

УДК 541.135+547

Теория пористых гидрофобизированных электродов, применяемых в электросинтезе (обзор)

Ю. В. САЛТЫКОВ, В. Л. КОРНИЕНКО

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)**E-mail: kvl@icct.ru*

(Поступила 15.06.04)

Аннотация

Систематизированы результаты работ по новому разделу теории пористых гидрофобизированных электродов – гидрофобизированным электродам, применяемых в электросинтезе. Предпринята попытка осмыслить экспериментальные результаты, полученные при электросинтезе неорганических и органических веществ в пористых гидрофобизированных электродах во внутрикинетическом режиме. Выяснена роль пористого гидрофобизированного электрода в процессах непрямого электрохимического синтеза как перспективного и безопасного в экологическом плане способа получения химических продуктов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется электрохимическим способам получения химических продуктов, что связано, в первую очередь, с экологическими проблемами [1]. Известно, что электрический ток с экологической точки зрения можно считать чистым реагентом, и в электросинтезе он выступает как окислитель в анодных процессах и как восстановитель – в катодных [1–4]. Для интенсификации электрохимических процессов используют различные типы пористых электродов с высокоразвитой поверхностью [1–4]. В технологии топливных элементов (ТЭ) широкое применение нашли пористые гидрофобизированные электроды (ГФЭ) с газовыми (ГЭГР) и жидкими реагентами (ГЭЖР). Теория ГЭГР обобщена в [5, 6], а ГЭЖР – в [7].

В последние 20 лет ГФЭ нашли применение в процессах прямого и непрямого электросинтеза с участием труднорастворимых в воде неорганических и органических исходных соединений [8–13]. К настоящему времени по этим вопросам накоплен большой экспериментальный материал, который нуждается в сис-

тематизации и теоретическом осмыслении. Известная теория ГФЭ для ТЭ недостаточна для описания процессов электросинтеза в ГФЭ и подлежит уточнению и дополнению.

Основное отличие заключается в разном подходе при рассмотрении стадии удаления конечных продуктов из порового объема электрода. Например, в ГФЭ для ТЭ H_2/O_2 конечным продуктом является сам растворитель (H_2O), и обычно стадия его отвода не рассматривается. В случае электросинтеза в ГФЭ всегда образуется новое вещество – целевой продукт, который оказывает большое влияние на работу ГФЭ и на микро-, и на макрокинетическом уровнях. К ГФЭ для электросинтеза предъявляются высокие требования по механической прочности, поскольку они работают в ТЭ в более жестких условиях, и вопрос об их оптимальной толщине становится важным. Кроме того, подавляющее большинство процессов электросинтеза протекает с выходом по току, отличным от 100 %, и теория ГФЭ для электросинтеза не в состоянии ответить на многие вопросы, которые для ТЭ были несущественными. В настоящем обзоре предпринята первая попытка подобного рода.

Основное внимание мы уделяем внутрикинетическому режиму работы ГФЭ, так как большинство известных нам экспериментальных результатов получено в этом режиме.

СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Гидрофобизированный электрод представляет собой пористый электрод, состоящий из гидрофильного и гидрофобного материалов. Внутри ГФЭ имеются три вида пор: гидрофильные (КК), смоченные водным раствором электролита, гидрофобные (ФФ), заполненные жидким или газообразным реагентом, и поры с гидрофобно-гидрофильными стенками (КФ), роль которых зависит от условий работы ГФЭ. Благодаря этим порам (каналам) в ГФЭ устанавливается устойчивое капиллярное равновесие и образуется высокоразвитая граница трехфазного контакта электролит – электрокатализатор – реагент (ЭКР), и этим обеспечивается эффективная работа ГФЭ [5–7, 14, 15].

Необходимо подчеркнуть, что ГФЭ играет роль гидрофобно-гидрофильной мембраны, разделяющей электролитную и реагентную камеры электролитической ячейки.

Гидрофобизированные электроды нашли применение не только в электросинтезе с участием труднорастворимых в воде веществ. Установлено, что они эффективны и при использовании легкорастворимых реагентов, например таких, как SO_2 [16] и метанол [17–19].

Детальное описание конструкций ГФЭ, вопросы, связанные с использованием различных материалов для их изготовления, технологические особенности и области их применения для электросинтеза описаны в [9, 10].

Зависимость активности ГФЭ от содержания гидрофобизатора

Изменение содержания гидрофобизатора (обычно фторопласта) в ГФЭ приводит к изменению его активности в результате того, что в ГФЭ изменяются характеристики, влияющие на работу ГФЭ, в частности электролитная и реагентная пористость, а также протяженность границы трехфазного контакта.

Влиянию концентрации гидрофобизатора $C_{фт}$ на активность ГФЭ при его работе во внутрикинетическом режиме уделяется мало внимания. Обычно полагают [6], что

$$S_{эф} = (1 - C_{фт})S_0 \quad (1)$$

где $S_{эф}$ – эффективная смоченная поверхность электрокатализатора, S_0 – эффективная смоченная поверхность при нулевом содержании гидрофобизатора.

Авторами [20] установлено, что зависимость активности сажевых ГФЭ от $C_{фт}$ в процессе элетросинтеза сложна и не может быть объяснена с помощью уравнения (1).

В работе [21] авторы подробно исследовали зависимость активности ГФЭ от $C_{фт}$ при внутрикинетическом режиме его работы с учетом влияния пор КФ, считая априори, что эффективная электропроводимость $K_{эф}$ зависит от $C_{фт}$.

Вывод зависимостей основывался на том, что на смачиваемость ГФЭ раствором электролита влияют только поры КК и КФ при существенной смачиваемости пор КФ. Возможны два крайних случая. В первом поры КФ полностью не смочены и эффективная смоченная поверхность становится меньше, чем определенная по уравнению (1). В случае, когда поры КФ полностью смочены, $S_{эф}$ становится больше.

Ниже приведены полученные зависимости для некоторых случаев.

1. Если в ГФЭ отсутствуют поры типа КФ, то $i = i_{фт=0}(1 - C_{фт})$.

2. В ГФЭ доля пор типа КФ максимально возможная и они не смочены, тогда

$$i = i_{фт=0} \times (1 - C_{фт}) \sqrt{(1 - 2C_{фт})(1 - 2pC_{фт})}.$$

3. В ГФЭ доля пор типа КФ максимально возможная и они смочены полностью:

$$i = i_{фт=0} \times (1 - C_{фт}) \sqrt{[1 - 2C_{фт}(1 + 2C_{фт})](1 + 2pC_{фт})}.$$

4. В ГФЭ доля пор типа КФ максимально возможная и они смочены наполовину, тогда

$$i = i_{фт=0} (1 - C_{фт}) \sqrt{1 - 2C_{фт}^2}$$

где i – габаритная плотность тока, $i_{фт=0}$ – габаритная плотность тока, экстраполированная к нулевому содержанию гидрофобизатора, p – некоторый коэффициент, зависящий от структуры электрода.

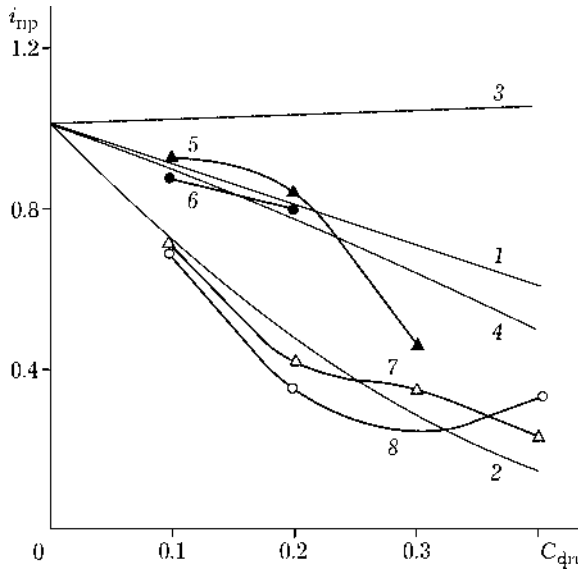


Рис. 1. Зависимость приведенной активности $i_{пр}$ ГФЭ от содержания гидрофобизатора $C_{фт}$: 1-4 – теоретические зависимости для случаев 1-4 соответственно (см. текст); 5-8 – экспериментальные кривые для случая электролиза HO_2^- из O_2 в электродах из саж: А437-Э (5), П602 (6), П702 (7), П805-Э (8).

На рис. 1 показаны зависимости $i_{пр} = i/i_{фт=0}$ от $C_{фт}$ для вышеприведенных случаев, полученные исходя из предположения, что $p = 1$. Видно, что до $C_{фт} = 0.2$ поведение электродов из саж А437-Э и П602 соответствует случаю 4. Поведение ГФЭ из сажи П702 согласуется со случаем 2. При больших значениях $C_{фт}$ экспериментальные зависимости активности ГФЭ от $C_{фт}$ значительно отличаются от теоретических. Тем не менее по виду зависимости активности ГФЭ от содержания гидрофобизатора можно делать вывод о таких существенных составляющих структуры ГФЭ, как относительное количество пор типа КФ и степень их смоченности.

Распределение поляризации в ГФЭ во внутрикинетическом режиме и толщина зоны реакции

Обычно считается, что поляризацией в тылу пористых электродов можно пренебречь, и такие электроды принято называть бесконечно толстыми [5, 22]. Известно, что ГФЭ имеют сравнительно малую толщину, поэтому возникает вопрос о наличии поляризации на их тыльной стороне. Это важно, так как у бесконечно толстого электрода падение поляризации происходит на сравнительно ма-

лом участке, прилегающем к фронтальной стороне. В случае тонких электродов (когда поляризация в тылу пористого электрода отлична от нуля) поляризация падает на всем его протяжении [23, 24]. Соответственно, зона реакции у толстого электрода составляет малую долю от его толщины, тогда как у тонкого электрода зона реакции сопоставима с его толщиной.

При выборе оптимальной толщины ГФЭ для электролиза необходимо учитывать ряд противоречивых требований. С одной стороны, желательно, чтобы ГФЭ имели высокую прочность (что можно обеспечить увеличением толщины электрода), с другой – необходимо облегчить удаление из ГФЭ нарабатываемого продукта, поэтому толщина электрода должна быть минимальной.

Для случая внутрикинетического режима работы ГФЭ дифференциальное уравнение, описывающее распределение поляризации внутри электрода, имеет вид [5, 22, 25]

$$\frac{d^2 \psi}{d\chi^2} = \frac{\Delta^2}{L_k^2} \exp \psi \tag{2}$$

где ψ – безразмерная приведенная поляризация, равная отношению поляризации к наклонной поляризационной кривой b для гладкого электрода в тафельских координатах, χ – приведенная толщина электрода, равная x/Δ (x – расстояние от фронтальной поверхности электрода, Δ – толщина электрода), L_k – характерная кинетическая длина, равная $\sqrt{\kappa_{эф} b / (i_0 S_{эф})}$ ($\kappa_{эф}$ – эффективная электропроводимость, i_0 – сила тока обмена) [5–8, 14].

В случае бесконечно толстого электрода граничное условие для уравнения (2) следующее: $\psi = 0$ при $\chi = 1$. Если $\psi > 0$ (случай тонкого электрода), то граничное условие будет таким: $\psi = \psi_\Delta$ при $\chi = 1$ (ψ_Δ – поляризация в тылу электрода).

В работе [26] найдено решение уравнения (2) для случая малой толщины электрода. В [25] на основании этого решения показано, что распределение поляризации по глубине электрода имеет вид

$$\exp \psi = \exp \psi_\Delta \left[1 + \operatorname{tg}^2 \left(\operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\exp \psi_0 - \exp \psi_\Delta}{\exp \psi_\Delta}} - \delta \chi \sqrt{\frac{\exp \psi_\Delta}{2}} \right) \right] \tag{3}$$

где δ – относительная толщина электрода. Из уравнения (3) легко вывести зависимость между ψ_0 и ψ_Δ :

$$\exp \psi_0 = \exp \psi_\Delta \left[1 + \operatorname{tg}^2 \left(\delta \sqrt{\frac{\exp \psi_\Delta}{2}} \right) \right] \quad (4)$$

В работе [25] показано, что при $\delta < 1.3$ величина ψ_Δ всегда больше нуля. При $\delta > 1.3$ в случае малых значений ψ_0 поляризация в тылу электрода практически равна нулю, а при увеличении ψ_0 и δ становится заметно больше нуля. При $\delta < 0.5$ и малых значениях ψ_0 величина ψ_Δ достаточно велика, и электрод становится практически равнодоступным, т. е. реакция протекает на всем протяжении электрода.

Практический и теоретический интерес представляет определение толщины зоны реакции в ГФЭ.

В работе [25] приведено выражение для толщины зоны реакции β как слоя от 0 до β , в котором нарабатывается 90 % продукта [26, 27]:

$$\beta = \frac{L}{\Delta} \sqrt{\frac{2}{\exp \psi_\Delta}} \times \operatorname{arctg} \left(\frac{0.9 \sqrt{\exp \psi_0 - \exp \psi_\Delta} \sqrt{\exp \psi_\Delta}}{0.9 \exp \psi_\Delta + 0.1 \exp \psi_0} \right) \quad (5)$$

На рис. 2 представлены результаты расчета β по уравнению (5) для ГФЭ с различными δ и ψ_0 . Видно, что при $\delta > 1.3$ β резко уменьшается с увеличением ψ_0 , а при достаточно больших значениях поляризации на фронтальной стороне электрода $\beta \ll 0.5$. При $\delta < 1.3$ на электродах наблюдается область равнодоступности (интервал поляризаций, в котором толщина зоны реакции составляет примерно 0.9). Области равнодоступности по величине значительно различаются у электродов с разными значениями δ . При $\delta \approx 0.1$ электрод можно считать равнодоступным для всех ψ_0 . С увеличением δ область равнодоступности уменьшается и при $\delta \approx 1$ становится незначительной.

Пористые электроды с относительной толщиной от 1.30 до 2.18 обладают свойствами, промежуточными между свойствами тонких (с конечной поляризацией в своем тылу) и бесконечно толстых электродов. Характерной особенностью таких электродов является существенное различие значений β при малых и больших ψ_0 . В работе [25] такие электроды предложено называть “электродами промежуточной толщины”.

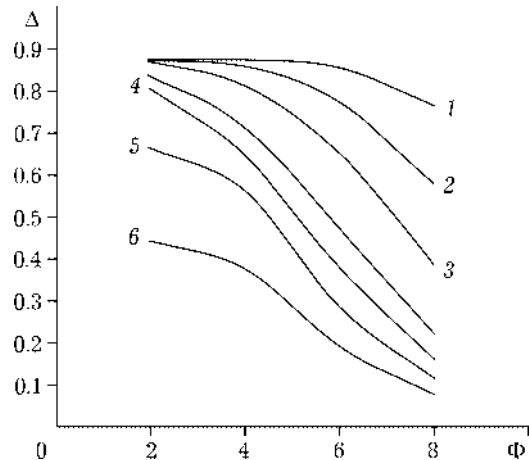


Рис. 2. Зависимость толщины зоны реакции Δ в пористом электроде от поляризации на фронтальной стороне электрода Φ при различных относительных толщинах δ : 0.1 (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 1.3 (4), 2.0 (5), 3.0 (6).

Распределение легкорастворимого продукта в объеме ГФЭ

При работе ГФЭ важно знать концентрацию продукта в его поровом объеме и ее распределение. Известен численный расчет распределения концентрации иона OH_2^- внутри ГФЭ из активированного угля при электросинтезе H_2O_2 из O_2 в растворе 5 М КОН [29]. Однако результаты данного расчета лишь условно применимы к другим случаям электросинтеза.

В работе [30] найдено аналитическое распределение концентрации нарабатываемого продукта внутри ГФЭ. Установлено, что концентрация продукта в тылу электрода C_Δ (при условии, что $\psi_\Delta = 0$) определяется как $C_\Delta = C_0 \psi_0 / \lambda + C_0$ (6) где C_0 – концентрация продукта на фронте электрода (в большинстве случаев равная концентрации в электролитной камере), λ – квадрат отношения L_k / L_Δ (L_Δ – характерная диффузионная длина, по определению равная $\sqrt{nFD_{\text{эф}} / (i_0 S_{\text{эф}})}$, где $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии) [5, 6, 8, 14]. Из этого выражения следует, что C_Δ намного больше C_0 и возрастает с увеличением ψ_0 и C_0 .

В работе [30] предложено приближенное выражение для распределения концентрации продукта по толщине электрода:

$$\omega = 1 + \frac{2}{\lambda} \ln \left(\frac{\Delta}{\sqrt{2} L_k} \lambda \exp \frac{\psi_0}{2} + 1 \right) \quad (7)$$

где ω – относительная концентрация продукта, равная C/C_0 (C – концентрация продукта в данной точке электрода).

На основании анализа выражений (6) и (7) в [30] сделаны следующие выводы:

1. Максимальная концентрация продукта в объеме электрода определяется параметрами ψ_0 , C_0 , $D_{эф}$ и $\kappa_{эф}$ и практически не зависит от структурных параметров электрода.

2. Распределение концентрации продукта в поровом объеме ГФЭ при постоянной величине ψ_0 определяется величиной λ и относительной толщиной электрода δ . При больших значениях δ концентрация продукта соответствует C_Δ практически на всем протяжении электрода, при достаточно малых – изменяется практически на всем протяжении электрода.

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ГФЭ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА

Известно, что поляризационные зависимости для пористого и гладкого электродов значительно отличаются [5, 6, 14]. Основное различие заключается в том, что для пористых электродов наклон в тафельских координатах значительно больше по сравнению с гладкими электродами. Считается, что в первом приближении внутрикинетическому режиму протекания изучаемого процесса соответствует удвоенный, а внутридиффузионному – учетверенный наклон [5, 6, 14, 22]. Такие выводы сделаны при рассмотрении процессов, происходящих в ТЭ, на работу которых практически не влияет удаление конечных продуктов из порового объема электрода. Поляризационная зависимость ГФЭ для электросинтеза должна рассматриваться в неразрывной связи с выносом нарабатываемого продукта.

Электросинтез легкорастворимого продукта

Совместное рассмотрение распределений потенциала и концентрации нарабатываемого продукта в ГФЭ приведено в [30]. Для этого случая предложена следующая система дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi}{d\chi^2} = \frac{\Delta^2}{L_k^2} \exp \psi \\ \frac{d^2\omega}{d\chi^2} = \frac{\Delta^2}{L_\Delta^2} \exp \psi \end{cases} \quad (8)$$

где χ – приведенная координата, равная отношению координаты, отсчитанной от фронтальной поверхности электрода, к его толщине.

На основании решения системы (8) в [30] получено распределение приведенной концентрации растворимого продукта внутри пористого электрода:

$$\frac{d\omega}{d\chi} = \frac{\Delta L_k \sqrt{2}}{(L_\Delta)^2} \sqrt{\exp(\psi_0 - \lambda\omega + \lambda) - 1} \quad (9)$$

На основании уравнения (9) в [30] получено известное выражение для поляризационной характеристики для внутрикинетического режима [5, 6, 8, 14]:

$$i = \sqrt{\frac{RT\kappa_{эф}i_0S_{эф}}{\alpha nF}} (\exp \psi_0 - 1) \quad (10)$$

Электросинтез, при котором выход по току целевого продукта отличается от 100 %

В работе [31] рассмотрена поляризационная зависимость ГФЭ для электросинтеза, при котором выход по току (ВТ) целевого продукта отличается от 100%. Вывод основывался на принципе независимости протекания совмещенных реакций (ПНПСР) [32, 33], согласно которому каждая из совмещенных электродных реакций протекает независимо от других.

В случае достаточно большого ВТ целевого продукта и небольшой разницы между равновесным потенциалом целевой реакции и стационарным потенциалом, наблюдающимся на ГФЭ, получено выражение

$$i = \left[1 + \sqrt{\frac{b_2 i_{02}}{b_1 i_{01}} \exp \left[\left(\frac{b_2}{b} - 1 \right) \psi + \psi_{\Delta 2} \right]} \right] \times \sqrt{2b_1 i_{01} \kappa_{эф} S_{эф}} (\exp \psi - 1) \quad (11)$$

где b_1 и b_2 – тафельские (парциальные) наклоны поляризационных кривых для гладких электродов в целевой и побочной реакциях соответственно, i_{01} и i_{02} – силы тока обмена целевой и побочной реакций, $\psi_{\Delta 2}$ – разность между равновесным потенциалом побочной реакции и стационарным потенциалом в единицах приведенной поляризации для побочной реакции.

Из уравнения (11) видно, что поляризационная характеристика ГФЭ с ВТ целевого продукта менее 100 % зависит от отношения парциальных наклонов поляризационных кривых для побочной и целевой реакций, соотношения силы тока обмена и разности между стационарным потенциалом ГФЭ и равновесным потенциалом для побочной реакции.

Электросинтез растворимого электроактивного продукта

Отличие ВТ целевого продукта от 100 % может быть связано с образованием электроактивного вещества, например, при электросинтезе метилгидроксиламина из нитрометана [8, 9] и пероксида водорода из кислорода [9, 11]. В работе [34] рассмотрена поляризационная характеристика ГФЭ с учетом присутствия в растворе электроактивного продукта.

Уравнение поляризационной кривой для случая накопления электроактивного продукта имеет вид

$$i = \left[\sqrt[4]{\frac{C_0}{C}} \left(1 - \sqrt{\frac{b_2 i_{02}}{b_1 i_{01}}} \right) + \sqrt{\frac{b_2 i_{02}}{b_1 i_{01}}} \sqrt[4]{\frac{C}{C_0}} \right] \times \sqrt{2b_1 i_{01} \kappa_{эф} S_{эф} (\exp \psi - 1)} \quad (12)$$

где C – текущая концентрация нарабатываемого вещества, C_0 – начальная концентрация нарабатываемого вещества, соответствующая моменту, когда изменения поляризации на электроде, связанные с изменением концентрации продукта, сравнительно малы.

На рис. 3 представлены рассчитанные с помощью уравнения (12) поляризационные зависимости в тафелевских координатах при различных соотношениях C/C_0 и $b_2 i_{02}/b_1 i_{01}$. Видно, что при малой величине отношения сил тока обмена ψ_0 растет по мере накопления продукта, а при сравнительно большой с ростом C значение ψ_0 уменьшается. Такое поведение поляризационных кривых объясняется тем, что с уменьшением величины отношения сил тока обмена вклад побочной реакции в суммарную силу тока возрастает.

ОЦЕНКА ТОКА ОБМЕНА ИССЛЕДУЕМОЙ РЕАКЦИИ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАМ НА ГФЭ

При разработке ГФЭ для электросинтеза необходимо выбрать наиболее активные элект-

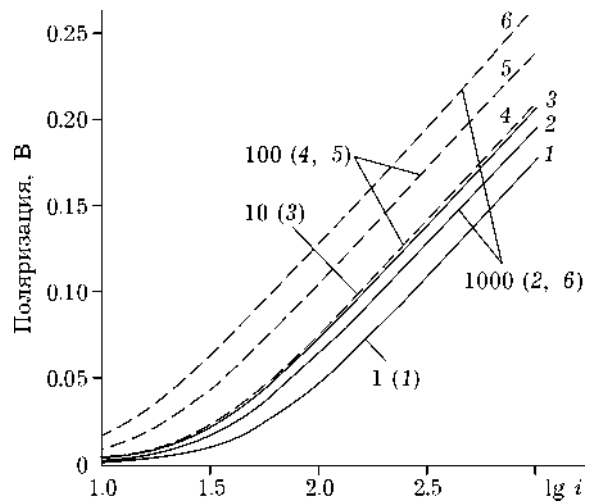


Рис. 3. Поляризационные зависимости ГФЭ при электросинтезе электроактивного продукта i_{02}/i_{01} : 0.0001 (1–3), 0.01 (4–6); цифры у кривых – значения C/C_0 .

рокаталлизаторы. Активность электрокатализатора во многом зависит от силы тока обмена изучаемой реакции, определение которой в экспериментах с гладким электродом затруднительно (например, при изучении реакций, протекающих на сажевых электродах). В работе [35] силу тока обмена реакции электровосстановления O_2 до H_2O_2 в щелочном электролите измеряли на пористых ГФЭ, изготовленных из различных саж.

Согласно поляризационной характеристике ГФЭ для внутрикинетического режима (10), кривая зависимости плотности тока от $\sqrt{\exp \psi - 1}$ должна быть прямолинейной и выходить из начала координат. В работе [35] показано, что отношение величины наклона кривой поляризационной зависимости (10) в

этих координатах к $\sqrt{\frac{RT}{\alpha n F}} (C_{фт} - 1)$ соответствует выражению $\sqrt{\kappa_{эф} S_{эф} i_0}$.

Если известны $\kappa_{эф}$ и $S_{эф}$, то по величине $\kappa_{эф} S_{эф} i_0$, экстраполированной к нулевому значению $C_{фт}$, можно оценить силу тока обмена реакции электровосстановления на электроде из исследуемых саж. Так, если предположить, что при $C_{фт} = 0$ сажа полностью смачивается раствором электролита, сила тока

обмена электровосстановления кислорода до пероксид-иона (электролит – раствор 5 М NaOH, температура 15 °С) для различных марок сажи составляет, А/м²: П805-9 – 0.14, П602 – 0.0025, П702 – 0.001, А437-Э – 0.0007.

Полученные значения достаточно хорошо согласуются с известными литературными данными [36, 37].

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА ПО ТОКУ ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА ОТ ПОЛЯРИЗАЦИИ: СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ

На основании уравнения (11) в работе [31] рассчитаны зависимости ВТ целевой реакции от поляризации ГФЭ. Результаты расчета при разных отношениях парциальных наклонов побочной и целевой реакций приведены на рис. 4. Видно, что в зависимости от величины отношения парциальных наклонов целевой и побочной реакций ВТ с ростом поляризации может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Анализ известных зависимостей ВТ целевых продуктов электросинтеза с ГФЭ от поляризации (табл. 1) показал, что при выполнении ПНПСР увеличение или уменьшение ВТ зависит от отношения тафелевских наклонов в целевой и побочной реакциях, что согласуется с теоретической зависимостью. В случае, когда

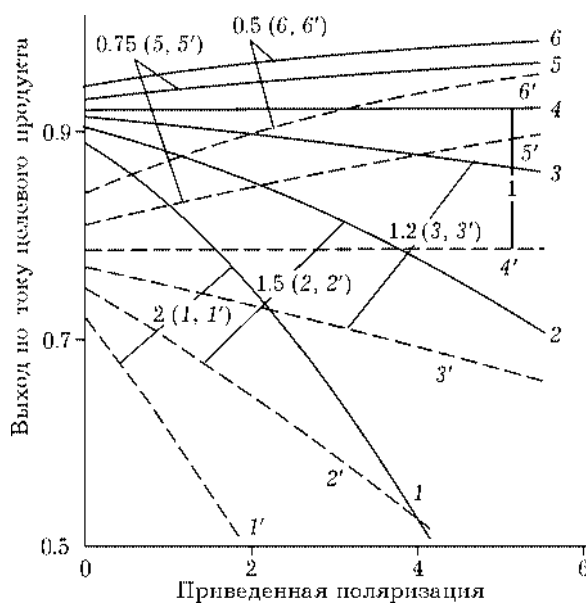


Рис. 4. Зависимости выходов по току целевого продукта от приведенной поляризации. i_{02}/i_{01} : 0.001 (1-6), 0.01 (1'-6');

$\Psi_{\Delta 2} = 2, \sqrt{2b_1 i_{01} \kappa_{\text{эф}} S_{\text{эф}}} = 50$; цифры у кривых – значения соотношений парциальных наклонов поляризационных кривых для побочной и целевой реакций.

ТАБЛИЦА 1

Характер изменения выхода по току (ВТ) целевого продукта с ростом поляризации ϕ и отношений тафелевских наклонов поляризационных кривых для целевой и побочной реакций от 1 для некоторых реакций электросинтеза в ГФЭ

| Процесс электросинтеза | Применимость ПНПСР | Предполагаемая величина отношения наклонов поляризационных кривых для целевой и побочной реакций | Характер изменения ВТ с ростом ϕ | Литературные ссылки |
|--|--------------------|--|---------------------------------------|---------------------|
| $\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ | + | <1 | Растет | [8, 9, 38] |
| $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_2\text{H}$ | + | ≈ 1 | Заметно не меняется | [8] |
| $\text{RH} \rightarrow \text{RCl}$ | + | <1 | Растет | [8, 39, 40] |
| $\text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NHOH}$ | - | >1 | Уменьшается | [8, 41] |
| о-нитрофенол → о-аминофенол в щелочной среде | - | Отс. | Заметно не меняется | [8, 42] |
| То же в кислой среде | - | Отс. | $\approx 100\%$, уменьшается | [8, 42] |
| $\text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RCOOH}$ | + | <1 | Растет | [8, 43] |
| 1,1,2- C_2F_5 этан → Cl_3F этилен | - | Отс. | $\approx 100\%$, уменьшается | [8, 44-46] |
| $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ | + | >1 | Уменьшается | [9, 11] |

ПНПСР не выполняется, может происходить сильное подавление конкурирующей реакции, и ВТ целевого продукта становится близким к 100 %.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РЕСУРСА ГФЭ ПО ПОВЕДЕНИЮ ХАРАКТЕРНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ДЛИНЫ ПРОЦЕССА

Работы [47–49] посвящены разработке методов прогнозирования срока службы (ресурса) ГФЭ в процессе электросинтеза H_2O_2 из O_2 . Это важно, так как непосредственные ресурсные испытания занимают много времени и весьма трудоемки.

Из анализа поляризационных кривых электросинтеза с ГФЭ можно найти изменение кинетической длины L_k изучаемого процесса на данном электроде. В работе [47] показано, что на основании этих данных можно сделать прогноз ресурса ГФЭ.

Определение абсолютного значения L_k затруднительно ввиду множества неточностей и неопределенностей, связанных со сложностью структуры ГФЭ. Однако, если вычислять не сами L_k , а их соотношение, то задача существенно упрощается.

В [49] показано, что отношение L_k обратно пропорционально отношению наклонов поляризационных кривых для соответствующих ГФЭ в координатах $i - \sqrt{\exp \psi_0 - 1}$. Поэтому для определения соотношения L_k изучаемого процесса на двух разных электродах достаточно найти соотношение наклонов поляризационных кривых в этих координатах.

Для наблюдения за изменением L_k при длительной работе ГФЭ в процессе электросинтеза H_2O_2 из O_2 в щелочном электролите в работах [47–49] для ГФЭ из саж П702 и П805-Э и их смесей использовано отношение L_k в заданные моменты времени к начальному значению характерной длины L_{0k} .

В работе [49] показано, что при увеличении содержания H_2O_2 до 20 г/л отношение L_k/L_{0k} для ГФЭ из смеси саж снижается резко, чем для ГФЭ из чистой сажи, например А437-Э. При более высоком содержании H_2O_2 на ГФЭ из смеси саж снижение L_k/L_{0k} происходит менее резко. Соотношения L_k/L_{0k} для ГФЭ из смеси саж П702 и А437-Э заметно выше по сравнению со смесью

саж П805-Э и А437-Э. На основании этого сделан вывод о том, что граница контакта ЭКР в ГФЭ из смеси саж П702 и А437-Э более стабильна по сравнению с ГФЭ из смеси саж П805-Э и А437-Э. При использовании контрольных растворов величина L_k/L_{0k} изменяется с увеличением концентрации H_2O_2 значительно меньше, чем в случае наработки H_2O_2 путем электролиза. Это может быть связано с длительностью воздействия H_2O_2 на электрокатализатор.

Полученные в работах [47–49] результаты объясняются тем, что в процессе электросинтеза H_2O_2 из O_2 по мере накопления продукта в поровом объеме ГФЭ отношение L_k/L_{0k} уменьшается тем сильнее, чем труднее отводится продукт из зоны реакции. Удалению нарабатываемого продукта способствует применение смеси саж, что может быть связано с изменением их структуры и, как следствие, улучшением условий протекания процесса электросинтеза H_2O_2 [50].

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ НАКОПЛЕНИЯ ПРОДУКТА В ГФЭ

Существенное влияние на работу ГФЭ в процессе электросинтеза оказывают продукты электродных превращений. Например, при электросинтезе H_2O_2 из O_2 происходит окисление поверхности электрокатализатора нарабатываемым продуктом и ее гидрофилизация [11, 47]. В связи с этим возникает важная в практическом плане задача экспериментального определения количества в поровом объеме работающего электрода образующегося продукта.

В работе [51] для этих целей применен метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Показано, что по площади пиков кривых ЦВА можно судить о количестве электроактивного продукта, находящегося в поровом объеме ГФЭ.

Показано, что при ЦВА-измерениях на ГФЭ достаточно быстро наступает стационарное состояние. Форма стационарной кривой ЦВА зависит от марки сажи и количества H_2O_2 , находящегося в ГФЭ. Площадь пика окисления H_2O_2 тем больше, чем труднее удалить его из ГФЭ.

Сделан вывод о том, что метод ЦВА прост и удобен для тестирования накопления продуктов электродных превращений в поровом объеме электрода.

УДАЛЕНИЕ НАРАБАТЫВАЕМОГО ПРОДУКТА ИЗ ГФЭ ПРИ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ

В процессах электросинтеза в ГФЭ важной стадией является отвод нарабатываемого продукта из порового объема электрода. В зависимости от агрегатного состояния получаемого вещества и его растворимости удаление продукта происходит различными способами, поэтому в каждом конкретном случае процесс удаления продукта из ГФЭ должен рассматриваться отдельно.

В случае наработки легкорастворимого продукта его перенос из порового объема электрода в электролитную камеру описывается исходным дифференциальным уравнением. Эта проблема для внутрикинетического режима рассмотрена в работе [30].

В работах [52–54] рассмотрено удаление газообразного труднорастворимого продукта из гидрофильного электрода. В [55] показано, что механизм удаления газообразного продукта из ГФЭ во многом аналогичен, однако специфика ГФЭ накладывает свои особенности. Связаны они с наличием в ГФЭ не одного (как в гидрофильном электроде), а трех типов пор (КК, КФ и ФФ). Удаление из ГФЭ нерастворимого газообразного продукта осуществляется в основном по каналам ФФ. Благодаря так называемым дренажным каналам (специально создаваемым в электроде порам с очень большим диаметром [8]) удаление газообразного продукта из ГФЭ значительно облегчается, что приводит к существенному снижению поляризации.

В случае наработки в ГФЭ нерастворимого жидкого продукта проблема его удаления значительно осложняется. Например, получение хлоралканов из алканов в случае проведения процесса при достаточно низкой температуре сопровождается очень быстрой пассивацией ГФЭ, и для удаления высококипящего продукта необходимо принимать специальные меры. Проведение процесса электрохимического хлорирования алканов при вы-

сокой температуре и непрерывном протоке избытка реагента происходило успешно за счет значительного облегчения удаления продуктов реакции из порового объема электрода [39, 40, 45, 56].

ПОВЕДЕНИЕ ГФЭ В ПРОЦЕССАХ НЕПРЯМОГО ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА

В настоящее время большой интерес вызывают процессы непрямого электросинтеза, т. е. процессы электрохимической генерации на катоде или аноде высокорекционных интермедиатов и их последующие химические реакции *in situ* с субстратом в объеме электролита [12, 13]. Необходимо отметить, что применение ГФЭ в этих процессах с целью интенсификации стадии электрохимической генерации интермедиатов восстановления кислорода представляется весьма перспективным [13].

В работах [57–60] с помощью решения систем дифференциальных уравнений, описывающих процесс непрямого электросинтеза, теоретически рассмотрена возможность протекания химической реакции внутри порового объема электрода в результате диффузии туда субстрата. Рассмотрены возможные случаи, возникающие при различных порядках химической реакции непрямого электросинтеза.

Случай первого порядка по интермедиату

В работах [58, 59] на основании решения системы дифференциальных уравнений второго порядка, соответствующей этому случаю, выведено уравнение для доли процесса непрямого электросинтеза α , протекающего в объеме электролитной камеры:

$$\alpha = \frac{D_{эф} \delta}{\Delta^2 k} \exp \frac{\varphi_0}{2b} \quad (13)$$

где φ_0 – поляризация ГФЭ, Вт. Видно, что α зависит от параметров электрода ($D_{эф}$, δ , Δ), условий проведения процесса (поляризации электрода) и константы скорости реакции k . При определенных значениях этих параметров процесс непрямого электросинтеза может протекать практически полностью в поровом объеме электрода.

Случай второго порядка реакции по интермедиату и субстрату

В результате решения соответствующей системы трех уравнений в [58] для случая реакции второго порядка найдено следующее приближенное уравнение:

$$C_{p0}\alpha + C_0\beta = \frac{D_{эф}\delta}{\Delta^2 k} \exp \frac{\varphi_0}{2b} \quad (14)$$

где C_{p0} – концентрация реагента на фронте электрода, C_0 – концентрация интермедиата на фронте электрода, b – доля процесса, протекающего внутри порового объема электрода.

В зависимости от константы скорости химической реакции второго порядка могут наблюдаться разные случаи.

Очень быстрая химическая реакция:

$$\alpha = \frac{D_{эф}\delta}{\Delta^2 k C_{p0}} \exp \frac{\varphi_0}{2b} \quad (15)$$

Значения α для определенных условий приведены в табл. 2.

Видно, что, согласно уравнению (15), в одном и том же электроде при различных концентрациях реагента в электролитной камере процесс может практически полностью протекать как в поровом объеме электрода, так и в объеме электролитной камеры.

В случае, когда $kC_{p0} \ll i_0 / (lC_{p0}nF)$, справедливо выражение

$$\alpha = \frac{\delta l C_{p0} n F D_{эф}}{\Delta^2 i} \exp \frac{\varphi_0}{2b} \quad (16)$$

где l – параметр, равный отношению объема электролитной камеры к площади электрода, i – плотность тока.

Как видно из (16), в случае, когда скорость химической реакции сравнительно мала, доля процесса, приходящегося на элект-

ролитную камеру, не зависит от константы скорости реакции.

Медленная химическая реакция. На основании решения соответствующей системы уравнений в [60] найдено, что доля β химической реакции, протекающей в поровом объеме электрода, равна $1 - \phi$, где ϕ – поляризация электрода (в вольтах). Таким образом, в случае непрямого электросинтеза с медленной химической реакцией последняя частично протекает в поровом объеме электрода, частично – в объеме электролитной камеры. С увеличением поляризации доля химической реакции, протекающей в поровом объеме электрода, уменьшается.

Локализации химической реакции в процессе непрямого электросинтеза в ГФЭ

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что в процессе непрямого электросинтеза в ГФЭ осуществляется не только электрохимическая генерация интермедиата, но и его последующая химическая реакция с субстратом в условиях *in situ*. Если константа скорости химической реакции достаточно высока, то реакция практически полностью локализована в поровом объеме электрода. В случае медленной химической реакции она распределяется между поровым объемом электрода и объемом электролитной камеры.

Распределение химической реакции процесса непрямого электросинтеза между объемом электролитной камеры и поровым объемом электрода зависит от порядка реакции. При втором порядке реакции может наблюдаться ситуация, когда в начале процесса химическая реакция практически полностью

ТАБЛИЦА 2

Значения α при различных концентрациях реагента и относительных толщинах электрода.
 $D_{эф} = 0.5 \cdot 10^{-10}$ с/(моль · м²), $\exp(\varphi_0/2) = 10$, $\Delta = 10^{-3}$ м, $k = 0.2$ л/(с · моль)

| Концентрация реагента, моль/л | Относительная толщина электрода | | | | |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| | 1 | 2 | 5 | 10 | 20 |
| 0 | $2.5 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $2.5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| 1.0 | $2.5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $1.2 \cdot 10^{-2}$ | $2.5 \cdot 10^{-2}$ | 0.05 |
| 0.5 | $1.25 \cdot 10^{-4}$ | $2.5 \cdot 10^{-3}$ | 0.125 | 0.25 | 0.5 |
| 0.1 | $2.5 \cdot 10^{-2}$ | 0.05 | ≈1 | ≈1 | ≈1 |

протекает в поровом объеме электрода, а в конце – в объеме электролитной камеры. В случае медленной химической реакции она также может быть локализована в поровом объеме электрода.

Полученный результат открывает новые перспективы применения ГФЭ для процессов непрямого электросинтеза. Например, для эффективного протекания процессов непрямого электрохимического окисления часто необходимо более высокое, нежели накопленное в объеме электролита, содержание окислителя. На примере электросинтеза H_2O_2 из O_2 показано, что в поровом объеме ГФЭ содержание H_2O_2 в несколько раз выше, чем в объеме католита [29, 30, 61], и, следовательно, химическая реакция возможна, как и ее ускорение [59].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При внутрикинетическом режиме работы поляризационные зависимости ГФЭ для электросинтеза легкорастворимого продукта (при 100 %-м ВТ) и ГФЭ для ТЭ идентичны.

Поляризационная зависимость ГФЭ для электросинтеза в случае, если ВТ целевого продукта менее 100 %, определяется соотношениями сил тока обмена целевой и побочной реакций, наклонов их поляризационных кривых в тафелевских координатах и разностью между стационарным потенциалом ГФЭ и равновесным потенциалом для побочной реакции.

В случае образования растворимого электроактивного продукта активность ГФЭ обратно пропорциональна корню четвертой степени из концентрации продукта.

Электроды с относительной толщиной более 2.18 всегда являются бесконечно толстыми. При относительной толщине меньше 1.3 электрод можно считать тонким.

При относительной толщине электродов в диапазоне от 1.3 до 2.18 по свойствам они отличаются как от бесконечно толстых, так и от тонких электродов. Такие электроды, по нашему мнению, целесообразно выделить в отдельный тип электродов и называть “электродами промежуточной толщины”.

Толщина зоны реакции в ГФЭ зависит от поляризации ГФЭ и его относительной толщи-

ны. Тонкие электроды и электроды промежуточной толщины при определенных условиях являются практически равнодоступными.

При внутрикинетическом режиме скорость удаления легкорастворимого продукта из ГФЭ определяется его поляризационной зависимостью.

Удаление из ГФЭ газообразного труднорастворимого продукта происходит в основном по каналам ФФ и значительно облегчается, если в структуре ГФЭ существуют так называемые дренажные каналы.

Удаление из ГФЭ высококипящего мало-растворимого продукта значительно затруднено. Стабильная работа ГФЭ в этом случае возможна только при принятии специальных мер, способствующих удалению продукта из их порового объема.

Стабильность во времени характерной длины изучаемого процесса тесно связана со стабильностью работы ГФЭ для электросинтеза.

Использование метода ЦВА позволяет оценить эффективность удаления продукта из порового объема ГФЭ.

Показана возможность оценки силы тока обмена исследуемой реакции по экспериментам на ГФЭ.

Зависимость электрохимической активности ГФЭ от содержания в нем гидрофобизатора во внутрикинетическом режиме носит более сложный характер, чем известная аналогичная зависимость для ТЭ.

В процессах непрямого электросинтеза в ГФЭ химическая реакция протекает как внутри порового объема электрода, так и в объеме электролитной камеры. Распределение процесса между поровым объемом электрода и объемом электролитной камеры зависит от порядка химической реакции, ее константы скорости и поляризации ГФЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 S. Torii, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 1933.
- 2 А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, *Электрохимия органических соединений*, Химия, Ленинград, 1968.
- 3 А. П. Томилов, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, *Электрохимический синтез органических веществ*, Химия, Ленинград, 1976.
- 4 *Электрохимия органических соединений*, Под ред. М. М. Байзера, Мир, Москва, 1976.
- 5 Ю. А. Чизмаджев, В. С. Маркин, М. Р. Тарасевич, Ю. Г. Чирков, *Макрокинетика процессов в пористых средах*, Наука, Москва, 1971.

- 6 Ю. Г. Чирков, Ю. А. Чизмаджев, Механизм генерации тока в гидрофобизированных электродах, В кн.: Итоги науки. Электрохимия, 1974, т. 9, с. 5–45.
- 7 Ю. Г. Чирков, И. А. Кедринский, В. Л. Корниенко, Гидрофобизированные электроды с жидким реагентом, Там же, т. 11, с. 176–218.
- 8 В. Л. Корниенко, Г. А. Колягин, Г. В. Корниенко и др., Электросинтез органических веществ на гидрофобизированных электродах, В кн.: Интенсификация электрохимических процессов, Наука, Москва, 1988, с. 149–170.
- 9 В. Л. Корниенко, Ю. В. Салтыков, *Электрохимия*, 31 (1995) 675.
- 10 В. Л. Корниенко, Там же, 32 (1996) 85.
- 11 В. Л. Корниенко, Г. А. Колягин, Ю. В. Салтыков, *Журн. прикл. химии*, 72 (1999) 353.
- 12 D. Pletcher, *Acta Chimica Scand.*, 53 (1999) 745.
- 13 В. Л. Корниенко, *Химия в интересах устойчивого развития*, 10 (2002) 391.
- 14 Ю. А. Чизмаджев, Ю. Г. Чирков, Пористые электроды, В кн.: Кинетика сложных реакций, Наука, Москва, 1981, с. 240–305.
- 15 L. W. Niedrach, H. R. Alford, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 117.
- 16 K. Petrov, I. Nikolov, T. Vitanov, *Int. J. Hydrogen Energy*, 11 (1986) 603.
- 17 M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 311.
- 18 Заявка 62-29069, Япония, МКИ H01M 4/86. Заявл. 30.07.85, опубл. 07.02.87.
- 19 В. С. Багоцкий, Н. В. Осетрова, А. М. Скундин, *Электрохимия*, 39 (2003) 1027.
- 20 Ю. В. Салтыков, Г. В. Корниенко, Т. Л. Пустовалова и др., *Журн. прикл. химии*, 64 (1991) 2178.
- 21 Ю. В. Салтыков, В. Л. Корниенко, *Электрохимия*, 37 (2001) 356.
- 22 О. С. Ксенжек, Е. М. Шембель, Е. А. Калиновский, В. А. Шустов, Электрохимические системы с пористыми матрицами, Вища школа, Киев, 1983, 210 с.
- 23 В. С. Даниэль-Бек, *Электрохимия*, 1 (1965) 354.
- 24 О. С. Ксенжек, *Журн. физ. химии*, 36 (1962) 633.
- 25 Ю. В. Салтыков, В. Л. Корниенко, *Химия в интересах устойчивого развития*, 11 (2003) 771.
- 26 Ю. Г. Чирков, А. Г. Пшеничников, *Электрохимия*, 29 (1993) 1216.
- 27 Ю. Г. Чирков, И. А. Кедринский, В. Л. Корниенко и др., Там же, 10 (1974) 1519.
- 28 Ю. Г. Чирков, В. И. Ростокин, В. А. Русаков, Там же, 19 (1983) 828.
- 29 O. Špalek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 43 (1978) 2499.
- 30 Ю. В. Салтыков, В. Л. Корниенко, *Электрохимия*, 36 (2000) 1488.
- 31 Ю. В. Салтыков, В. Л. Корниенко, Там же, 40 (2004) 798.
- 32 Л. И. Антропов, Теоретическая электрохимия, Высш. шк., Москва, 1984.
- 33 Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Введение в электрохимическую кинетику, Высш. шк., Москва, 1975.
- 34 Ю. В. Салтыков, В. Л. Корниенко, *Электрохимия*, 40 (2004) 9.
- 35 Ю. В. Салтыков, Н. В. Чаенко, В. Л. Корниенко, Там же, 35 (1999) 1023.
- 36 М. Р. Тарасевич, Ф. З. Сабилов, Р. Х. Бурштейн, Там же, 7 (1971) 404.
- 37 Ж. Л. Верг, В. Ф. Павлова, *Журн. прикл. химии*, 61 (1988) 1148.
- 38 Г. А. Колягин, В. Г. Данилов, В. Л. Корниенко, *Электрохимия*, 21 (1985) 133.
- 39 Ю. В. Салтыков, В. Л. Корниенко, А. П. Томилов, *Журн. прикл. химии*, 60 (1987) 199.
- 40 Ю. В. Салтыков, В. Л. Корниенко, Там же, 61 (1988) 1918.
- 41 В. Л. Корниенко, Г. В. Корниенко, И. А. Кедринский, *Электрохимия*, 17 (1981) 1756.
- 42 В. Л. Корниенко, А. П. Томилов, Г. П. Вакар, Н. В. Калиниченко, Там же, 22 (1986) 666.
- 43 Н. В. Чаенко, В. Л. Корниенко, И. А. Авруцкая, М. Я. Фиошин, *Журн. прикл. химии*, 60 (1987) 1339.
- 44 В. Л. Корниенко, Н. В. Калиниченко, И. А. Кедринский, Ю. Г. Чирков, Там же, 59 (1986) 1179.
- 45 В. Л. Корниенко, Г. А. Колягин, Г. В. Корниенко, Ю. В. Салтыков, *Электрохимия*, 28 (1992) 507.
- 46 Г. А. Колягин, В. Л. Корниенко, *Журн. прикл. химии*, 63 (1990) 1550.
- 47 Г. В. Корниенко, Т. А. Кенова, Ю. В. Салтыков и др., *Электрохимия*, 34 (1998) 633.
- 48 Ю. В. Салтыков, Г. В. Корниенко, Т. А. Кенова, В. Л. Корниенко, Там же, 36 (2000) 1483.
- 49 Ю. В. Салтыков, В. Л. Корниенко, Т. А. Кенова, Г. В. Корниенко, *Химия в интересах устойчивого развития*, 11 (2003) 423.
- 50 Г. В. Корниенко, В. Л. Корниенко, Т. Л. Пустовалова и др., *Журн. прикл. химии*, 69 (1996) 256.
- 51 В. Л. Корниенко, Ю. В. Салтыков, *Электрохимия*, 39 (2003) 457.
- 52 Ю. Г. Чирков, В. Л. Ростокин, А. Г. Пшеничников, Там же, 30 (1994) 1046.
- 53 Ю. Г. Чирков, А. Г. Пшеничников, Там же, 30 (1994) 1338.
- 54 Ю. Г. Чирков, А. Г. Пшеничников, Там же, 33 (1997) 963.
- 55 Ю. В. Салтыков, В. Л. Корниенко, Там же, 38 (2002) 622.
- 56 Ю. В. Салтыков, В. Л. Корниенко, А. П. Томилов, *Журн. прикл. химии*, 62 (1989) 427.
- 57 В. Л. Корниенко, Ю. В. Салтыков, И. С. Васильева, *Электрохимия*, 37 (2001) 252.
- 58 Ю. В. Салтыков, В. Л. Корниенко, И. С. Васильева, *Химия в интересах устойчивого развития*, 9 (2001) 277.
- 59 Ю. В. Салтыков, В. Л. Корниенко, И. С. Васильева, *Электрохимия*, 37 (2001) 1401.
- 60 Ю. В. Салтыков, В. Л. Корниенко, Там же, 39 (2003) 1471.
- 61 O. Špalek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 42 (1977) 2447.