

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н. П. ОГАРЕВА»
Институт физики и химии
Кафедра общей и неорганической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой


канд. хим. наук

 А. В. Долганов

«26» июня 2018 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА


**СОЗДАНИЕ «METAL-FREE» ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ
ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ
ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ГРАФИТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД ОРГАНИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Автор дипломной работы  26.06.2018 М. О. Белицкая


Обозначение дипломной работы ДР – 02069964 – 04.05.01 – 01 – 18

Специальность 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия


Руководитель работы

канд. пед. наук, доц.  26.06.2018 О. В. Тарасова

Нормоконтролер

канд. хим. наук, доц.  26.06.2018 А. А. Шабарин

Рецензент

канд. хим. наук, доц.  26.06.2018 Е. Е. Мурюмин

Саранск

2018

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н. П. ОГАРЕВА»

Институт физики и химии
Кафедра общей и неорганической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

канд. хим. наук

А. В. Долганов А. В. Долганов

«12» *сентября* 2018 г.

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

Студентка Белицкая М.О.

Тема: Создание «metal-free» гетерогенных каталитических систем для процесса получения молекулярного водорода на основе иммобилизованных на графитовый электрод органических катализаторов

Утверждена по Мордовскому ГУ № 838-с от 9.02.18

Срок представления работы к защите: 26.06.2018 г.

Исходные данные для дипломной работы: литературные данные по процессам создания гетерогенных каталитических систем путем иммобилизации органических катализаторов на графитовый электрод.

Содержание дипломной работы

1. Введение

2. Аналитический обзор

3. Экспериментальная часть

4. Обсуждение результатов

5. Выводы

6. Список использованных источников

Руководитель работы

О.В. Тарасова О.В. Тарасова

Задание к исполнению принял

М.О. Белицкая М.О. Белицкая

РЕФЕРАТ

Дипломная работа содержит 75 страниц, 8 таблиц, 50 рисунков, 20 использованных источников литературы.

АКРИДИН, ГРАФИТ, 9-ФЕНИЛАКРИДИН, 9-ФЕНИЛ-10-МЕТИЛАКРИДИНИЙ ЙОДИД, СОРБЦИЯ, «METAL-FREE», ИЗОТЕРМА, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАССЧЕТЫ, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Объект исследования: углеродсодержащие сорбенты и органические гетероциклические соединения.

Цель работы: разработка подходов к иммобилизации органических электрокатализаторов на основе производных акридина на поверхность углеродного материала, и использование полученных каталитических систем в процессе электролиза воды.

Задачи:

1. Получение гетерогенных электрокаталитических систем на основе органических соединений, с последующим изучением их электрокаталитической активности в реакции получения молекулярного водорода.

2. Разработка подходов к иммобилизации органических электрокатализаторов (на основе производных акридина имеющих в 9-ом положении полиароматические заместители) на поверхность углеродного материала (графитовая бумага, графен) с целью получения гетерогенных каталитических систем, и их использование в процессе электролиза воды в модельных электролизерах с твердым полимерным электролитом.

3. Расчет термодинамических параметров протекающих процессов.

4. Квантово-химические расчеты процессов адсорбции

5. Изучение электрохимических и электрокаталитических свойств данных каталитических систем

Методы исследования: сорбционный, спектрофотометрический, статистический.

Полученные результаты: получены гетерогенные электрокаталитические системы на основе органических соединений, с последующим изучением их электрокаталитической активности в реакции получения молекулярного водорода; построены изотермы адсорбции акридина и его производных; рассчитаны термодинамические параметры протекающих процессов; изучены электрохимические и электрокаталитические свойства данных каталитических систем.

Область применения: катализаторы для электрохимического получения водорода.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 Аналитический обзор	9
1.1 Химия поверхностных углеродных материалов	9
1.2 Углеродные наноматериалы	12
1.2.1 Фуллерены	14
1.2.2 Углеродные нанотрубки	14
1.2.3 Графен	15
1.2.4 Наноструктурированный графит и нанодиаммоны (наноалмазы)	16
1.2.5 Гетероатомные углеродные наноматериалы	17
1.3 «Metal-free» катализаторы	19
1.3.1 N- легированные атомы углерода	20
1.4 Адсорбция на границе раздела «твердое тело-раствор»	21
2 Экспериментальная часть	26
2.1 Исходные вещества	26
2.1.1 Акридин и его производные	27
2.1.2 Характеристика углеродного материала Vulcanxc 72	28
2.2 Приготовление растворов для сорбции	29
2.2.1 Приготовление растворов акридина	29
2.2.2 Приготовление растворов 9-фенилакридина	29
2.2.3 Приготовление растворов 9-фенил-10-метилакридиний йодида	30
2.3 Выбор адсорбента для сорбции	30
2.4 Построение градуировочных графиков для определения остаточных концентраций акридина и его производных в растворах с различными растворителями	31
3 Обсуждение результатов	42
3.1 Выбор времени сорбции органических катализаторов на	

Vulkanxc 72	42
3.2 Квантово-химические расчеты процессов адсорбции	48
3.3 Изотермы адсорбции акридина, 9-фенилакридина, 9-фенил-10-метилакридиний йодида углеродсодержащим сорбентом	53
3.4 Изучение электрохимических и электрокаталитических свойств полученных иммобилизованных каталитических систем	68
ВЫВОДЫ	72
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	74

ВВЕДЕНИЕ

Водород приветствуется как чистый вид топлива во многих энергетических системах. Расщепление воды является важным методом получения водорода в высокой чистоте и больших количествах. Чтобы ускорить скорость реакции выделения водорода, крайне необходимо разработать высокоэффективные катализаторы.

За последние несколько лет все большее внимание уделялось разработке эффективных технологий для чистой и устойчивой водородной энергии, поскольку водород считается перспективным источником энергии для снижения нашей зависимости от ископаемого топлива и выгоды окружающей среды за счет сокращения выбросов парниковых и других токсичных газов. С этой целью эффективный и перспективный подход основан на электролизе воды для производства водорода. Применение катализаторов может значительно ускорить кинетику реакции и эффективность за счет снижения энергии активации, тем самым уменьшая перенапряженность.

Растущий глобальный спрос на энергию и воздействие традиционных энергетических ресурсов на окружающую среду создают серьезные проблемы для здоровья человека, энергетической безопасности и защиты окружающей среды. Одним из перспективных решений является технология топливных элементов, которая обеспечивает чистую и устойчивую энергию.

Катализаторы на основе углерода могут обеспечить значительное снижение издержек при сохранении высокой экономической эффективности для использования в топливных элементах и других энергетических устройствах (например, в металлических воздушных батареях). Таким образом, каталитическая технология без содержания металлов оказывает большое влияние на поле топливных элементов.

Использование катализаторов содержащих полиароматические группы, позволит осуществить эффективную иммобилизацию катализатора за счет

сильной физической сорбции на поверхность углеродных носителей и получить стабильные высокоэффективные гетерогенные каталитические системы для получения водорода из воды.

1 Аналитический обзор

1.1 Химия поверхности углеродных материалов

Углеродные материалы (УМ) состоят более чем на 90 масс. % из углерода. Они образованы атомами углерода, связанными ковалентными связями в цепочки, плоские и трехмерные сетки. Это, по своей сущности, полимерный углерод (полиуглерод). Существуют разные формы углеродного вещества, которые могут быть как природного, так и искусственного происхождения. Различают углеграфитовые материалы, т.е. материалы на основе природного или синтетического графита (конструкционные материалы, углеграфитовые ткани, пирографит, нитевидный графит и пр.) и углеродистые материалы. К последним относят угли, технический углерод (сажи), коксы, стеклоуглерод и т.д.

В последние два десятилетия созданы новые углеродные материалы, такие как ультрадисперсный алмаз (УДА), различные углерод-углеродные композиционные материалы, пористые углеродные материалы (сibunит, волокнистый углерод), получены также углеродные наноструктуры (фуллерен, углеродные нанотрубки, графитовые нановолокна).

Углеродные материалы различаются большим разнообразием форм. Если раньше алмаз не относили к УМ, так как УДА является, например, основой для создания нанопористого углеродного композиционного материала и может быть использован как высокоэффективный и сверхспецифичный сорбент.

Свойства любого углеродного материала (как состоящего из определенного вида надмолекул углерода) зависят от того, какова структура углеродного остова и каково химическое состояние его поверхности. Последнее особенно важно для углеродных материалов, используемых в качестве сорбентов.

На поверхности углеродного материала есть свободные валентности (оборванные связи), которые локализованы теми или иными функциональными группами. В зависимости от того, в какой гибридизации находятся атомы углерода, образующие данный углеродный материал, имеется разное количество этих оборванных связей и, следовательно, разная концентрация локализуемых их функциональных групп.

В алмазе (атомы углерода в sp^3 -гибридизации) теоретически все поверхностные атомы углерода могут обладать свободными валентностями. При этом число и направление последних зависит от кристаллографической ориентации граней алмаза.

В случае графита (атомы углерода в sp^2 -гибридизации) доля атомов на поверхности, имеющих оборванные связи, невелика. Это те атомы, которые находятся на призматических гранях кристалла графита. Атомы углерода, находящиеся на базальных плоскостях, образуют конденсированные ароматические слои и не имеют оборванных связей.

В случае углеродных нанотрубок (основная часть атомов углерода в sp^2 -гибридизации) лишь очень небольшая доля атомов углерода может иметь оборванные связи – только на открытом конце трубки. На стенках трубки состояние атомов такое же, как на базальных плоскостях графита, а на полусферах, закрывающих трубку, – подобно углероду в фуллеренах.

Аналогичная картина характерна и для линейно – цепочечного углерода – карбина (атомы углерода в sp -гибридизации) : оборванные связи находятся на концах углеродной цепочки (по одной для полииновой и по две для кумуленовой).

В случае смешанных, или переходных, форм углерода (атомы углерода в sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизации) структура зависит от соотношения числа атомов углерода в той или иной гибридизации. К последним формам относится аморфный углерод. Он образован химически связанными атомами, находящимися в различном валентном состоянии (в разной гибридизации). Фактически он имеет структуру разупорядоченного мелкокристаллического

графита. В частицах слои углерода (графитовые сетки) размером от десятков до тысяч ангстрем параллельны и расположены на равном расстоянии, но без строгой взаимной ориентации. Эти ароматические фрагменты связаны алифатическими цепочками.

Из рассмотренных данных следует, что поверхностные свойства углеродных материалов зависят от их структуры и числа, поверхностных оборванных связей (поверхностных групп) и материалов с большим содержанием углерода в sp^3 -гибридизации. Относительная доля поверхностных атомов с оборванными связями от общего числа атомов в частице увеличивается с ростом дисперсности углеродного материала. В составе УДА до 15 % атомов углерода находится на поверхности частиц.

Использование разнообразных углеродных материалов в качестве сорбентов обусловлено тем, что эти материалы могут быть получены с достаточно развитой удельной поверхностью и с определенной химией поверхности.

Селективность углеродных сорбентов может быть структурной, обусловленной наличием на поверхности ароматических структур (графитовых слоев), и химической, связанной с наличием на углеродной поверхности различных функциональных групп, способных участвовать в разного рода поверхностных реакциях. Особая селективность достигается, когда сорбенты имеют такую природу и такой состав поверхности, что протекающие при сорбции химические реакции с поверхностными группами, обеспечивают различную прочность связывания отдельных компонентов [9].

Определенный функциональный покров поверхности углеродного материала создается в процессе его получения и при последующей химической обработке. Поверхность любого углеродного материала при контакте с кислородом воздуха окисляется (в большей или меньшей степени в зависимости от температуры) и на ней образуются различные кислородсодержащие функциональные группы: гидроксильные, гидропероксидные, карбонильные (альдегидные и кетонные), карбоксильные,

эфирные, ангидридные, фенольные, хиноидные, лактонные, лактидные и другие функциональные группы [10]. Эти группы идентифицированы различными химическими и физико-химическими методами.

Следует отметить, что соотношение между содержанием тех или иных групп зависит от условий окисления и природы углеродного материала. Так, хиноидные и фенольные группы обнаруживаются, главным образом на материалах, имеющих в своей структуре ароматические фрагменты, т.е. на графите, саже, углях.

1.2 Углеродные наноматериалы

Известно, что углерод существует в трех формах: аморфном углероде, графите и алмазе (рисунок 1.1). В зависимости от того, как расположены атомы углерода, их свойства разные. Например, графит (рисунок 1.1a) является черным и устойчивым к образованию карбона с сильным сцеплением в углеродной плоскости и значительно более слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия в поперечном направлении между слоями [2].

Алмаз (рисунок 1.1b) является твердым и прозрачным с каждым атомом углерода, связанным с четырьмя другими атомами углерода в регулярном повторяющемся образце. Это открытие, C_{60} (рисунок 1.1c), которое создало совершенно новую ветвь углеродной химии. Последующее открытие (рисунок 1.1d) открыло новую эру в области материаловедения и нанотехнологии. Эти удлиненные нанотрубки состоят из углеродных гексагонов, расположенных в концентрированном режиме, с боттендами, обычно закрытыми фуллереноподобными структурами, содержащими пятиугольники (рисунок 1.1d).

Графен, двумерный (2D) слой с одним атомом углерода (рисунок 1.1e), недавно стал новым классом перспективных углеродных наноматериалов. В последнее время иерархически структурированные 3D-углеродные

наноматериалы, такие как 3D-столбик графена (рисунок 1.1f) привлекла значительное внимание.

Имея конъюгированную углеродную структуру с необычными молекулярными симметриями, фуллерены, УНТ, графен и их 3D-гибриды, показывают интересные электронные, фотонные, магнитные, электрокаталитические и механические свойства, включая преобразование энергии и хранение. Особый интерес представляют углеродные наноматериалы, как катализаторы. Хотя не все типы углеродных материалов, упомянутые выше, хороши для получения молекулярного водорода. УНТ и графен в качестве катализаторов взрывоопасны.

Обладая перестраиваемыми молекулярными структурами, интересной химией состава, превосходной проводимостью и незначительным воздействием на окружающую среду, наноуглеродные материалы широко используются в области преобразования энергии, включающей эволюцию выделения кислорода и реакции выделения водорода [1].

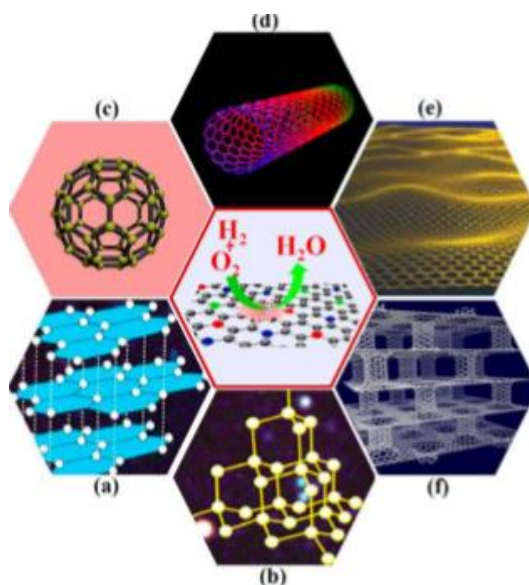


Рисунок 1.1 – Углеродные материалы, включая (a) графит, (b) алмаз, (c) C₆₀, (d) углеродные нанотрубки, (e) графен и (f) 3D графен-УНТ-гибридные материалы

1.2.1 Фуллерены

В 1985 году ученые обнаружили, что фуллерен C_{60} имеет футбольно-шаровидную структуру, состоящую из 12 пятиугольников и 20 шестиугольников, расположенных симметрично (рисунок 1.1с). Это открытие привело к совершенно новой ветви химии. Однако только в 1990 году, когда они сообщили о простом способе получения макроскопических количеств фуллеренов, ученые могли в полной мере изучить физико-химические свойства углеродных кластеров C_{60} во всех стандартных спектроскопических методах и использовать их в качестве полезных реактивов в синтетической химии. Впоследствии другие сферические фуллерены (все вместе известные как бакиболы) были синтезированы с различным числом гексагональных граней. Например, для фуллерена C_{60} и его производных наблюдались интересные фотонные, электронные, сверхпроводящие и магнитные свойства [1].

1.2.2 Углеродные нанотрубки

УНТ состоят из углеродных шестиугольников, расположенных в концентрическом режиме, с неравномерным распределением по нескольким структурам, содержащим пятиугольники. Обычно они имеют диаметр от нескольких ангстрем до десятков нанометров и длину до нескольких сантиметров. Существуют два различных типа УНТ. Так называемая однослойная углеродная нанотрубка (графеновая трубка) представляет собой многослойный слой (рисунок 1.1d), а многослойная углеродная нанотрубка (графитовая трубка) состоит из более чем одного слоя. Их необычная геометрия, связанная с конъюгированной структурой всех углеродов, позволила УНТ проявить много новых интригующих электрических,

механических и тепловых свойств по отношению к другим членам семейства углерода. В частности, УНТ могут проявлять полупроводниковое или металлическое поведение. Благодаря своей уникальной структуре и исключительным электрическим, механическим и оптическим свойствам УНТ перспективны для различных применений, от композитных материалов до электронных и биобезопасных устройств. Высокий уровень шума и прочность на растяжение делают УНТ идеальным нанометром для высокопроизводительных нанокомпозитов. Из-за их высокой удельной поверхности, мезопористой структуры и хорошего электрооборудования УНТ также могут быть использованы в качестве эффективных катализаторов или носителей для катализаторов, которые применяются в энергетике [1,3].

1.2.3 Графен

Графен, плотные листы с атомами углерода, которые плотно упакованы в решетку из сотовых кристаллов, являются недавним дополнением к семейству углерода. Графен был обнаружен в 2004 году Геймом и Новоселовым, который получил графеновые листы используя клейкую ленту для многократного деления кристаллов графита на все более тонкие кусочки до тех пор, пока не будут достигнуты отдельные атомные плоскости.

Как видно из рисунка 1.2, графен можно рассматривать как строительные блоки для всех других размерных графитовых материалов, потому что двумерный графеновый лист можно обернуть в 0D-фуллерен, свернутый в 1D CNT, уложенный в виде 3D. Графен обладает многими превосходными свойствами, в том числе чрезвычайно большой удельной площадью ,выдающейся теплопроводностью. Кроме того, он также очень прозрачен и, следовательно, полезен для прозрачного электрода. Превосходит УНТ по многим физическим и химическим свойствам. Он привлекает огромный интерес для множества потенциальных применений,

включая топливные элементы, солнечные элементы, аккумуляторы, суперконденсаторы, полевые транзисторы, датчики и приводы. Большая площадь поверхности и высокая проводимость графена делают его особенно привлекательным для электрохимических применений. Несмотря на то, что графен, механически очищенный от графита, имеет самую высокую кристаллическую структуру и обеспечивает максимальную платформу для исследования графена. В общем, графен может быть подготовлен с помощью двух стратегий: восходящий подход и метод сверху вниз.

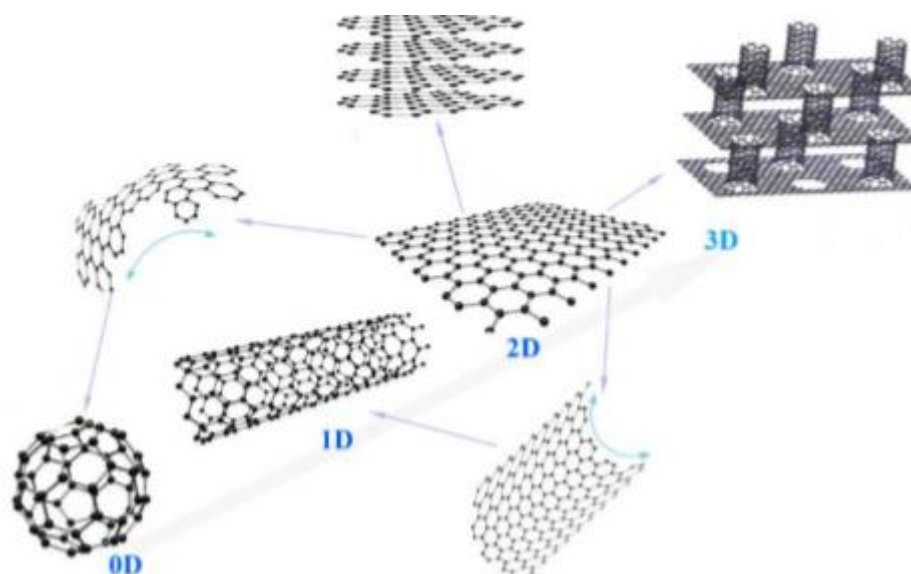


Рисунок 1.2 – Структурный анализ (0D), CNT (1D), графен (2D) и 3D-карбонаноматериалов, указывающий на то, что он должен быть использован для других графитовых углеродных материалов

1.2.4 Наноструктурированный графит и нанодиамоны (наноалмазы)

Наноструктурированный графит был получен путем механического измельчения в водородной атмосфере. Большое количество водорода можно было включить в фрагментацию наноструктурированной графитиматрицы

при механическом измельчении. Содержание водорода, размер и структура наноструктурированного графита можно контролировать с помощью времени измельчения. С увеличением времени фрезерования исчезновение дальнего порядка графитовых прослоек исчезло. Наноструктурированный графит, полученный механическим измельчением, имеет специфические дефектные структуры с оборванными углеродными связями, полезными для хранения водорода. Используя высокоточный объемный измерительный прибор при комнатной температуре, ученые продемонстрировали повторяемую адсорбцию и десорбцию водорода для наноструктурированного графита.

Помимо механического измельчения, наноструктурированный графит также был получен с помощью горячей расплава. Наноалмазы (ND) представляют собой относительно новый класс углеродных наноматериалов, имеющих структуру алмаза на нанометровом масштабе. Подобно УНТ и фуллерену C_{60} , НД также обладают уникальными оптоэлектронными, механическими, тепловыми и биологическими свойствами для различных важных применений [1,6].

1.2.5 Гетероатомные углеродные наноматериалы

Введение гетероатомов (например, азота, бора, фосфора) в углеродные наноматериалы может привести к тому, что электронная модуляция будет настраивать их оптоэлектронные свойства и / или химические активности, полезные для многих применений. Гетероатомный углеродный материал может быть подвергнут либо легированию углеродных наноматериалов или сквозной обработке преобразованного материала с гетероатомсодержащими предшественниками. Последующая обработка УНТ часто приводит к нарушению функционирования поверхности, не ограничивая их свойств.

Гетероатомное легирование - это замена некоторых атомов углерода в графитной структуре другими атомами. На рисунке 1.3а представлена простая иллюстрация процесса легирования с гетероатомами, такими как В, N, Р, S и / или F, а на рисунке 1.3b показаны возможные изменения графитовой структуры, вызванные легированием. Более чем 10 неметаллических элементов, заключенных красной линией в периодической таблице элементов, показанных на рисунке 1.3с, могут быть легированы углеродными наноматериалами. Поскольку размер и электроотрицательность гетероатомов отличаются от размеров атома углерода, введение гетероатомов в углеродные наноматериалы может привести к изменению электронной модуляции распределения заряда и электронных свойств. Это вместе с дефектами, вызванными допингом (рисунок 3b), может еще больше изменить химическую активность углеродных наноматериалов, что приводит к появлению многих новых применений.

Гетероатомы в качестве легирующей примеси в углероде могут модулировать физические и химические свойства углерода для получения более реакционноспособных участков. Что еще более важно, этот способ может производить материалы на основе углерода с улучшенной способностью адсорбировать атомно-молекулярные виды, подвергающиеся каталитическим реакциям. Эти типы легированных структур гетероатомов могут обеспечить возможности для дальнейшего развития недорогих катализаторов без металла с высокой активностью и длительным сроком службы. Известно, что разница в электроотрицательности и размере между гетероатомами (N, Р, В и S) и углеродом может поляризовать соседние атомы углерода для облегчения реакции восстановления кислорода.

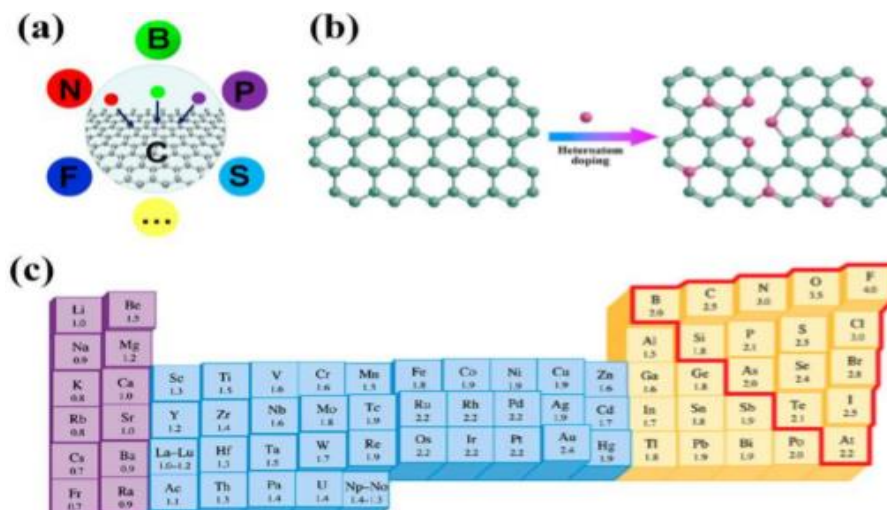


Рисунок 1.3 – (а) Допингграфическая каркасная структура с гетероатомами (например, N, B, P). (b) Допингграфическая каркасная структура с гетероатомами (например, N) путем последующей обработки. (c) Периодическая таблица и соответствующая электроотрицательность элементов

1.3 «Metal-free» катализаторы

Как говорилось выше, углеродные наноматериалы являются идеальными кандидатами на носители катализаторов и даже безметаллических катализаторов из-за их широкой доступности, приемлемости для окружающей среды, коррозионной стойкости и уникальных поверхностных и объемных свойств. В то время как активированный уголь и стеклообразный углерод долгое время использовались в качестве катализаторов для определенных химических и электрохимических процессов.

УНТ с гетероатомным покрытием и материалы графена могут быть получены различными физико-химическими методами, например при эксфолиации графита. Графитовая структура углерода в графите также может поддерживать перенос заряда, вызванный легированием гетероатома. Также интересно отметить, что графитовые материалы, легированные гетероатомом, могут выступать в качестве катализаторов без содержания кислорода для его восстановления.

Введение поверхностных гетероатомов (например, азота) в углеродный материал также может потребовать электронной модуляции для создания желаемых электронных структур для многих каталитических процессов практического действия. Недавно начали разрабатываться катализаторы, которые не содержат металл с участием в окислительно-восстановительных реакциях. Исследования показали, что «Metall-free» катализаторы катализируют процесс ОРВ с электронным электродом с гораздо более высокой электрокаталитической активностью и лучшей долговременной стабильностью работы, чем доступные электроды на основе Pt в щелочных электролитах. Высокая площадь поверхности, хорошие электрические и механические свойства, а также сверхпрочная стабильность обеспечивают дополнительную выгоду для нанотрубного электрода, который будет использоваться в топливных элементах как в условиях окружающей среды, так и в суровых условиях (например, при высокотемпературном использовании) [1,4].

1.3.1 N-легированные атомы углерода

Азотсодержащие углеродные материалы получили повышенный интерес, поскольку они могут улучшить свойства углерода для различных применений, включая выделение молекулярного водорода и фотокатализ.

Когда атомы азота вводятся в структуру углерода, электропроводность, основность, устойчивость к окислению и каталитическая активность углерода могут быть изменены. Производительность этих материалов в значительной степени зависит от количества азота в углеродном хозяине, а также от его локальной структуры. Ученые сообщают, что, например, электроды с нитридом углерода (C₃N₄) показывают высокую активность с низкими избыточными потенциалами и активными плотностями тока из-за повышенной адсорбции H, и, что иерархическая архитектура графитового углеродного нитрида (g-C₃N₄) обеспечивает большую доступную площадь поверхности, многоэлектронный транспортный канал и короткое расстояние диффузии для превосходного разделения и переноса заряда, что эффективно ускоряет электрохимический процесс для получения молекулярного водорода.

1.4 Адсорбция на границе раздела «твердое тело- раствор»

Состояние вещества у поверхности отличается от состояния вещества в объеме, поскольку поверхностные молекулы имеют не скомпенсированное окружение, их энергия избыточна, вследствие чего материал стремится снизить свою поверхностную энергию такими способами, как уменьшение площади поверхности и адсорбция других веществ. При этом происходит компенсирование поля поверхностных сил и система приходит в состояние равновесия. С термодинамической точки зрения адсорбция является самопроизвольным процессом выравнивания химических потенциалов в объеме фазы и межфазном слое. Адсорбцию также можно представить в виде взаимодействия молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента [12,18].

Процессы адсорбции классифицируют по взаимодействию адсорбата и адсорбента. В некоторых случаях между ними возникают специфические взаимодействия, которые могут увеличивать поверхностную энергию системы.

Адсорбция возникает под действием физико-химических сил [12]. Различается физическая адсорбция (молекулярная), хемосорбция (образование химических связей), ионный обмен. Практический интерес представляет физическая адсорбция, как зависящая в первую очередь от дисперсности системы и прочих факторов, влияющих на площадь поверхности (образование пор и т.д.). Непористые адсорбенты обычно обладают удельной поверхностью порядка 10-10 м²/г, пористые адсорбенты, такие как активные угли, цеолиты, силикагели могут иметь удельную поверхность 10 м²/г.

При физической адсорбции взаимодействие адсорбента и адсорбата осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей, на близких расстояниях им противодействуют короткоживущие силы отталкивания. Силы Ван-дер-Ваальса включают в себя три вида взаимодействий. Основное из них - дисперсионное взаимодействие, проявляющееся между неполярными молекулами (дисперсионный эффект, силы Лондона). Возникают подобные взаимодействия вследствие того, что флуктуации электронной плотности в одном атоме инициируют подобные флуктуации в другом атоме. Резонанс приводит к снижению общей энергии системы, обусловленной притяжением атомов. Такие силы имеют общий характер и могут возникать между любыми атомами, что объясняет их универсальность.

При наличии у молекул постоянных диполей проявляются силы Кеэзома, или ориентационный эффект. Очевидно, что чем больше дипольные силы, тем больше составляющая ориентационного эффекта.

Взаимодействие между полярными и неполярными молекулами обуславливает появление индукционного эффекта, или сил Дебая. В такой модели полярная молекула индуцирует диполь у неполярной молекулы.

Доля индукционного эффекта обычно невелика и составляет не более 5%, для молекул с небольшим дипольным моментом наибольший вклад во взаимодействие вносят дисперсионная составляющая, однако даже для полярных молекул, например, для аммиака и воды ориентационный эффект приблизительно равен дисперсионному.

При адсорбции происходит взаимодействие между атомом (молекулой) адсорбата с поверхностью адсорбента, т.е. с большим числом атомов. Так как дисперсионные силы, вносящие наибольший вклад во взаимодействие обладают аддитивностью, то для расчета энергии взаимодействия необходимо провести суммирование энергий взаимодействия. В этом случае принимается, что площадь поверхности адсорбента бесконечно большая по сравнению с площадью поверхности молекулы адсорбата и что действуют только аддитивные дисперсионные силы.

Из рассмотрения природы адсорбционного взаимодействия следует вывод, что дисперсионное взаимодействие лучше проявляется при наличии вблизи молекулы адсорбата большого числа атомов твердого тела - это осуществляется в трещинах и порах. Если в адсорбцию вносят большой вклад электростатические силы, то в порах и щелях, где заряды компенсируют друг друга, адсорбция протекает плохо, наибольший потенциал оказывается на выступах, где и протекает адсорбция (например воды, метанола и других полярных молекул).

Кроме чисто физических сил адсорбции часто присутствует физико-химические, обусловленные возникновением водородной связи и химических связей. Такая ассоциация может возникать на адсорбентах, имеющих поверхностные гидроксильные группы, например силикагелей, алюмогелей,

алюмосиликатных катализаторов. Если рассматривать адсорбцию воды на кремнеземе, то физически сорбированная вода удаляется при температуре 100 °С, а хемосорбированная - 300-400 °С. Следовательно, химические взаимодействия в данном случае более устойчивы, чем физические [12].

В связи с этим часто поверхностные группы либо наносятся на поверхность адсорбента модифицированием, либо напротив, удаляются. Модификация может происходить путем обработки различными химическими веществами.

На величину адсорбции из растворов влияют свойства адсорбента, свойства раствора и составляющих его компонентов. Чем выше удельная поверхность адсорбента и чем сильнее у него сродство к адсорбируемым молекулам, тем лучше протекает адсорбция. Например, при адсорбции бензола из растворов с н-гексаном на крупнопористых и непористых адсорбентах наиболее сильная адсорбция происходит на гидроксильной поверхности кремнезема, так как между молекулами бензола и молекулами кремнезема имеется дополнительное взаимодействие [10].



Рисунок 1.4 – Изотермы гиббсовской адсорбции бензола из растворов сн-гексаном

Для того, чтобы изучить закономерности адсорбции, исследователи чаще всего прибегают к помощи изотерм. Адсорбция - процесс, который в общем виде может описываться как: $n = f(T, P)$, где n - количество поглощенного вещества, выраженное в молях на грамм вещества. При прочих равных условиях адсорбция в данном случае зависит от температуры и концентрации (давления) адсорбата. Измерение равновесных количеств адсорбированного на поверхности вещества в выбранном диапазоне относительных давлений при постоянной температуре позволяют построить изотерму. Важно не только получить изотерму адсорбции, но и получить максимум информации из нее, поэтому наряду с равновесными зависимостями нужно получать кинетические. Из этих данных становится возможным рассчитать термодинамику процесса.

2 Экспериментальная часть

Для создания «metal-free» гетерогенных каталитических систем на графитовый электрод наносились органические катализаторы. В качестве таких катализаторов были использованы: акридин, 9-фенилакридин и 9-фенил-10-метилакридиний йодид, растворенные в определенных растворителях. Сорбция проводилась статическим методом, который реализовывался в оборудовании с перемешивающими устройствами при соотношении твердой и жидкой фаз 1:100. Растворы непрерывно перемешивались при комнатной температуре в течение определенного времени. Содержание органических веществ после сорбции определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре UNIKO 2800.

2.1 Исходные вещества

В работе были использованы следующие реактивы (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Реактивы и их квалификация

Название	Формула	Квалификация химических реактивов
1 Акридин	$C_{13}H_9N$	х.ч.
2 9-фенилакридин	$C_{19}H_{13}N$	х.ч.
3 9-фенил-10-метилакридиний йодид	$C_{20}H_{16}NI$	х.ч.
4 Ацетонитрил	CH_3CN	х.ч.
5 Дихлорметан	CH_2Cl_2	х.ч.
6 Дистиллированная вода	H_2O	

7 Графит (Vulcanxc72)	Соотношение sp^3/sp^2	
8 Графитовая бумага		

2.1.1 Акридин и его производные

Акридин и его производные нашли широкое применение в промышленности как красители, в медицине как антибактериальные, антипротозойные средства, так же на практике нашли применение их люминесцентные и флуоресцентные свойства. Выпадает из разбавленного спирта или петролейного эфира в виде бледно желтых кристаллов (температура плавления 110-111°C, кипения 345-346°C).

Так же как и его производные (9-фенилакридин и 9-фенил-10-метилакридиний йодид) легко растворяется в большинстве органических растворителей. Мало летуч с водяным паром, легко возгоняется.

Акридин – относительно слабое основание, $pK_{\text{кисл.}}=5,6$ (в воде при 20°C), которое светится при трении (триболоминисценция). Разбавленные растворы имеют синюю флуоресценцию. Соли акридина в разбавленных растворах обладают зеленой флуоресценцией. При дальнейшем разбавлении, вызывающем гидролиз, флуоресценция переходит в синюю, характерную для свободного акридина. Акридиновое ядро составляет основу некоторых алкалоидов. Многие синтетические производные акридина являются ценными лекарственными препаратами и красителями.

Люминесцентные свойства N-гетероциклических соединений сильно отличаются от свойств их углеводородных аналогов. В то время как ароматические углеводороды обладают флуоресценцией и фосфоресценцией, многие N-гетероциклы оказываются не флуоресцирующими или слабо флуоресцирующими. Их люминесценция в значительной степени определяется относительным расположением $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -уровней.

2.1.2 Характеристика углеродного материала Vulcanxc72

Вулкан (VU) состоит из так называемых первичных частиц с размерами около 40 и 20-30 нм, соответственно. На поверхности VU графеновые слои искажены, с значительным количеством краевых и дефектных участков на поверхности. Важнейшие характеристики интересующего нас сорбента и распределение пор по размерам представлены в таблице 2.2 и рисунке 2.1 [6].

Таблица 2.2 – важнейшие характеристики углеродных материалов

Углерод	Название	S _{ВЕТ} , м ² /г	S _{ВН} , м ² /г	D _{ВН} , А	С _{ВЕТ} , мкФ/см ²	С _{ВН} , мкФ/см ²	Θ *	Микропоры, нм
Sibunit 176	S – 176	6	4	160	238	354	-	0
Sibunit 152	S – 152	65	52	275	22	27	0.62	0
Sibunit 152	S – 152(2)	82	58	200	-	-	-	0
Sibunit 1519	S – 1519	272	117	111	9.3	22	0.71	0
Acetulene black	AB	64	47	161	12	16	0.79	0
Vulkan XC – 72	VU	221	50	219	8.4	37	0.48	112.6
Ketjenblack 300J	KB	858	262	115	2.4	7.8	0.91	0

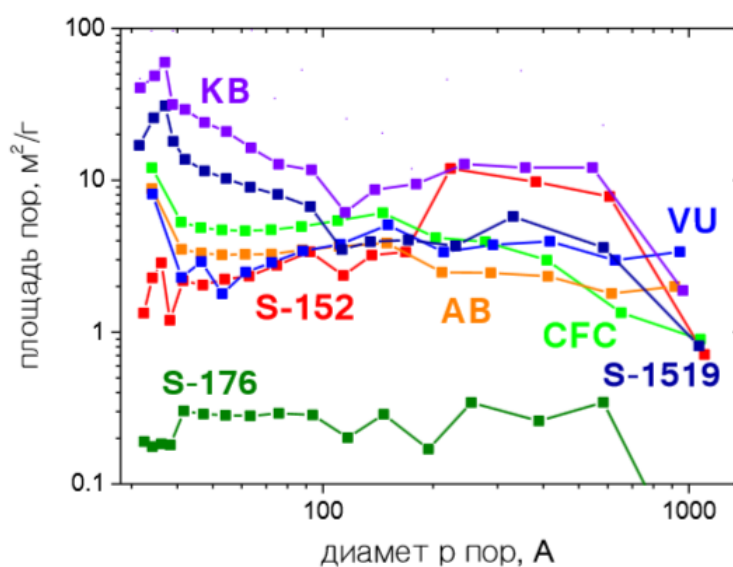


Рисунок 2.1- распределение пор по размерам

2.2 Приготовление растворов для сорбции

Для построения градуировочных графиков были взяты следующие концентрации 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} моль/л органических веществ.

2.2.1 Приготовление растворов акридина

В качестве растворителей использовали: ацетонитрил, дихлорметан и дистиллированную воду. Сначала готовили раствор с концентрацией 10^{-3} моль/л, для чего брали навеску сухого акридина 10^{-5} моль (0,0018г) и растворяли в 10 мл растворителя, затем методом разбавления получали меньшие концентрации и снимали оптическую плотность на спектрофотометре. А для приготовления раствора с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л брали $5 \cdot 10^{-6}$ моль (0,0009г) сухого акридина и так же растворяли в 10 мл соответствующего растворителя. Аналогично получали меньшие концентрации. Так как акридин не растворим в дистиллированной воде, была использована п-толуолсульфоновая кислота в соотношении молей 1:1.

2.2.2 Приготовление растворов 9-фенилакридина

В качестве растворителей так же использовали: ацетонитрил, дихлорметан и дистиллированную воду. Аналогичным образом, что и для акридина готовились растворы тех же концентраций, тем же методом. Для приготовления раствора с концентрацией 10^{-3} моль/л брали навеску сухого 9-фенилакридина $1 \cdot 10^{-5}$ моль (0,0025 г) и растворяли в 10 мл растворителя. Для раствора с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л брали $5 \cdot 10^{-6}$ моль (0,0013 г) сухого 9-фенилакридина и так же растворяли в 10 мл соответствующего растворителя. Меньшие концентрации получали методом разбавления. 9-фенилакридин так же нерастворим в дистиллированной воде, поэтому использовалась п-толуолсульфоновая кислота в соотношении 1:1.

2.2.3 Приготовление растворов 9-фенил-10-метилакридиний йодида

В качестве растворителей так же были использованы: ацетонитрил, дихлорметан и дистиллированную воду. Аналогичным образом, как для акридина и 9-фенилакридина готовились растворы тех же концентраций, тем же методом. Для приготовления раствора с концентрацией 10^{-3} моль/л брали навеску сухого 9-фенил-10-метилакридиний йодида $1 \cdot 10^{-5}$ моль (0,0040 г) и растворяли в 10 мл растворителя. Для раствора с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л брали $5 \cdot 10^{-6}$ моль (0,0020 г) сухого 9-фенил-10-метилакридиний йодида и так же растворяли в 10 мл соответствующего растворителя. Меньшие концентрации получали методом разбавления.

2.3 Выбор адсорбента для сорбции

В качестве адсорбентов были использованы графиты двух типов: Vulcanxc72 и графитовая бумага. Для того, чтобы понять какой из предложенных адсорбентов лучше сорбирует органический катализатор, был проведен эксперимент. Углеродсодержащий сорбент массой 0,05 г добавляли к растворам акридина, 9-фенилакридина и 9-фенил-10-метилакридиний йодида в ацетонитриле с концентрацией 10^{-4} моль/л. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение определенного времени при комнатной температуре. После чего сорбент отфильтровывали и в фильтрате измеряли оптическую плотность раствора. (таблицы 2.3, 2.4)

Таблица 2.3 – Значения оптических плотностей (A) до и после сорбции с адсорбентом Vulcanxc72

Раствор органического катализатора в ацетонитриле	Оптическая плотность раствора (A) до сорбции	Оптическая плотность фильтрата (A) после сорбции
Акридин	0,504	0,240
9-фенилакридин	0,522	0,310
9-фенил-10-метилакридиний йодид	0,532	0,330

Таблица 2.4 – Значения оптических плотностей (A) до и после сорбции с графитовой бумагой

Раствор органического катализатора в ацетонитриле	Оптическая плотность (A) до сорбции	Оптическая плотность (A) после сорбции
Акридин	0,504	0,498
9-фенилакридин	0,522	0,514
9-фенил-10-метилакридиний йодид	0,532	0,527

Исходя из значений оптических плотностей (A) после сорбции с разными адсорбентами, можно сделать вывод о том, что Vulcanxc72 сорбирует лучше, чем графитовая бумага, поэтому дальнейшую работу проводили с ним.

2.4 Построение градуировочных графиков для определения остаточной концентрации акридина и его производных в растворах с различными растворителями

Метод градуировочного графика - это графический приём нахождения неизвестной концентрации по величине аналитического сигнала пробы.

Для построения калибровочных кривых использовали спектрофотометрический метод анализа, который основан на поглощении монохроматического излучения, т. е. излучения с одной длиной волны в видимой и УФ областях спектра.

Значения оптических плотностей и остаточных концентрациях представлены в таблицах 2.5 – 2.13.

На рисунках 2.2 – 2.10 представлены калибровочные графики зависимости оптической плотности (A) от концентрации оптически активного вещества (C).

Таблица 2.5 – Значения оптических плотностей (A) и остаточных концентраций 9-фенилакридина в ацетонитриле

Концентрация (C), моль/л	Оптическая плотность (A) до сорбции	Оптическая плотность (A) после сорбции	Остаточная концентрация 9-фенилакридина
10^{-5}	0,020	-	-
$5 \cdot 10^{-5}$	0,253	0,267	$4,8 \cdot 10^{-5}$
10^{-4}	0,522	0,425	$9 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2,116	1,558	$3,9 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	3,786	2,954	$7,6 \cdot 10^{-4}$

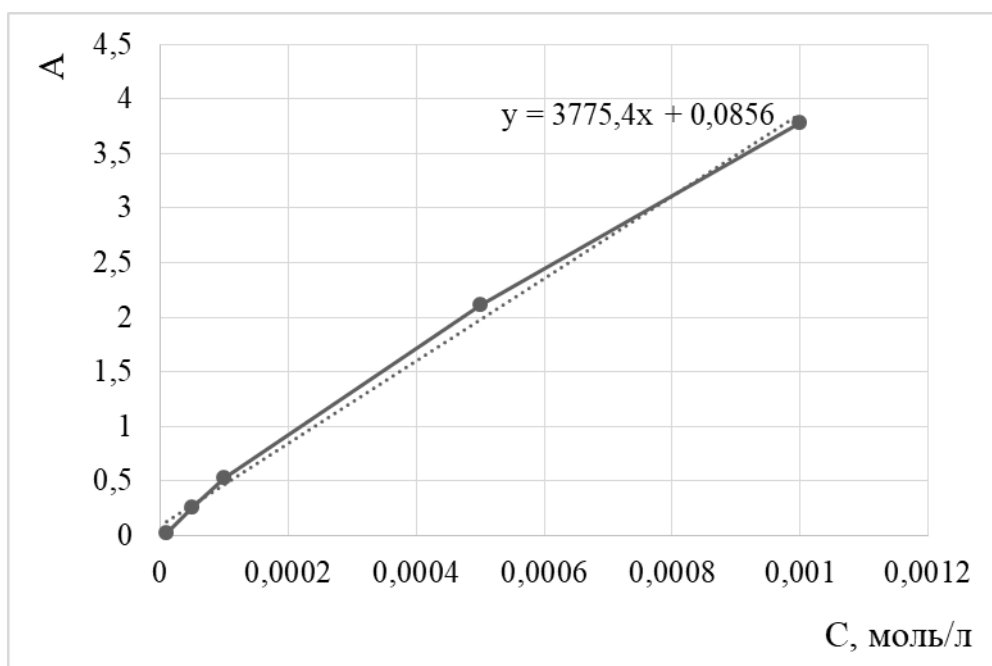


Рисунок 2.2 – Калибровочная кривая для определения концентрации 9-фенилакридина в ацетонитриле

Таблица 2.6 – Значения оптических плотностей (А) и остаточных концентраций акридина в ацетонитриле

Концентрация (С), моль/л	Оптическая плотность (А) до сорбции	Оптическая плотность (А) после сорбции	Остаточная концентрация акридина
10^{-5}	0,021	-	-
$5 \cdot 10^{-5}$	0,279	0,165	$2,4 \cdot 10^{-5}$
10^{-4}	0,504	0,240	$4,3 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2,10	1,675	$4,1 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	3,939	3,123	$7,8 \cdot 10^{-4}$

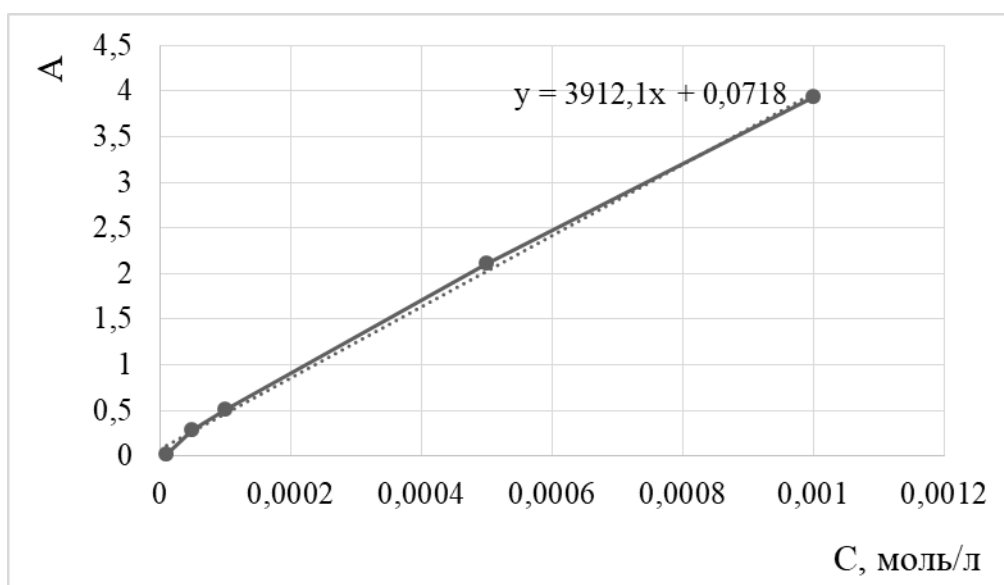


Рисунок 2.3 – Калибровочная кривая для определения концентрации акридина в ацетонитриле

Таблица 2.7 – Значения оптических плотностей (A) и остаточных концентраций 9-фенил-10-метилакридиний йодида в ацетонитриле

Концентрация (C), моль/л	Оптическая плотность (A) до сорбции	Оптическая плотность (A) после сорбции	Остаточная концентрация 9-фенил-10-метилакридиний йодида
10^{-5}	0,031	-	-
$5 \cdot 10^{-5}$	0,290	0,150	$1,4 \cdot 10^{-5}$
10^{-4}	0,532	0,248	$4 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2,104	1,494	$3,7 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	3,808	2,663	$6,8 \cdot 10^{-4}$

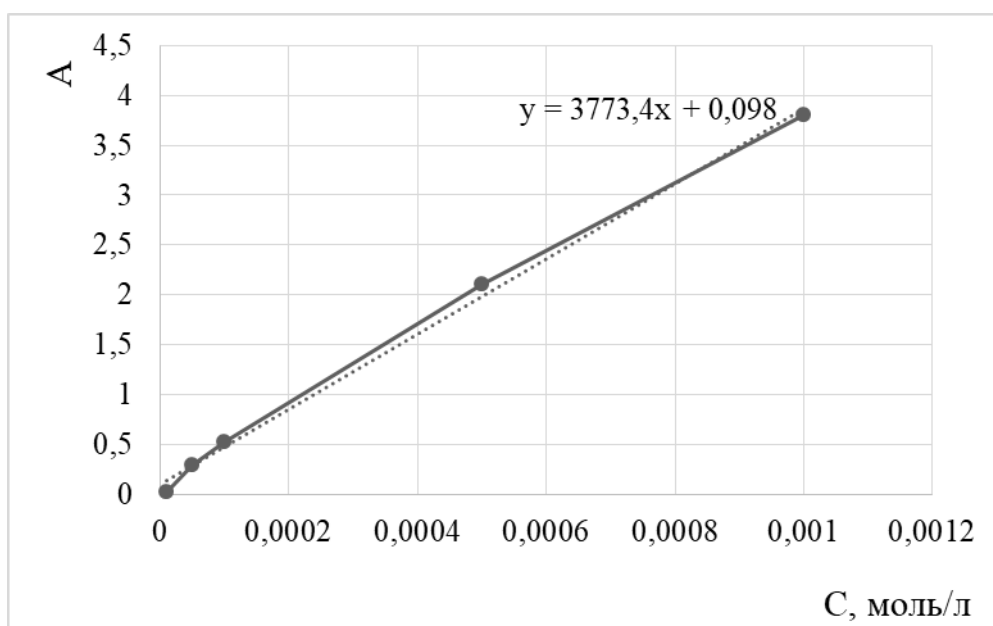


Рисунок 2.4 – Калибровочная кривая для определения концентрации 9-фенил-10-метилакридиний йодида в ацетонитриле

Таблица 2.8 – Значения оптических плотностей (A) и остаточных концентраций 9-фенилакридина в дихлорметане

Концентрация (C), моль/л	Оптическая плотность (A) до сорбции	Оптическая плотность (A) после сорбции	Остаточная концентрация 9-фенилакридина
10^{-5}	0,02	-	-
$5 \cdot 10^{-5}$	0,222	0,184	$3,7 \cdot 10^{-5}$
10^{-4}	0,425	0,239	$5,5 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}$	1,695	1,429	$4,4 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	3,115	2,695	$8,5 \cdot 10^{-4}$

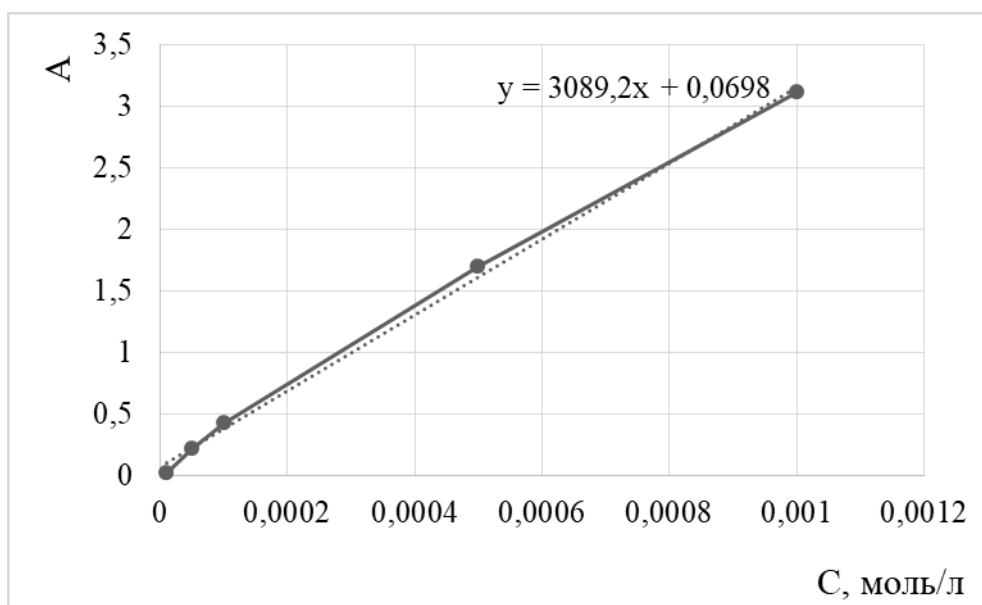


Рисунок 2.5 – Калибровочная кривая для определения концентрации 9-фенилакридина в дихлорметане

Таблица 2.9 – Значения оптических плотностей (А) и остаточных концентраций акридина в дихлорметане

Концентрация (С), моль/л	Оптическая плотность (А) до сорбции	Оптическая плотность (А) после сорбции	Остаточная концентрация акридина
10^{-5}	0,018	-	-
$5 \cdot 10^{-5}$	0,180	0,137	$3,0 \cdot 10^{-5}$
10^{-4}	0,370	0,175	$4,4 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}$	1,485	1,253	$4,4 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	2,738	2,394	$8,6 \cdot 10^{-4}$

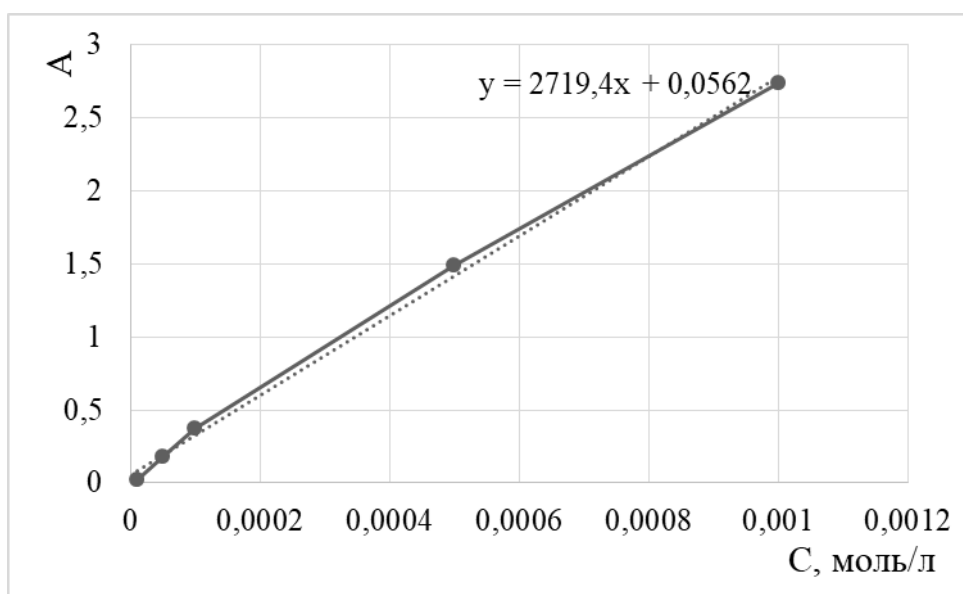


Рисунок 2.6 – Калибровочная кривая для определения концентрации акридина в дихлорметане

Таблица 2.10 – Значения оптических плотностей (А) и остаточных концентраций 9-фенил-10-метилакридиний йодида в дихлорметане

Концентрация (С), моль/л	Оптическая плотность (А) до сорбции	Оптическая плотность (А) после сорбции	Остаточная концентрация 9-фенил-10-метилакридиний йодида
10^{-5}	0,022	-	-
$5 \cdot 10^{-5}$	0,240	0,102	$2 \cdot 10^{-5}$
10^{-4}	0,470	0,160	$3,8 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}$	1,785	1,365	$4,1 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	3,238	2,596	$7,9 \cdot 10^{-4}$

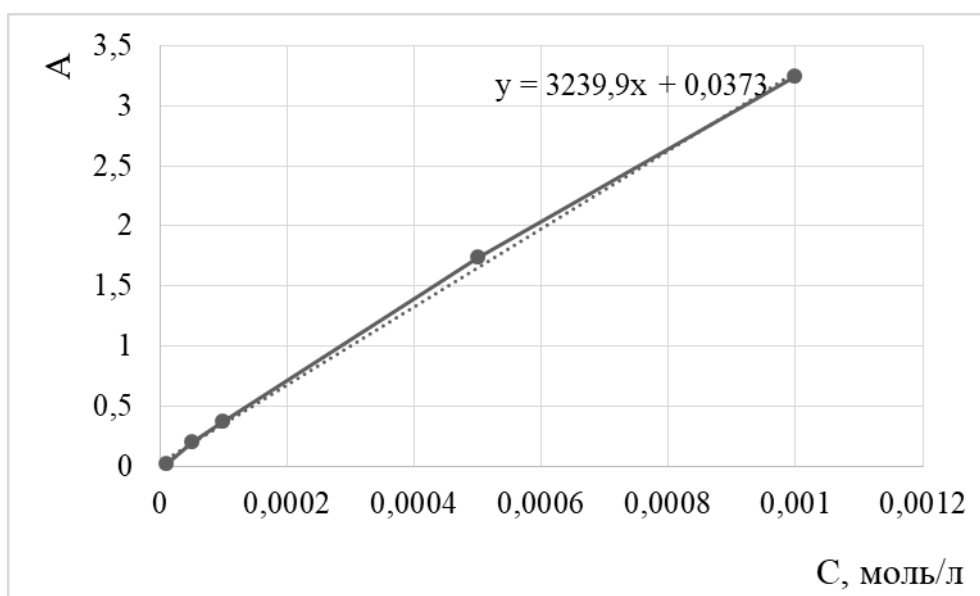


Рисунок 2.7 – Калибровочная кривая для определения концентрации 9-фенил-10-метилакридиний йодида в дихлорметане

Таблица 2.11 – Значения оптических плотностей (A) и остаточных концентраций 9-фенилакридина в дистиллированной воде

Концентрация (C), моль/л	Оптическая плотность (A) до сорбции	Оптическая плотность (A) после сорбции	Остаточная концентрация 9-фенилакридина
10^{-5}	0,023	-	-
$5 \cdot 10^{-5}$	0,268	0,136	$1,2 \cdot 10^{-5}$
10^{-4}	0,526	0,151	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2,024	1,481	$3,8 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	3,689	2,833	$7,5 \cdot 10^{-4}$

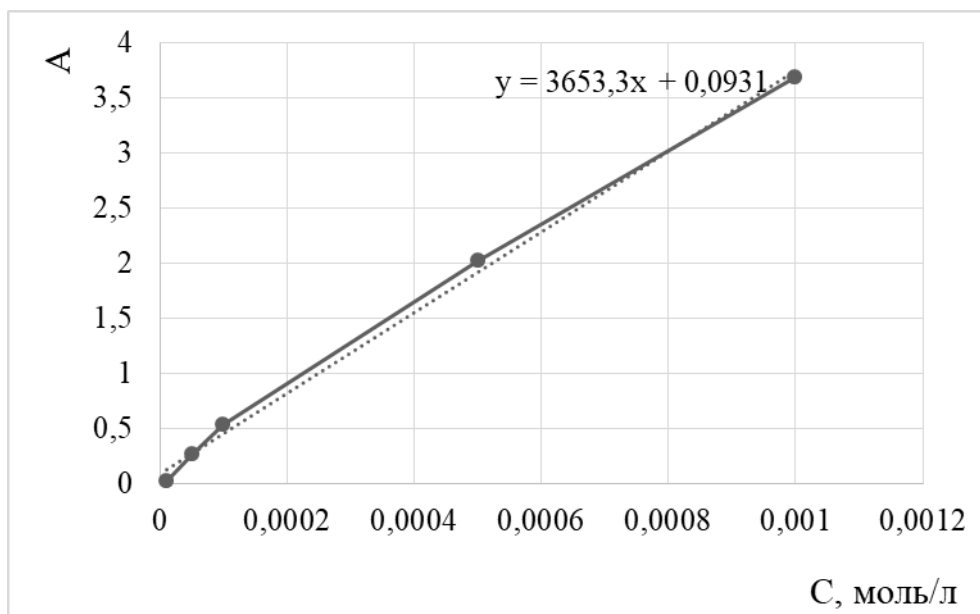


Рисунок 2.8 – Калибровочная кривая для определения концентрации 9-фенилакридина в дистиллированной воде

Таблица 2.12 – Значения оптических плотностей (А) и остаточных концентраций акридина в дистиллированной воде

Концентрация(С), моль/л	Оптическая плотность (А) до сорбции	Оптическая плотность (А) после сорбции	Остаточная концентрация 9-фенил-10-метилакридиний йодида
10^{-5}	0,032	-	-
$5 \cdot 10^{-5}$	0,217	0,103	$1,0 \cdot 10^{-5}$
10^{-4}	0,478	0,111	$1,2 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2,002	1,302	$3,4 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	3,638	2,356	$6,3 \cdot 10^{-4}$

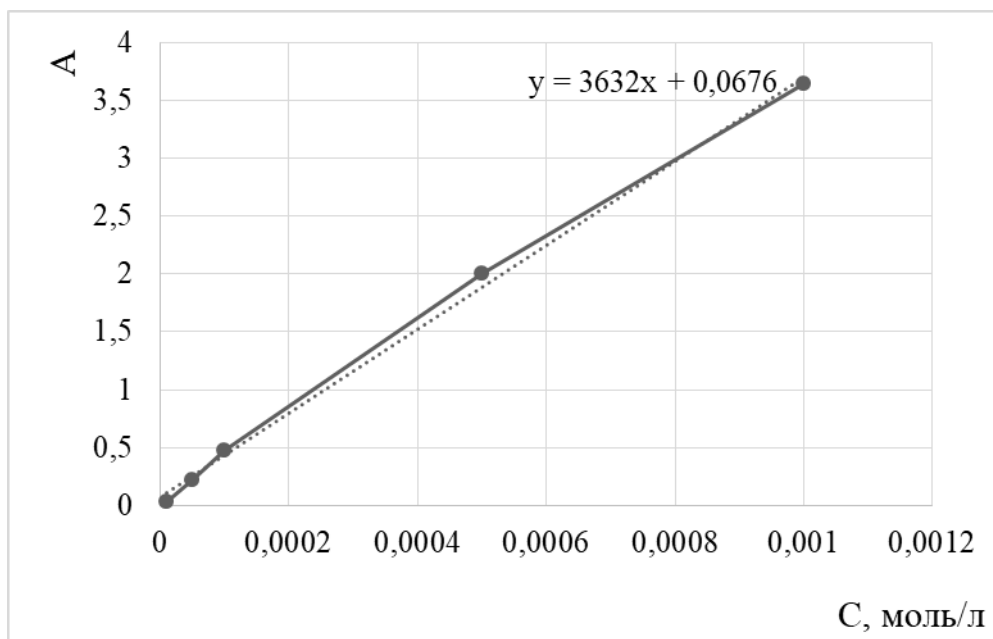


Рисунок 2.9 – Калибровочная кривая для определения концентрации акридина в дистиллированной воде

Таблица 2.13 – Значения оптических плотностей (A) и остаточных концентраций 9-фенил-10-метилакридиний йодида в дистиллированной воде

Концентрация (C), моль/л	Оптическая плотность (A) до сорбции	Оптическая плотность (A) после сорбции	Остаточная концентрация акридина
10^{-5}	0,03	-	-
$5 \cdot 10^{-5}$	0,238	-	-
10^{-4}	0,451	0,162	$2,6 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}$	1,721	0,184	$3,3 \cdot 10^{-5}$
10^{-3}	3,201	1,311	$3,9 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	-	2,416	$7,4 \cdot 10^{-4}$

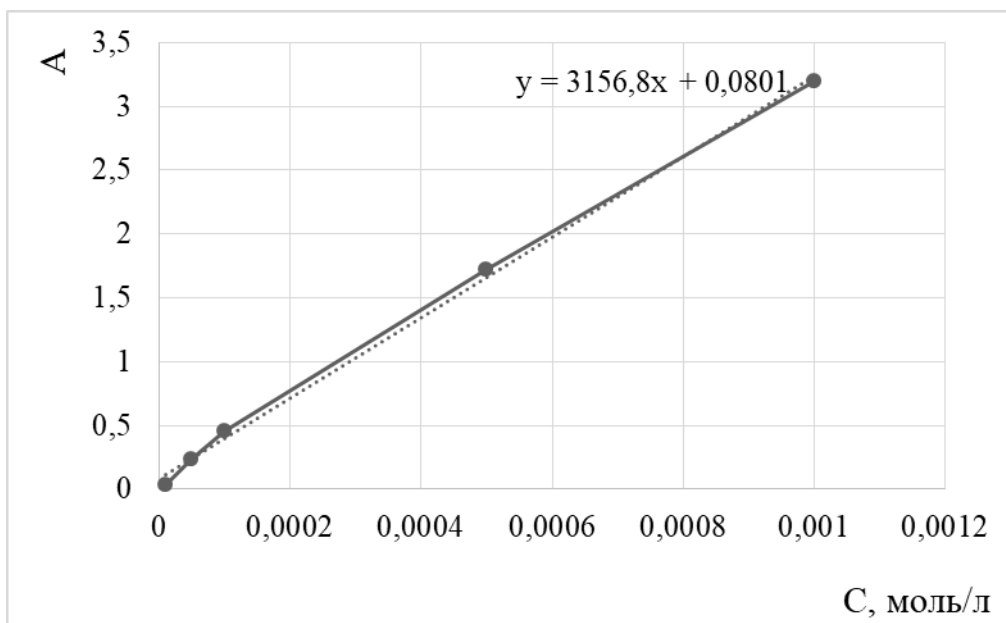


Рисунок 2.10 – Калибровочная кривая для определения концентрации 9-фенил-10-метилакридиний в дистиллированной воде

3 Обсуждение результатов

В качестве объектов исследования нами были выбраны следующие соединения: акридин (I), 9-фенилакридин (II), 9-фенил-10-метилакридиний йодид (III). Как показано ранее, все 3 соединения проявляют высокую электрокаталитическую активность в гомогенных условиях. Однако, их использование в данных условиях ограничено рядом факторов. Имобилизация их на поверхности рабочего электрода (графитовые порошки) позволяет использовать их в качестве катализаторов в электролизёрах. Наличие протяженной π - системы позволяет надеяться на эффективную адсорбцию изученных соединений на поверхность углеродосодержащих носителей с образованием мономолекулярных слоёв за счет π - π стейкинга.

Процесс имобилизации проводили согласно методикам, представленных в литературе. В качестве растворителей были использованы соединения с различной диэлектрической проницаемостью, такие как ацетонитрил, дихлорметан и дистиллированная вода. Выбор концентраций был обусловлен возможностью формировать мономолекулярный слой.

3.1 Выбор времени сорбции органических катализаторов на Vulcanxc72

Следующим этапом работы было изучение процессов имобилизации полученных соединений на углеродные материалы. Основной задачей данного этапа было нахождение оптимальных условий для процесса адсорбции органических соединений на углеродных носителях, с целью получения принципиально новых типов каталитических материалов, на основе имобилизованных на поверхности органических молекул, за счет

сильной физической сорбции (за счет π - π – стекинга с sp^2 – гибризовываемыми участками углеродного материала).

Для того, чтобы понять при каком времени происходит сорбция гетероциклических соединений на графите, готовились растворы органических катализаторов с концентрацией 10^{-4} моль/л в соответствующих растворителях.

Для выявления основных закономерностей, при изучении адсорбции органических соединений на выбранном углеродном материале, нами были выбраны простые модели полученных соединений. Это акридин (I), 9-фенилакридин и N-метил-9-фенилакридин (Рисунок 3.1). Выявление основных мотивов при адсорбции модельных соединений позволит “управлять” процессом адсорбции более сложных соединений в ряду одних производных.

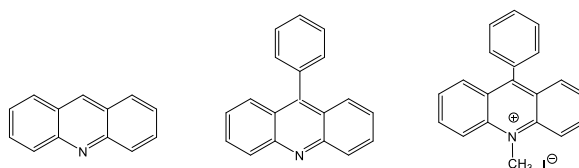


Рисунок 3.1 – Модели полученных соединений

В роли растворителей были использованы: ацетонитрил, дихлорметан, дистиллированная вода.

К каждому из растворов добавляли 0,05г сорбента и перемешивали с шагом в 10 минут до тех пор, пока оптическая плотность фильтрата не станет одинаковой.

Иммобилизаций соединений I, II или III на поверхность углеродных носителей позволит получать уникальные каталитические материалы, в которых катализаторы будут образовывать монослой за счет насыщения поверхности, что приведет к увеличению эффективности каталитического процесса по сравнению с гомогенными условиями. Мы изучили скорость

адсорбции у соединений I, II, III. Оказалось, что время, при котором происходит соединение I сорбируется с заметно большей скоростью, чем остальные два соединения. Соединения II и III сорбируются приблизительно с равными скоростями.

Экспериментальные данные по продолжительности сорбции органических катализаторов в различных растворителях представлены на рисунках 3.2 – 3.10.

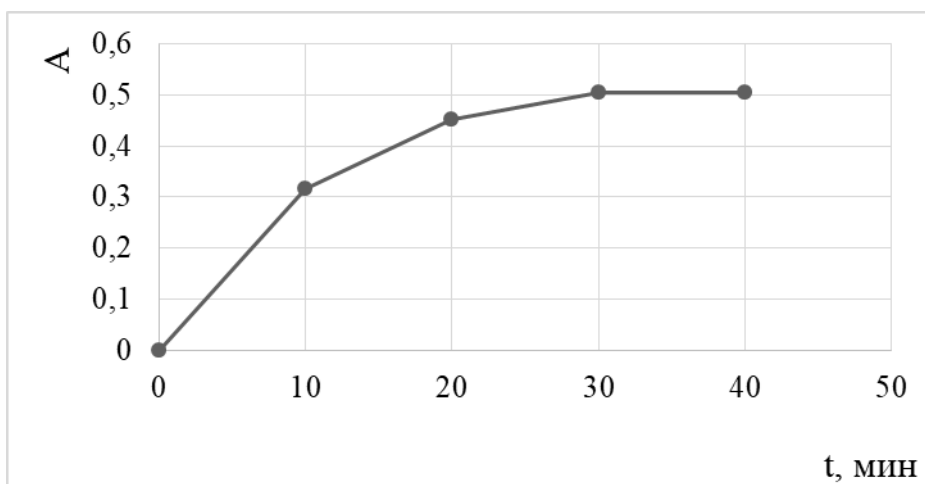


Рисунок 3.2 – График зависимости оптической плотности от времени сорбции акридина углеродсодержащим сорбентом в ацетонитриле

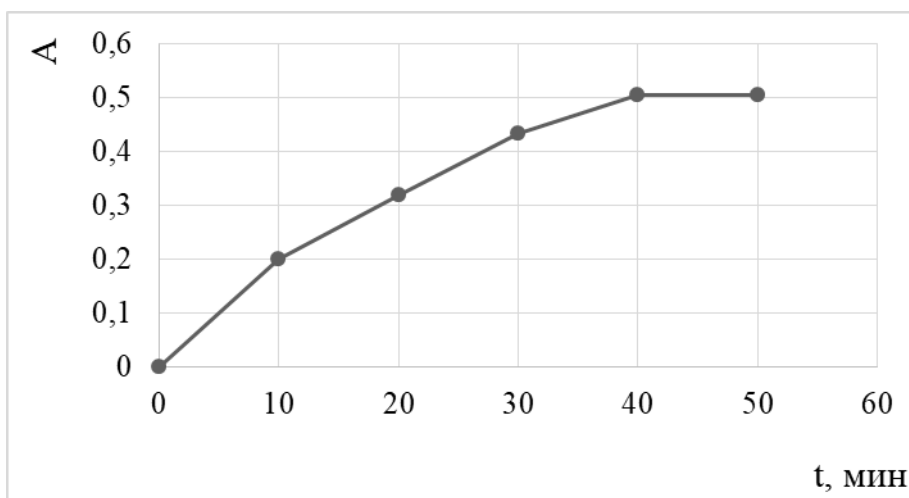


Рисунок 3.3 – График зависимости оптической плотности от времени сорбции 9-фенилакридина углеродсодержащим сорбентом в ацетонитриле

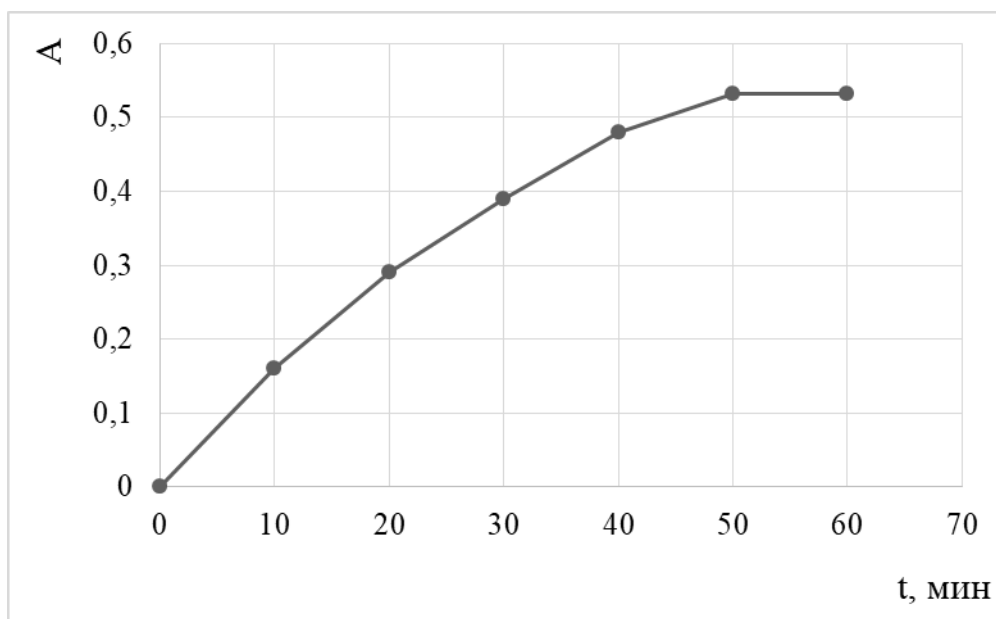


Рисунок 3.4 – График зависимости оптической плотности от времени сорбции 9-фенил-10-метилакридиний йодида углеродсодержащим сорбентом в ацетонитриле

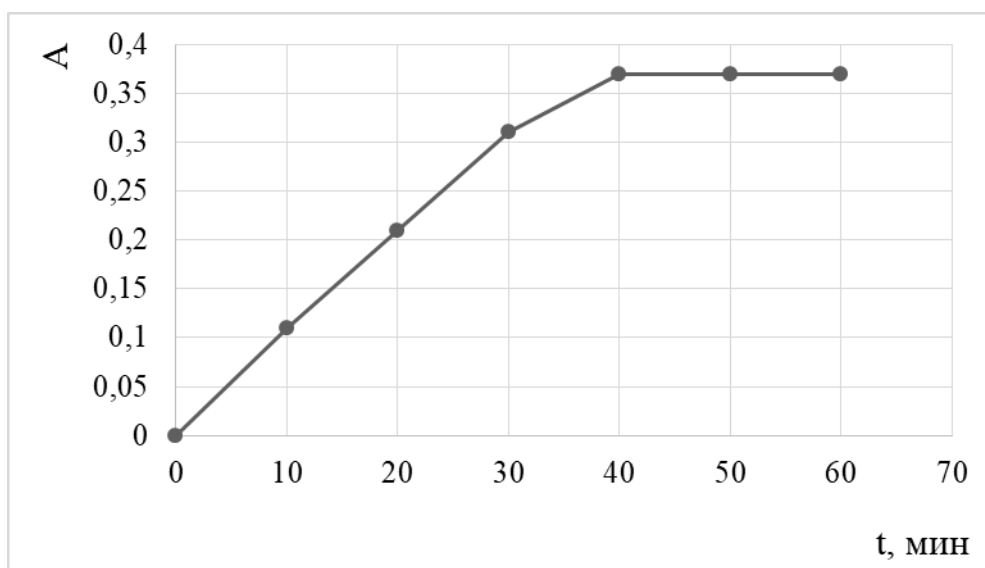


Рисунок 3.5 – График зависимости оптической плотности от времени сорбции акридина углеродсодержащим сорбентом в дихлорметане

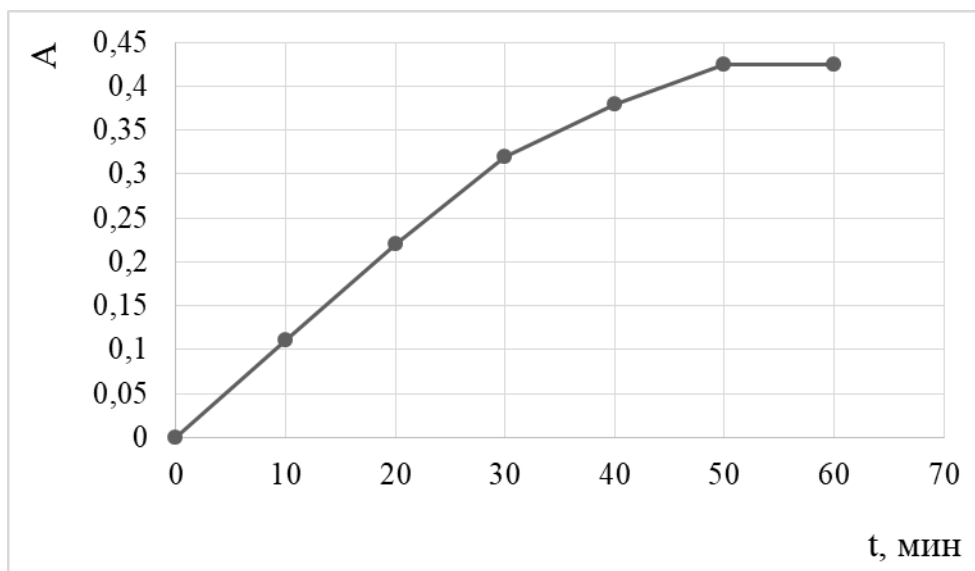


Рисунок 3.6 – График зависимости оптической плотности от времени сорбции 9-фенилакридина углеродсодержащим сорбентом в дихлорметане

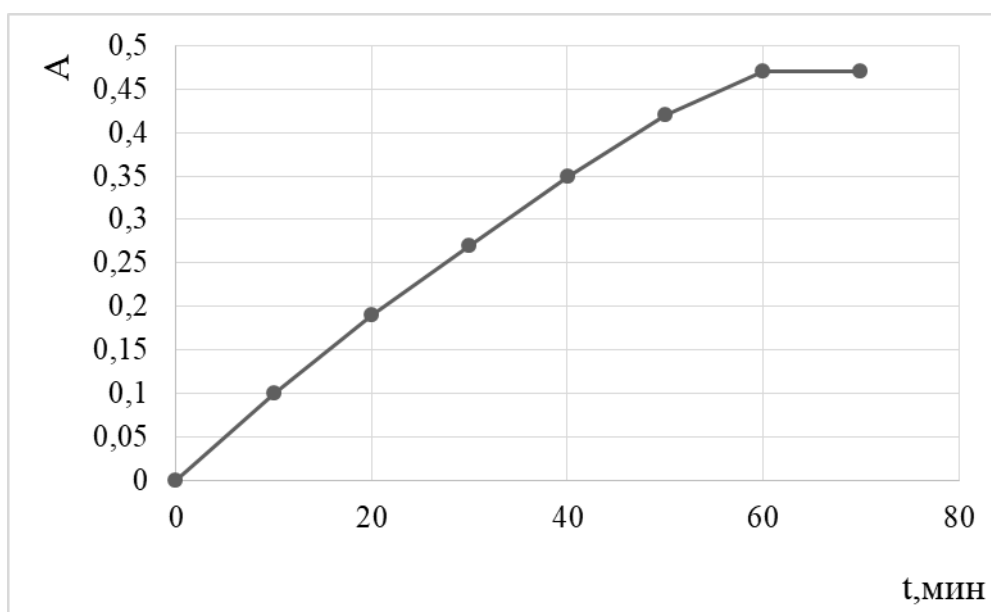


Рисунок 3.7 – График зависимости оптической плотности от времени сорбции 9-фенил-10-метилакридиний йодида углеродсодержащим сорбентом в дихлорметане

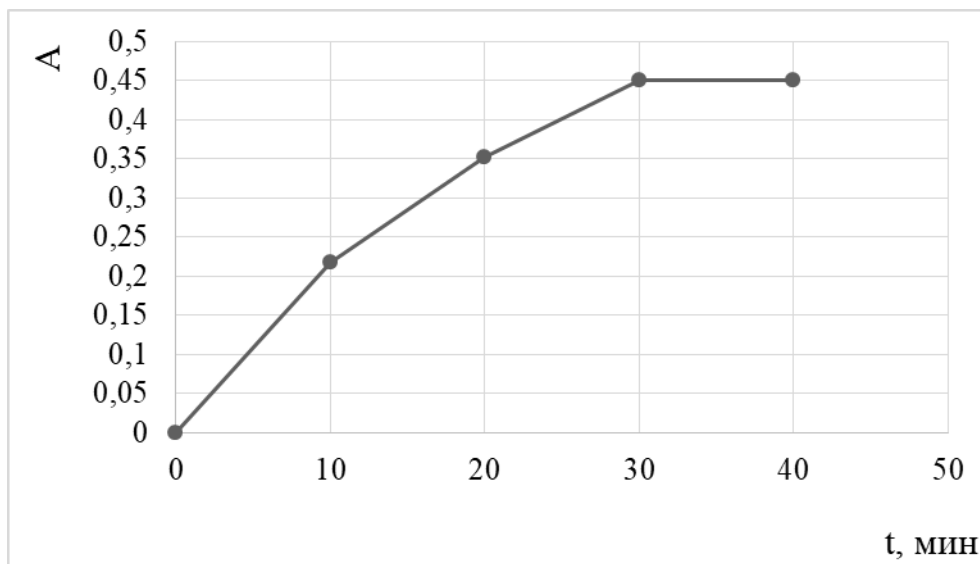


Рисунок 3.8 – График зависимости оптической плотности от времени сорбции акридина углеродсодержащим сорбентом в дистиллированной воде

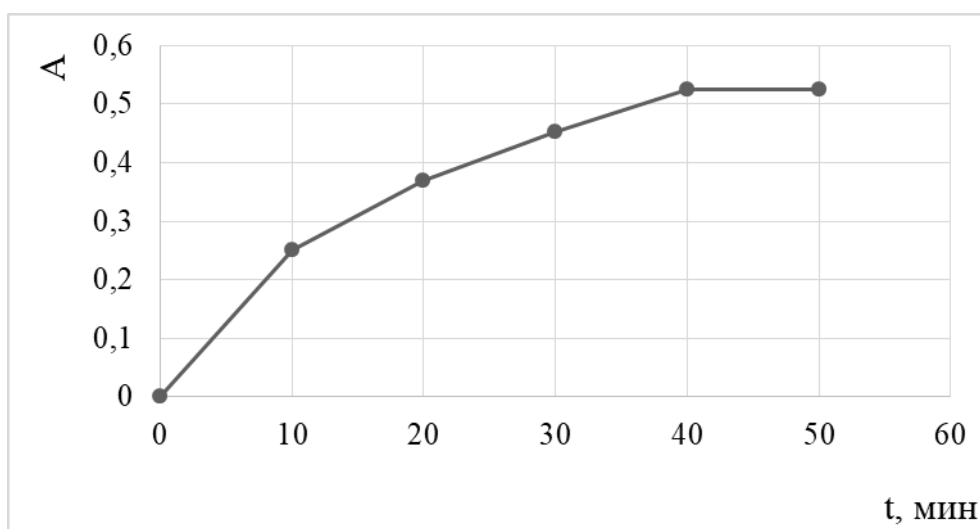


Рисунок 3.9 – График зависимости оптической плотности от времени сорбции 9-фенилакридина углеродсодержащим сорбентом в дистиллированной воде

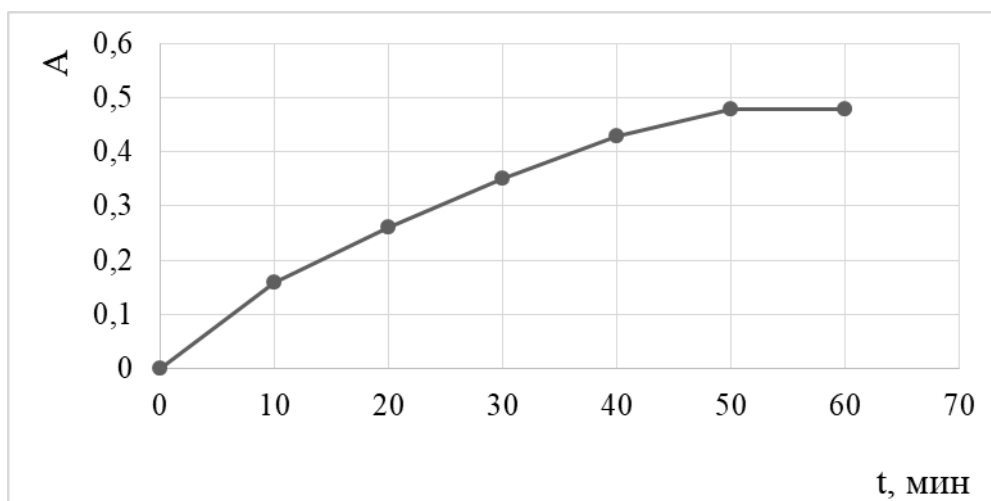


Рисунок 3.10 – График зависимости оптической плотности от времени сорбции 9-фенил-10-метилакридиний йодида углеродсодержащим сорбентом в дистиллированной воде

Исходя из экспериментальных данных, с наибольшей скоростью сорбируется акридин, затем 9-фенилакридин и медленнее всех 9-фенил-10-метилакридиний йодид. Это может быть связано с тем, что акридин в отличии от других производных имеет плоскую ароматическую структуру, которая способна эффективно взаимодействовать с графеновыми участками углеродного материала засчет π - π взаимодействия.

Наличие фенильного заместителя в 9 положении по данным квантово-химических расчетов приводит к тому, что заместитель разворачивается и становится ортогональным относительно плоскости акридина. Невозможность фенильного заместителя в 9 положении быть в плоскости цикла обусловлено сильным стерическим отталкиванием атомов водорода.

В случае с 9-фенил-10-метилакридиний йодидом структура молекулы еще больше искажена по данным рентгеноструктурного анализа. (рисунок 3.10) Таким образом, лишь акридин имеет необходимое структурное соответствие для эффективной иммобилизации за счет π - π стейкинга.

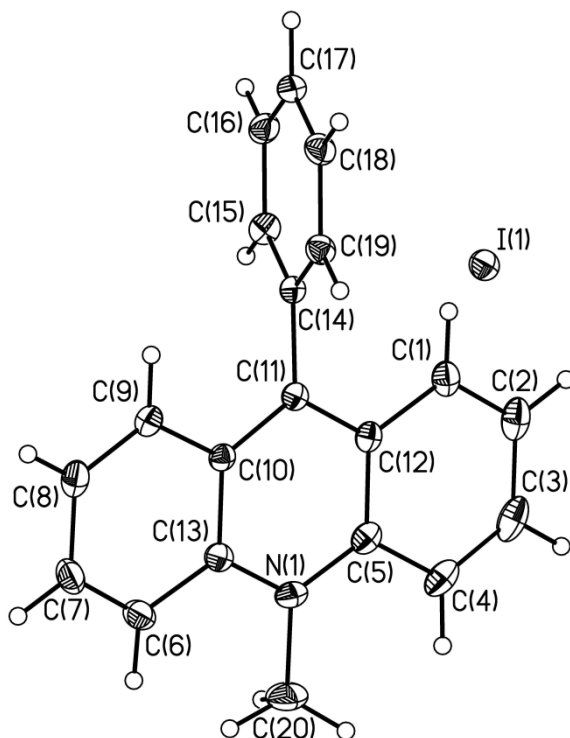


Рисунок 3.11 – Общий вид соединения N-метил-9-фенилакридиний йодида, на основе рентгеновского дифракционного исследования монокристалла, в представлении атомов через тепловые эллипсоиды с 50%-ным уровнем вероятности

Вероятнее всего, 9-фенилакридин и 9-фенил-10-метилакридиний йодид иммобилизируются на поверхности графитового электрода в соответствующих порах.

Как видно из рисунков 3.2 – 3.10 адсорбция одинаково эффективно протекает во всех растворителях. Однако, в зависимости от природы растворителя, скорость адсорбции внутри ряда отличается. При переходе от

неполярного дихлорметана к полярному ацетонитрилу скорость сорбции увеличивается.

3.2 Квантово-химические расчеты процессов адсорбции

На рисунках 3.12 – 3.14 представлена равновесная геометрия молекул по отношению к графеновой поверхности. Из них видно, что расстояние между молекулой и поверхностью колеблется в пределах 5Å и взаимодействие поверхностью осуществляется лишь за счет атома водорода, находящегося у фенильного заместителя. Таким образом, при такой ориентации молекул эффективного связывания с поверхностью не происходит.

Неожиданно оказалось, что взаимодействие плоской молекулы акридина с графеноподобной поверхностью так же не происходит, как и в случае двух предыдущих соединений.

Причиной низкой адсорбционной способности изучаемых молекул к графеновой поверхности является существенная разница в энергии ВЗМО и НВМО поверхности и молекул. (таблица 3.1) Имобилизация их на поверхности не приводит к какому-либо уменьшению (стабилизации) общей энергии системы, что подтверждается положительными значениями рассчитанной ΔE_{ads} во всех трех случаях. Таким образом, можно предположить, что адсорбция на изученных углеродсодержащих материалах протекает не за счет π - π стейкинга, а за счет адсорбции порами. Вследствие того, что акридин имеет наименьшие размеры, по сравнению со своими производными, вероятность его попадания в поры максимальна. Это подтверждается экспериментально. Скорость адсорбции из полярных растворителей выше, чем из неполярного, поскольку процесс физической адсорбции порами процесс неполярный, т.е. без образования заряженных

структур. При переходе из соответствующего полярного растворителя в неполярную систему термодинамика данного процесса должна быть выгодна.

Таблица 3.1 – квантово-химические расчеты процессов адсорбции

Соединение	ВЗМО, эВ	НВМО, эВ	ΔE_{ads} , кДж/моль	Расстояние от графитового листа до ближайшего атома водорода, Å
I	-7,73	1,47	-0,28	3,92
II	-7,58	1,49	-2,603	2,99
III	-10,93	-1,15	-1300,299	3,22

I) Молекула акридина

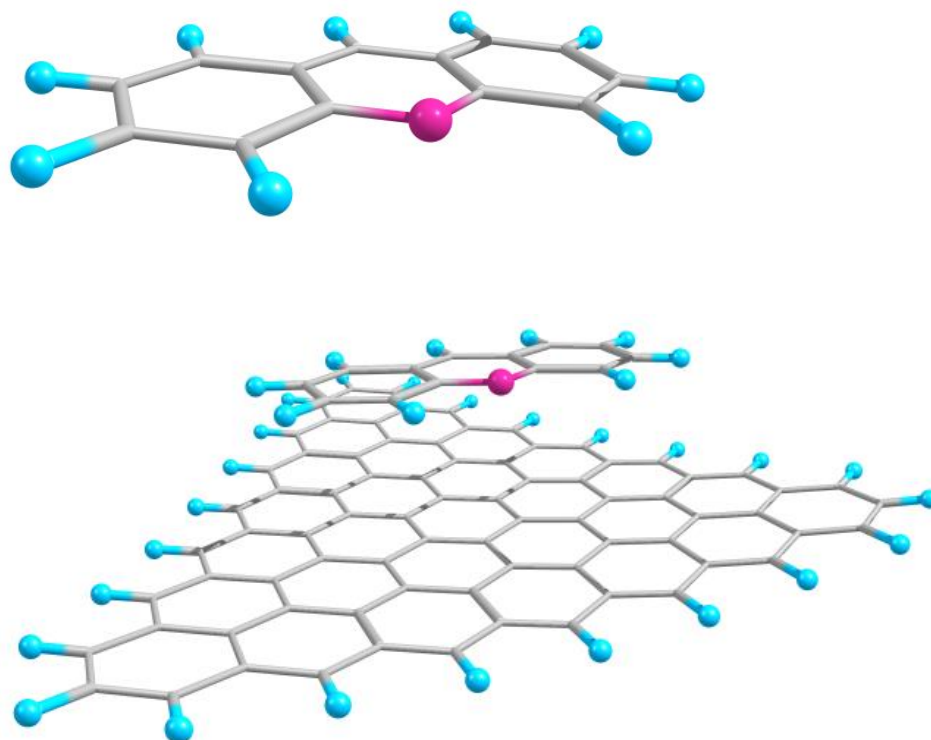


Рисунок 3.12 – адсорбция молекулы акридина графитовой поверхностью

II) Молекула 9-фенилакридина

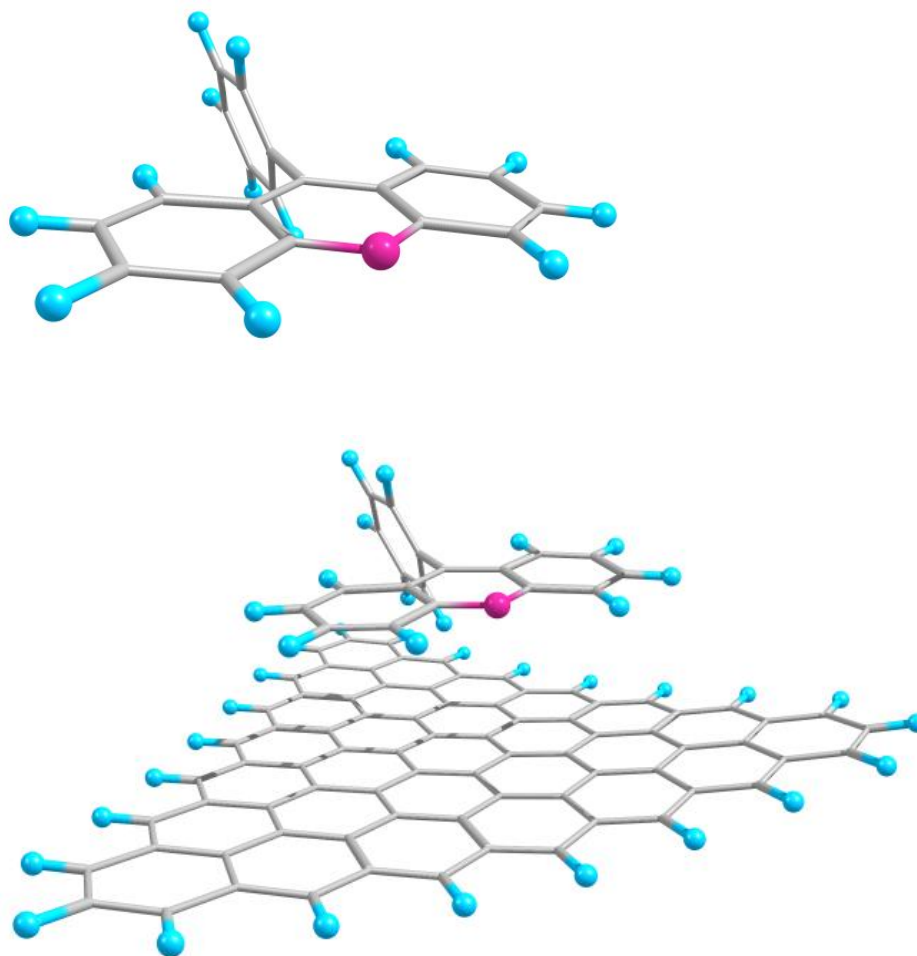
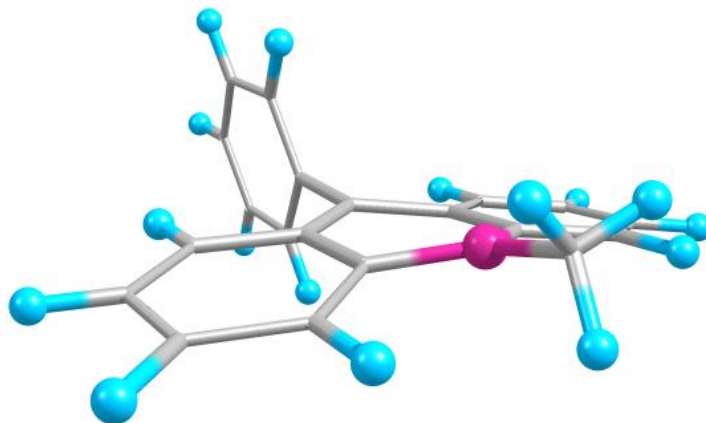


Рисунок 3.13 – адсорбция молекулы 9-фенилакридина графитовой поверхностью

III) Молекула 9-фенил-10-метилакридиний йодида



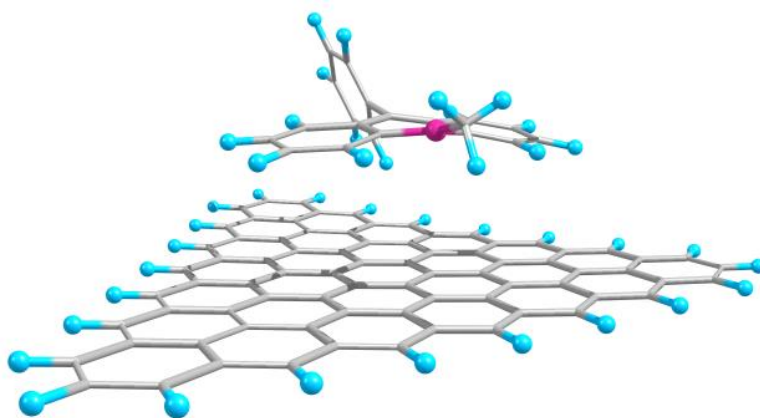


Рисунок 3.14 – адсорбция молекулы 9-фенил-10-метилакридиний йодида графитовой поверхностью

3.3 Изотермы адсорбции акридина, 9-фенилакридина, 9-фенил-10-метилакридиний йодида углеродсодержащим сорбентом

Для нахождения параметров сорбции, таких как $\Delta G_{\text{адс}}^0$, $K_{\text{равн}}$, были рассчитаны и построены изотермы сорбции по Ленгмюру. Они изучались при следующих концентрациях органических веществ в соответствующих растворителях: 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} моль/л. Чтобы построить изотермы, был использован углеродсодержащий сорбент массой 0,05 г, который добавляли к каждому из растворов. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение определенного времени, которое соответствует максимальной сорбции: раствор акридина в ацетонитриле в течение 30 минут, в дихлорметане в течение 40 минут, в дистиллированной воде в течение 30 минут при комнатной температуре; раствор 9-фенилакридина в ацетонитриле в течение 40 минут, в дихлорметане в течение 50 минут, в дистиллированной воде в течение 40 минут; а раствор 9-фенил-10-метилакридиний йодида в ацетонитриле в течение 50 минут, в дихлорметане в течение 60 минут, в дистиллированной воде в течение 50 минут. После чего их отфильтровывали, в фильтрате

измеряли оптическую плотность раствора на спектрофотометре и по градуировочным графикам находили остаточную концентрацию веществ в растворе. Расчет адсорбции проводили по формуле (1).

$$A = \frac{(C_0 - C_p)V}{m}, \quad (1)$$

где A- адсорбция;

C_0 - исходная концентрация, моль/л;

C_p - равновесная концентрация, моль/л;

m- навеска сорбента, г.

V- объем раствора, л.

На рис. 3.15 – 3.32 представлены изотермы сорбции, по форме которых можно делать определенные выводы о характере поверхности сорбента. Как видно, все изотермы сорбции органических веществ углеродсодержащим сорбентом соответствуют изотермам мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и имеют выпуклую форму.

Это равновесие может быть описано уравнением Ленгмюра [20] :

$$A = A_{\infty} \frac{K_c}{1 + K_c}$$

(2)

где A- величина адсорбции, кмоль/кг;

A_{∞} - предельная мономолекулярная адсорбция (емкость монослоя);

K – константа адсорбционного равновесия (находится отношением констант адсорбции и десорбции и характеризуют энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом);

C – концентрация адсорбата в растворе, кмоль/м³

1. При $c \rightarrow 0$ получим: $A = A_{\infty} K_c$ и адсорбция из предельно разбавленного раствора подчиняется закону Генри :

$$A = K_r C, \quad (3)$$

где K_r – константа Генри (коэффициент распределения третьего компонента в двух фазах, не зависящих от концентрации).

2. При больших концентрациях, когда $K \cdot c \gg 1$, уравнение Ленгмюра переходит в соотношение:

$$A = A_{\infty}$$

(4)

Это соотношение отвечает насыщению, когда вся поверхность адсорбента покрывается мономолекулярным слоем адсорбата.

Таким образом, константа Генри связана с константой уравнения Ленгмюра соотношением:

$$K_r = A_{\infty} K_{\text{равн}}$$

(5)

Экспериментальные результаты адсорбции обрабатывают с помощью уравнения Ленгмюра, записанного в линейной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K} \cdot \frac{1}{C_p}$$

(6)

Графическая зависимость $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C_p}\right)$ выражается прямой, пересекающей ось ординат. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, определяет величину, обратную емкости монослоя $\frac{1}{A_{\infty}}$. Тангенс угла наклона прямой равен $\frac{1}{A_{\infty} K}$, что позволяет найти константу адсорбционного равновесия $K_{\text{равн}}$.

Изотермы приведены к линейной форме, для которых рассчитаны следующие параметры: $\text{tg}\alpha$ (тангенс угла наклона прямой), $K_{\text{равн}}$ (константу

адсорбционного равновесия), $\Delta G^0_{\text{адс}}$ (изменение энергии Гиббса адсорбции) по формулам (7), (8), (9).

Тангенс угла наклона прямой равен

$$\text{tg}\alpha = \frac{1}{A_{\infty} K_{\text{равн}}} \quad (7)$$

и позволяет найти константу адсорбционного равновесия $K_{\text{равн}}$:

$$K_{\text{равн}} = \frac{1}{\text{tg}\alpha A_{\infty}} \quad (8)$$

Зная константу адсорбционного равновесия можно рассчитать изменение энергии Гиббса адсорбции:

$$\Delta G^0_{\text{адс}} = -RT \ln K \quad (9).$$

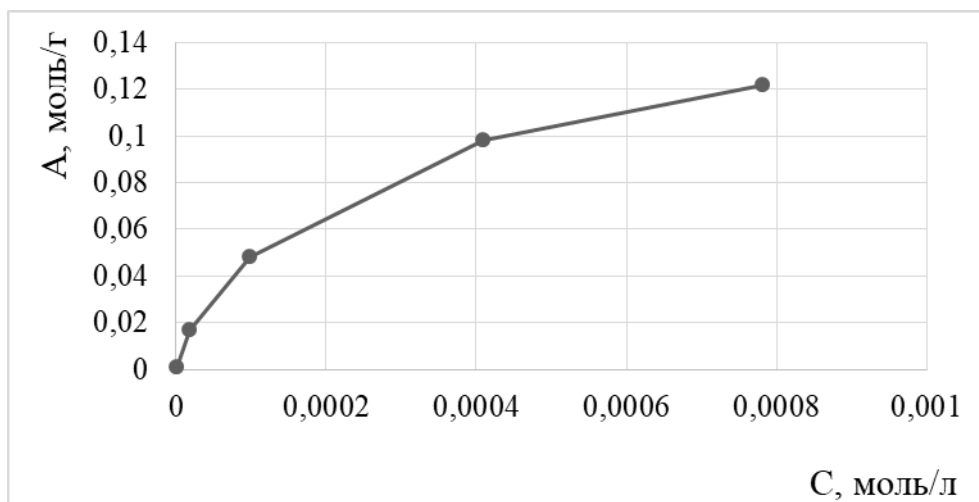


Рисунок 3.15 – Изотерма адсорбции Ленгмюра акридина углеродсодержащим сорбентом в ацетонитриле

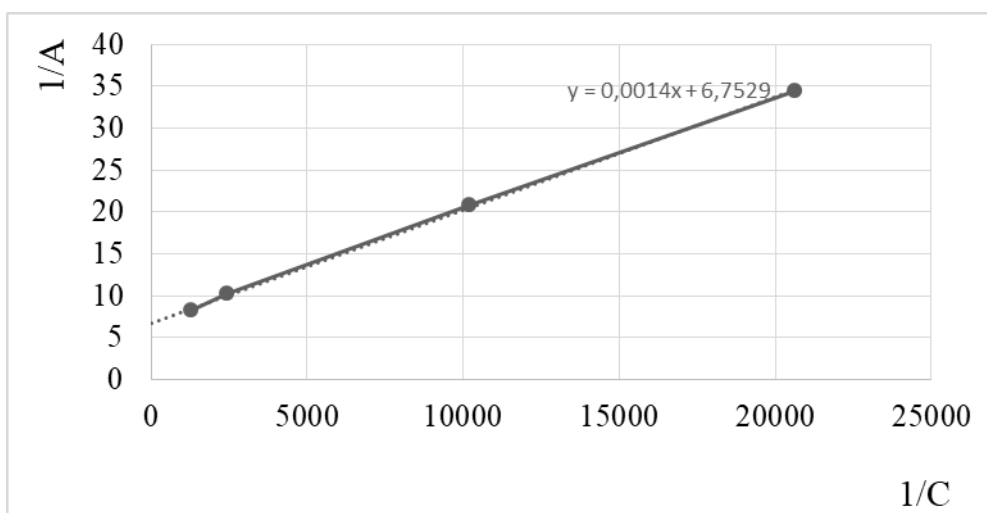


Рисунок 3.16 – Изотерма адсорбции акридина углеродсодержащим сорбентом в ацетонитриле в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

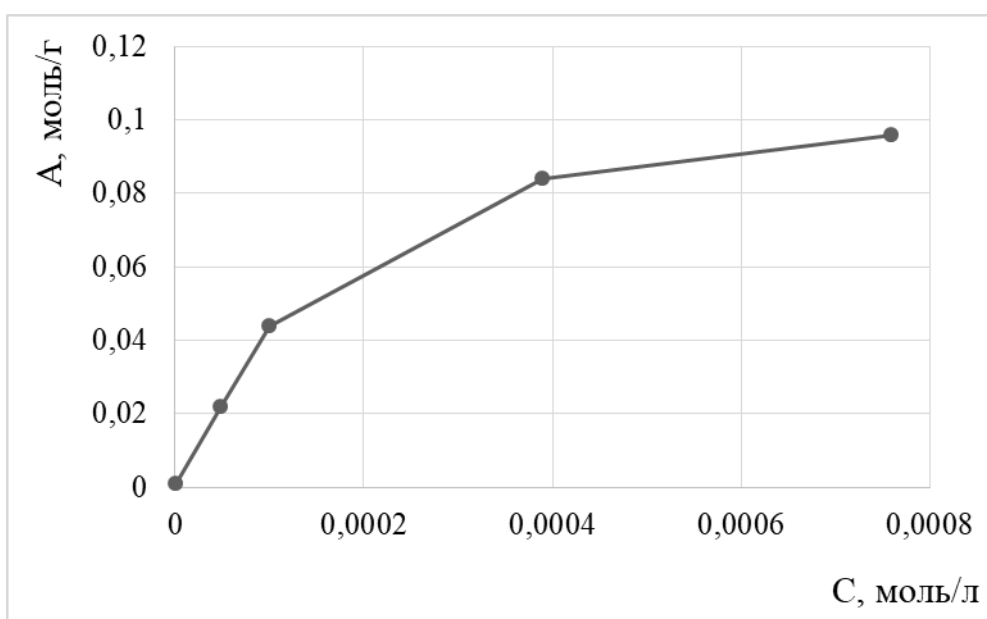


Рисунок 3.17 – Изотерма адсорбции Ленгмюра 9-фенилакридина углеродсодержащим сорбентом в ацетонитриле

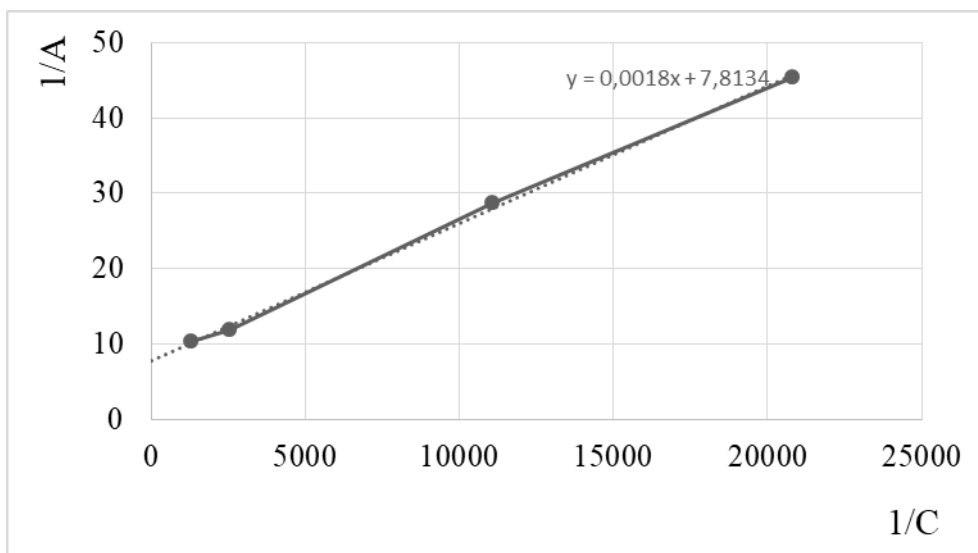


Рисунок 3.18 – Изотерма адсорбции 9-фенилакридина углеродсодержащим сорбентом в ацетонитриле в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

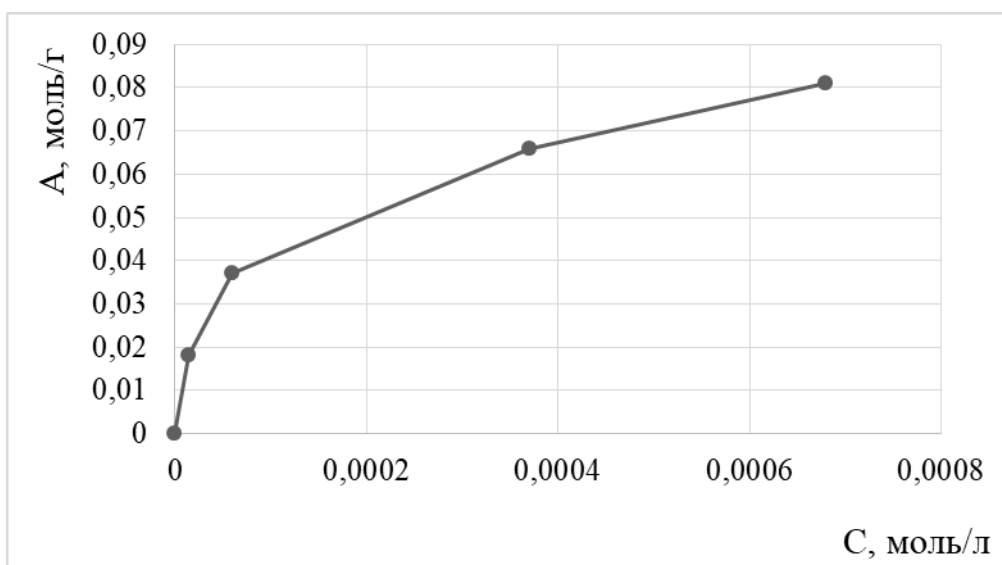


Рисунок 3.19 – Изотерма адсорбции Ленгмюра 9-фенил-10-метилакридиний йодида углеродсодержащим сорбентом в ацетонитриле

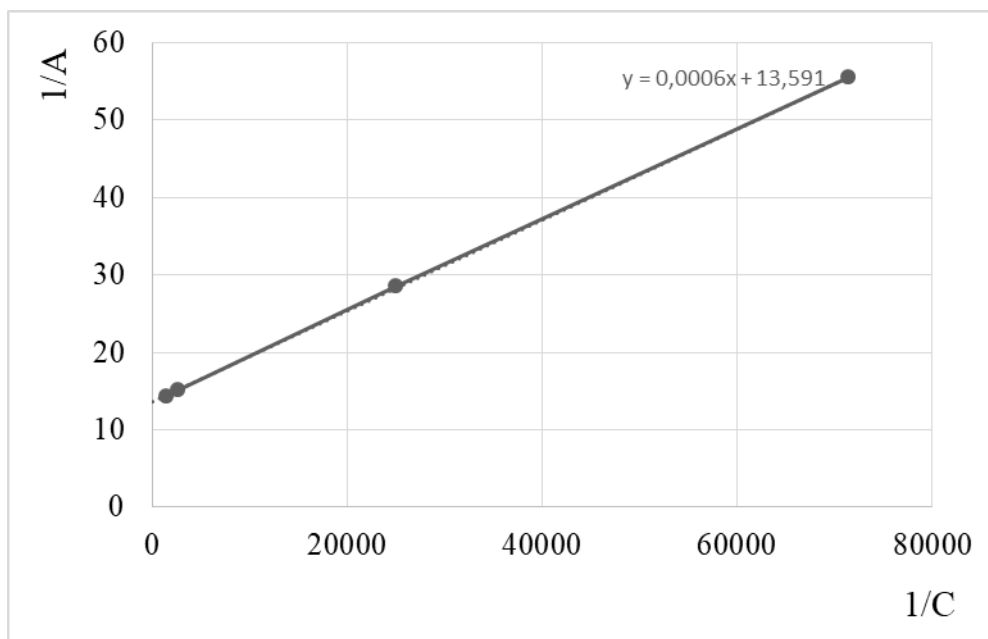


Рисунок 3.20 – Изотерма адсорбции 9-фенил-10-метилакридиний йодида углеродсодержащим сорбентом в ацетонитриле в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

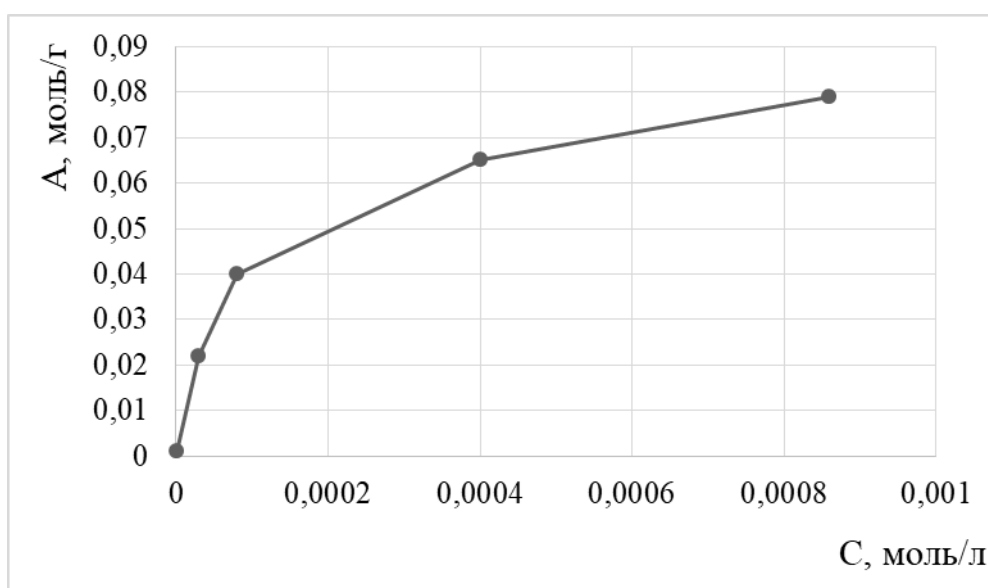


Рисунок 3.21 – Изотерма адсорбции Ленгмюра акридина углеродсодержащим сорбентом в дихлорметане

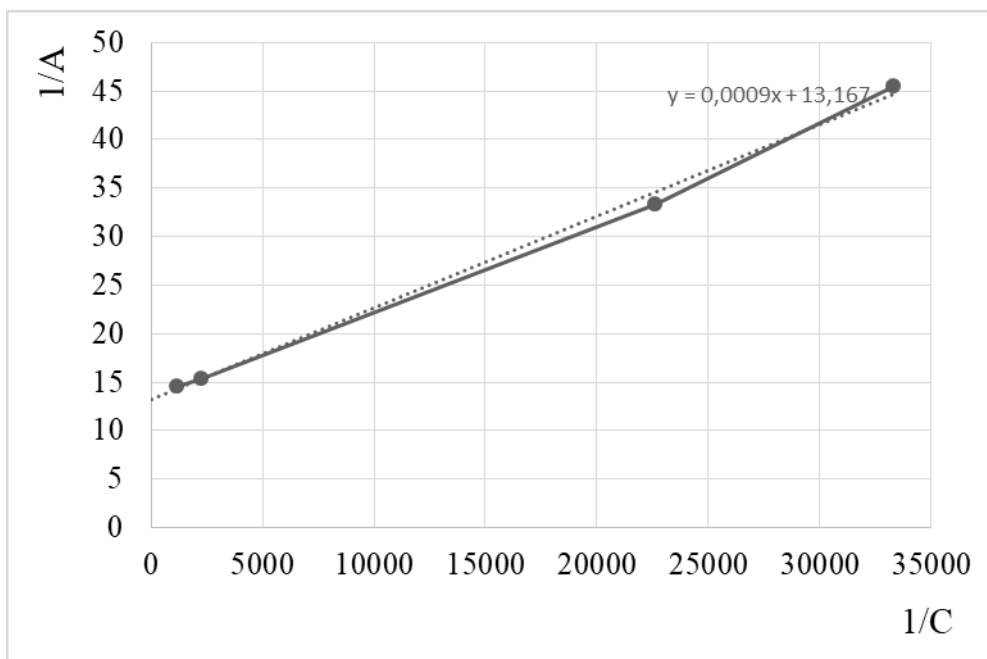


Рисунок 3.22 – Изотерма адсорбции акридина углеродсодержащим сорбентом в дихлорметане в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

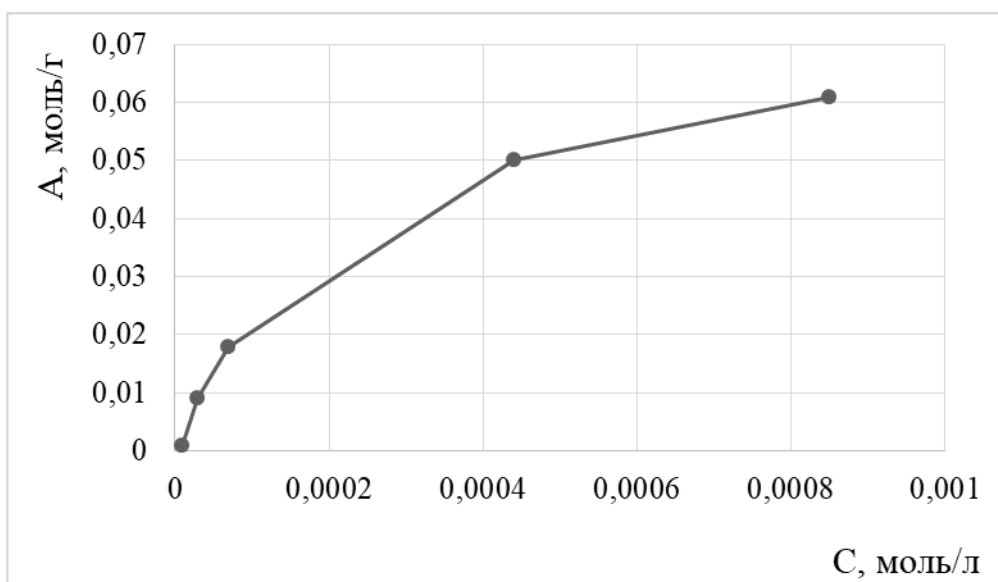


Рисунок 3.23 – Изотерма адсорбции Ленгмюра 9-фенилакридина углеродсодержащим сорбентом в дихлорметане

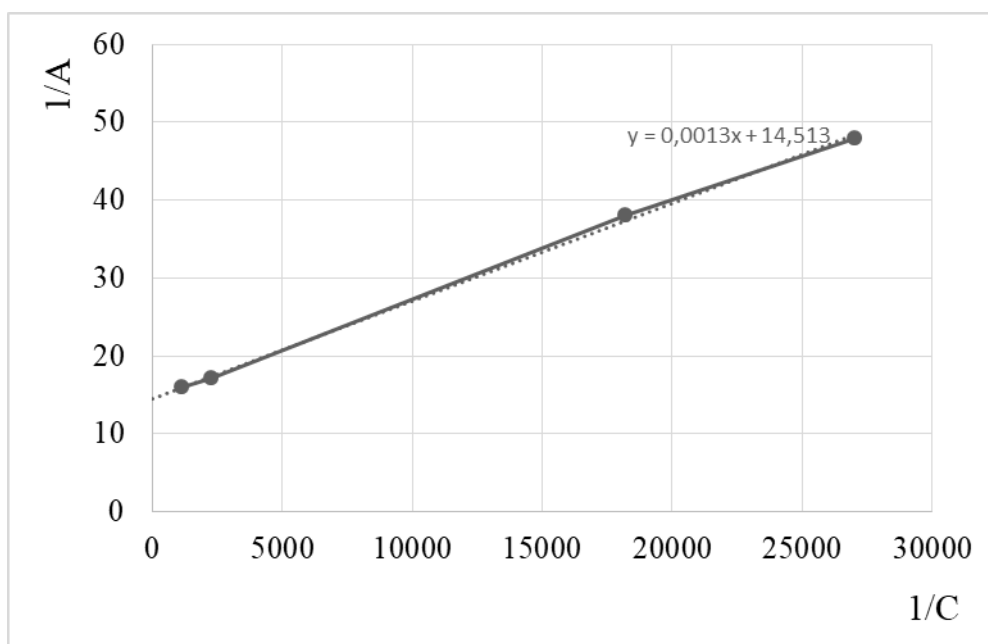


Рисунок 3.24 – Изотерма адсорбции 9-фенилакридина углеродсодержащим сорбентом в дихлорметане в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

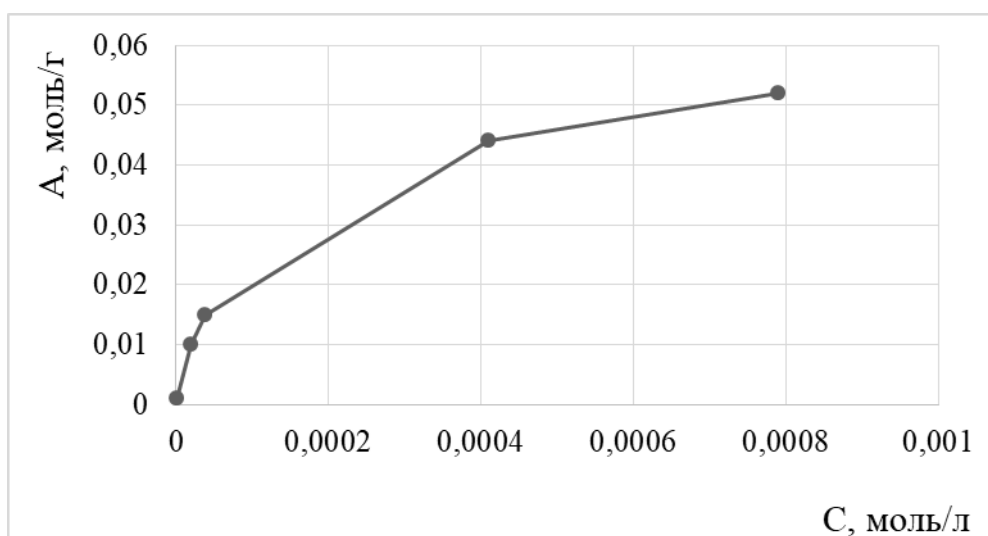


Рисунок 3.25 – Изотерма адсорбции Ленгмюра 9-фенил-10-метилакридиний йодида углеродсодержащим сорбентом в дихлорметане

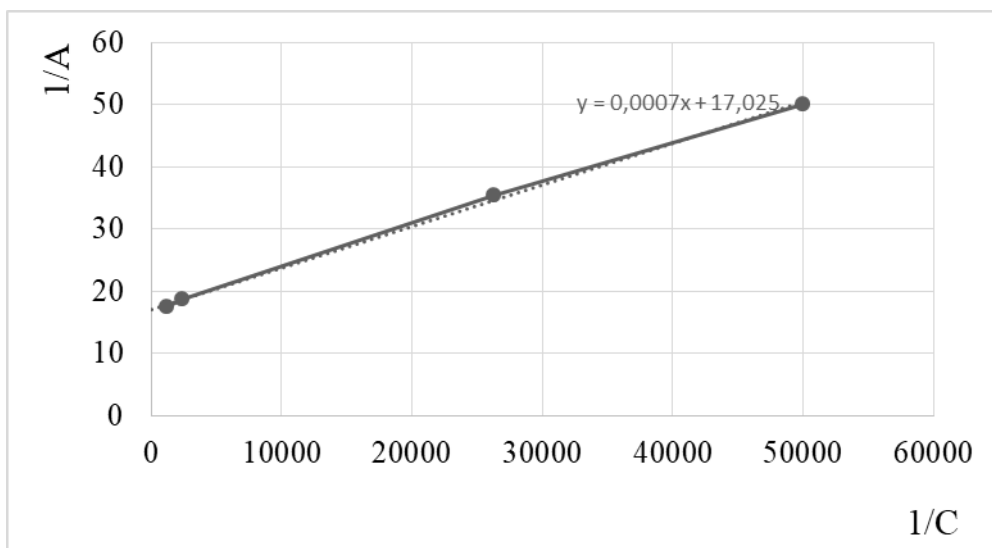


Рисунок 3.26 – Изотерма адсорбции 9-фенил-10-метилакридиний йодида углеродсодержащим сорбентом в дихлорметане в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

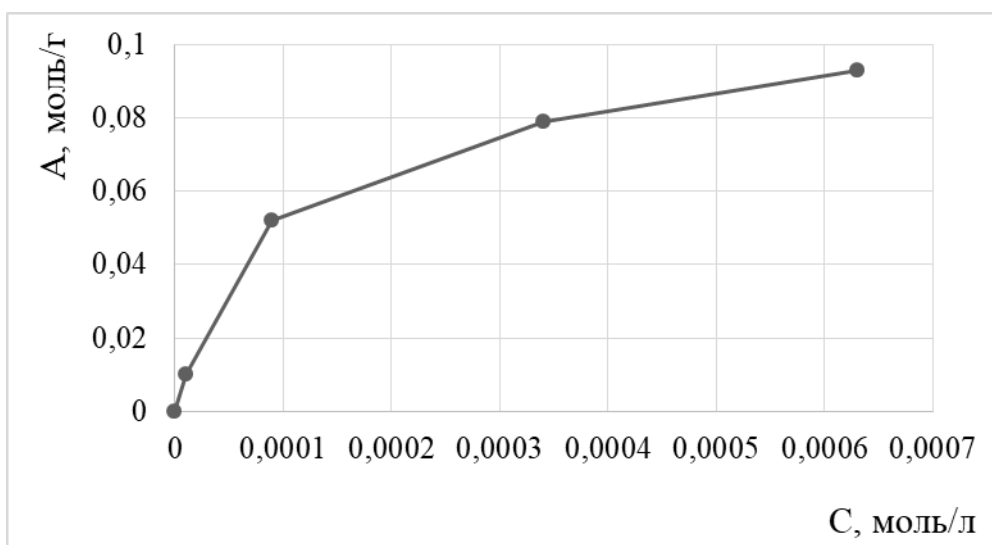


Рисунок 3.27 – Изотерма адсорбции Ленгмюра акридина углеродсодержащим сорбентом в дистиллированной воде

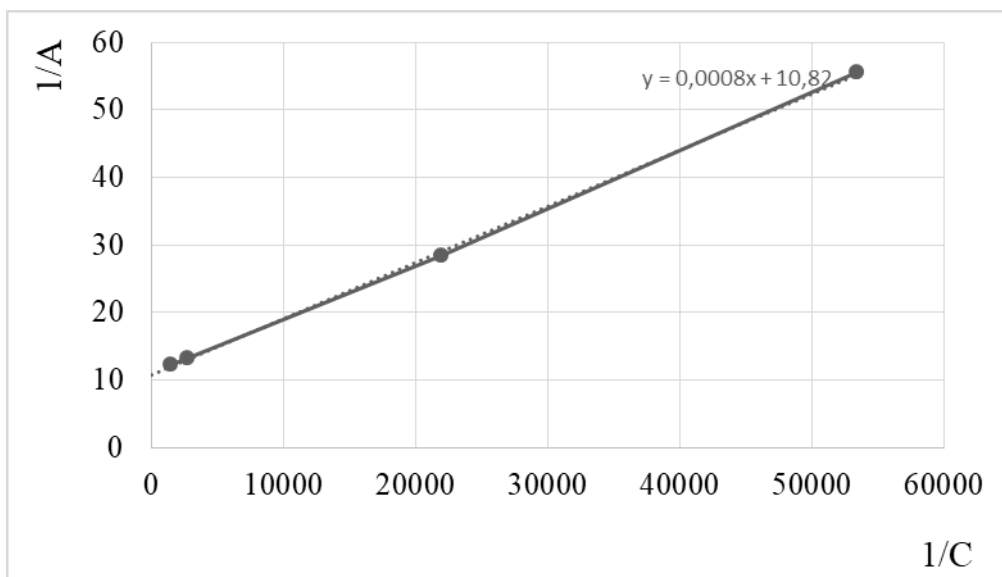


Рисунок 3.28 – Изотерма адсорбции акридина углеродсодержащим сорбентом в дистиллированной воде в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

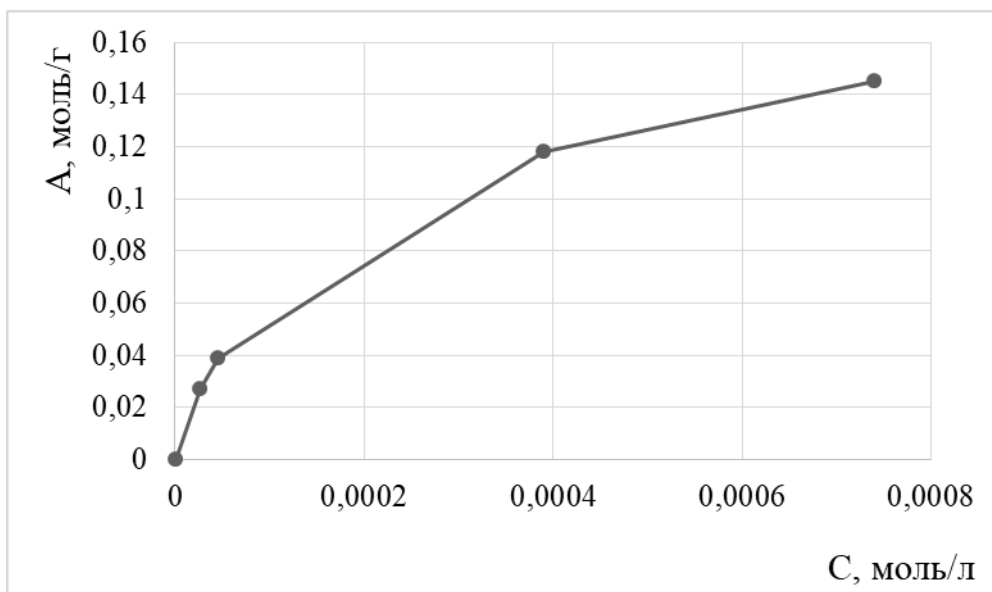


Рисунок 3.29 – Изотерма адсорбции Ленгмюра 9-фенилакридина углеродсодержащим сорбентом в дистиллированной воде

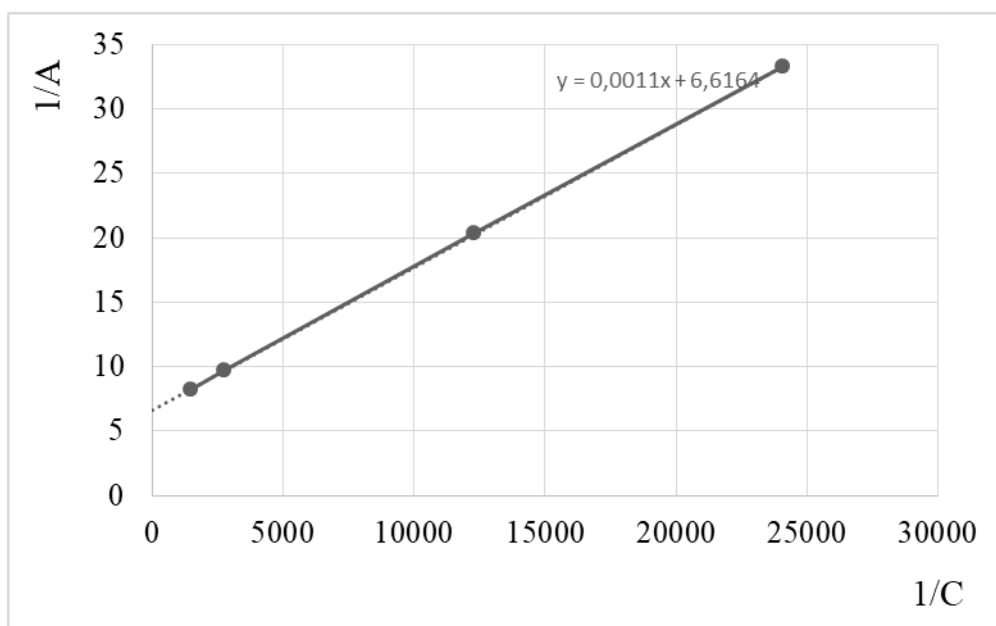


Рисунок 3.30 – Изотерма адсорбции 9-фенилакридина углеродсодержащим сорбентом в дистиллированной воде в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

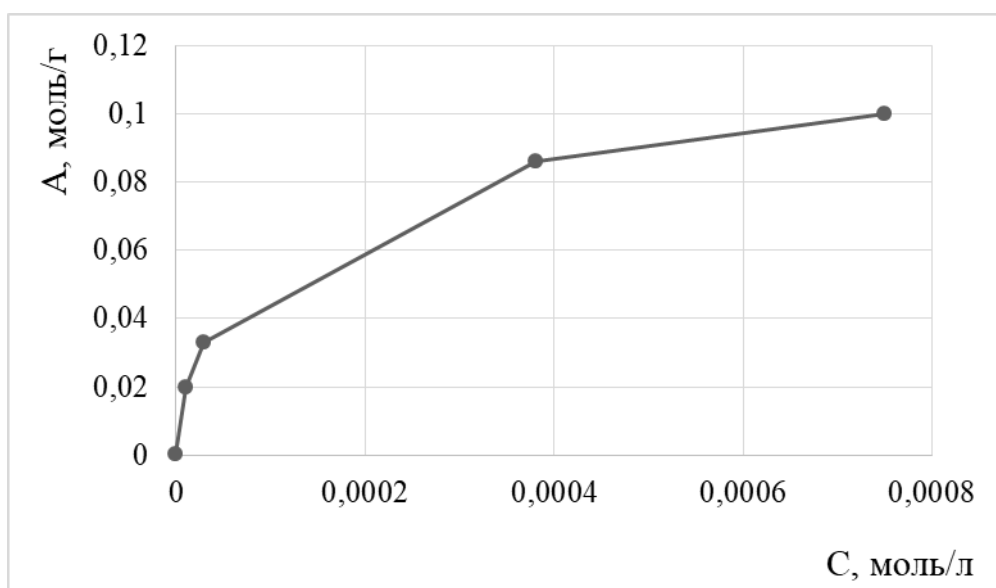


Рисунок 3.31 – Изотерма адсорбции Ленгмюра 9-фенил-10-метилакридиний йодида углеродсодержащим сорбентом в дистиллированной воде

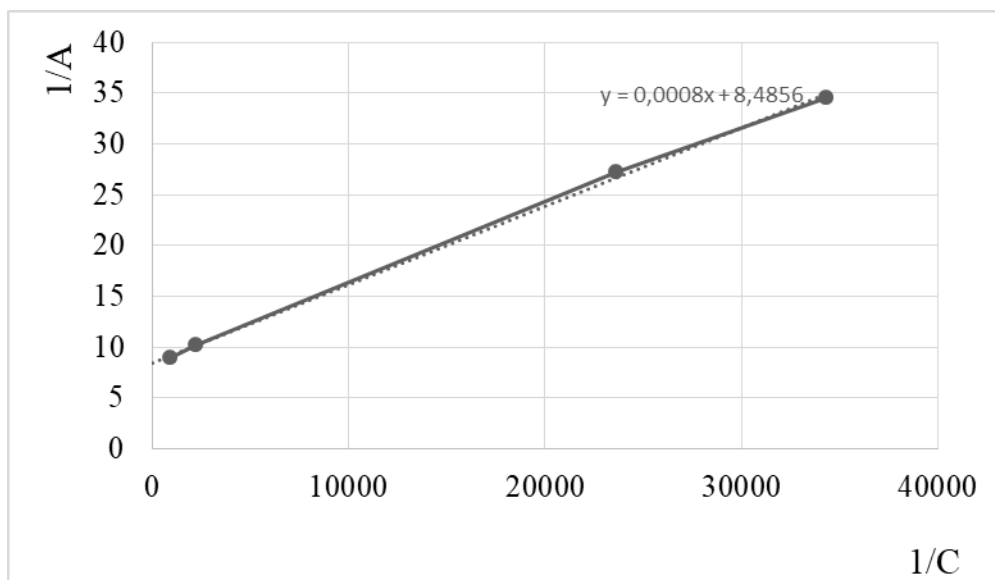


Рисунок 3.32 – Изотерма адсорбции 9-фенил-10-метилакридиний йодида углеродсодержащим сорбентом в дистиллированной воде в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Значения параметров сорбции представлены в таблице 3.2

Таблица 3.2 – параметры сорбции органических веществ из различных растворителей на углеродсодержащем сорбенте

Параметры	I из	II из	III из	I из	II из	III из	I из	II из	III из
	АСН	АСН	АСН	ДХМ	ДХМ	ДХМ	H ₂ O _(дис т)	H ₂ O _(дис т)	H ₂ O _(дис т)
A _∞	0,143	0,125	0,08	0,074	0,063	0,057	0,153	0,145	0,129
tgα	0,0014	0,0018	0,0006	0,0009	0,0013	0,0007	0,0008	0,0011	0,0008
K	4995	4444	20833	15015	12210	25062	8621	5942	9690
ΔG ⁰ , кДж	-21,1	-20,8	-24,6	-23,8	-23,3	-25,1	-22,4	-21,5	-22,7

Исходя из значений максимальной адсорбции, можно сделать вывод о том, что, чем полярнее растворитель, тем лучше происходит процесс сорбции. По данным диэлектрической проницаемости можно понять, что наиболее полярными из данных растворителей является дистиллированная вода и ацетонитрил. (таблица 3.3)

Таблица 3.3 – Диэлектрическая проницаемость растворителей при 25 °С

Название растворителя	Диэлектрическая проницаемость (ϵ)
Дистиллированная вода	81
Ацетонитрил	38
Дихлорметан	8,93

Как видно из таблицы 3.2 параметр A_{∞} наибольший для соединения I, затем для II и заметно уменьшается для III. Увеличение как размера, так и объема молекулы для соединения III, приводит к тому, что практически в два раза понижается максимальная адсорбция (параметр A_{∞}), что хорошо согласуется с выводом о том, что лимитирующий вид адсорбции является структурный тип. Интересно отметить, что введение в 9 положение исходного акридина (I) фенильного заместителя (II) приводит к незначительному уменьшению параметра A_{∞} , тогда как введение метильного радикала к атому азота приводит к тому, что параметр A_{∞} снижается практически в 1,5 раза по сравнению с соединением II. Столь необычное поведение невозможно объяснить только размерными и объемными факторами. Также, важно отметить, что при наименьших значениях A_{∞} для соединения III, значение K практически в пять раз больше чем значения K для соединений I и II и значение $\Delta G_{\text{адс}}^0$ также существенно выше. На наш взгляд, вероятнее всего, столь высокие значения констант связано с тем, что

соединение III имеет положительный заряд и вследствие этого может взаимодействовать и стабилизироваться на поверхности углеродного носителя различными функциональными группами (COOH, CONH₂, OH), что подтверждается данными ИК-спектроскопии полученными для данного углеродного носителя. В ИК-спектрах имеются характерные полосы колебаний для COOH группы, карбонильной и гидроксильной. Полученные данные хорошо согласуются с данными представленными в работе [6], в которой с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было показано наличие на поверхности углеродного носителя органических функциональных групп.

Можно предположить, что соединение III вследствие наличия положительного заряда, за счет кулоновского взаимодействия, сорбируясь на поверхности, стабилизируется поверхностными группами, что может приводить к частичной блокировке каналов и пор в углеродном носителе. Данное предположение хорошо согласуется с тем, что при переходе от соединения II к соединению III резко уменьшается параметр A_{∞} , хотя объемно они не сильно отличаются. Таким образом, можно заключить, что неполярные молекулы I и II сорбируются в порах на углеродном носителе за счет физической адсорбции, причем размер и форма которых благоприятны для физической адсорбции объемных и плоских молекул, а механизм сорбции соединения III сложен и может включать в себя как физическую, так и химическую адсорбцию.

Значения свободной энергии адсорбции во всех случаях примерно одинаковые, что говорит о схожем процессе адсорбции. Так же, все значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ отрицательные, то есть процесс протекает самопроизвольно.

Близкие значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ были получены при изучении адсорбции некоторых соединений, содержащих в своем составе структурно близкие полиароматические группы, которые представлены на рисунке 3.33 [2]

Compound	Adsorbent	G_{ad} mol g ⁻¹	K	ΔG^0_{ad} kJ mol ⁻¹
FeBd ₂ ((Phen(CH ₂) ₅) ₂ GmH)(BF) ₂	AC	2.99 · 10 ⁻⁴	3.48 · 10 ⁴	-25.91
	RGO	2.57 · 10 ⁻⁴	1.39 · 10 ⁴	-23.64
FeBd ₂ ((Phen(CH ₂) ₅) ₂ Gm)(BF) ₂	AC	2.20 · 10 ⁻⁴	2.17 · 10 ⁴	-24.74
	RGO	2.83 · 10 ⁻⁴	7.38 · 10 ⁴	-27.77
Fe((Phen(CH ₂) ₅) ₂ Gm) ₂ (Bn-C ₆ H ₅) ₂	AC	5.65 · 10 ⁻⁴	5.67 · 10 ³	-21.41
	RGO	3.16 · 10 ⁻⁴	2.13 · 10 ⁴	-24.69
Methylene Blue	AC	4.76 · 10 ⁻⁴	2.75 · 10 ⁴	-25.33
	RGO	1.30 · 10 ⁻⁴	2.13 · 10 ⁴	-24.69

Рисунок 3.33 – значения ΔG^0_{ad} и K для некоторых молекул с различными адсорбентами

3.4 Изучение электрохимических и электрокаталитических свойств полученных иммобилизованных каталитических систем

ЦВА иммобилизованных соединений I, II, III содержит одну одноэлектронную волну в катодной области при потенциалах, близких к потенциалам исходных соединений в растворе (рисунок 3.34).

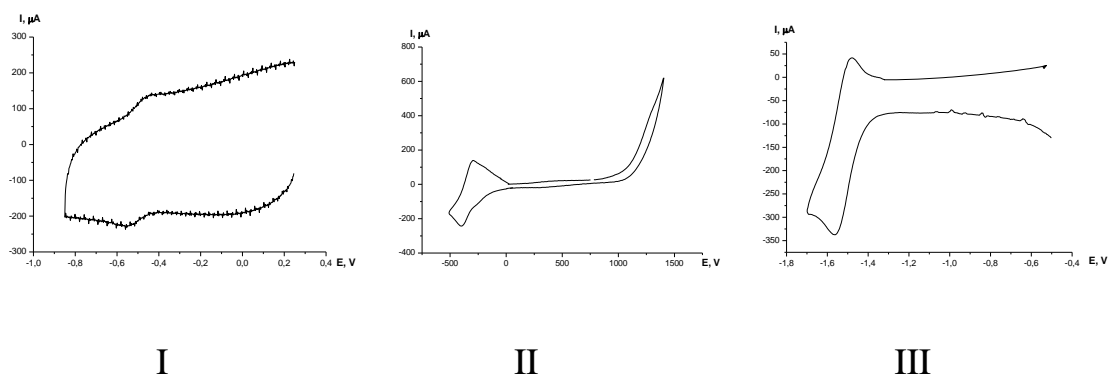


Рисунок 3.34 – ЦВА для соединений I, II, III иммобилизованных на углеродном носителе Vulcan XC-72. Условия: Хлористый метилен, V = 20 mV/s, Ag/AgCl/KCl

Важно отметить, что при повторном сканировании потенциала (50 циклов) для всех электродов ток в пике для соединений I и II не уменьшался, а для соединения III с увеличением числа циклов сканирования, значение тока в пике уменьшается. Вероятно, это связано, с тем, что та часть молекул, которая адсорбировалась на поверхности за счет кулоновской стабилизации поверхностными функциональными группами, вымывается с поверхности в раствор, что и приводит к уменьшению концентрации катализатора на поверхности электрода и как следствие этого уменьшению значения тока в пике.

Постоянное значение тока в пике указывает на стабильность электродов в процессе электрохимических реакций и отсутствию процесса вымывания соединений с поверхности электрода. Следует отметить, что для создания эффективных электрокаталитических систем передача электрона из электрода в каталитические центры, расположенные на поверхности электрода, должна быть достаточно быстрой и не ограничиваться скоростью переноса электронов между окислительно-восстановительными центрами. В противном случае мы получим неэффективную каталитическую систему. Для всех иммобилизованных соединений была найдена линейная зависимость $\log I_{pvs} \log v$ с наклоном, близким к 1, что характерно для систем, в которых лимитирующей стадией является перенос электрона от поверхности электрода к катализатору, а не перенос заряда между окислительно-восстановительными центрами. Таким образом, электрохимические данные показывают, что органические соединения, иммобилизованные на углеродном носителе, могут действовать как эффективные каталитические системы (рисунок 3.35).

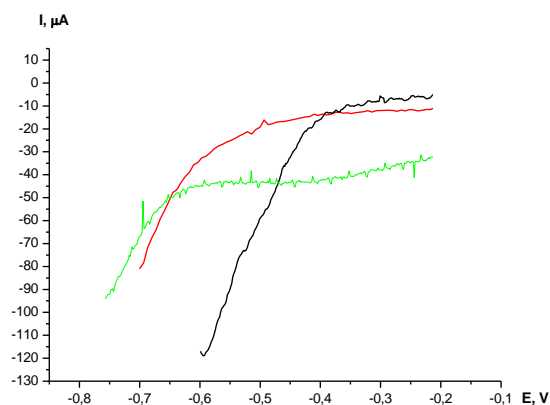


Рисунок 3.35 – Поляризационные кривые получены для соединений I, II и III иммобилизованных на углеродном носителе Vulcan XC-72 в присутствии хлорсульфоновой кислоты (0.1 моль/л). (-) соединение I, (-) соединение II, (-) соединение III. Условия: хлористый метилен, $V = 5$ мВ/с.

Для изучения механизмов реакции были построены зависимости Тафеля. Оказалось, что во всех случаях наблюдается наклон равный 57 мВ/дек, что соответствует протеканию процесса по механизму Гейровского.

Далее для иммобилизованных соединений I, II и III были получены вольтамперные характеристики с использованием препаративного электролизера с протонно-обменными мембранами. Вольтамперные характеристики электролизера воды с мембранно-электродными блоками на основе образцов I, II и III на катоде, а также на основе аналогичного углеродного материала, активированного нанесенной на углеродный носитель Vulcan XC-72 металлической платиной и используемого в качестве контрольного образца, приведены на рисунке 3.36.

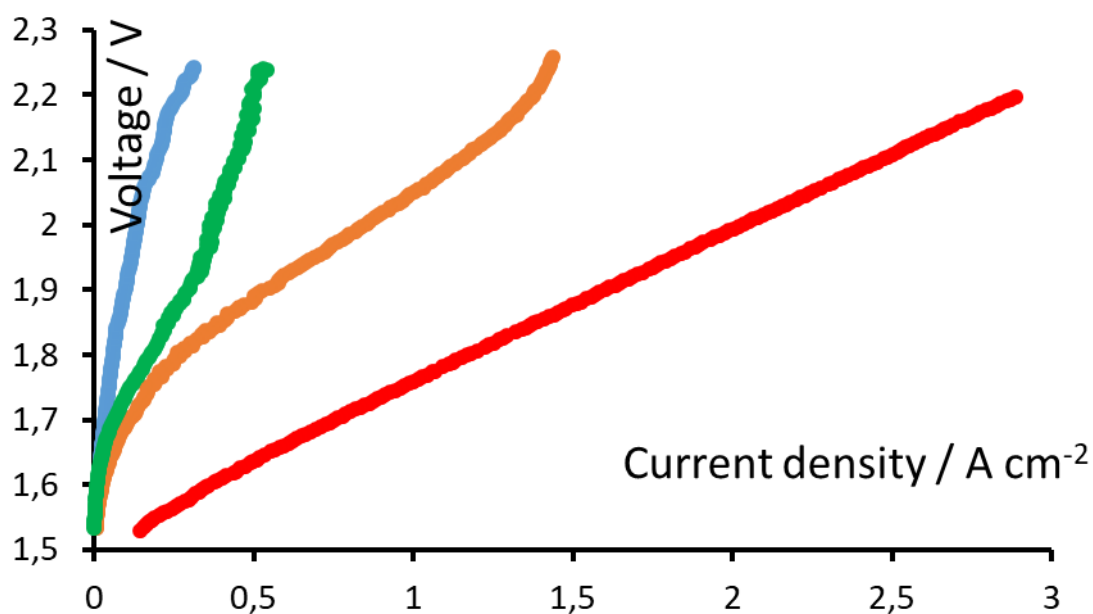


Рисунок 3.36 – Вольтамперные характеристики электролизера с соединениями I, II и III на катоде. Анод: Ti-Ir (1.5 мг/см² + 5% лака). Катод: Ti – углеродная бумага с нанесенными соединениями и платиной (контроль (-), (-) соединение I, (-) соединение II, (-) соединение III).

Как видно из рисунка 3.36, характеристики МЭБ на основе электродов содержащих соединения I, II и III близки между собой. Таким образом, полученные безметалльные углеродные материалы являются перспективными для использования в электролизерах воды, хотя активность этих электрокатализаторов уступает таковой для платиносодержащих материалов.

ВЫВОДЫ

1. Подробно изучен процесс адсорбции на углеродном материале (Vulcan XC-72 (VU)) органических гетероциклических соединений: акридина (I) и его производных 9-фенилакридин (II) и иодид (III) N-метил-9-фенилакридия. На основе изотерм адсорбции Ленгмюра рассчитаны параметр A_{∞} , константы равновесия K и ΔG .

2. Показано, что адсорбция соединений I и II является структурно-зависимым процессом, который зависит от наличия функциональных заместителей у молекулы, а адсорбция соединения III имеет сложный механизм и частично протекает через стадию стабилизации соединения на поверхности носителя за счет присутствия функциональных групп (COOH, CON, OH).

3. С использованием квантово-химических расчетов показано, что адсорбция соединений I, II и III на графитоподобных участках по механизму π - π стейкинга не реализуется, вследствие несоответствия по энергиям граничных орбиталей адсорбата и подложки.

4. С использованием метода циклической вольтамперометрии были определены электрохимические характеристики органических соединений, иммобилизованных на углеродном материале. Показано, что лимитирующей стадией процесса является перенос электронов с поверхности электрода (углеродный носитель) на окислительно-восстановительные центры иммобилизованных соединений.

5. Для иммобилизованных соединений I, II и III были получены вольтамперные характеристики с использованием препаративного электролизера с протонно-обменными мембранами в реакции получения молекулярного водорода. Электрокаталитические характеристики МЭБ на

основе электродов содержащих соединения I,II и III близки между собой, хотя активность этих электрокатализаторов уступает таковой для платиносодержащих материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Dai L. Metal – Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction / L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H. – J. Choi, J. – B. Baek // American Chemical Society Publications. Chemical Reviews. – 2014. – P. 1 – 70.
- 2 Voloshin Y.Z. Immobilization of carbonaceous materials by functionalized iron(II) clathrochelates with terminal (poly)aromatic group(s) and their detailed cyclic voltammetry study / Y. Z. Voloshin, N. V. Chornenka, O.A. Varzatskii, A. S. Belov, S. A. Grigoriev, A. S. Pushkarev P. Millet, V. N. Kalinichenko, I. G. Belaya, M. G. Bugaenko, A. G. Dedov // Electrochimica Acta. - 2018. – Vol. 269. – P.590 – 609.
- 3 Wang J. Non-Nobel Metal - based Carbon Composites in Hydrogen Evolution Reaction: Fundamentals to Applications / J.Wang, F. Xu, H.Jin, Y.Chen, Y. Wang // Advanced Materials. – 2017. – Vol. 29, – №14. – P.1 – 35.
- 4 Zhou W. Recent developments of carbon - based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction / W. Zhou, J.Jia, J.Lu, L.Yang, D.Hou, G.Li, S.Chen // Nano Energy. – 2016. – Vol. 28. – P. 29 – 43.
- 5 Dabrowski A. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review / A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak // Chemosphere. – 2005. – Vol. 58. – P.1049 – 1070.
- 6 Serp P. Carbon Materials for Catalysis / P.Serp, J.L Figueiredo // Hoboken. New Jersey: Wiley. – 2009. – 579 p.
- 7 Han I. Removal of hexavalent chromium from groundwater by granular activated carbon / I. Han, M.A. Schlautman, B. Batchelor // Wat. Env. Res. – 2000. – Vol. 72. – P.29 – 39.
- 8 Pierson H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Noyes Publications / H.O. Pierson. – N. Jersey, 1993. – 673 с.
- 9 Лисичкина Г.В. Химия поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.

- 10 Макаревич Н.А. Теоретические основы адсорбции : учебное пособие / Н.А. Макаревич, Н.И. Богданович. – Архангельск. : САФУ, 2015. – 362 с.
- 11 Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М. : Химия, 1988. – 464 с.
- 12 Киселев В.Я. Адсорбция на границе раздела «твердое тело-раствор» / В.Я. Киселев, В.М. Комаров. – М. МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005. – 80 с.
- 13 Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М. : Химия, 1975. – 512 с.
- 14 Щукин Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М. : Высшая школа, 2004. – 445 с.
- 15 Чарыков, А. К. Математическая обработка результатов химического анализа / А. К. Чарыков. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
- 16 Дорохова Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / Е. Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – М.: Высшая школа, 1991. – 255 с.
- 17 Зефирова Н.С. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Н. С. Зефирова. – М.: Мир, 1998. – Т. 5. – 783 с.
- 18 Карнаухова, А.П. Адсорбция: текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухова. – Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН, 1999. – 470 с.
- 19 Садименко Л.П. Методическое пособие по аналитической химии / Л.П. Садименко. – М.: Изд-во Ростовского гос. ун-та , 2004. – 44 с.
- 20 Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.