

УДК 541.138.3 : 546

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ НА МЕТАЛЛОПОРФИРИНАХ

М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина

Дан анализ результатов теоретических и прикладных исследований электрокаталитических реакций на металлопорфиринах: катодного восстановления кислорода, перекиси водорода, углекислого газа, анодного окисления органических и неорганических веществ.

Библиография — 132 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1498
II. Электрофизические и каталитические свойства металлопорфиринов	1499
III. Кинетика и механизм электровосстановления кислорода на металлопорфиринах	1504
IV. Использование органических комплексов металлов для создания газодиффузионных электродов	1512
V. Электрохимические реакции перекиси водорода и другие электрокаталитические реакции	1516

I. ВВЕДЕНИЕ

Новым и весьма перспективным классом электрокатализаторов являются органические комплексы металлов. Среди органических комплексов металлов особое внимание привлекают соединения, содержащие в качестве лиганда различные производные порфина (металлофталацианины, тетраарилпорфирины). Возможность применения этих соединений в качестве электродных материалов обусловлена тремя основными факторами: высокой активностью в различных гетерогенных окислительно-восстановительных реакциях, наличием полупроводниковых свойств, высокой химической и термической стабильностью. Их практическое использование является одним из путей замены катализаторов на основе драгоценных металлов. От решения данной задачи в значительной степени зависит расширение масштабов применения новых процессов электрохимической технологии, например в источниках тока, фотоэлектрохимическом преобразовании солнечной энергии и др.

Исследование механизма и кинетики химических и электрохимических реакций на металлорганических комплексах представляет также значительный теоретический интерес, так как позволяет выявить роль коллективных и локальных эффектов в электрокатализе и установить связь между химическим строением и каталитической активностью катализатора. Эти результаты могут быть полезны также для понимания ряда вопросов ферментативного катализа. Молекулярные комплексы, содержащие порфириновую группировку, служат активными центрами белковых макромолекул — ферментов и переносчиков электронов в дыхательных цепях живых организмов и играют определяющую роль в фотосинтезе.

Наиболее важной задачей исследований, проводимых в настоящее время в области электрокатализа, является обоснование закономерностей подбора каталитически активных систем. Важность этого вопроса

особенно возрастает вследствие практически неограниченного числа возможных органических соединений.

В данном обзоре, охватывающем литературу до января 1977 г., наиболее подробно анализируются литературные данные по исследованию механизма и кинетики электровосстановления молекулярного кислорода. Менее подробно рассмотрены другие электрокаталитические и фотокаталитические реакции, исследование которых только начинается.

II. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Среди металлсодержащих органических комплексов, обладающих полупроводниковыми свойствами, центральное место в электрокаталитических исследованиях занимают соединения ряда порфина. Результаты изучения их химических, электрофизических и каталитических характеристик обобщены в ряде монографий¹⁻⁴ и обзоров⁵⁻⁸. Поэтому в настоящем обзоре очень кратко будут рассмотрены только те свойства, которые необходимы для интерпретации электрокаталитических явлений.

В молекуле порфина два атома водорода, связанные с азотом, могут быть замещены на металл с образованием металлоорганических комплексов. Тремя основными группами производных порфина являются: 1) восстановленные порфирины; 2) порфирины с заместителями по α , β , γ , δ , например тетрафенилпорфирин (ТФП); 3) порфирины с бензольными кольцами, присоединенными по внешним связям, например тетрабензопорфирин (ТБП).

Среди производных тетраазпорфина особенно известны фталоцианины (Фц). В результате рентгеноструктурных исследований установлено^{1,9}, что фталоцианины двухвалентных металлов (Cu, Ni, Fe, Co) принадлежат к моноклинной системе, группа симметрии D_{4h} ; столь высокая симметрия обусловлена эффектом сопряжения. Известен ряд полимерных фталоцианинов металлов¹. Полифталоцианины (Фц_n) — высокомолекулярные соединения, которые имеют ленточную, сетчатую или трехмерную структуру и содержат тетраазпорфиновые макроциклы (C_8N_8), чередующиеся в определенном порядке. Соединение мономерных звеньев в полимер может происходить как по бензольным кольцам (без нарушения сопряжения), так и через мостиковые группы (CH_2 , O, N и т. п.), являющиеся изоляторами или слабыми проводниками сопряжения. Непрерывная цепь сопряжения в полифталоцианинах невелика (4—6 звеньев).

Мономерные фталоцианины могут существовать в нескольких модификациях, отличающихся кристаллической структурой и электрическими свойствами¹. В моноклинной ячейке располагаются две молекулы, расстояние между параллельными молекулами (например, в кристалле CuФц) составляет 3,38 Å; площадь, занимаемая одной молекулой, равна 123 Å². α -форма имеет тетрагональную структуру и образуется при осаждении из концентрированной серной кислоты или возгонкой при высоком давлении паров; β -форма может быть получена нагреванием α -формы при температуре выше 300° С. В вакууме переход происходит быстрее и при более низкой температуре, чем на воздухе¹. Молекулы фталоцианина в β -форме имеют более плотную упаковку, что приводит к более сильным, чем в α -модификации, межплоскостным взаимодействиям. Например, межплоскостные расстояния составляют 11,8 и 9,8 Å, а размер кристаллов увеличивается от 100—200 Å до 1 мкм для α - и β -модификаций CuФц соответственно¹.

Порфин и его производные характеризуются наличием развитой сопряженной системы двойных связей, охватывающей всю молекулу. Изменения, происходящие в металлопорфинах при химических реакциях, связаны с электронными переходами в сопряженной системе лиганда и в электронной системе центрального иона металла. Поэтому для понимания природы каталитических и электрокаталитических процессов на металлосодержащих органических комплексах необходимо детальное изучение их электронной структуры.

Квантовохимические расчеты порфириновых комплексов переходных металлов проведены в работах⁹⁻¹⁴. Показано, что (за исключением Cu и Zn) орбитали металла слабо взаимодействуют с π -системой порфина. Порфирины Zn и Ni — диамагнитны. Cu и Co парамагнитны; в случае Fe и Mn возможен ряд вариантов спинового состояния в связи с близостью энергий их орбиталей к энергии $a_{2u}(\pi)$ МО. Сходные результаты получены в¹² для фталоцианинов двухвалентных Ni, Co, Fe. Несколько отличная электронная конфигурация найдена для MnФц.

Возникновение возбужденных состояний в видимой и ультрафиолетовой областях спектра приписывается¹¹ орбитальным переходам $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$ и $a_{1u} \rightarrow e_g^*(\pi)$. Сильное вырождение и смешивание этих уровней энергии приводит к возникновению низкоэнергетического состояния Q в видимой области и высокоэнергетического в области полосы Soret. В ряде порфиринов >тетраазапорфин>тетрабензопорфин>фталоцианин Q-полосы приближаются к одноэлектронному переходу. Результаты квантовохимических расчетов удовлетворительно коррелируют с электронными спектрами поглощения порфина и его производных, хотя для интерпретации тонкой структуры этих спектров необходимо учитывать участие большего числа орбиталей лигандной системы и, возможно, d-орбиталей металла^{11, 14}.

Электронные спектры поглощения полифталоцианинов в основном сходны со спектрами мономеров¹⁵, но при полимеризации происходит сглаживание менее интенсивных полос. Неизменность длинноволновой полосы поглощения, характеризующей энергетические уровни основного и низшего возбужденного состояний фталоцианина, указывает на то, что полимеризация не влияет на характер π -электронного взаимодействия бензольных и тетраазапорфиновых колец фталоцианина.

Более детальный анализ электронной структуры металлопроизводных порфина и, в частности, спинового состояния центрального иона металла проводится путем сопоставления теоретических расчетов^{9, 11, 12} с экспериментальными результатами, полученными методами ЭПР^{4, 5, 16-18}, мессбауэровской спектроскопии^{19, 20} и измерениями магнитной восприимчивости^{21, 22}. Данные ЭПР показали, что неспаренный электрон у CuФц находится на орбитали $d_{x^2-y^2}$ ¹⁶, а у CoФц — на d_z^2 ¹⁷. Это согласуется с описанными выше результатами квантовохимических расчетов.

Особенно много работ посвящено исследованию электронного состояния ионов железа в порфириновых комплексах. Однако до настоящего времени ясность в указанном вопросе отсутствует. Так, по данным¹⁹, найдена электронная конфигурация $(d_{xy})^2(d_{yz}d_{xz})^3(d_z^2)^1$, а по данным²¹ $(d_{xy, xz})^4(d_{yz})^1(d_z^2)^1$. Согласно расчетам¹¹, как правило, сохраняется следующий порядок увеличения энергии орбиталей: $d_{xy} < d_{\pi} < d_z^2 < d_{x^2-y^2}$. Однако авторы^{13, 14} на основании экспериментальных и расчетных данных о положении полосы поглощения, соответствующей электронному переходу от металла к лиганду, приходят к выводу об ином порядке: $d_z^2 < d_{xy} < d_{\pi} < d_{x^2-y^2}$. По-видимому, в связи с особенностями электронной структуры порфиринов Mn и Fe распределение d-

электронов этих центральных ионов в сильной степени зависит от способа синтеза и конкретных условий проведения эксперимента^{20, 23}.

Кольцо порфина обладает амфотерной природой: в кислой среде за счет неподелённых электронных пар атомов азота возможно присоединение одного или двух протонов с образованием моно- и дикатионов, в щелочной — моно- и дианионов². Протоны присоединяются к центральным атомам азота уже при pH 2—3, и избыточные заряды равномерно распределяются по всей π -электронной системе молекулы²⁴. В случае фталоцианина присоединение первого протона происходит при значительно более низких значениях pH ($pK \approx 1,8$), вероятно, по мостиковым атомам азота²⁵. Следует отметить, что вопрос о количестве и месте локализации присоединившихся протонов для фталоцианинов пока остается спорным.

Важными особенностями металлопорфиринов, имеющими большое значение для интерпретации их каталитических и электродокаталитических свойств, является способность этих комплексов к присоединению дополнительных лигандов (экстраординация) и к образованию ионных форм.

В связи с возможным участием ионных форм металлопорфиринов в катализе и электродокатализе возникает задача установления редокс-потенциалов кольца и центральных ионов в неводных и водных растворах и идентификации пути электронных переходов (кольцо, металл). Первая задача решается полярографическим методом; вторая — путем совместного изучения спектров ЭПР^{17, 18, 26, 27}, электронных^{17, 18, 27–29} и ИК^{27, 30}. Общий подход к выяснению этих вопросов и обширная библиография приведены в работах^{27, 31}. В отличие от металлопорфиринов, которые образуют моно- и дианионы, молекулы большинства металлофталоцианинов способны присоединять до четырех электронов¹². Окисление металлопорфириновых комплексов, в которых ион металла не может быть окислен (Zn, Mg, Cd, Cu) происходит в две одноэлектронные стадии²⁶ с образованием моно- и дикатионов. В случае комплексов с Co и Fe^{17, 18}, по-видимому, вначале происходит отщепление электрона от металла, после чего окисляется порфириновое кольцо. Установлено, что локализация заряда существенно зависит от природы центрального иона металла. В случае моноанионов безметалльных фталоцианина и тетрафенилпорфина избыточный заряд локализован на лиганде. В моноанионах комплексов, имеющих в качестве центрального иона кобальт (Фц, ТФП), электрон локализован на центральном атоме^{5, 28, 31}. В моно- и дианионах (FeФц)[–] и (FeФц)^{2–} отрицательный заряд поделен между атомом железа и лигандом^{5, 28}.

Координирование дополнительных лигандов плоскокоординированными металлопорфиринами, так называемая экстраординация, является их важным свойством. В терминах гетерогенного катализа и электродокатализа экстраординация представляет собой не что иное, как обратимое адсорбционное взаимодействие реагентов и компонентов реакционной среды с активным центром катализатора. В связи с конкретными вопросами катализа и электродокатализа наибольший интерес представляет рассмотрение аксиального связывания ряда простых электрохимически активных молекул — O_2 , CO, NO, SO_2 , H_2O , а также ионов — компонентов электролита.

В присутствии аксиально связанных азотсодержащих лигандов на порфиринах Fe, Co, Mn координируется окись азота^{32–37}. Комплекс порфирина кобальта с окисью азота формально можно рассматривать как $Co(III) - NO^+$ с переходом заряда от $3d_{xz}$ или $3d_{yz}$ орбиталей кобальта на антисвязывающие $2p\pi^*$ МО нитрозил-лиганда. π -Взаимодей-

ствие порфиринов Mn, Fe и Co с NO ослабляется в ряду: $Mn > Fe > Co$. Эти же порфирины образуют моно- и диаддукты с CO³⁸⁻⁴¹. Адсорбция CO является более прочной по сравнению с адсорбцией O₂, причем, если они присутствуют в системе вместе, то сначала координируется O₂, а затем он вытесняется CO. Координирующая способность по отношению к CO падает в ряду: протопорфирин > тетрафенилпорфирин > тетрабензопорфирин > фталоцианин³⁸. Методом ЭПР исследовано взаимодействие двуокиси серы с CoТФП⁴². Спектр ЭПР раствора CoТФП в толуоле с SO₂ указывает на образование почти аксиально симметричного комплекса. Образование этого аддукта является полностью обратимым процессом.

Оптическими и ЭПР-измерениями показано, что фталоцианины, тетрафенилпорфирины, тетра (*n*-метоксифенил) порфирины кобальта в неводной среде (например толуоле) при низкой температуре (—80° C) образуют обратимые аддукты с кислородом в отношении 1:1⁴³⁻⁴⁷. В присутствии сильных доноров (например имидазола) образование моноядерного аддукта происходит и при комнатной температуре. Из ЭПР-спектров следует, что комплекс CoТФП с O₂ имеет электронную конфигурацию Co(III) ... O₂⁻, т. е. имеется значительная делокализация неспаренного электрона и частичный перенос заряда на атом кислорода.

В работе⁴¹ выполнен квантовохимический расчет координирования молекулы кислорода с порфиринами железа для двух моделей — параллельной (модель Гриффитса) и несимметричной или изогнутой (модель Полинга). При параллельной ориентации π_x -орбиталь кислорода будет перекрываться с d_{z^2} -орбиталью металла, а разрыхляющая π_x^* -орбиталь кислорода с d_{xz}, d_{yz} -орбиталями металла. Расчеты показали, что такое координирование должно сопровождаться передачей отрицательного заряда (—0,53) от железа к кислороду. Это должно приводить к возникновению иона O₂⁻ в колебательно-возбужденном состоянии. По Полингу, при образовании связи кислород — порфирин железа стабилизация изогнутой ориентации достигается за счет образования σ -связи с d_{z^2} орбиталью. Максимальное σ -связывание достигается при угле M—O—O, равном 120°. Близкая к этой структура найдена в оксигемоглобине.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по гетерогенному катализу ряда реакций на металлопорфинах, который подробно изложен в обзорах^{6-8, 48}. Круг реакций, активируемых металлопорфинами, чрезвычайно широк; наибольшее количество работ посвящено изучению реакций окисления органических веществ: мягкого окисления углеводородов (кумола^{6, 7, 49-51}, пропилена⁴⁸, мезитилена⁵²), окислительного дегидрирования (спиртов^{8, 32, 53-55}, циклогексadiens⁵⁶⁻⁵⁹) и декарбоксилирования^{6, 8}). Эти процессы протекают, по-видимому, через стадию активированной адсорбции молекулярного кислорода на катализаторе с образованием ионов O₂⁻ или O⁻. В связи с этим они представляют интерес для прогнозирования электрокаталитической активности в реакции электровосстановления молекулярного кислорода, а также в других электродных реакциях, включающих в качестве промежуточной стадии адсорбцию кислорода.

Основные эффекты влияния на скорость и селективность окислительно-восстановительных реакций объясняются природой центрального иона металла^{6, 8, 49, 51, 55-59}, химическим строением молекулы органического комплекса (влияние заместителей в лиганде⁵⁶⁻⁵⁹, полимеризация^{6, 7, 48}) и кристаллической структурой^{6, 8, 60}. В работах⁵⁶⁻⁵⁹ каталитическая активность фталоцианинов и тетрафенилпорфиринов

переходных металлов (Fe, Co, Mn, Cu, Ni) в реакции окислительного дегидрирования циклогексадиена сопоставлена с первыми окислительными потенциалами катализаторов⁴⁷. В случае комплексов фталоцианинов каталитическая активность тем выше, чем ниже первый окислительный потенциал ($MnФц > FeФц > CoФц > NiФц, CuФц$). Однако однозначность такого сопоставления сомнительна, поскольку в случае комплексов Fe, Co и Mn, с одной стороны, и Cu, Ni — с другой, локализация заряда при окислении происходит в разных областях комплекса: в электронной системе центрального иона или лиганда соответственно.

При рассмотрении каталитических свойств тетрафенилпорфириновых комплексов такая корреляция вообще не наблюдается: $CoТФП$ активнее $FeТФП$, хотя первый окислительный потенциал $FeТФП$ составляет $-0,32В$, а $CoТФП + 0,52В$. По-видимому, это связано со сложным взаимным влиянием органического лиганда и металла на редокс-процессы и может указывать на то, что каталитически активным местом является не только центральный атом, но и лиганд. Недавно последнее было убедительно показано в работе⁸ для случая окисления изопропилового спирта и разложения щавелевой кислоты. Следует также учитывать то обстоятельство, что хемосорбционные связи могут быть различными в разных редокс-процессах, например, в качестве хемосорбционной связи может выступать не только π -связь с ионами переходных металлов хелатного комплекса, но и связь, использующая неспаренные электроны. В последнем случае каталитическая активность может коррелировать с концентрацией парамагнитных центров, как это найдено в⁶¹ для *орто* — *пара*-конверсии водорода на фталоцианинах меди.

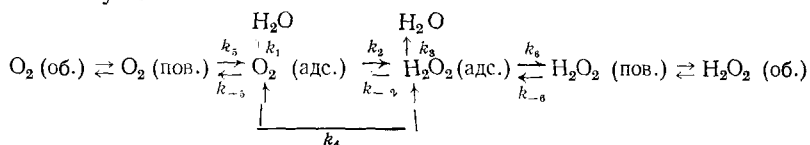
При исследовании каталитических свойств органических полупроводников в качестве модельной очень часто используется реакция разложения перекиси водорода. Для электрокатализа эта реакция представляет особый интерес, так как перекись водорода во многих случаях является промежуточным продуктом процесса электровосстановления кислорода. Разложение перекиси водорода на металлофталоцианинах (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Pt, Pd, Ru, Os, Rh, Ir) изучалось в^{6, 7, 48, 62–64}. Наиболее активными являются мономеры фталоцианинов Ru, Os, Fe⁶² и полимер фталоцианина $Cu^{1, 48}$. Из этих работ следует, что ни наличие неспаренных *d*-электронов в центральном атоме, ни способность центрального атома окисляться не являются условием каталазной активности металлофталоцианинов; последняя вероятно связана со способностью определенных МФц к образованию промежуточных комплексов с перекисью водорода. В⁶³ показано, что активность порошков металлов (Co, Cu, Ni), покрытых сплошной тонкой (10^{-5} — 10^{-6} см) пленкой фталоцианина того же металла, в реакции разложения перекиси водорода намного превосходит активность отдельных компонентов. В соответствии с электронной теорией катализа⁶⁵ это можно объяснить тем, что за счет инжекции электронов из металла в пленку фталоцианина (при толщине последней не выше глубины экранирования) происходит смещение уровня Ферми на поверхности фталоцианина.

Этот пример свидетельствует о вкладе коллективных электронных свойств в каталитическую активность металлорганических комплексов. Однако большинство накопленных к настоящему времени экспериментальных данных указывает на определяющую роль локальных электронных переходов, обусловленных химическими свойствами комплексной металлорганической молекулы-катализатора и ее электронной структурой. В органических полупроводниках взаимодействие между отдельными молекулами значительно слабее взаимодействия между составными частями молекулы, и каждая молекула в решетке кристал-

ла имеет возможность сохранить свою индивидуальность. Вероятно, это и следует в первую очередь принимать во внимание при анализе результатов каталитических и электрокаталитических исследований.

III. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА МЕТАЛЛОПОРФИНАХ

Как отмечалось выше, наиболее подробно для органических комплексов металлов изучена реакция электровосстановления молекулярного кислорода. Эта реакция имеет место на воздушных или кислородных катодах химических источников тока. В зависимости от природы электрокатализатора восстановление кислорода может протекать по различным путям ⁶⁶:



На наиболее активном платиновом электроде процесс протекает в основном через диссоциативную адсорбцию кислорода непосредственно до воды (с константой скорости k_1) ^{67, 68}. Перекись водорода может образовываться только в параллельной реакции (k_2). В случае угольного электрода восстановлению подвергается молекулярно адсорбированный кислород ⁶⁹. В двухэлектронной реакции образуется перекись водорода, и поскольку $k_3 \ll k_2$, ее дальнейшее превращение протекает при значительно более отрицательных потенциалах. На ряде материалов электрода перекись водорода может каталитически распадаться (k_4) ^{67, 70}, окисляться по обратной реакции (k_{-2}). Замедленными могут также быть стадии адсорбции и десорбции кислорода (k_5 и k_{-5}) или перекиси водорода (k_6 и k_{-6}) ^{71, 72}. В принципе явление электрокатализа может заключаться в ускорении любой из стадий этого процесса.

В связи с многэлектронным характером электровосстановления молекулярного кислорода изучение этого процесса должно включать два основных этапа: 1) выяснение механизма или пути процесса, т. е. установление соотношения между парциальными реакциями суммарного процесса; 2) анализ кинетики наиболее важных парциальных реакций с целью выяснения природы замедленной стадии.

1. Модельные системы

Металлорганические комплексы имеют низкую величину проводимости; поэтому при изучении электрокаталитических реакций металлорганические соединения наносятся в виде тонкой пленки на электропроводный носитель. В литературе описан ряд модельных систем, предназначенных для проведения исследований в чисто кинетических или строго определенных гидродинамических условиях.

1. Тонкие пленки (10^2 — 10^4 Å) металлорганических комплексов на гладкой электропроводной подложке, которые наносятся из раствора ⁷³⁻⁷⁵ или напылением в вакууме ^{20, 76, 77}. В качестве электропроводной подложки чаще всего используется золото или пирографит.

2. Экстремально тонкие слои катализатора, представляющего собой высокодисперсный (обычно углеродистый) носитель, покрытый металлорганическими комплексами ⁷⁸⁻⁸⁸. Эта система отличается более высокой активностью по сравнению с первой и часто используются при ис-

следованиях методом дискового электрода с кольцом. Метод дискового электрода с кольцом, который дает возможность фиксировать на кольцевом электроде промежуточный продукт (в данном случае перекись водорода) протекающей на диске реакции, наиболее информативен с точки зрения разделения процесса на парциальные реакции и определения кинетических параметров каждой из них⁸⁹.

3. Суспензионный электрод⁸²⁻⁸⁶, позволяющий устранить диффузионные ограничения и сопоставить электрокаталитическую активность нанесенных на дисперсный носитель органических комплексов металлов в кинетических условиях. Недостатком суспензионного электрода является сложный характер переноса заряда от частиц суспензии к тоководу⁹⁰, причем при некоторых условиях эта стадия может стать лимитирующей.

4. Пористые газодиффузионные электроды, промотированные органическими комплексами^{88, 89, 91}. Результаты сопоставления каталитической активности, полученные этим методом, носят качественный характер, так как характеристики таких электродов существенным образом зависят от ряда макрокинетических параметров⁹².

При анализе кинетики электрохимических реакций на металлоорганических комплексах необходимо учитывать особенности строения двойного электрического слоя на полупроводниковых материалах, а именно возможное распределение электродного потенциала между слоем Гельмгольца в электролите и объемным зарядом в полупроводнике⁹³. Распределение потенциала зависит от концентрации и подвижности свободных носителей тока, концентрации поверхностных состояний и т. д. В том случае, если толщина полупроводниковой пленки меньше глубины экранирования (ее значение для органических комплексов металлов составляет 10^{-6} — 10^{-5} см), возможны дополнительные эффекты, обусловленные инжекцией носителей тока из проводника (подложка) в полупроводник (катализатор)⁶⁵. Это требует проведения исследований строения границы раздела металлоорганический комплекс/электролит для описанных выше конкретных систем.

Измерения дифференциальной емкости на нанопленках на пирографит пленках фталоцианинов Co, Fe и безметалльного показали, что при наличии пленки емкость электрода уменьшается на порядок по сравнению с емкостью подложки и составляет $\sim 0,5$ — $0,7$ мкФ/см² (рис. 1в)^{78, 93}. Наблюдается существенная зависимость емкости от частоты переменного тока, по-видимому, указывающая на то, что измеряемая в такой системе емкость определяется не зарядом истощенного слоя в полупроводнике, а быстрыми поверхностными состояниями. Это дает возможность считать, что перенос заряда в пленке является быстрым процессом.

При рассмотрении природы каталитической и электрокаталитической активностей учитывается электронная структура нейтрального состояния органических комплексов. Однако в условиях протекания электрохимических реакций при изменении pH и потенциала электрода может иметь место изменение заряда комплексов (образование ионных форм). Изучение состояния поверхности фталоцианина кобальта путем сопоставления данных электрохимических и спектральных измерений в водных растворах при pH 0,3 и 14 (рис. 1а и б) приводит к интересным выводам. Независимо от pH потенциодинамические I , φ -кривые СоФц имеют ряд плато или максимумов, из которых в первом приближении можно выделить три в следующих областях потенциалов (φ_r , В)*: I — 1,2—0,75; II — 0,75—0,4; III — 0,4—0,0.

* Здесь φ_r — потенциал по водородному электроду в том же растворе, φ — потенциал по нормальному водородному электроду.

Для идентификации электрохимических превращений СоФц в водных растворах в⁹³ проведены спектральные исследования методом зеркального отражения непосредственно в условиях электрохимической поляризации. Пленка СоФц, как и все нейтральные металлофталацианины, имеет полосу поглощения в области 600—670 нм. При катодной поляризации ($\varphi < -0,4$ В) интенсивность полосы поглощения нейтральной молекулы уменьшается и появляется двойная полоса при 400—500 нм (рис. 1а). Это свидетельствует об образовании моноаниона фталацианина кобальта с локализацией заряда на центральном ионе кобальта. При больших отрицательных потенциалах ($\varphi < -0,8$ В) в щелочном водном

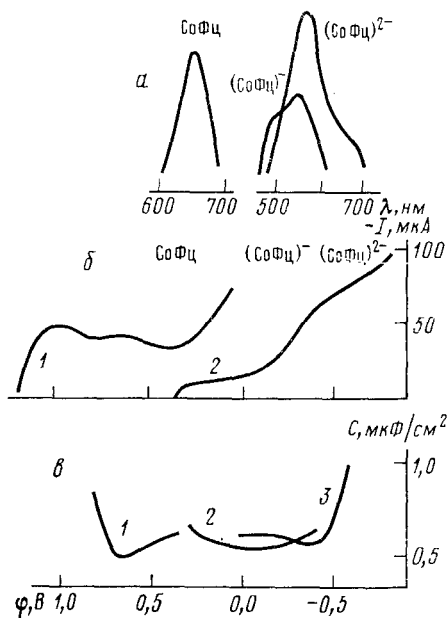


Рис. 1. Исследование пленок СоФц при различных pH: а — спектры зеркального отражения, б — потенциодинамические I, φ -кривые, измеренные на пленке СоФц при pH 0,3 (1) и 14 (2); в — зависимость дифференциальной емкости СоФц от потенциала при pH 0,3 (1); 6,8 (2) и 14 (3)^{78, 93}

растворе появляется широкая полоса, характерная для дианиона с локализацией второго электрона на лиганде. Обнаружены⁹⁴ обратимые изменения спектра отражения фталацианинов железа при воздействии электролита. В работе²⁰ установлена качественная корреляция между положением основного пика поглощения и спиновым состоянием атома железа во фталацианинах, синтезированных различными методами. Таким образом, в интервале потенциалов электровосстановления молекулярного кислорода в зависимости от pH раствора и природы центрального иона молекула фталацианина может находиться в различных электронных состояниях.

В настоящее время информация о строении границы раздела металл-органические комплексы/электролит весьма ограничена и касается только некоторых конкретных систем, используемых при изучении электровосстановления кислорода. На основании этих данных можно предполагать, что падение потенциала в основном локализовано в электролите и что перенос заряда в полупроводниковой пленке является быстрым процессом²⁰.

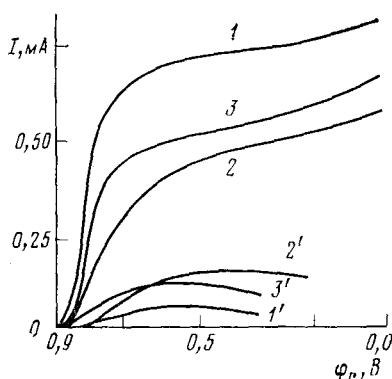
2. Механизм электровосстановления кислорода

Опубликованные к настоящему времени работы отражают влияние строения металлорганических комплексных катализаторов, их кристаллической структуры и состава раствора на механизм и скорость электро-

восстановления молекулярного кислорода. Наибольшую роль играет химическое строение молекулы катализатора: тип лиганда и заместителей, степень полимеризации, с одной стороны, и природа центрального иона в молекуле — с другой.

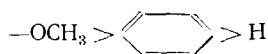
Макроциклические комплексы, содержащие систему сопряженных π -электронов (фталоцианины ^{73–88, 95}, тетрафенилпорфирины ^{58, 80, 81, 83–85}, дибензотетраазааннулены (ДТАА) ^{86, 87}), обнаруживают большую или меньшую активность в реакции электровосстановления кислорода как в кислых, так и в щелочных растворах. (Следует отметить, что количество π -электронов во внутренней конъюгированной системе этих комплексов примерно одинаково и составляет ~ 18 .) Поляризационные кривые восстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде, покрытом тонким слоем CoFCl , CoTFP и CoTMFP , в щелочном растворе, в отличие от пирографита ⁶⁹ или сажи ⁹⁶, имеют одну волну (рис. 2) ⁸⁰.

Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления O_2 на CoFCl (1), CoTFP (2) и CoTMFP (3) в 0,1 N KOH и соответствующие им кривые (1'—3') окисления H_2O_2 на кольце из платинированной платины ($m=680$ об/мин)



⁸¹. На рис. 2 для указанных соединений приведены также зависимости предельных токов окисления перекиси водорода на кольце. Количественные расчеты, проведенные на их основании по методу ⁸⁹, показали, что механизм восстановления молекулярного кислорода на этих органических комплексах металлов различен. На CoTFP реакция протекает только через промежуточное образование перекиси водорода ($k_1=0$) ⁸⁰. ⁸¹. В случае CoFCl и CoTMFP имеет место параллельное протекание прямой реакции до воды. Вклад этой реакции в суммарный процесс составляет 50% для CoFCl и 30% для CoTMFP ^{80, 81}.

В кислом растворе в всех исследованных комплексах реакция протекает только через промежуточное образование перекиси водорода. Величина константы k_2 уменьшается в ряду $\text{CoTMFP} > \text{CoTFP} > \text{CoFCl} > \text{CoFCl}$ ^{80, 81}. Фталоцианины в кислых растворах менее активны по сравнению с тетрафенилпорфириновыми комплексами ^{58, 80, 81, 83–85}. Введение доноров электронов в фенильные группы тетрафенилпорфирина кобальта увеличивает его активность в следующем порядке ⁸⁵:

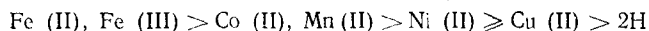


Следует, однако, отметить, что способ синтеза хелата, по-видимому, играет немаловажную роль. Например, в работе ⁵⁸ каталитическая активность CoTFP не изменялась при введении n -метокси- и n -нитрозаместителей. Акцепторы электронов, например F^- , не влияя на электрокаталитическую активность CoFCl ⁵⁸, но снижают ее в случае FeFCl ^{58, 82}. По данным ^{86, 87} дибензотетраазааннулен кобальта (CoDTAA) активнее CoTFP в кислом растворе, причем ни донорные, ни акцепторные заме-

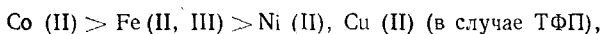
стителю не влияют на скорость электровосстановления кислорода на этом комплексе.

Таким образом, по отношению к реакции электровосстановления молекулярного кислорода исследованные органические лиганды образуют следующие ряды: $\text{Фц} > \text{ТФП} > \text{ДТАА}$ (в щелочных растворах), $\text{ДТАА} > \text{ТФП} > \text{Фц}$ (в кислых растворах).

Еще более существенное влияние на скорость и механизм реакции ионизации молекулярного кислорода на исследованных органических комплексах оказывает природа центрального иона металла^{75-88, 95}. По скорости электровосстановления молекулярного кислорода (независимо от pH) активность металлофталоцианинов изменяется в ряду:



В случае тетрафенилпорфиринов при всех значениях pH^{58, 80, 81, 83-85} и дибензотетраазааннуленов — в кислых и щелочных растворах^{86, 87} комплексы с Co (II) активнее комплексов с Fe (II, III) :



Систематические исследования, проведенные методом дискового электрода с кольцом^{75, 78-81}, позволили установить, какие реакции в сложном процессе восстановления молекулярного кислорода катализируются металлорганическими комплексами и как изменяется соотношение их скоростей при изменении химической структуры катализатора. В кислом растворе в присутствии органических комплексов металлов (Фц , ТФП , ТМФП) имеет место ускорение реакции, идущей до перекиси водорода. В щелочных растворах, помимо этого, в случае FeФц , FeФц_2 , MnФц , MnФц_2 , CoФц_2 и CoТМФП возникает прямая реакция, идущая с разрывом O—O -связи. Установление факта восстановления кислорода до воды без промежуточного образования перекиси водорода⁷⁹ существенно отличается от выводов авторов работ^{73, 74, 76, 77, 82-87}. В этих работах предполагается, что во всех случаях реакция осуществляется только через промежуточное образование перекиси водорода.

В работе⁹⁷ найдена корреляция между электрокаталитической активностью и магнитными свойствами МФц , определяемыми спиновым состоянием центрального иона. Однако, по мнению авторов работы⁹¹, непосредственная связь между величиной магнитного момента и электрокаталитической активностью, напротив, отсутствует. Следует отметить, что в работе⁹¹ использованы данные, полученные на пористых газодиффузионных электродах; это снижает достоверность сделанных выводов из-за возможного искажающего влияния макрокинетических эффектов.

Значительное влияние на величину электрокаталитической активности металлохелатов оказывает природа носителя. Наибольшая активность достигается при использовании различных форм углерода, причем максимальный эффект имеет место в присутствии на поверхности угля щелочных групп⁸²; механизм этих явлений пока не ясен. Исследования, проведенные с α - и β -модификациями Fe(II)Фц , показали, что электрокаталитическая активность α -формы выше^{76, 94}. Измерения электронных спектров в режиме пропускания и отражения показали, что при переходе от β - к α -форме FeФц наблюдается сдвиг полосы при $\sim 15000 \text{ см}^{-1}$ в длинноволновую область. По мнению авторов^{76, 94}, в соответствии с¹³ указанный сдвиг свидетельствует о большей концентрации высокоспинового Fe(III)Фц в α -модификации по сравнению с β -мо-

дификацией. Это обусловлено адсорбцией кислорода в объеме α -формы и переходом большей части Fe(II)Фц в высокоспиновую форму. Катодная поляризация образца из α - FeФц приводит к необратимой потере активности. Предполагается, что повышенная электрохимическая активность обусловлена существованием комплекса $\text{O}_2^- - \text{Fe(III)Фц}$, на котором протекает вторичная адсорбция молекулы кислорода, участвующей в электрохимической реакции^{76, 94}.

Подробные исследования влияния способа синтеза моно- и полимерных FeФц на их электрокаталитическую активность и спиновое состояние центрального иона проведены в²⁰. Авторы установили, что наиболее активен полимер, синтезированный на носителе и включающий Fe(III) с промежуточным спином; наименее активен мономер Fe(II) в триплетном состоянии. Однако остаются неясными состояние FeФц на границе раздела с электролитом и механизм адсорбции молекулярного кислорода.

Проведенный анализ показывает, что основное значение в электрокатализе кислородной реакции имеет локальное взаимодействие молекулы кислорода с молекулой катализатора. Эффекты коллективного взаимодействия могут играть, по крайней мере в случае рассмотренных выше конкретных модельных систем, второстепенную роль. Этот вывод подтверждается данными работы⁸⁸, где не было обнаружено корреляции между электрокаталитической активностью фталоцианинов ряда металлов и их электропроводностью.

Таким образом, в настоящее время путь реакции катодного восстановления кислорода на органических комплексах металлов, в общем ясен. При всех рН на всех исследованных металлопорфинах имеет место восстановление молекулярного кислорода по последовательному механизму, включающему промежуточное образование перекиси водорода. В щелочных растворах (рН 10—14) на ряде органических комплексов помимо этого протекает параллельная реакция восстановления кислорода до воды без промежуточного образования перекиси водорода, т. е. включающая разрыв $\text{O}-\text{O}$ -связи либо в молекуле кислорода, либо, что более вероятно, в молекулярном ионе O_2^- . В случае фталоцианина железа прямая реакция до воды является основной.

3. Кинетика восстановления кислорода

Для выяснения природы замедленной стадии парциальных реакций суммарного процесса восстановления кислорода необходимы исследования кинетических закономерностей в широком интервале значений рН. Такие исследования проведены для $\text{H}_2\text{Фц}$, СоФц , СоФц_i и СоТФП (рис. 3)^{80, 81}. В табл. 1 представлены типичные зависимости кинетических параметров $d\varphi/d \lg i$ и $d\varphi/d \text{pH}$ для исследованных катализаторов в различных экспериментальных условиях. Во всей области рН от 0 до 14 скорость восстановления O_2 до H_2O_2 в присутствии органических комплексов, выше, чем в случае носителя — сажи. При этом (за исключением СоТФП в кислой среде) кинетические параметры реакции восстановления O_2 до H_2O_2 на различных катализаторах близки к параметрам в случае сажи. Имеющее место в большинстве случаев совпадение кинетических параметров восстановления O_2 на органических комплексах и саже указывает на сходный механизм замедленной стадии. Исследования, проведенные на саже⁹⁶ и других углеродистых материалах^{69, 96}, показали, что реакция катодного восстановления кислорода определяется замедленностью стадии перехода первого электрона к адсорбиро-

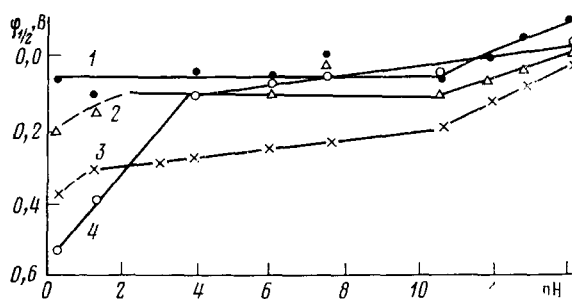
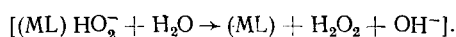
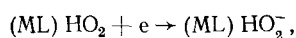
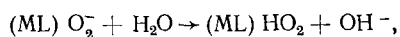
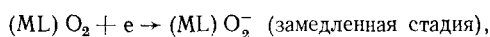
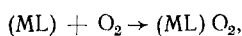


Рис. 3. Зависимость $\phi_{1/2}$ от pH для восстановления O_2 на саже (1), мономере (2) и полимере (3) СоФц, H_2 Фц (2) и СоТФП (4)^{80, 81}

ванной молекуле кислорода (а при обратной реакции анодного окисления перекиси водорода — от O_2^- -иона):



Остальные стадии, приводящие к образованию H_2O_2 (в кислом растворе) или HO_2^- (в щелочном растворе) протекают быстро. В кислых и нейтральных растворах реакция необратима, и $(\partial\phi/\partial pH)_{i=const} = 0$,

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры реакции восстановления кислорода до перекиси водорода на саже и в присутствии органических комплексов *^{80, 81}

pH	$\partial\phi/\partial pH$, мВ	$\partial\phi/\partial \lg i$, мВ
Сажа		
2—10	0	—90 ÷ —120
10—14	—60 ÷ —30	—40 ÷ —50
СоФц		
2—10	0	—100 ÷ —120
10—14	—60 ÷ —30	—40 ÷ —50
СоТФП		
0—4	—110	—100 ÷ —120
4—10	0 ÷ —10	—100 ÷ —120
10—14	—60	—40 ÷ —60

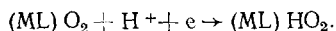
* Близкие значения кинетических параметров наблюдались на пленках фталацианinov толщиной 500—1000 Å, напыленных на пирографитовый электрод.

$\partial\phi/\partial \lg i = 120$ мВ при $\alpha = 0,5$ (α — коэффициент переноса, или бренстедовский коэффициент).

При повышении pH скорость обратной реакции возрастает и система O_2/H_2O_2 (HO_2^-) приближается к обратимому состоянию. Это приводит

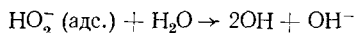
к сдвигу потенциала в отрицательную сторону и к снижению величины $\partial\varphi/\partial \lg i$. Вполне обоснованно можно считать, что и в случае органических комплексов (за исключением СоТФП в кислых растворах) восстановление кислорода протекает по такому же механизму^{80, 81}.

Из описанной выше схемы совершенно выпадает поведение СоТФП в кислых растворах. Это явление очень интересно и заслуживает особого внимания. Формальное объяснение может быть дано на основании предположения о следующем механизме замедленной стадии:



При $\alpha=0,5$ величина $\partial\varphi/\partial \lg i = \partial\varphi/\partial \text{pH} = 120 \text{ мВ}$. Возможно, что изменение механизма восстановления O_2 в кислых растворах на СоТФП и СоТМФП связано с другим характером их протонирования по сравнению с фталоцианинами.

Кинетика восстановления кислорода при различных рН исследована также на мономерах и полимерах фталоцианинов кобальта и железа^{20, 94}. Детальное сопоставление данных этих работ и работ^{75, 79–81} показывает, что между ними имеется определенный параллелизм. В обоих случаях реакция имеет первый порядок по молекулярному кислороду; величина $\partial\varphi/\partial \lg i$ уменьшается с ростом рН, и при $\text{pH} > 13$ составляет $\sim 40 \text{ мВ}$; в щелочных растворах потенциал смещается в отрицательную сторону с ростом рН; наклоны поляризационных кривых на промотированных и непромотированных углеродистых материалах совпадают. Однако, в отличие от^{75, 79–81}, авторы работы²⁰ приходят к выводу, что в щелочных растворах медленной является химическая стадия, включающая разрыв $\text{O}—\text{O}$ -связи:



Ясно, что этот механизм имеет ограниченное значение, так как не позволяет объяснить всей совокупности экспериментальных данных, особенно в нещелочных средах.

В литературе предпринят ряд попыток объяснения электродокаталитического действия металлопорфиринов в реакции катодного восстановления кислорода. Наиболее простым подходом является установление корреляции между электродокаталитической активностью металлопорфиринов и их способностью к окислению⁵⁸, выражаемой первым окислительным потенциалом металлорганического соединения. Действительно, если замедленной стадией является переход электрона с центрального иона, то эти реакции подобны. Хорошая корреляция электродокаталитической активности и окислительного потенциала действительно имеет место для мономеров фталоцианинов Fe, Co и Cu, но значительно ухудшается в случае других лигандов.

В механизме «редокс-катализа», развитом в работах^{66, 67}, связывается активность металлопорфиринов со способностью центрального иона металла переходить в более высокое валентное состояние, т. е. с третьим ионизационным потенциалом. Хелат металла химически окисляется кислородом или одним из промежуточных продуктов реакции до катиона, после чего следует электрохимическая стадия — катодное восстановление катиона до исходного соединения. При таком подходе фактически не рассматривается процесс восстановления кислорода. Кроме того, не учитывается взаимовлияние лиганда и иона металла, которое проявляется, например, в различии рядов активности для фталоцианинов и тетрафенилпорфиринов.

В работах^{20, 77, 78, 84, 85, 94} для объяснения влияния природы центрального иона на скорость реакции электровосстановления кислорода ис-

пользованы результаты квантовохимических расчетов электронной структуры металлзамещенных порфиринов и их комплексов с кислородом, кратко рассмотренные выше (в гл. II). В ¹¹ показано, что стабильные комплексы кислорода с металлопорфиринами (например Fe) образуются при его адсорбции в боковом положении. Молекулярная d_z^2 -орбиталь иона кобальта наиболее благоприятна для связывания молекулы кислорода, поскольку она обладает симметрией, обеспечивающей необходимое взаимное перекрытие орбиталей ⁸⁵. Предполагается, что при адсорбции молекулы кислорода на металлофталоцианинах (тетрафенилпорфиринах) имеет место образование двойной σ — π -связи между $d_{xz}d_{yz}$ и d_z^2 -МО центрального иона и π^* -МО молекулы кислорода. Частичный перенос электрона от центрального иона металла к разрыхляющим π^* -орбиталям атома кислорода ослабляет связь O—O в молекуле. Это способствует ускорению катодного восстановления кислорода.

Так как для образования донорно-акцепторной связи необходимо взаимодействие заполненных орбиталей кислорода с вакантными d_z^2 -орбиталями металла, то наибольшая активность должна быть у комплексов Fe(II, III), Co(II) и Mn(II), тогда как для комплексов Ni(II) и Cu(II) можно ожидать только наличие слабой каталитической активности или полное ее отсутствие *. Увеличение количества обобществленных π -электронов (полимеризация фталоцианинов или введение донорных групп в тетрафенилпорфирин) повышает электронную плотность у центрального иона. Это облегчает перенос электрона на молекулу кислорода и ускоряет ее восстановление. С другой стороны, увеличение степени локализации электрона на адсорбированной молекуле O₂ приводит к ослаблению O—O-связи вплоть до ее разрыва с протеканием прямой реакции до воды. Для объяснения изменения порядка расположения лигандов по активности при переходе от кислых к щелочным растворам следует учитывать возможность протекания реакции на заряженных формах органических комплексов (анионы, катионы), которые, как показано в начале данной главы, могут существовать на поверхности электрода в определенной области значений pH и потенциалов.

Рассмотрение природы электрокаталитических эффектов, проведенное на основе приближенных квантовохимических расчетов, является, конечно, только качественным и оставляет в стороне целый ряд экспериментальных данных, например влияние подложки-носителя ^{58, 74, 82}, кристаллической модификации ^{76, 94}, способа синтеза металлорганического комплекса ^{58, 78, 80}. Для их объяснения необходимо более глубокое (как теоретическое, так и экспериментальное) изучение адсорбционного взаимодействия металлорганических комплексов с компонентами реакции, исследование строения границы раздела органический катализатор/электролит и электронной структуры адсорбированного состояния.

IV. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГАЗОДИФфуЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Высокая активность ряда органических комплексов металлов в реакции электровосстановления молекулярного кислорода позволила использовать их для активации кислородных (воздушных) электродов электрохимических источников тока ^{82, 88, 94, 99–114}, датчиков ¹¹⁵ и других электрохимических устройств. Создание активных и стабильных газодиффузионных электродов требует решения ряда макрокинетических

* Справедливость этого вывода зависит от степени адекватности квантовохимических расчетов экспериментальным данным. О ряде расхождений между ними указано в гл. II.

вопросов оптимального распределения катализатора, электролита и газа в пористой электропроводной матрице с целью максимального развития поверхности для протекания электрохимической реакции⁹². Ниже рассмотрены только данные, имеющие непосредственное отношение к использованию металлорганических комплексов.

Вследствие низкой электропроводности органических комплексов металлов они используются в сочетании с высокодисперсным носителем (углеродистые материалы, порошок никеля). Введение катализатора в носитель осуществляется либо путем их механического смешивания^{93, 100}, либо путем пропитки носителя раствором органического комплекса в концентрированной серной кислоте, или в соответствующем растворителе (пиридин, диметилформамид и т. п.)^{101–114}. Этот способ является наиболее распространенным, так как позволяет добиться равномерного распределения катализатора на поверхности носителя. Используется также метод, включающий синтез металлорганического комплекса непосредственно на поверхности носителя^{91, 105, 116}. Основным конструктивным типом электрода в работах по металлорганическим комплексам являются гидрофобизированные электроды, в которых создание устойчивой границы раздела между газом и электролитом осуществляется путем введения в активную массу гидрофобизатора (полиэтилен, фторопласт), одновременно являющегося связующим. Активная масса наносится на сетчатую или пористую металлическую основу, которая служит токоотводом. Другие подробности конструкции и технологии изготовления электродов изложены в работах^{99–114}.

В щелочном электролите в пористых газодиффузионных электродах целый ряд мономерных фталоцианинов проявляет весьма высокую электрохимическую активность.

Электрохимическая активность кислородных электродов из сажи, промотированной 20% мономеров фталоцианинов металлов в 12 N KOH при 90° C¹⁰², приведена ниже:

Катализатор	—	H ₂ Фц	NiФц	CoФц	MoO ₂ Фц	CoФц	FeФц	MnФц	PtФц	PdФц
<i>i</i> , мА/см ² , при $\varphi_r = 0,80$ В	40	60	8	60	70	130	120	140	110	140

Скорость электровосстановления кислорода на фталоцианинах железа, кобальта, марганца, платины и палладия в несколько раз выше, чем на чистой саже. Интересно отметить, что введение в сажу безметалльного фталоцианина увеличивает скорость реакции в ~1,5 раза. Переход от мономера к полимеру (рис. 4) в случае фталоцианинов кобальта, молибдена и меди приводит к возрастанию плотности тока в 2–3 раза¹⁰². Аналогичный эффект в случае полимерного фталоцианина железа наблюдался в работе¹⁰⁸. Для полимера фталоцианина кобальта проведены исследования влияния способа его получения на активность газодиффузионных электродов¹⁰².

Активность и стабильность газодиффузионных электродов существенным образом зависят также от их макрокинетических параметров, которые определяются пористой структурой гидрофобизированного активного слоя и распределением в нем электролита и газа. Наиболее подробно эти вопросы исследованы в работах^{117, 118} на примере гидрофобизированных электродов на основе сажи, промотированной полимерным фталоцианином кобальта. По данным ртутной порометрии, при содержании до 10 масс. % СоФц не оказывает влияния на структуру электрода. Увеличение количества СоФц до 20 масс. % приводит к воз-

растанию общей пористости; до 40 масс. % — к блокировке части узких пор. Исследования методом ртутной порометрии с замороженным электролитом ¹¹⁹ показали, что введение СоФц_и при одном и том же содержании фторопласта приводит к значительному возрастанию жидкостной пористости.

Корреляция между плотностью тока, снимаемой с газодиффузионного электрода, и жидкостной пористостью указывает на прямую связь между структурой и электрохимической активностью электродов. Оптимизация структуры активного слоя электрода в работах ^{102, 118} позволила

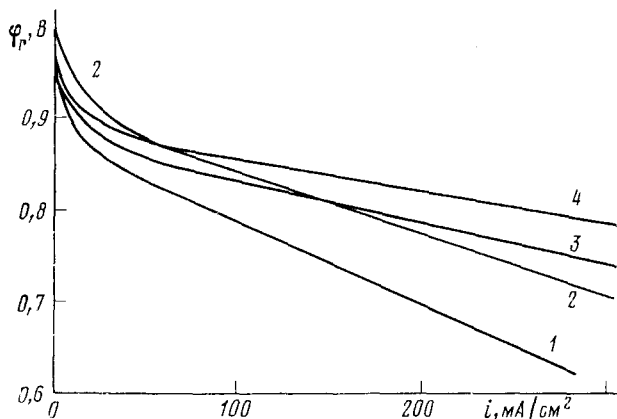


Рис. 4. Поляризационные кривые восстановления O_2 на пористых угольных электродах, промотированных полифталоцианинами в 12 N КОН 90° С; 1 — MnФц_и, 2 — CuФц_и, 3 — O_2 MoФц_и, 4 — СоФц_и [102]

осуществить генерацию тока в режиме, близком к наиболее оптимальному — внутрикинетическому ⁹². Величина кажущейся энергии активации для пористых электродов, промотированных СоФц_и и FeФц при $\phi_r = 0,83$ В составляет 4—5 ккал/моль, что подтверждает преимущественно кинетический характер процесса. Наиболее высокие электрохимические характеристики в щелочном электролите (0,3 А/см² при $\phi_r = 0,80$ В) имеют угольные электроды, промотированные полимером фталоцианина кобальта.

Актуальной задачей в области электрохимических источников тока является разработка кислородного (воздушного) катода для кислых сред, не содержащего дефицитных металлов. Решение этой проблемы позволит избежать сложностей, связанных с карбонизацией щелочных электролитов при использовании органических топлив или загрязненного водорода и кислорода воздуха в качестве окислителя. Однако до настоящего времени в литературе отсутствует описание каких-либо достаточно стабильных в кислых средах неорганических катализаторов, не содержащих драгоценных металлов. Весьма перспективны в этом отношении некоторые органические комплексы металлов.

В табл. 2 сопоставлены электрохимические характеристики описанных в литературе угольных кислородных электродов, промотированных органическими комплексами металлов (для кислых сред) ^{82, 85, 103–107, 109, 111–114, 120, 121}. По данным ⁸², потенциал угольного кислородного электрода, промотированного FeФц_и, при плотности тока 10 мА/см² составляет 0,85 В; однако электроды нестабильны. В работах ^{88, 106, 107} путем модификации метода синтеза полифталоцианина железа удалось добиться определенной стабилизации работы электродов. Нестабильность в кислом растворе электрохимических характеристик кислородных угольных электродов, содержащих фталоцианины, связана, вероятно, с частичной диссоциацией тетрабензотетраазапорфиновых комплексов в кислых растворах. Отрицательное влияние может оказывать также перекись водо-

ТАБЛИЦА 2

Электрохимические характеристики угольных электродов, промотированных органическими комплексами металлов, 3—6 *N* H₂SO₄, 25—30° С (τ — длительность работы)

Активный слой	Φ_r , В, при i , мА/см ²				τ , час	Ссылки
	10	20	40	50		
Сажа + СоФц ₄ + полиэтилен	0,70	0,60	0,50	0,43	—	82
Сажа + FeФц ₄ + полиэтилен	0,85	0,78	0,72	0,70	—	82
Norit BRX + 50% FeФц ₄ + фторопласт	—	0,80	0,75	—	400	88, 106
Уголь + FeФц ₄ + фторопласт	0,78	0,71	0,60	0,56	1000	107
Norit BRX + СоФц ₄ + фторопласт	0,72	0,69	0,64	—	150	103, 104
Norit FNX + СоТМФП + фторопласт	0,75	0,70	0,65	0,63	300	85
Уголь АГ-3 + высокомолекулярное соединение на основе СоТМФП	0,82	0,79	0,76	0,75	10000	120, 121

рода, которая образуется в кислых растворах в качестве промежуточного продукта восстановления кислорода^{80, 81}. Перекись водорода окисляет фталоцианины металлов с расщеплением макрокольца⁴. Это, по-видимому, ограничивает непосредственное использование металлосодержащих порфириновых комплексов в кислых электролитах.

Известно, что термическая обработка органических полупроводников при температурах до 1200°С приводит к образованию пирополимеров, характеризующихся узкой запрещенной зоной и существенно большей электропроводностью. В результате такой термообработки получают, по-видимому, полимеры из высоконенасыщенных молекул ароматической структуры¹²², обладающие высокой химической стабильностью. Эта группа полимерных соединений является весьма перспективной для электрокатализа.

В работе¹²³ для активации кислородного электрода в кислом электролите использован пиролизированный при 600—1000°С полиакрилонитрил. При плотности тока 50—80 мА/см² потенциал такого электрода составляет 0,7 В; однако при испытаниях на длительность плотность тока заметно снижается.

В работе¹²¹ предложен метод изготовления катализатора на основе угля, промотированного органическими комплексами кобальта (ТФП, ТМФП, Фц), который обеспечивает длительную (свыше 10 000 час) стабильную работу кислородных (воздушных) электродов в кислом (4,5 *N* H₂SO₄) электролите. Смесь угля и органического комплекса (например СоТМФП) подвергали термической обработке в атмосфере инертного газа (гелия) при 800—900°С. Термическая обработка не изменяет исходную активность исследованных катализаторов, но оказывает существенное влияние на стабильность их работы¹²⁰.

По данным рентгеноструктурного и элементного анализов в результате термообработки хелатов кобальта получают новые высокомолекулярные соединения, химическая стабильность которых в серной кислоте значительно выше, чем для исходных соединений.

Проведенные исследования показали, что термообработка не изменяет основных параметров пористого активного слоя: общей пористости, а также соотношения жидкостных и газовых пор. Как следует из данных,

Влияние температуры термообработки (t) на длительность работы (τ) угольных кислородных электродов с 5 масс. % СоТМФП в 4,5 N H_2SO_4 при $i = 10 \text{ мА/см}^2$ показано ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	400	600	700	800	900	1000
$\tau, \text{час}$	150	350	500	10000	10000	10000

полученных методом дискового электрода с кольцом, определяющую роль в стабилизации электрохимических характеристик электродов с термообработанными катализаторами играют микрокинетические факторы. В случае термически стабилизированных катализаторов имеет место увеличение на порядок по сравнению с исходными органическими комплексами скорости превращения перекиси водорода, что приводит к снижению ее концентрации в порах активного слоя и к стабилизации работы кислородных электродов в кислом электролите.

У. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И ДРУГИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

По сравнению с реакцией электровосстановления молекулярного кислорода другие электрокаталитические реакции на органических комплексах металлов изучены менее подробно.

1. Реакции перекиси водорода

Исследование электродного поведения перекиси водорода представляет интерес с различных точек зрения. Как показано выше, в ряде случаев перекись водорода является промежуточным продуктом восстановления кислорода, и ее дальнейшее превращение определяет эффективность работы кислородного (воздушного) катода. С другой стороны, реакция разложения перекиси водорода используется в качестве модельной в исследованиях гетерогенного катализа на органических комплексах. При этом, как правило*, не учитывается возможность протекания на комплексах, обладающих полупроводниковыми свойствами, электрохимических реакций перекиси водорода.

Качественные исследования катодного восстановления перекиси водорода на фталоцианинах некоторых металлов проведены в работах^{73, 88, 106}. В^{88, 106} каталитическая активность образцов СоФц и FeФц в реакции разложения перекиси водорода сопоставлена с величиной их удельной электропроводности. Отсутствие корреляции между этими параметрами заставило авторов приписать катализную активность фталоцианинов акцепторным местам, которыми, по их мнению, служат дефекты, нарушения и т. п.

Подробные исследования химических и электрохимических реакций перекиси водорода на мономерах фталоцианинов железа и кобальта и полимерном фталоцианине кобальта проведены в работе¹²⁴. Сочетание методов поляризационных измерений, газометрии и изотопного анализа кислорода, выделяющегося при разложении $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$, позволило отдельно исследовать химические и электрохимические реакции перекиси водорода. На рис. 5 представлены типичные поляризационные и газометрические кривые для СоФц. При катодной поляризации электрода (кривая 1) имеет место восстановление H_2O_2 , а при анодной — ее окисление с выделением молекулярного кислорода (кривая 2). Кроме того,

* Исключение составляют работы С. З. Рогинского с сотр.⁷

имеет место разложение H_2O_2 по химическому механизму. На это указывает максимум на кривой зависимости газовой выработки от потенциала, в области которого реакция разложения H_2O_2 бимолекулярна. При более анодных или более катодных потенциалах порядок реакции уменьшается до 1. Результаты изотопного анализа кислорода, выделяющегося

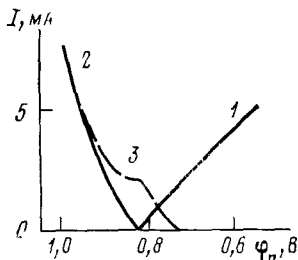
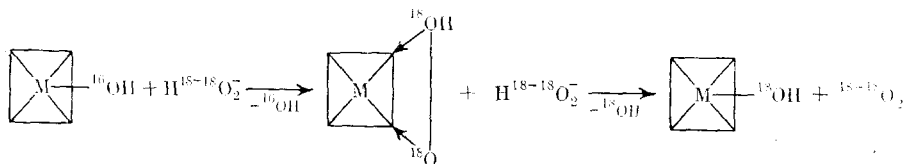
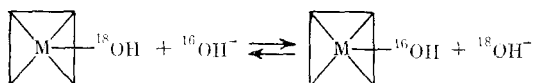


Рис. 5. Поляризационные (1, 2) и газометрическая (3) кривые в 1 N KOH с 5×10^{-3} N H_2O_2 на пирографитовом электроде, покрытом СоФЦ⁸⁰

при разложении H_2O_2 с меткой ^{18}O , указывают на отсутствие разрыва O—O-связи в молекуле кислорода. Эти данные позволяют предположить следующий механизм (например, в щелочных растворах) распада перекиси водорода при стационарном потенциале:

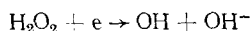


Затем протекает быстрый изотопный обмен:



Поэтому выделяющийся кислород имеет изотопный состав исходной перекиси водорода. Функционирование молекулы фталоцианина возможно лишь после завершения всей цепи. Промежуточные соединения, комплексы фталоцианина с адсорбированной одной или двумя молекулами (ионами) H_2O_2 являются по существу комплексами Чанса и Огури, образующимися в процессе разложения перекиси водорода катализом.

При наложении электрохимической поляризации центральный ион металла получает возможность отдавать или принимать электроны, что обеспечивает протекание стационарной электрохимической реакции и приводит к изменению порядка реакции до единицы. На основании результатов кинетических измерений в работе¹²⁴ предложен механизм анодного окисления и катодного восстановления перекиси водорода на фталоцианинах кобальта и железа. По характеру зависимости кинетики катодной реакции от pH можно выделить две области: при $\text{pH} > 12$: $\partial\varphi_{\text{к}}/\partial\text{pH} \approx 120 \text{ мВ}$; при $\text{pH} < 12$: $\partial\varphi_{\text{к}}/\partial\text{pH} \approx 0$. Это свидетельствует о контроле катодной реакции замедленностью стадии:



Как по химической (каталазной), так и по электрохимической активности исследованные фталоцианины образуют последовательность: $\text{СоФц} > \text{FeФц} > \text{СоФц}$.

2. Фотокаталитические реакции

Как отмечалось выше (см. гл. II), фталоцианины являются фотопроводниками. При освещении в области длин волн 0,5—0,8 мкм в тонких слоях фталоцианинов происходит образование свободных носителей заряда — возникает внутренний фотоэффект. При этом концентрация свободных носителей может возрасти более чем на два порядка^{1, 65} в случае $\text{Н}_2\text{Фц}$. В последнее время появилось несколько работ^{125–128}, в которых изучалось влияние освещения на процесс электровосстановления кислорода на фталоцианинах 2Н , Cu , Co , Fe либо напыленных на

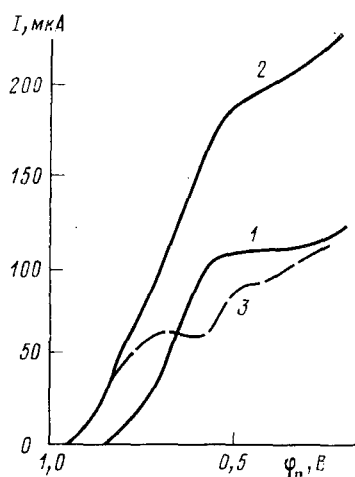


Рис. 6. Поляризационные кривые восстановления O_2 на пленке $\text{H}_2\text{Фц}$ (100 Å) в 0,1 N КОН: 1 — без освещения, 2 — при освещении белым светом; 3 — фототок⁸⁰

подложку (пирографит, Au , Pt и т. п.)^{125, 126, 128}, либо осажденных из растворов на поверхность ртутной капли¹²⁷. Отмечается, что на фотоактивность, как и на темновую активность, существенное влияние оказывает природа центрального иона^{125, 127}, материал подложки^{125–128} и pH раствора¹²⁵. Наибольшее влияние свет оказывает на скорость электровосстановления кислорода на $\text{H}_2\text{Фц}$, фотоэлектрохимическая активность убывает в последовательности: $\text{H}_2\text{Фц} > \text{CuФц} > \text{СоФц}$, FeФц .

Таким образом, при освещении электрода наблюдается обратный, по сравнению с темновыми условиями, порядок электрокаталитической активности фталоцианинов в реакции восстановления кислорода. В работах^{125, 126, 128} предполагается, что под действием света происходит увеличение концентрации ионов O_2^- без изменения механизма реакции электровосстановления кислорода. Согласно¹²⁷, под действием света происходит увеличение скорости катодного восстановления перекиси водорода. На рис. 6 приведены поляризационные кривые восстановления кислорода на тонкой пленке $\text{H}_2\text{Фц}$, напыленной на пирографит, в 0,1 N КОН. Фототок (кривая 3) превышает или равен темновому току, что, по-видимому, указывает на изменение механизма реакции при освещении $\text{H}_2\text{Фц}$, а именно на возникновение прямой реакции до воды.

3. Другие реакции

Согласно патентным данным, органические комплексы металлов начинают использовать для активации реакций электроокисления окиси углерода¹²⁹, водорода^{110, 130}, гидразина^{129, 130}, ряда органических соеди-

ТАБЛИЦА 3

Сопоставление электрохимической активности органических комплексов в реакциях окисления

Соединение	Катализатор	Скорость окисления	Ссылки
НСООН	СоДТАА	11,0 мА/мг ($\varphi_r = 0,5 В$), 2 N H ₂ SO ₄	129
	СоДТАА, термообработанный	6,8 мА/мг ($\varphi_r = 0,35 В$), 2 N H ₂ SO ₄	131
N ₂ H ₄	СоДТАА	7,5 мА/мг ($\varphi_r = 0,5 В$), 2 N H ₂ SO ₄	129
	Со-бис-1-гидроксинантрахинон	10 мА/см ² ($\Delta\varphi = 0,1 В$), КОН	130
H ₂	PdФц	500 мА/см ² ($\varphi_r = 0,5 В$), 2 M H ₂ SO ₄	130

нений (метанол ¹³⁰, муравьиная ^{129, 131} и щавелевая ¹²⁹ кислоты) и электровосстановления углекислого газа ¹³² (табл. 3). Как и в реакции электровосстановления кислорода, здесь используются фталоцианины, тетрафенилпорфирины, дибензотетраазааннулены ряда металлов. Активными в реакции окисления органических и неорганических соединений являются фталоцианин без металла, фталоцианины Cu, Pd, Cr, VO, тетрафенилпорфирины Ni, Zn, Pt, т. е. соединения, малоактивные в реакции электровосстановления кислорода. Для реакции электровосстановления углекислого газа исследовались мономеры фталоцианинов Co, Ni, Mn, Pd, Cu и Fe ¹³². Высокая скорость электровосстановления CO₂ до щавелевой и глюконовой кислот наблюдалась только в присутствии СоФц и NiФц. Механизм этих реакций не исследовался, но, по-видимому, эти работы являются перспективными и будут развиваться как в направлении расширения круга электрохимических реакций и каталитически активных органических соединений, так и в теоретическом плане.

* * *

Интенсивные исследования в области электродокаталитиза на органических комплексах металлов ведутся в течение последних пяти лет. Однако за этот короткий период достигнуты заметные успехи как с точки зрения понимания природы электродокаталитической активности, так и с точки зрения возможности практического использования органических катализаторов для активации электрохимических реакций. Показано, что основную роль играет локальное взаимодействие компонентов электрохимической реакции с молекулой катализатора. В случае электровосстановления кислорода направление и скорость процесса определяются природой центрального иона металла органического комплекса и, следовательно, характером адсорбционного взаимодействия с ним молекулы кислорода. Детальные кинетические исследования позволили предложить феноменологические схемы электродных реакций. Установлено, что некоторые металлопорфирины являются перспективными электродокатализаторами для щелочных электролитов. Новые возможности, особенно в кислых средах, открывает применение термически стабилизированных высокомолекулярных соединений.

Задачей дальнейших исследований является расширение круга электродокаталитически активных систем и электродокаталитических реакций. В области теоретических исследований необходимо углубленное изучение адсорбционного взаимодействия компонентов реакции с катализатором, которое обуславливает основные эффекты электродокаталитиза. Это

требует развития комбинированных физико-электрохимических методов изучения строения границы раздела органический катализатор/электродит.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Moser, A. L. Thomas, Phthalocyanine Compounds, Reinhold Publ., N. Y., 1963.
2. I. E. Falk, Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier Publ., N. Y., 1964.
3. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, «Наука», М., 1970.
4. Л. П. Каюшин, З. П. Грибова, О. А. Азизова, Электронный парамагнитный резонанс фотопроцессов биологических соединений, «Наука», М., 1973.
5. А. Н. Сидоров, В. Г. Маслов, Успехи химии, 44, 577 (1975).
6. W. Hapke, Z. Chem., 9, 1 (1969).
7. С. З. Рогинский, Электронные явления в гетерогенном катализе, «Наука», М., 1975.
8. С. А. Борисенкова, А. П. Руденко, Вестн. МГУ, 17, 3 (1976).
9. Y. Niwa, H. Kobayashi, T. Tsuchiya, J. Chem. Phys., 60, 799 (1974).
10. A. M. Schaffer, M. Gouterman, Theor. Chim. Acta, 25, 63 (1972).
11. M. Zerner, M. Gouterman, H. Kobayashi, Там же, 6, 363 (1966).
12. R. Taube, Z. Chem., 6, 6 (1966).
13. S. C. Mathur, J. Singh, Int. J. Quant. Chem., 6, 57 (1972).
14. M. J. Stillman, A. J. Thomson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 70, 805 (1974).
15. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомол. соед., 10A, 384 (1968).
16. Д. Ингрэм, Электронный парамагнитный резонанс в биологии, «Мир», М., 1972.
17. A. Wolberg, J. Manassen, J. Am. Chem. Soc., 92, 2982 (1970).
18. F. A. Walker, Там же, 92, 4235 (1970).
19. B. M. Dale, R. J. P. Williams, P. R. Edwards, C. E. Johnson, J. Chem. Phys., 49, 3445 (1968).
20. A. J. Appleby, J. Fleisch, M. Savy, J. Catal., 44, 281 (1976).
21. C. G. Barraclough, R. L. Martin, S. Mitra, R. S. Sherwood, J. Chem. Phys., 53, 1638 (1970).
22. C. G. Barraclough, R. L. Martin, S. Mitra, R. S. Sherwood, Там же, 53, 1643 (1970).
23. D. C. Grenoble, H. D. Drickamer, Там же, 55, 1624 (1971).
24. В. М. Мамаев, Г. В. Пономарев, С. З. Зенин, Р. П. Евстигнеева, Теор. и эксп. химия, 6, 40 (1970).
25. Б. Д. Березин, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 14, 336 (1971).
26. J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. H. Felton, J. Am. Chem. Soc., 92, 3451 (1970).
27. I. H. Fuhrhop, K. M. Kadish, D. G. Davis, Там же, 95, 5140 (1973).
28. D. W. Clack, I. R. Yandle, Inorg. Chem., 11, 1738 (1972).
29. А. П. Бобровский, А. Н. Сидоров, Ж. структ. химии, 17, 63 (1976).
30. M. J. Stillman, A. J. Thomson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 70, 790 (1974).
31. L. D. Rollman, R. T. Iwamoto, J. Am. Chem. Soc., 90, 1455 (1968).
32. C. Ercolani, C. Neri, Chem. Commun., 1967, 1715.
33. C. Ercolani, C. Neri, G. Sartori, J. Chem. Soc. (A), 1968, 2123.
34. P. L. Picuilo, G. Rupprecht, W. Scheidt, J. Am. Chem. Soc., 96, 5293 (1974).
35. B. B. Wayland, L. W. Olson, Там же, 96, 6037 (1974).
36. W. R. Scheidt, M. E. Frisse, Там же, 97, 17 (1975).
37. W. R. Scheidt, P. L. Picuilo, Там же, 98, 1913 (1976).
38. C. J. Welchler, D. L. Anderson, F. Basolo, Там же, 97, 6707 (1975).
39. V. Stynes, B. R. James, Там же, 96, 2733 (1974).
40. Shie-Ming Peng, J. A. Ibers, Там же, 98, 8032 (1976).
41. I. Collamati, C. Ercolani, G. Rossi, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 12, 799 (1976).
42. B. B. Wayland, D. Mohajer, Chem. Commun., 1972, 776.
43. Y. Iwamoto, T. Kwan, J. Catal., 18, 354 (1970).
44. D. W. Wagnerowa, E. Schwerfnerova, J. Veprek-Siska, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 1980 (1974).
45. D. V. Stynes, B. R. James, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 95, 1796 (1973).
46. F. A. Walker, Там же, 95, 1154 (1973).
47. K. M. Kadish, M. M. Morrison, III Int. Symp. on Bioelectrochemistry, Juelich, 1975, p. 100.
48. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 15, 12 (1973).
49. Б. Д. Березин, Л. Н. Шляпова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 14, 1665 (1971).
50. Т. И. Андрианова, А. И. Шерле, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 3, 531 (1973).
51. Ф. Штайнбах, Кинетика и катализ, 16, 1094 (1975).
52. E. Kwaskowska-Ches, K. Fried, H. Przywarska-Boniecka, J. J. Ziolkowski, React. Kinet. Catal. Letters, 2, 425 (1975).
53. F. Steinbach, K. Hiltner, Z. phys. Chem., 83, 128 (1973).

54. H. Kropf, O. J. Witt, Там же, 76, 331 (1971).
55. N. N. Ionescu, R. H. Schuster, D. Trestianu, A. Mihailescu, Z. Chem., 15, 496 (1975).
56. J. Manassen, A. Bar-Ilan, J. Catal., 17, 86 (1970).
57. A. Bar-Ilan, J. Manassen, Intra-Science, Chem. Rept., 6, 65 (1972).
58. J. Manassen, J. Catal., 33, 133 (1973).
59. A. Bar-Ilan, J. Manassen, Там же, 33, 68 (1974).
60. А. Д. Симонова, Н. П. Кейер, Н. Н. Кундо, Е. К. Мамаева, Г. В. Глазнева, Кинетика и каталлиз, 14, 988 (1973).
61. J. K. Acres, D. D. Eley, Trans. Faraday Soc., 60, 1157 (1964).
62. Б. Д. Березин, А. Н. Шляпова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 12, 1641 (1968).
63. С. Д. Левина, Т. И. Андрианова, М. М. Сахаров, О. А. Головина, К. П. Лобанова, З. А. Ротенберг, Ж. физ. химии, 40, 1229 (1966).
64. P. Waldmeier, H. Sigel, Chimia, 24, 196 (1970).
65. Ф. Ф. Волькенштейн, Физикохимия поверхности полупроводников, «Наука», М., 1973.
66. М. Р. Тарасевич, Электрохимия, 9, 599 (1973).
67. М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина, Там же, 6, 376, 372 (1970).
68. М. Р. Тарасевич, В. С. Вилинская, Там же, 8, 1489 (1972).
69. М. Р. Тарасевич, Ф. З. Сабиров, Р. Х. Буриштейн, Там же, 7, 404 (1971).
70. А. М. Хуторной, Г. И. Захаркин, М. Р. Тарасевич, Ж. физ. химии, 50, 255 (1976).
71. М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина, В. Ю. Филиновский, Р. Х. Буриштейн, Электрохимия, 6, 1522 (1970).
72. H. S. Wroblowa, Yen-Chi Pan, G. Razumney, J. Electroanal. Chem., 69, 195 (1976).
73. A. Kozawa, V. E. Zilonis, R. J. Brodd, J. Electrochem. Soc., 117, 1470, 1474 (1970).
74. A. Kozawa, V. E. Zilonis, R. J. Brodd, Там же, 118, 1705 (1971).
75. М. Р. Тарасевич, В. А. Богдановская, Bioelectrochem. Bioenerg., 2, 69 (1975).
76. M. Savy, G. Magner, G. Perslerbe, Compt. rend., 275, 163 (1972).
77. M. Savy, C. Bernard, G. Magner, Electrochim. Acta, 20, 383 (1975).
78. V. E. Kazarinov, M. R. Tarasevich, K. A. Radyshkina, V. N. Andreev, J. Electroanal. Chem., 100, 225 (1979).
79. К. А. Радюшкина, М. Р. Тарасевич, С. И. Андрусева, Электрохимия, 11, 1079 (1975).
80. М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 19, 1639 (1976).
81. М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина, С. И. Андрусева, Bioelectrochem. Bioenerg., 4, 3 (1977).
82. H. Jahnke, M. Schönborn, Comptes Rendus Troisiemes, Journees Internationales d'Etude des Piles a Combustible, 1969, Presses Acad. Europeennes, Bruxelles, p. 60.
83. H. Alt, H. Binder, W. Lindner, G. Sandstede, J. Electroanal. Chem., 31, Appl. 19 (1971).
84. H. Alt, H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede, Electrochim. Acta, 17, 873 (1972).
85. H. Alt, H. Binder, G. Sandstede, J. Catal., 28, 8 (1973).
86. F. Beck, W. Dammert, J. Heiss, H. Hiller, R. Polster, Z. Naturforsch., A-28, 1009 (1973).
87. F. Beck, J. Appl. Electrochem., 7, 239 (1977).
88. H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz, E. Zimmerhackl, Ber. Buns. Gesellschaft., 77, 843 (1973).
89. В. С. Багоцкий, М. Р. Тарасевич, В. Ю. Филиновский, Электрохимия, 6, 84 (1972).
90. Г. Я. Слайдин, В. С. Багоцкий, М. Р. Тарасевич, Л. Ю. Балодэ, Я. Б. Шимшелевич, Г. В. Штейнберг, Я. Э. Чаксте, Материалы IV Всесоюз. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, 1974, стр. 346.
91. R. Dabrowski, M. Matysiak, Z. Witkiewicz, Electrochemical Power Sources, Praha, 1975, p. 178.
92. Ю. А. Чизмаджев, В. С. Маркин, М. Р. Тарасевич, Ю. Г. Чирков, Макрокинетика процессов в пористых средах, «Наука», М., 1971.
93. К. А. Радюшкина, М. Р. Тарасевич, С. И. Андрусева, Ж. физ. химии, 52, 1311 (1978).
94. M. Savy, P. Andro, G. Bernard, G. Magner, Electrochim. Acta, 18, 191 (1973).
95. W. Beyer, F. Sturm, Angew. Chem., 84, 154 (1972).
96. С. И. Андрусева, М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина, Электрохимия, 13, 253 (1977).
97. J. P. Randin, Electrochim. Acta, 19, 83 (1974).
98. R. J. Taylor, A. A. Humffray, J. Electroanal. Chem., 64, 63 (1975).
99. P. Jasinski, J. Electrochem. Soc., 112, 526 (1965).
100. H. Tanaka, A. O. Negishi, J. Ono, Denki Kagaku, 39, 596 (1971).
101. К. А. Радюшкина, Р. Х. Буриштейн, Б. Д. Березин, М. Р. Тарасевич, С. Д. Левина, Электрохимия, 9, 410 (1973).
102. К. А. Радюшкина, О. А. Левина, М. Р. Тарасевич, Р. Х. Буриштейн, Б. Д. Березин, О. А. Кофман, Л. П. Шорманова, Там же, 11, 989 (1975).
103. M. Musilova, J. Mrha, J. Jindra, J. Appl. Electrochem., 3, 213 (1973).
104. L. J. Johansson, J. Mrha, R. Larsson, Electrochim. Acta, 18, 255 (1973).

105. J. A. S. Bett, J. T. Lemquist, Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Progr., 13, 44 (1969).
106. H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz, E. Zimmerhackl, Ber. Buns. Gesellschaft., 76, 1104 (1972).
107. Chr. Kretzschmar, K. Wiesener, Z. phys. Chem., 257, 39 (1976).
108. A. J. Appleby, M. Savy, Electrochim. Acta, 21, 567 (1976).
109. Франц. пат. 1582905 (1969); С. А. 73: 5165 (1970).
110. Пат. США 3585079 (1971); С. А., 77, 13245 (1972).
111. Заявка ФРГ. 2046354 (1972); С. А., 77: 69412 (1972).
112. Заявка ФРГ 2049008 (1973); С. А., 78, 91840 (1973).
113. Франц. пат. 2100585 (1972); С. А., 78, 51860 (1973).
114. Заявка ФРГ 2549083 (1977); С. А., 87, 104469 (1977).
115. S. J. Yao, M. Michuda, F. Markley, S. K. Wollson, Инф. бюл. Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и топливные элементы, 4, 141 (1974).
116. С. Н. Побединский, А. А. Трофименко, М. И. Базанов, А. Н. Александрова, К. Н. Белоногов, М. И. Альянов, III Всесоюз. симп. по кинетике и механизму реакций с участием комплексных соединений, Иваново, 1974, с. 102.
117. А. В. Дрибинский, М. Р. Тарасевич, Р. Х. Буриштейн, Н. Н. Лежнев, К. А. Радюшкина, О. А. Левина, Р. И. Зусман, Электрохимия, 14, 22 (1978).
118. А. В. Дрибинский, М. Р. Тарасевич, Р. Х. Буриштейн, К. А. Радюшкина, О. А. Левина, Там же, 13, 1631 (1977).
119. А. В. Дрибинский, М. Р. Тарасевич, Р. Х. Буриштейн, Там же, 7, 1144 (1971).
120. В. С. Багоцкий, М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина, О. А. Левина, С. И. Андрусева, ДАН СССР, 233, 889 (1977).
121. О. А. Левина, К. А. Радюшкина, Авт. свид. СССР № 542416 (1975); Бюлл. изобр., 1977, № 27, 205.
122. А. А. Берлин, Успехи химии, 44, 502 (1975).
123. G. Richter, G. Luft, Ber. Buns. Gesellschaft., 76, 1105 (1972).
124. Г. И. Захаркин, М. Р. Тарасевич, Электрохимия, 11, 1019 (1975).
125. Г. А. Алферов, В. И. Севастьянов, Там же, 11, 827 (1975).
126. В. И. Севастьянов, Г. А. Алферов, А. Н. Асанов, Г. Г. Комиссаров, Биофизика, 20, 1004 (1975).
127. Yu. S. Schumov, M. Heyrovsky, J. Electroanal. Chem., 65, 469 (1975).
128. B. Schreiber, M. Savy, Compt. rend., 282, 787 (1976).
129. Заявка ФРГ 2128842 (1972); С. А., 78, 79028 (1973).
130. Пат. США 3617388 (1971); РЖХим., 1972, 9А158.
131. H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, Top. Cur. Chem., 61, 133 (1976).
132. S. Meshitsuka, M. Ichikawa, K. Tamaru, Chem. Commun., 5, 158 (1974).

Институт электрохимии
АН СССР, Москва