

Научная статья

УДК 547.835.1

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-52-59>

Кинетические параметры процесса получения молекулярного водорода в присутствии акридина и его производных

Людмила Александровна Климаева, Милена Александровна Ключнева

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

Аннотация. С целью более детального изучения механизма получения молекулярного водорода, знание которого необходимо для практической реализации имеющихся идей и разработок в области современного электрокатализа и водородной энергетики в целом, были изучены электрокаталитические свойства акридина и его производных в присутствии кислот различной природы. Полученные электрохимические данные позволили рассчитать кинетические параметры указанных систем, а также выявить зависимость константы скорости лимитирующей стадии процесса генерации водорода от pK_a используемых кислот. Результаты работы позволяют с большим пониманием отнестись к созданию «молекулярных платформ» на основе органических соединений, а также будут способствовать повышению эффективности каталитического процесса и варьированию имеющихся параметров.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия; электрокатализ; потенциал; ток.

Для цитирования: Климаева Л.А., Ключнева М.А. Кинетические параметры процесса получения молекулярного водорода в присутствии акридина и его производных // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2022. Т. 12, № 1. С. 52–59. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-52-59>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-52-59>

The study of kinetic parameters of the hydrogen evolution reaction in the presence of acridine and its derivatives

Ludmila A. Klimaeva, Milena A. Klochneva

Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

Abstract. In order to study in more detail the mechanism of hydrogen evolution reaction, knowledge of which is necessary for the practical implementation of existing ideas and developments in the field of modern electrocatalysis and hydrogen energy in general, the electrocatalytic properties of acridine and its derivatives in the presence of acids of various natures were studied. The obtained electrochemical data made it possible to calculate the kinetic parameters of these systems, as well as to reveal the dependence of the rate constant of the limiting stage of the hydrogen generation process on the pK_a of the acids used. The results of the work will make it possible to treat with greater understanding the creation of «molecular platforms» based on organic compounds, as well as improving the efficiency of the catalytic process and varying the available parameters.

Key words: cyclic voltammetry, electrocatalysis, potential, current.

For citation: Klimaeva, L.A. and Klochneva, M.A. (2022) The study of kinetic parameters of the hydrogen evolution reaction in the presence of acridine and its derivatives, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 52–59. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-1-52-59>.



В связи с наблюдаемым увеличением энергетических нужд растущего населения и сокращением запасов ископаемых источников энергии, мировое сообщество в последние десятилетия все больше внимания уделяет поиску альтернативных видов топлива [1–6]. На данный момент наиболее перспективным кандидатом для использования в качестве «топлива будущего» является водород, запасы которого в водах мирового океана практически неисчерпаемы [7, 8].

Известно, что эффективное использование возобновляемых источников энергии возможно лишь при конверсии полученного электричества в другие виды энергии, чаще всего – в энергию химических связей, в том числе в молекулы водорода. Дальнейшее использование полученного молекулярного водорода в топливных элементах позволяет получить электрическую энергию именно в те моменты, когда в ней возникает потребность.

Тем не менее, еще одним важным препятствием, которое делает электрокаталитическое получение и окисление молекулярного водорода экономически невыгодным, является использование дорогой и доступной в ограниченных количествах металлической платины в качестве катализатора [9, 10]. К настоящему моменту синтезировано множество комплексов переходных металлов [11–13], обладающих высокой активностью в электрокаталитической генерации водорода, в том числе превосходящих гидрогеназы по каталитической активности и стабильности [14–17]. Несмотря на это, ни один из большого многообразия молекулярных комплексов не сочетал низких значений перенапряжения с доступностью, высокой активностью и стабильностью, что является не-

обходимым условием экономически жизнеспособного катализатора.

Ранее разработаны уникальные электрокаталитические системы процесса генерации молекулярного водорода на основе иодида 10-метил-9-фенилакридина (PhAcrl) [18]. На основе электрохимических данных был предложен вероятный каталитический механизм процесса электрохимического генерирования молекулярного водорода в присутствии PhAcrl в ацетонитриле и в воде при различных значениях pH [19, 20]. Однако для предложенного механизма ранее не были исследованы основные кинетические параметры: константа скорости лимитирующей стадии процесса k_1 , а также ее зависимость от pK_a кислот, использующихся в качестве источников H^+ .

В представленной статье описаны электрохимические и кинетические параметры систем, на основе акридина (Acrl) и его производных – 9-фенилакридина (PhAcrl) и иодида 10-метил-9-фенилакридина.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны органические гетероциклические соединения – акридин, 9-фенилакридин и йодид 10-метил-9-фенилакридина. Электрохимические свойства веществ были изучены с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Были определены следующие параметры: константа скорости лимитирующей стадии и ее зависимость от pK_a используемых кислот – хлорной ($pK_a = 2,1$), трифторметансульфоновой ($pK_a = 2,7$); *p*-толуолсульфоновой ($pK_a = 8,7$); гидрохлорида триэтиламина ($pK_a = 18,7$) и уксусной ($pK_a = 22,3$) [21].

Все электрохимические измерения проводились с помощью цифрового потенциостата-

гальваностата GAMRYINSTRUMENTS, подключенного к персональному компьютеру. Вольтамперограммы снимали на фоне 0,4 моль/л трет-бутиламмония тетрафторбората в безводном органическом растворителе (ацетонитриле) при 25°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 ЦВА на стационарном стеклоуглеродном электроде. В качестве вспомогательного электрода использовался платиновый электрод, в качестве электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Результаты и их обсуждение

Акридин и его производные представляют в настоящее время уникальную «молекулярную платформу» для создания фотокаталитических и электрокаталитических систем. Тем не менее, на основе производных акридина разработано большое количество фотокаталитических систем и лишь незначительное количество электрокаталитических. Однако наличие высокой химической и термической устойчивости, обратимой окислительно-восстановительной активности и низкого редокс-потенциала расширяет возможности его применения и в качестве электрокатализатора.

Все исследуемые системы редокс-активны в катодной области, в которой наблюдается обратимый переход, соответствующий восстановлению катиона до радикала для PhAcgI, а в случае Acg и PhAcg – нейтральная молекула – анион – радикал.

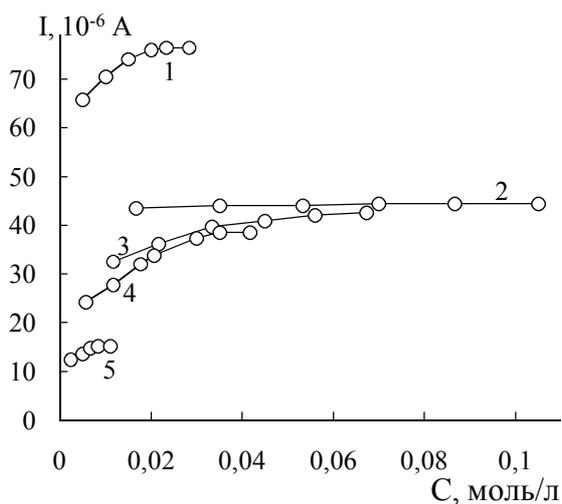
Далее были изучены электрокаталитические свойства соединений в реакции выделения молекулярного водорода в присутствии различных по природе кислот – хлорной, уксусной, п-толуолсульфоновой, трифторметансульфоновой и триэтиламина гидрохлорида.

Во всех случаях для Acg и PhAcg добавление кислот способствует смещению исходной волны в анодную область до минус 0,5В и к исчезновению обратимости, то есть отмечается полное сглаживание пика на обратном скане. Значение тока в пикерастет с увеличением концентрации кислоты. Стоит отметить, что увеличение тока происходит при добавлении всех кислот (рис. 1, а, б). Данное поведение характерно для протекания электрокаталитического процесса.

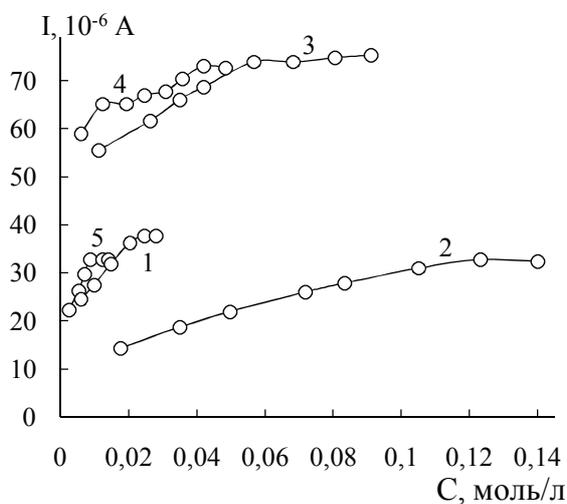
Для PhAcgI, в случае хлорной, п-толуолсульфоновой, трифторметансульфоновой кислот и триэтиламина гидрохлорида потенциал пика каталитической волны также смещается в анодную область. Однако при добавлении уксусной кислоты потенциал пика каталитической волны напротив, смещается в катодную область. Значение тока также растет с увеличением концентрации кислоты (рис. 1, в). Отметим, что увеличение тока происходит при добавлении всех кислот, что свидетельствует о протекании электрокаталитического процесса.

Как видно из представленных результатов, при добавлении кислот в случае всех соединений наблюдается увеличение значения тока, причем в зависимости от силы кислоты значения сильно меняются.

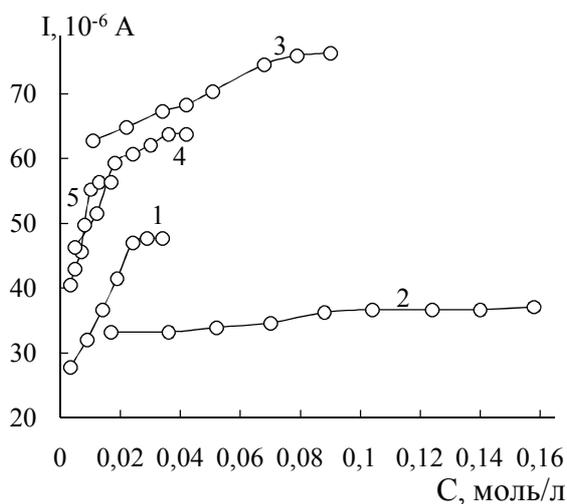
На основе полученных электрохимических данных можно сделать лишь качественное сравнение.



а



б



в

Рис. 1. Зависимость тока от концентрации добавляемых кислот к Acr (а), PhAcr (б) и PhAcrI (в): 1 – *p*-толуолсульфоновая, 2 – уксусная, 3 – трифторметансульфоновая, 4 – хлорная, 5 – гидрохлорид триэтиламина

Для нахождения количественных характеристик протекающих электрокаталитических процессов нами были найдены значения k_1 , а также зависимость константы лимитирующей стадии от pK_a кислот.

Расчет k_1 проводили по уравнению

$$k_1 = \frac{\text{slope}^2 \cdot 0,4463^2 \cdot Fv}{4RT} \cdot \frac{1}{C_A^0},$$

где slope – отношение тока в катодном пике (i_c) к току в пике исходной волны (i_0) при том же значении потенциала; v – скорость развертки потенциала, В/с; C_A^0 – начальная концентрация кислоты, моль/л.

Далее была построена зависимость константы лимитирующей стадии k_1 от pK_a кислот. Как видно из рис. 2, для акридина и его производных с увеличением pK_a уменьшается константа k_1 – это подтверждает предположение, что лимитирующая стадия процесса является стадией протонирования электрохимически генерируемого радикала.

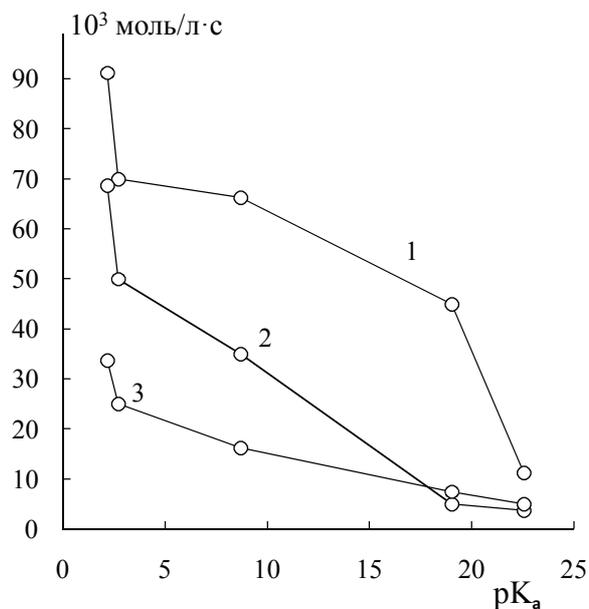


Рис. 2. Зависимость k_1 от pK_a кислот в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворах Acr (1), PhAcr (2) и PhAcrI (3)

Заключение

Таким образом, в представленном исследовании были рассмотрены кинетические параметры электрокаталитических систем на основе органических гетероциклических соединений – акридина, 9-фенилакридина и 10-метил-9-фенилакридина йодида. Были рассчитаны значения констант скорости лимитирующей стадии электрохимического процесса для каждой системы, а также исследована зависимость значений этих констант от pK_a используемых кислот. По полученным результатам можно сказать о том, что природа кислоты, а также характер вводимых в систему заместителей играют значительную роль в скорости электрохимического процесса. Было выявлено, что с увеличением pK_a кислоты, используемой в качестве источников протонов, константа скорости про-

порционально увеличивается для всех исследуемых соединений. Кроме того, отметим, что значения констант скорости лимитирующей стадии уменьшаются в ряду $AcI \rightarrow PhAcI \rightarrow PhAc$. Это, вероятно, связано с двумя факторами: во-первых, вследствие отсутствия заместителей у молекулы акридина и его интермедиатов, во-вторых, энергия отрыва промежуточного катион-радикала, в случае AcI , незначительно ниже, чем у $PhAc$ и $PhAcI$.

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. Zheng Y., Jiao Y., Zhu Y., Li L.H. Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst // Nature communications. 2014. Vol. 5. P. 3783. <https://doi.org/10.1038/ncomms4783>.
3. van der Berg A.W.C., Arean C.O. Materials for hydrogen storage: current research trend and perspective // Chemical Communication. 2008. № 6. P. 668–681. <https://doi.org/10.1039/B712576N>.
4. Cook T., Dogutan D.K., Reece S.Y., Surendranath Y., Teets T.S., Nocera D.G. Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds // Chemical reviews. 2012. Vol. 110. P. 6474–6502. <https://doi.org/10.1021/cr100246c>.
5. Turner J.A. Sustainable hydrogen production // Science. 2004. Vol. 305. P. 972–974. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>.
6. Walte M.G., Warren E.L., McKone J.R., Boettcher S.W., Qixi M., Santori E.A., Lewis N.S. Solar water splitting cell // Chemical reviews. 2010. Vol. 110. P. 6446–6473. <https://doi.org/10.1021/cr1002326>.
7. Frey M. Hydrogenases: Hydrogen-Activating Enzymes // ChemBioChem. 2002. Vol. 3, № 153. P. 60–64.
8. Lu G., Evans P., Zangari G. Electrocatalytic properties of Ni-based alloys toward hydrogen evolution reaction in acid media // Journal of the Electrochemical Society. 2003. Vol. 150, № 5. P. A551.

9. Helm M.L., Stewart M.P., Bullock R.M. Synthetic nickel electrocatalyst with a turnover frequency above $100,000 \text{ s}^{-1}$ for H_2 production // *Science*. 2011. Vol. 333. P. 863–866. <https://doi.org/10.1126/science.1205864>.
10. Norskov J.K. Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution // *Electrochemistry Society*. 2005. Vol. 152. P. 23–26.
11. 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).
12. Wang X., Maeda K., Thomas A. Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light // *Native Materials*. 2009. Vol. 8. P. 76–80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>.
13. Han Q., Liu K., Wei X. Progress of nanoscience in China // *International Journal Hydrogen Energy*. 2003. Vol. 28. P. 1207–1212. <https://doi.org/10.1007/s11467-013-0324-x>.
14. 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).
15. 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>.
16. 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>.
17. Merki D., Hu X. Recent developments of molybdenum and tungsten sulfides as hydrogen evolution catalysts // *Energy & Environmental Science*. 2011. Vol. 4. P. 3878–3888. <https://doi.org/10.1039/C1EE01970H>.
18. 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>.
19. 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>.
20. 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>.
21. Felton G.A., Glass R.S., Lichtenberger D.L., Evans D.H. Iron-only hydrogenase mimics. Thermodynamic aspects of the use of electrochemistry to evaluate catalytic efficiency for hydrogen generation // *Inorganic Chemistry*. 2006. Vol. 45. P. 9181–9184. <https://doi.org/10.1021/ic060984e>.

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 16 ноября 2021 г.; одобрена 3 февраля 2022 г.; принята к публикации 21 февраля 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. Zheng, Y., Jiao, Y., Zhu, Y. and Li, L.H. (2014) "Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst", *Nature Communications*, vol. 5, pp. 3783.
3. van der Berg, A.W.C. and Arean, C.O. (2008) "Materials for hydrogen storage: current research trend and perspective", *Chemical Communication*, no. 6, pp. 668–681.
4. Cook, T., Dogutan, D.K., Reece, S.Y., Surendranath, Y., Teets, T.S. and Nocera, D.G. (2012) "Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds", *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 6474–6502.
5. Turner, J.A. (2004) "Sustainable hydrogen production", *Science*, vol. 305, pp. 972–974.
6. Walte, M.G., Warren, E.L., McKone, J.R., Boettcher, S.W., Qixi, M., Santori, E.A. and Lewis, N.S. (2010) "Solar water splitting cell", *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 6446–6473.
7. Frey M. (2002) "Hydrogenases: Hydrogen-Activating Enzymes", *ChemBioChem*, vol. 3, no. 153, pp. 60–64.
8. Lu, G., Evans, P. and Zangari, G. (2003) "Electrocatalytic properties of Ni-based alloys toward hydrogen evolution reaction in acid media", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, no. 5, pp. A551.
9. Helm, M.L., 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. Norskov, J.K. (2005) "Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution", *Electrochemistry Society*, vol. 152, pp. 23–26.
11. Burchardt, T. (2001) "Hydrogen evolution on NiP_x alloys: the influence of sorbed hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, pp. 1193–1198.
12. Wang, X., Maeda, K. and Thomas, A. (2009) "Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light", *Nature Materials*, vol. 8, pp. 76–80.

13. Han, Q., Liu, K. and Wei, X. (2003) "Progress of nanoscience in China", *International Journal Hydrogen Energy*, vol. 28, pp. 1207–1212.
14. Divisek, J., Schimz, H. and Steffen, B. (1994) "Electrocatalyst materials for hydrogen evolution", *Electrochimica Acta*, vol. 39, pp. 1723–1731.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. Felton, G.A., Glass, R.S., Lichtenberger, D.L. and Evans, D.H. (2006) "Iron-only hydrogenase mimics. Thermodynamic aspects of the use of electrochemistry to evaluate catalytic efficiency for hydrogen generation", *Inorganic Chemistry*, vol. 45, pp. 9181–9184.

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 16 November 2021; approved after reviewing 03 February 2022; accepted 21 February 2022