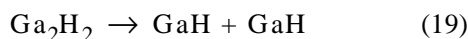


Рис. 3. Зависимость логарифма тока обмена катодного выделения водорода в растворе 7 М КОН + 2.5 М KF от обратной температуры.

цесс описывается закономерностями замедленного разряда. При электрохимическом процессе катодного выделения водорода происходят химические реакции образования мономера гидрида галлия GaH и изомера Ga<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, а также диссоциация последнего:



с образованием двух мономеров GaH, которые участвуют в реакциях разложения гидридов (8), (9) и в других реакциях с выделением водорода. Последнее и приводит к деполяризации процесса выделения водорода и, как следствие, к увеличению токов обмена до значений, характерных для благородных металлов (Pd, Pt, Rh, Ir и Ru) [2, 16].

В заключение отметим следующий экспериментальный факт. Из рис. 2 видно, что с ростом плотности тока температурный коэффициент  $\Delta \lg i$  при  $\eta_i = \text{const}$  уменьшается и при  $\eta_0 = 0.382$  В превращается в ноль. В результате величина энергии активации, эквивалентная горизонтальным прямым  $\eta - \lg i_k$ , уменьшается и влияние температуры на перенапряжение выделения водорода снижается. Величины энергии активации, эквивалентные отрезкам горизонтальных прямых  $\eta_i = \text{const}$ , ограниченных логарифмами токов вольт-амперных кривых, с увеличением плотности тока уменьшаются. Согласно теоретическим представлениям А.В. Гордыского [28], точка пересечения кривых  $\eta - \lg i_k$  отвечает достижению при  $i = i_{\text{пред}}$  ( $i_{\text{пред}}$  — предельная плотность тока) предельного перенапряжения (см. рис. 2):

$$\eta_0 = E_0 / (\alpha z F) = 0.382 \text{ В}. \quad (20)$$

Из этого уравнения можно рассчитать энергию активации реакции выделения водорода на галлиевом электроде:

$$E_a^\eta = \eta_0 \cdot \alpha z F = 0.382 \cdot 0.42 \cdot 2 \cdot 96500 =$$

$$= 30.32 \text{ кДж/моль}. \quad (21)$$

Полученное значение энергии активации составляет лишь 70 % от энергии активации  $E_a$ , рассчитанной из температурной зависимости токов обмена. Последнее обусловлено вкладом в энергию активации электродной реакции выделения водорода, энергетических составляющих образования гидридов галлия (GaH, Ga<sub>2</sub>H, Ga<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, GaH<sub>3</sub>), а также ионов интермедиатов (Ga<sup>+</sup>, Ga<sup>2+</sup>), которые, как более электроположительные компоненты, участвуют в электродном процессе. Такая точка зрения согласуется с данными работы [27]. В точке пересечения кривых  $\eta - \lg i_k$  энергия активации электродного процесса выделения водорода на жидком галлии приобретает минимальное значение, поскольку [28]:

$$E_0 = E + \alpha z F; \quad \eta = 0. \quad (22)$$

При этом вольт-амперная кривая после  $\eta = \eta_0$  размещается параллельно оси ординат (токов) (рис. 2, кривая 5), а при  $i = i_{\text{пред}}$  — параллельно оси абсцисс (перенапряжений) (рис. 2, кривая 6).

Следует отметить, что после достижения предельного перенапряжения  $\eta_0 = 0.382$  В, которое можно определить не только графически, но и рассчитать по уравнению (20), электрохимическая система переходит в безактивационную область, поскольку исчезает энергетический барьер для переноса заряда через границу раздела галлиевый электрод—электролит и отпадает необходимость затраты энергии для соответствующего повышения напряжения.

Таким образом, полученные в статье данные о кинетике электрохимического выделения водорода на жидком галлии отвечают теории предельного перенапряжения А.В. Гордыского [28].

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено закономірності виділення водню при катодній поляризації рідкого галієвого електроду в лужному фторидному електроліті при температурах 303—333 К. Визначено кінетичні параметри катодного процесу виділення водню — струми обміну ( $6.76 \cdot 10^{-4}$ — $3.98 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>), коефіцієнти переносу електронів у катодному процесі ( $\alpha_T = 0.42$ — $0.33$ ) та енергію активації ( $E_a = 43.32$  кДж/моль). Розглянуто механізм електрохімічного процесу виділення водню з дослідженого розчину на рідкому галієвому електроді.

**SUMMARY.** Rules of hydrogen evolution have been studied during cathode polarization of liquid gallium electrode in an alkaline fluoride electrolyte at the temperatures of 303—333 K. The kinetic parameters of cathodic process of hydrogen evolution have been determined, they are exchange currents ( $6.76 \cdot 10^{-4}$ — $3.98 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>), coefficients

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 НАНОСТРУКТУРОВАНИХ 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