

Научная статья

УДК 547.835.1

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-45-51>

Подходы к оценке энергии активации процесса генерации молекулярного водорода в присутствии производных акридина

Людмила Александровна Климаева, Милена Александровна Ключнева

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва,
Саранск, Россия

Аннотация. Проведенные ранее исследования показали, что создание электрокаталитических систем на основе органических молекул можно по праву считать наиболее перспективным направлением в области электрокатализа ввиду их характеристик, а также возможности их варьирования. В связи с этим важно подробно изучить закономерности протекания каталитического процесса. В представленной статье, с помощью метода циклической вольтамперометрии и теоретических данных, рассчитана энергия активации процесса, протекающего в растворах солей акридина. Полученные данные позволят более детально подойти к разработке безметалльных электрокатализаторов для получения молекулярного водорода.

Ключевые слова: молекулярный водород; электрокатализ; энергия активации; циклическая вольтамперометрия.

Для цитирования: Климаева Л.А., Ключнева М.А. Подходы к оценке энергии активации процесса генерации молекулярного водорода в присутствии производных акридина // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2022. Т. 12, № 1. С. 45–51. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-45-51>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-45-51>

Approaches to evaluation the activation energy of hydrogen evolution reaction process in the presence of acridine derivatives

Ludmila A. Klimaeva, Milena A. Klochneva

Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

Abstract. Previous studies have shown that the developing of electrocatalytic systems based on organic molecules can be considered as the most promising direction in the field of electrocatalysis due to their characteristics, as well as the possibility of their variation. In this regard, it is important to study in detail the regularities of the catalytic process. In the presented article, using the method of cyclic voltammetry and theoretical data, the activation energy of the process proceeding in solutions of acridine salts will be calculated. The data obtained will allow a more detailed approach to the development of metal-free electrocatalysts for the production of molecular hydrogen.

Key words: molecular hydrogen, electrocatalysis, activation energy, cyclic voltammetry

For citation: Klimaeva, L.A. and Klochneva, M.A. (2022) “Approaches to evaluation the activation energy of hydrogen evolution reaction process in the presence of acridine derivatives”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 45–51. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-45-51>.



Ввиду стремительного увеличения энергетических нужд населения и уменьшения запасов ископаемых источников топлива, в последние десятилетия все больше внимания мирового сообщества концентрируется на вопросе создания альтернативных видов энергии [1, 2]. Одним из наиболее перспективных кандидатов для этих целей считается молекулярный водород [3–5].

Экологически чистым вариантом получения молекулярного водорода является электролиз воды: его использование в топливных элементах позволяет получать молекулярный водород из наиболее доступного и практически безграничного источника – воды, и превращать его обратно в воду и электричество, обеспечивая экологичность и возобновляемость процесса.

Однако рациональное использование возобновляемых источников энергии может быть целесообразным только лишь при конверсии полученного электричества в другие виды энергии, чаще всего – в энергию химических связей. Последующее использование полученного молекулярного водорода, например в топливных элементах, позволяет получить электроэнергию именно тогда, когда это необходимо. Тем не менее, существенным препятствием, тормозящим активное внедрение электрокаталитического получения молекулярного водорода во многие области техники, является использование ценных и малодоступных элементов: платины и металлов платиновой группы, используемых в качестве катализаторов [6]. К настоящему моменту синтезировано множество комплексов переходных металлов [7–11], которые обладающих достаточно высокой активностью в электрокаталитической генерации водорода, в том числе превосходящих природные

гидрогеназы по каталитической активности и химической устойчивости [12, 13]. Несмотря на это, ни один из всего существующего многообразия синтетических комплексов не сочетает в себе приемлемых значений перенапряжения с относительной дешевизной, высокой активностью и стабильностью, что позволило бы ему стать конкурентоспособным на современном рынке.

Ранее коллективом авторов были разработаны инновационные электрокаталитические системы для получения молекулярного водорода на основе 10-метил-9-фенилакридиний иодида [14, 15]. По результатам полученных электрохимических данных был предложен наиболее вероятный каталитический механизм процесса электрохимического генерирования молекулярного водорода в присутствии 10-метил-9-фенилакридиний иодида [16]. Тем не менее, для предложенного механизма были мало изучены основные термодинамические параметры, а именно – энергия активации процесса.

В представленной статье описаны электрохимические и термодинамические характеристики систем, на основе акридина и его производных – 9-фенилакридина и 10-метил-9-фенилакридиний иодида.

Объекты и методы исследования

Для исследования были выбраны соответствующие органические гетероциклические соединения – акридин, 9-фенилакридин и 10-метил-9-фенилакридиний йодид. Электрохимические свойства веществ были изучены с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). В ходе исследования были определены эффективные константы скорости переноса электронов k^f при различных температурах и энергии активации процесса.

Электрохимические измерения проводились с помощью цифрового потенциостата-гальваностата GAMRY INSTRUMENTS, подключенного к персональному компьютеру. Вольтамперограммы снимали на фоне 0,4 моль/л третибутиламмония тетрафторбората в апротонном органическом растворителе – ацетонитриле при следующих температурах: 10, 15, 18, 20 и 23°C в специальной электрохимической ячейке, объемом 5 мл. Перед началом эксперимента рабочий стеклоуглеродный электрод ($S = 0,0314 \text{ см}^2$) промывали водой, ацетоном и высушивали с помощью фильтровальной бумаги. Кислород из ячейки удаляли продуванием аргоном. Вольтамперные кривые регистрировали методом циклической вольтамперометрии на стационарном стеклоуглеродном электроде при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. В качестве вспомогательного электрода использовался платиновый электрод, в качестве электрода

сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Результаты и их обсуждения

Чтобы вычислить энергию активации, значения тока регистрировали при постоянной концентрации акридина и его производных $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при температуре 283, 288, 291, 293 и 296 К. Исходя из полученных вольтамперограмм (рис. 1) видно, что ток, как прямого, так и обратного процессов, линейно возрастает с увеличением температуры.

Затем была вычислена эффективная константа скорости переноса электронов k^f по следующей формуле:

$$I_p = k^f [Acr^+],$$

где k^f – эффективная константа скорости реакции восстановления ($\text{см}^3/\text{моль}$),

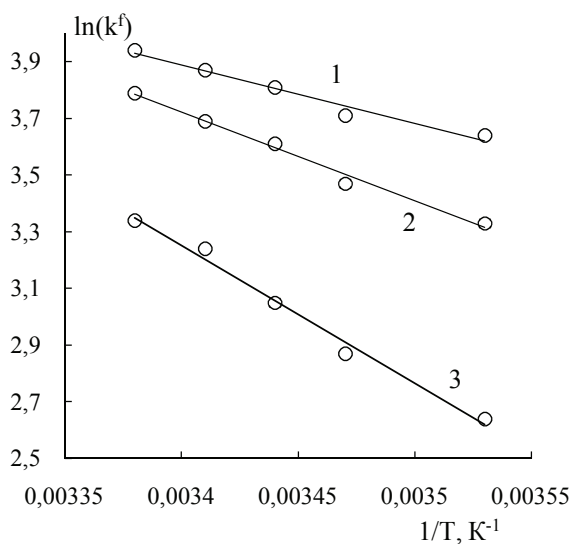
I_p – значение каталитического тока в пике (А),

$[Acr^+]$ – концентрация исследуемого соединения (моль/л).

Значения температур, тока, k^f и $\ln(k^f)$ для $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворов акридина, 9-фенилакридина и 10-метил-9-фенилакридиний йодида

Температура, К	1/T, К ⁻¹	Ток, А	k^f , см ³ /моль	$\ln(k^f)$
Акридин				
283	0,00353	$2,80 \cdot 10^{-5}$	28	3,33
288	0,00347	$3,23 \cdot 10^{-5}$	32,3	3,47
291	0,00344	$3,70 \cdot 10^{-5}$	37	3,61
293	0,00341	$4,01 \cdot 10^{-5}$	40,1	3,69
296	0,00338	$4,42 \cdot 10^{-5}$	44,2	3,79
9-фенилакридин				
283	0,00353	$3,8 \cdot 10^{-5}$	38	3,64
288	0,00347	$4,1 \cdot 10^{-5}$	41	3,71
291	0,00344	$4,5 \cdot 10^{-5}$	45	3,81
293	0,00341	$4,78 \cdot 10^{-5}$	47,8	3,87
296	0,00338	$5,12 \cdot 10^{-5}$	51,2	3,94
10-метил-9-фенилакридиний йодид				
283	0,00353	$1,4 \cdot 10^{-5}$	14	2,64
288	0,00347	$1,76 \cdot 10^{-5}$	17,6	2,87
291	0,00344	$2,11 \cdot 10^{-5}$	21,1	3,05
293	0,00341	$2,54 \cdot 10^{-5}$	25,4	3,24
296	0,00338	$2,82 \cdot 10^{-5}$	28,2	3,34

Далее рассчитаны значения k^f и $\ln(k^f)$, которые затем использовались для построения зависимости значений константы скорости реакции восстановления от температуры (рис., табл.).



Зависимость $\ln(k^f)$ от температуры для $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворов акридина (1), 9-фенилакридина (2) и 10-метил-9-фенилакридиний йодида (3)

Можно отметить, что для акридина и его производных, при повышении температуры раствора, характерно линейное увеличение значения тока и эффективных констант, соответственно. Вычисление энергии активации (E_{act}) проводилось графическим методом – по тангенсу угла наклона прямой. Таким образом, наибольшее значение $E_{act} = 40,4$ кДж/моль наблюдается для 10-метил-9-фенилакридиний

йодида, наименьшее $E_{act} = 17,1$ кДж/моль – для акридина. В случае 9-фенилакридина было получено промежуточное значение $E_{act} = 25,9$ кДж/моль.

Заключение

Исходя из всего вышесказанного, можно сделать вывод о том, что для всех случаев температура оказывает непосредственное влияние на значения токов, как и на значение эффективных констант скорости электрокаталитического процесса – во всех случаях наблюдается соразмерный рост этих параметров. Отметим, что наибольший показатель зафиксирован для производных солей акридина – это можно объяснить отсутствием заместителей у молекулы акридина, а также это говорит о том, что энергия отрыва интермедиата – катион-радикала, являющегося промежуточным соединением электрокаталитического процесса, – незначительно ниже у акридина, чем в случаях 9-фенилакридина и 10-метил-9-фенилакридиний йодида.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

Список источников

1. Lewis N.S., Nocera D.G. Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2006. Vol. 103. P. 15729–15735. <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>.
2. Lu G., Evans P., Zangari G. Electrocatalytic properties of Ni-based alloys toward hydrogen evolution reaction in acid media // Journal of Electrochemistry Society. 2003. Vol. 150. P. 551–557.
3. Turner J.A. Sustainable hydrogen production // Science. 2004. Vol. 305. P. 972–974. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>.

4. *Burchardt T.* Hydrogen evolution on NiP_x alloys: the influence of sorbed hydrogen // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2001. Vol. 26. P. 1193–1198. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00053-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00053-2).
5. *Norskov J.K.* Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution // *Electrochemistry Society*. 2005. Vol. 152. P. 23–26.
6. *Wang M., Chen L., Sun L.* Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts // *Energy & Environmental Science*. 2012. Vol. 5. P. 6763–6778. <https://doi.org/10.1039/C2EE03309G>.
7. *Merki D, Hu X.* Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts // *Energy & Environmental Science*. 2011. Vol. 4. P. 3878–3888. *Divisek J, Schimz H., Steffen B.* Electrocatalyst materials for hydrogen evolution // *Electrochimica Acta*. 1994. Vol. 39. P. 1723–1731. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85157-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85157-3).
8. *Helm M.L., Stewart M.P., Bullock R.M.* Synthetic nickel electrocatalyst with a turnover frequency above 100,000 s⁻¹ for H₂ production // *Science*. 2011. Vol. 333. P. 863–866. <https://doi.org/10.1126/science.1205864>.
9. *Lazarides T., McCormick T., Du P., Luo G., Lindley B., Eisenberg R.* Making Hydrogen from Water Using a Homogeneous System without Noble Metals // *Journal of American Chemistry Society*. 2009. Vol. 131. P. 9192–9194. <https://doi.org/10.1021/ja903044n>.
10. *Esposito D.V., Hunt S.T., Kimmely C., Chen J.G.* New Class of Electrocatalysts for Hydrogen Production from Water Electrolysis: Metal Monolayers Supported on Low Cost Transition Metal Carbides // *Chemistry Society*. 2012. Vol. 134. P. 3025–3033. <https://doi.org/10.1021/ja208656v>.
11. *Frey M.* Hydrogenases: Hydrogen-Activating Enzymes // *ChemBioChem*. 2002. Vol. 3, № 153. P. 60–64.
12. *Cracknell J.A., Vincent K.A, Armstrong F.A.* Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis // *Chemical Reviews*. 2008. Vol. 108. P. 2439–2461. <https://doi.org/10.1021/cr0680639>.
13. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Moiseeva D.N., Yurova V.Y., Sakanyan J.R., Shmelkova N.M., Lobanov V.V.* Acridinium salts as metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // *Electrochemistry Communications*. 2016. Vol. 68. P. 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.04.015>.
14. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Ivantsova P.M., Tsebulaeva Y.V., Kostrukov S.G., Moiseeva D.N., Shmelkova N.M., Yurova V.Y., Balakireva O.I., Trushkova N. N., Nagaeva I.G.* Metal-free Electrocatalyst for Hydrogen Production from Water // *International Journal of Electrochemical Science*. 2016. Vol. 11. P. 9559–9565. <https://doi.org/10.20964/2016.11.24>.
15. *Koper N.W.* Electrochemistry of the 9-phenyl-10-methylacridan/acridinium redox system; a high-potential NADH/NAD⁺ analogue // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. 1985. Vol. 104. P. 296–301. <https://doi.org/10.1002/recl.19851041106>.

Информация об авторах

Людмила Александровна Климаева, студент, кафедра неорганической и аналитической химии, Институт физики и химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68), l_klimaeva@mail.ru

Милена Александровна Ключнева, студент, кафедра неорганической и аналитической химии, Институт физики и химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68), klochnevamilenamur@gmail.com.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 18 ноября 2021 г.; одобрена 10 января 2022 г.; принята к публикации 20 января 2022 г.

References

1. Lewis, N.S. and Nocera, D.G. (2006) "Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, pp. 15729–15735.
2. Lu, G., Evans, P. and Zangari, G. (2003) "Electrocatalytic properties of Ni-based alloys toward hydrogen evolution reaction in acid media", *Journal of Electrochemistry Society*, vol. 150, pp. 551–557.
3. Turner, J.A. (2004) "Sustainable hydrogen production", *Science*, vol. 305, pp. 972–974.
4. Burchardt, T. (2001) "Hydrogen evolution on NiP_x alloys: the influence of sorbed hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, pp. 1193–1198.
5. Norskov, J.K. (2005) "Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution", *Electrochemistry Society*, vol. 152, pp. 23–26.
6. Wang, M., Chen, L. and Sun, L. (2012) "Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts", *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 6763–6778.
7. Merki, D. and Hu, X. (2011) "Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts", *Energy & Environmental Science*, vol. 4, pp. 3878–3888.
8. Divisek, J, Schimz, H. and Steffen, B. (1994) "Electrocatalyst materials for hydrogen evolution", *Electrochimica Acta*, vol. 39, pp. 1723–1731.
9. Helm, M.L. and Stewart, M.P. and Bullock, R.M. (2011) "Synthetic nickel electrocatalyst with a turnover frequency above 100,000 s⁻¹ for H₂ production", *Science*, vol. 333, pp. 863–866.
10. Lazarides, T., McCormick, T., Du, P., Luo, G., Lindley, B. and Eisenberg, R. (2009) "Making Hydrogen from Water Using a Homogeneous System without Noble Metals", *Journal of American Chemistry Society*, vol. 131, pp. 9192–9194.
11. Esposito, D.V., Hunt, S.T., Kimmel, Y.C. and Chen, J.G. (2012) "New Class of Electrocatalysts for Hydrogen Production from Water Electrolysis: Metal Monolayers Supported on Low Cost Transition Metal Carbides", *Chemistry Society*, vol. 134, pp. 3025–3033.
12. Frey M. (2002) "Hydrogenases: Hydrogen-Activating Enzymes", *ChemBioChem*, vol. 3, no. 153, pp. 60–64.

13. Cracknell, J.A., Vincent, K.A. and Armstrong, F.A. (2008) “Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis”, *Chemical Reviews*, vol. 108, pp. 2439–2461.
14. Dolganov, A.V., Tanaseichuk, B.S., Moiseeva, D.N., Yurova, V.Y., Sakanyan, J.R., Shmelkova, N.M. and Lobanov, V.V. (2016) “Acridinium salts as metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction”, *Electrochemistry Communications*, vol. 68, pp. 59–63.
15. Dolganov, A.V., Tanaseichuk, B.S., Ivantsova, P.M., Tsebulaeva, Y.V., Kostrukov, S.G., Moiseeva, D.N., Shmelkova, N.M., Yurova, V.Y., Balakireva, O.I., Trushkova, N. N. and Nagaeva, I.G. (2016) “Metal-free Electrocatalyst for Hydrogen Production from Water”, *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 11, pp. 9559–9565.
16. Koper, N.W. (1985) “Electrochemistry of the 9-phenyl-10-methylacridan/acridinium redox system; a high-potential NADH/NAD⁺ analogue”, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 104, pp. 296–301.

Information about the authors

Ludmila A. Klimaeva, Student, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Institute of Physics and Chemistry, Ogarev Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), l_klimaeva@mail.ru.

Milena A. Klochneva, Student, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Institute of Physics and Chemistry, Ogarev Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), klochnevamilenamur@gmail.com.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 18 November 2021; approved after reviewing 10 January 2022; accepted 20 January 2022