

**ТАНАСЕЙЧУК Б. С., МОИСЕЕВА Д. Н., АЛЬ-ОБАИДИ Ф.,  
ШМЕЛЬКОВА Н. М., СОЛДАТОВА В. И., ЮРОВА В. Ю.,  
ЦЕБУЛАЕВА Ю. В., ДОЛГАНОВ А.В.**

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА  
ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА  
В ПРИСУТСТВИИ АКРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ<sup>1</sup>**

**Аннотация.** Изучен механизм электрокаталитической реакции образования водорода в присутствии солей акридиния. Выявлены основные интермедиаты процесса.

**Ключевые слова:** электрокатализ, органические катализаторы, механизм процесса.

**TANASEICHUK B. S., MOISEEVA D. N., AL'-OBAIDI F., SHMELKOVA N. M.,  
SOLDATOVA V. I., YUROVA V.Y., TSEBULAEVA YU. V., DOLGANOV A. V.  
STUDYING OF THE MECHANISM OF ELECTROCATALYTIC REACTION  
OF MOLECULAR HYDROGEN GENERATION  
IN THE PRESENCE OF ACRIDINUM SALTS**

**Abstract.** The mechanism of the electrocatalytic reaction of hydrogen generation from water in the presence of acridinium salts was studied. The key intermediates of the reaction have been identified.

**Keywords:** electrocatalysis, organic catalysts, reaction mechanism.

В связи с наблюдаемым увеличением энергетических нужд растущего населения и сокращением запасов ископаемых источников энергии в последние десятилетия все больше внимания мирового сообщества уделяется поиску альтернативных видов топлива. На данный момент наиболее перспективным кандидатом для использования в качестве «топлива будущего» является водород, запасы которого в водах мирового океана практически неисчерпаемы. Однако глобальный переход к водородной энергетике и впоследствии к «водородной экономике» возможен только после решения ряда проблем, связанных с производством, хранением и транспортировкой водорода, а также экономической и экологической эффективностью его использования в сочетании с проблемами безопасности. В настоящее время молекулярный водород в основном получают из природного газа [1], что не позволяет ни снизить зависимость от ископаемых ресурсов, ни уменьшить сопутствующие выбросы диоксида углерода в атмосферу. Для решения проблемы

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-33-50072 и стипендии Президента РФ (СП - 256.2016.1).

интенсивно изучается возможность использования комплексов переходных металлов при помощи бионеорганического (биомиметического) подхода, основанного на имитации функциональной структуры каталитических фрагментов – железо- и/или никельсодержащих гидрогеназ [2]. Эти природные ферменты с высокой эффективностью катализируют как получение молекулярного водорода из воды, так и его окисление в стандартных условиях [3]. Несмотря на высокую каталитическую активность гидрогеназ практически при полном отсутствии перенапряжения, их использование в промышленных масштабах не представляется возможным в виду сложности их получения в больших количествах и их чрезвычайно высокой чувствительности к окружающим условиям (температуре, pH, наличию кислорода) [4]. Таким образом, существующие в настоящее время катализаторы генерации молекулярного водорода не обладают достаточной активностью, стабильностью и доступностью для их успешного применения в водородной энергетике. Недавно нами представлены данные о наличии каталитической активности в процессе получения водорода из кислых органических сред у «безметалльных» органических соединений - 10-метил-9-фенилакридин иодида (PhAcrl, см. рис. 1) [5]. В представленной работе представлены данные об изучении механизма протекающего процесса.

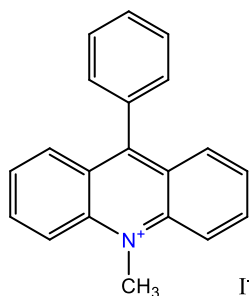


Рис. 1. 10-метил-9-фенилакридин иодид (PhAcrl).

Циклические вольтамперограммы (цва) PhAcrl в ацетонитриле, зарегистрированные с использованием стеклоуглеродного электрода, демонстрируют обратимую одноэлектронную волну восстановления при  $-0,86$  В относительно пары  $Fc/Fc^+$ . Добавление хлорной кислоты привело к сдвигу указанной волны в область более отрицательных потенциалов с одновременным значительным увеличением тока (см. рис. 2). При отсутствии PhAcrl в указанном диапазоне потенциалов не наблюдалось восстановительных процессов; помещение «использованного» электрода в свежий раствор электролита без PhAcrl также не привело к какой-либо каталитической активности. Это свидетельствует о том, что электрокаталитический процесс имеет строго гомогенную природу, и влияние адсорбции катализатора или продуктов его разложения на поверхности электрода минимально.

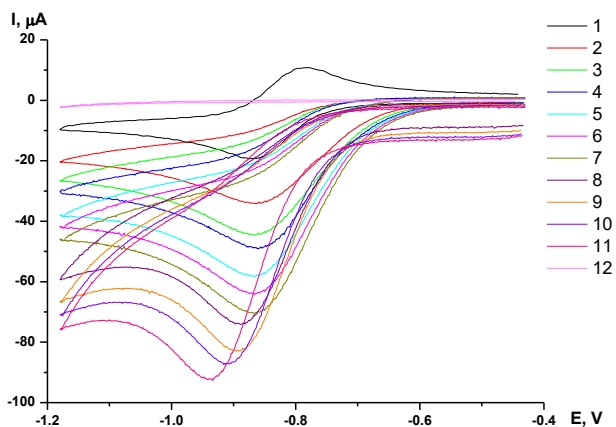


Рис 2. Циклические вольтамперограммы 1,0 мМ раствора PhAcI в ацетонитриле при следующих концентрациях хлорной кислоты (мМ): 0 (1); 6,05 (2); 12,1 (3); 18,15 (4); 24,2 (5); 30,25 (6); 48,4 (7); 60,5 (8); 84,7 (9); 96,8 (10); 108,9 (11), а также чистой хлорной кислоты (108,9 мМ) в отсутствии PhAcI (12). Условия: скорость развертки 200 мВ с<sup>-1</sup>, 25 °С, 0,1 М [n-Bu<sub>4</sub>N][BF<sub>4</sub>] в ацетонитриле, стеклоуглеродный рабочий электрод. Потенциалы приведены относительно пары Fc/Fc<sup>+</sup>.

Стоит отметить, что на всех цва не наблюдается характеристичного плато даже при скоростях развертки в 10 В/с (Рис. 3), высоких концентрация как хлорной кислоты (вплоть до 1 М), так и PhAcI (вплоть до 12,5 мМ; см. рис. 3), что свидетельствует об очень быстром электрокаталитическом процессе, ограниченном диффузией субстрата к поверхности электрода.

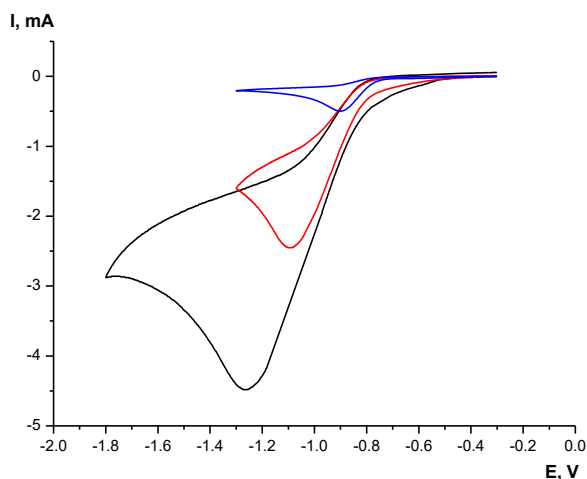


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы 12,5 мМ раствора PhAcI в ацетонитриле в присутствии HClO<sub>4</sub> (1,0 М) при высоких скоростях развертки (мВ с<sup>-1</sup>): 1000 (–), 5000 (–) и 10000 (–). Условия: скорость развертки 200 мВ с<sup>-1</sup>, 25 °С, 0,1 М [n-Bu<sub>4</sub>N][BF<sub>4</sub>] в ацетонитриле, стеклоуглеродный рабочий электрод. Потенциалы приведены относительно пары Fc/Fc<sup>+</sup>.

Модельный электролиз при потенциале –0,850 В vs. Fc/Fc<sup>+</sup> в течение одного часа (см. рис. 4), проведенный с одновременным хроматографическим анализом газовой смеси из

электролизера, подтвердил электрокаталитическое образование молекулярного водорода при значении перенапряжения 0,82 В. Указанное значение было получена как разница между термодинамическим потенциалом восстановления протонов в ацетонитрильном растворе хлорной кислоты и наблюдаемым экспериментально потенциалом на половине каталитического тока. Электролиз  $10^{-5}$  моль PhAcI в ацетонитриле в течение одного часа привело к образованию 0,076 ммоль молекулярного водорода (электрический заряд 14,7 Кл, фарадеевский выход  $95\pm 5\%$ ), что соответствует каталитической активности в 76 моль  $H_2$  на 1 моль катализатора в час.

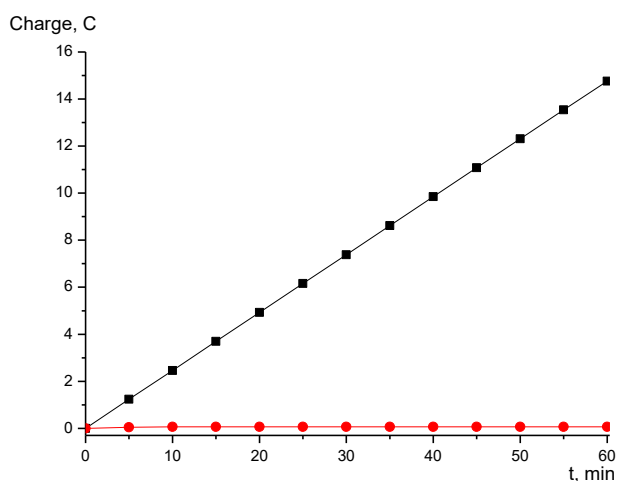


Рис. 4. Временная зависимость электрического заряда, пропущенного в процессе модельного электролиза 0,11 М раствора хлорной кислоты в ацетонитриле при  $-0,850$  В в отсутствие (●) и в присутствии (■)  $10^{-6}$  моль PhAcI. Условия:  $25$  °С,  $0,1$  М  $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ , стеклоуглеродный рабочий электрод ( $S = 0,125$  см<sup>2</sup>).

С учетом того, что для PhAcI известна возможность двух обратимых восстановлений [6], а для получения одной молекулы водорода необходимо два электрона, необходимо рассмотреть два основных возможных механизма электрокаталитической реакции (см. рис. 5). Указанные механизмы по своей сути аналогичны классическим гомолитическому и гетеролитическому механизмам восстановления протона на электрокатализаторах на основе переходных металлов [2]. При этом в случае гетеролитического механизма ожидалось бы два последовательных электрохимических восстановления одной и той же молекулы акридина, с протонированием образующегося аниона (путь EEC), либо протонированием промежуточного продукта (путь ECES); в обоих случаях конечным продуктом являлся бы 9-фенил-10-метил-9,10-дигидроакридин (либо его протонированная форма), способный к фотохимическому отщеплению гидридного иона в присутствии кислорода. Гомолитический механизм подразумевает одноэлектронное восстановление  $\text{PhAcI}^+$  с последующим

протонированием и бимолекулярной реакцией между двумя протонированными частицами, сопровождающейся элиминированием водорода.

Комплексное исследование, проведенное при помощи электрохимии, ЯМР, ЭПР и UV-vis спектроскопии, позволило предложить следующий каталитический механизм (см. рис. 5).

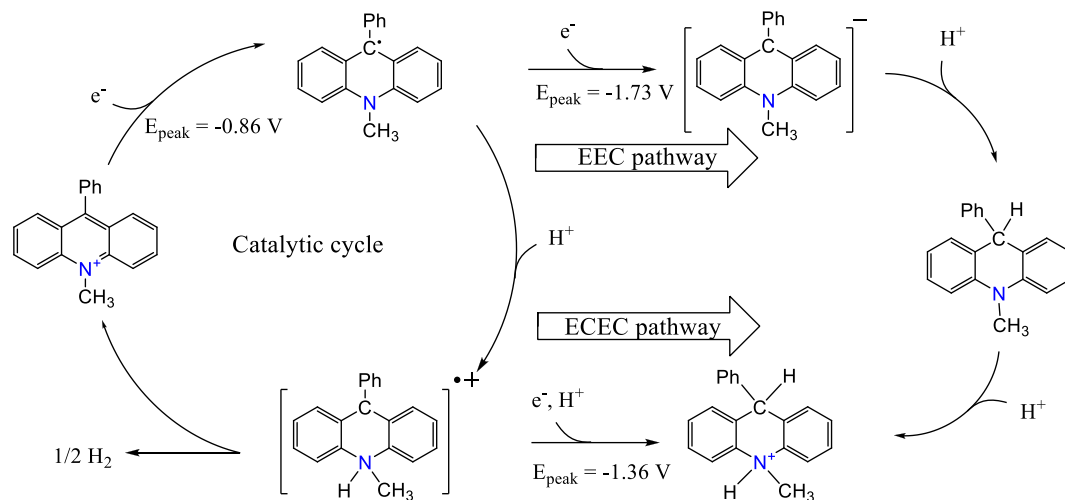


Рис. 5. Возможный электрокаталитический механизм получения молекулярного водорода в присутствии PhAcIr, а также конкурирующие EEC и ECEC механизмы. Приведенные потенциалы относятся к раствору в ацетонитриле и указаны относительно пары Fc/Fc<sup>+</sup>.

Первый шаг указанного механизма одинаков для обоих возможных вариантов (гомолитического или гетеролитического) и включает электрохимическое восстановление акрильного катиона с образованием радикальных частиц PhAcIr<sup>•</sup>, которые были однозначно определены с использованием характеристичного потенциала волны восстановления ( $-0,86 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ ). При  $-0,850 \text{ V}$  (потенциале, использованном для электрокаталитического получения водорода), второе восстановление образовавшихся радикалов PhAcIr<sup>•</sup> до анионов PhAcIr<sup>-</sup>, соответствующее механизму EEC, невозможно, поскольку оно происходит при значительно более отрицательных потенциалах ( $-1,73 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ ; см. рис. 6). Таким образом, единственно возможным вторым шагом каталитического механизма в этих условиях является протонирование радикалов PhAcIr<sup>•</sup> по атому азота, обладающему максимальной основностью в PhAcIr<sup>•</sup>. Предложенный каталитический механизм является полностью аналогичным распространенному гомолитическому EEC механизму получения молекулярного водорода на электрокатализаторах, содержащих переходные металлы. Важно отметить, что хотя последняя бимолекулярная стадия обычно считается невыгодной с точки зрения практического использования, поскольку ограничивает скорость каталитического процесса, это так только в тех случаях, когда достижение высокой концентрации катализатора невозможно из-за его низкой растворимости или невыгодно

экономически из-за его высокой стоимости. В случае легкодоступной и стабильной акридиниевой соли PhAcrl общая скорость электрокаталитического процесса легко может быть увеличена путем простого увеличения концентрации катализатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Turner J. A. Sustainable hydrogen production // *Science*. – 2004. – № 305. – P. 972 – 974.
2. Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M. Splitting Water with Cobalt // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – P. 7238 – 7266.
3. Frey M. Hydrogenases: Hydrogen-Activating Enzymes // *ChemBioChem*. – 2002. – Vol. 3, № 153. – P. 60– 64.
4. Cracknell J. A., Vincent K. A, Armstrong F. A. Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis // *Chem Rev.* – 2008. – Vol. 108. – P. 2439– 2461.
5. Dolganov A., Tanaseichuk B., Moiseeva D. V. and all. Acridinium salts as metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // *Electrochem Commun.* – 2016. – Vol. 68. – P. 59– 63.
6. Koper N. W, Jonker S. A, Verhoeve J. W. Electrochemistry of the 9-phenyl 10-methyl-acridan/acridinium redox system; a high-potential NADH/NAD<sup>+</sup> analogue // *Recl Trav Chim Pays-Bas.* – 1985. – Vol. 104. – P. 296– 301.