

УДК 541.138.2:546.59

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКЛАСТЕРОВ Me_n IV-МЕТАЛЛОВ С $n = 2-8$

© А.А. Дорошенко, И.В. Нечаев, А.В. Введенский

Ключевые слова: нанокластеры металлов; квантово-химическое моделирование; устойчивые изомеры. Квантово-химическим моделированием кластеров Me_n IV-металлов с $n = 2-8$ выявлены их наиболее устойчивые изомерные формы. Проведен анализ структуры и ряда свойств (геометрических, энергетических, электронных). Показано, что с увеличением размера кластера возрастает число изомерных форм, среди которых повышается доля 3D-структур. Осуществлен расчет ИК-спектров нанокластеров IV-металлов при $T = 298$ К, выявлено уширение диапазона колебательных частот преимущественно в область малых волновых чисел.

ВВЕДЕНИЕ

Таблица 1

Нанокластеры Me_n металлов IV-подгруппы используются как высокоактивные каталитические материалы для электронных, оптических и медицинских устройств [1–2], в фотохимии [3] и гелиотехнике [4]. Особо перспективны малые кластеры с $n \leq 10$, все атомы которых являются поверхностными.

Экспериментально [5–8] и теоретически [9–16] установлено наличие осциллирующей зависимости ряда характеристик кластеров IV-металлов от их размера, что обычно связывается с эффектом размерного квантования. Наиболее ярко осцилляции свойств (работа выхода электрона, поверхностная энергия, энергия хемосорбции и др.) от размера проявляются у одномерных и двумерных систем – атомных цепочек и тонких пленок [17–18]. Однако некоторые характеристики, в частности парциальная плотность состояний поверхностных атомов, монотонно зависят от размера кластера [19].

Цель работы: выявление методом квантово-химического моделирования устойчивых изомерных форм нанокластеров меди, серебра и золота; определение их пространственного строения и свойств.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты проведены методом DFT (программный пакет Gaussian 03) с использованием гибридного функционала PBE0 [20]. Атомы металлов описывались псевдопотенциалом SDD [21].

Полная оптимизация геометрии структур осуществлена со следующими критериями сходимости: $4,5 \cdot 10^{-4}$ Хартри-Бор⁻¹ – для градиента (сил на атомах) и $1,8 \cdot 10^{-3}$ Бор – для величин смещения атомов. Отсутствие мнимых значений в спектре колебательных частот свидетельствовало о соответствии полученных структур минимуму на поверхности потенциальной энергии. Для визуализации структуры кластеров использована программа ChemCraft [22].

Расчетная схема протестирована на двухатомных частицах (табл. 1). Ошибка в определении стандартной энтальпии диссоциации ΔH_{diss}^0 для Cu_2 и Ag_2 не превышает 7 %, а для Au_2 составляет 14 %. Рассчитанное

Рассчитанные и экспериментальные [5] (выдел.) характеристики частиц Me_2

Частица	ΔH_{diss}^0 , кДж/моль	R, пм	ν , см ⁻¹	$\nu_{\text{эксп}}/\nu_{\text{расч}}$
Cu_2	184 193,9 ± 2,4	225 222	261 266,4	1,021
Ag_2	148 159,2 ± 2,9	258 248	185 192,4	1,040
Au_2	190 220,9 ± 1,9	255 247	173 190,9	1,103

межатомное расстояние R в целом более точно согласуется с экспериментом, чем величина ΔH_{diss}^0 : отклонение не превышает 5 %. Характеристические частоты колебаний ν при 298 К рассчитаны в рамках приближения гармонического осциллятора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения всех возможных изомерных структур кластеров Me_n каждого металла сгенерировано более 150 стартовых геометрий, оптимизация которых проведена с помощью алгоритма Берни [23].

За критерий относительной устойчивости изомеров Me_n при $T = 0$ К взята величина изменения энтальпии $\Delta H_{diss,0}^0 (Me_n)$ в процессе их полной диссоциации на атомы:

$$Me_n = n \cdot Me. \quad (1)$$

Энтальпия диссоциации $\Delta H_{diss,0}^0$, которую можно трактовать как тепловой эффект процесса диссоциации при абсолютном нуле температуры, рассчитывалась по формуле:

$$\Delta H_{diss,0}^0 = n \cdot E(Me) - E(Me_n), \quad (2)$$

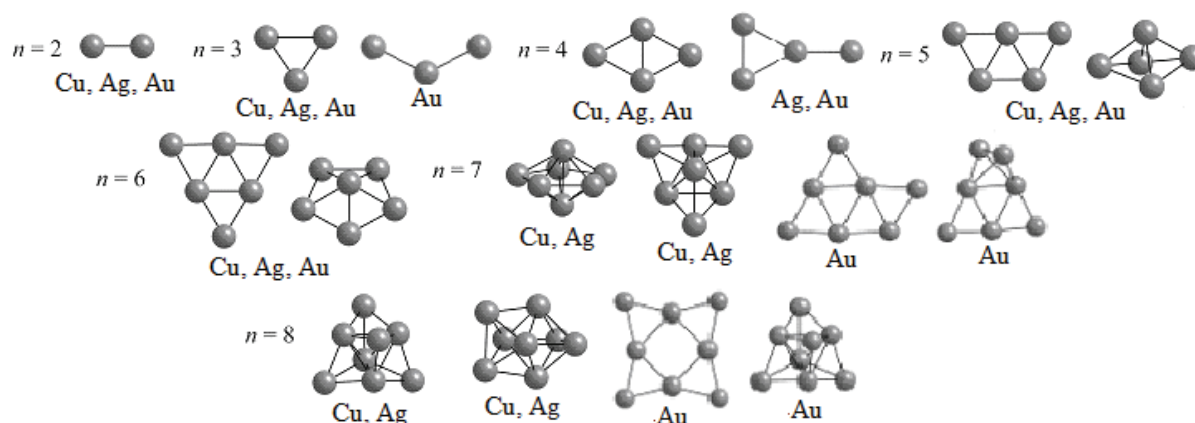


Рис. 1. Наиболее устойчивые структуры кластеров Me_n ($Me = Cu, Ag, Au; n = 2-8$)

Таблица 2

Число стабильных изомеров (j) кластеров Me_n и свойства двух наиболее устойчивых форм (I и II)

Кластер	n	(j)	$\Delta H_{diss,0}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{diss,298}^0$, кДж/моль	$T\Delta S_{diss,298}^0$, кДж/моль	$\Delta G_{diss,298}^0$, кДж/моль	$E_{НОМО}$, эВ	E_{LUMO} , эВ	v_{min} , см ⁻¹	v_{max} , см ⁻¹
Cu_n	2	1	181-I	184-I	27-I	157-I	-5,89-I	-2,19-I	261-I	261-I
	3	1	272-I	276-I	51-I	225-I	-4,21-I	-2,65-I	97-I	250-I
	4	1	481-I	486-I	89-I	397-I	-4,98-I	-2,68-I	57-I	267-I
	5	2	658-I	663-I	119-I	544-I	-4,80-I	-2,07-I	39-I	259-I
			628-II	633-II	122-II	512-II	-4,52-II	-3,04-II	75-II	265-II
	6	4	892-I	898-I	155-I	743-I	-5,72-I	-2,16-I	45-I	261-I
			880-II	887-II	157-II	730-II	-5,44-II	-2,25-II	42-II	256-II
	7	4	1116-I	1124-I	198-I	926-I	-4,58-I	-2,02-I	73-I	241-I
1095-II			1103-II	197-II	906-II	-4,73-II	-2,02-II	60-II	241-II	
8	6	1349-I	1358-I	236-I	1122-I	-5,58-I	-1,99-I	53-I	238-I	
		1341-II	1350-II	236-II	1114-II	-5,30-II	-2,40-II	58-II	236-II	
Ag_n	2	1	146-I	148-I	26-I	122-I	-5,69-I	-2,40-I	185-I	185-I
	3	1	216-I	219-I	48-I	171-I	-4,20-I	-2,74-I	50-I	172-I
	4	2	388-I	391-I	88-I	303-I	-4,83-I	-2,83-I	37-I	186-I
			367-II	370-II	78-II	293-II	-4,86-II	-2,94-II	8-II	197-II
	5	2	535-I	538-I	116-I	423-I	-4,69-I	-2,21-I	27-I	183-I
			486-II	489-II	117-II	372-II	-4,48-II	-3,09-II	50-II	180-II
	6	5	738-I	742-I	152-I	591-I	-5,60-I	-2,28-I	31-I	188-I
			716-II	720-II	153-II	567-II	-5,34-II	-2,32-II	30-II	177-II
7	8	882-I	887-I	192-I	695-I	-4,47-I	-2,20-I	47-I	164-I	
		869-II	873-II	191-II	682-II	-4,58-II	-2,12-II	39-II	163-II	
8	12	1082-I	1087-I	229-I	858-I	-5,49-I	-2,03-I	35-I	162-I	
		1073-II	1077-II	230-II	848-II	-5,50-II	-2,44-II	48-II	163-II	
Au_n	2	1	187-I	190-I	27-I	163-I	-7,09-I	-3,43-I	173-I	173-I
	3	2	275-I	278-I	48-I	230-I	-6,39-I	-3,08-I	18-I	160-I
			275-II	278-II	50-II	228-II	-5,24-II	-3,76-II	57-II	161-II
	4	2	489-I	492-I	90-I	402-I	-6,06-I	-3,79-I	16-I	166-I
			483-II	486-II	84-II	402-II	-6,24-II	-3,96-II	32-II	192-II
	5	3	676-I	679-I	120-I	559-I	-5,83-I	-3,04-I	23-I	175-I
			593-II	596-II	120-II	476-II	-5,45-II	-4,00-II	35-II	162-II
	6	4	945-I	948-I	159-I	789-I	-6,83-I	-3,07-I	31-I	180-I
866-II			869-II	157-II	712-II	-6,40-II	-3,15-II	23-II	159-II	
7	14	1067-I	1070-I	189-I	881-I	-5,72-I	-3,22-I	13-I	185-I	
		1050-II	1053-II	189-II	864-II	-5,23-II	-3,23-II	13-II	179-II	
8	25	1314-I	1318-I	224-I	1094-I	-6,67-I	-3,63-I	4-I	199-I	
		1288-II	1291-II	234-II	1057-II	-6,46-II	-2,98-II	25-II	144-II	

где $E(X)$ – полная энергия соответствующей частицы плюс энергия ее нулевых колебаний. Критерием устойчивости кластеров при $T = 298$ К служило изменение энергии Гиббса $\Delta G_{diss,298}^0(\text{Me}_n)$ в процессе (1), протекающем в идеальной газовой смеси при стандартных условиях.

На рис. 1 приведены оптимизированные структуры наиболее устойчивых при 0 К кластеров для каждого n ; общее число полученных кластеров для меди, серебра и золота равняется, соответственно, 19, 31 и 51. В табл. 2 приведены некоторые характеристики для двух наиболее устойчивых изомерных форм – I и II.

Полученные наиболее устойчивые изомеры (структуры Me_n I) согласуются с таковыми, экспериментально выявленными для меди ($n = 2-8$) [16], серебра ($n = 5-7$) [13] и золота ($n = 2-8$) [24]. Самые стабильные изомеры кластеров меди и серебра во всем интервале n одинаковы. Для всех трех металлов устойчивые кластеры с $n = 3-6$ являются плоскими. Для кластеров меди и серебра с $n = 7-8$ наиболее стабильные структуры трехмерны, в отличие от золота, где во всем интервале размеров кластеров доминируют плоские структуры.

Особенности кластеров золота проявляются, начиная с $n = 3$. На поверхности потенциальной энергии для золота присутствуют два четких минимума, за малым ($\sim 0,1$ кДж/моль) преимуществом второго при угле $\langle \text{Au-Au-Au} = 131,1^\circ$. Для серебра и меди второй минимум отсутствует.

Для кластеров Me_4 наиболее устойчивая структура (для меди она же единственная) при $T = 0$ К обладает симметрией D_{2h} . Такая структура энергетически отличается от второго изомера для серебра и золота на 21 и 6 кДж/моль соответственно. Однако при температуре 298 К для золота структура Au_4 I лишь немного, на 0,1 кДж/моль, более стабильна по сравнению со структурой Au_4 II. Как и в случае четырехатомных кластеров, самые стабильные структуры Me_5 (точечная группа C_{2v}) совпадают для всех трех ИВ-металлов. Второй по устойчивости изомер Me_5 II энергетически отличается от структуры Me_5 I на 30, 49 и 83 кДж/моль для Cu, Ag и Au, соответственно.

Для шестиатомных кластеров плоская структура с симметрией D_{3h} соответствует глобальному минимуму энергии для всех трех металлов. Второй по устойчивости изомер – пентагональная пирамида C_{5v} также является общим для ИВ-металлов и энергетически отличает-

ся от D_{3h} -структуры на 12, 22 и 79 кДж/моль для меди, серебра и золота, соответственно. При $n \geq 7$ для кластеров Cu и Ag трехмерные структуры являются более стабильными, чем плоские, которые доминируют в интервале размеров от трех до шести атомов. Наиболее устойчивые изомеры Me_7 и Me_8 для меди и серебра – это пентагональная бипирамида (точечная группа D_{5h}) и структура с симметрией T_d (рис. 1). Семи- и восьмиатомные кластеры золота, отвечающие глобальному минимуму, все еще сохраняют плоскую форму. Согласно [24], плоские структуры доминируют для кластеров золота как минимум до $n = 13$; переход к трехмерным структурам, вероятно, происходит в интервале размеров от 13 до 20 атомов [25]. Среди полученных структур только три плоских (одна для Ag_8 и две для Au_8) имеют основное спиновое состояние – триплет, что на единицу выше минимально возможного.

На рис. 2 представлена зависимость энергии высшей заполненной молекулярной орбитали (а) и разницы энергий низшей свободной и высшей заполненной молекулярных орбиталей (б) от числа атомов для самых устойчивых изомеров. В обоих случаях зависимость носит немонотонный характер.

Термодинамические параметры (ΔG_{diss}^0 , ΔH_{diss}^0) процесса полной диссоциации нанокластеров меняются в ряду: $\text{Au} > \text{Cu} \gg \text{Ag}$ – для $n = 2-6$ и $\text{Cu} > \text{Au} \gg \text{Ag}$ – для $n = 7-8$ (см. табл. 2). Вклад энтропийной составляющей ($T\Delta S_{diss,298}^0$) свободной энергии Гиббса процесса (1) много меньше, чем изменение энтальпии; данный параметр примерно одинаков для всех исследуемых металлов и монотонно возрастает с размером кластера.

Чтобы проследить, как меняется устойчивость кластеров с увеличением их размера, исследована зависимость энергии химической связи в кластере, приходящейся на один атом, т. е. $\Delta H_{diss,0}^0/n$, от размера наиболее стабильного кластера. Из рис. 3а следует, что при увеличении n сила химической связи в кластере возрастает. Наименее стабильными структурами являются димер и тример, наиболее стабильными – октамеры. Расчетные и экспериментальные [26] значения $\Delta H_{diss,0}^0/n$ для меди согласуются; кластеры серебра наименее устойчивы.

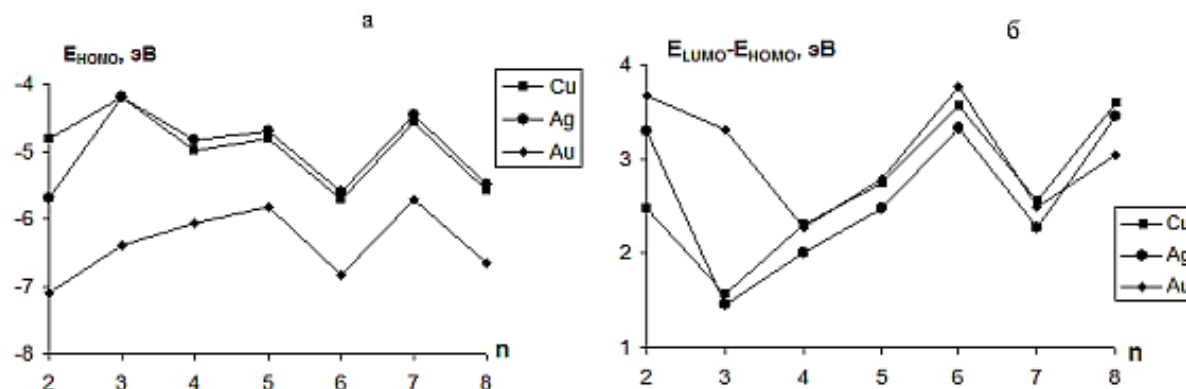


Рис. 2. Зависимость энергии высшей заполненной молекулярной орбитали (а) и разницы энергий низшей свободной и высшей заполненной молекулярных орбиталей (б) от числа атомов для самых стабильных кластеров

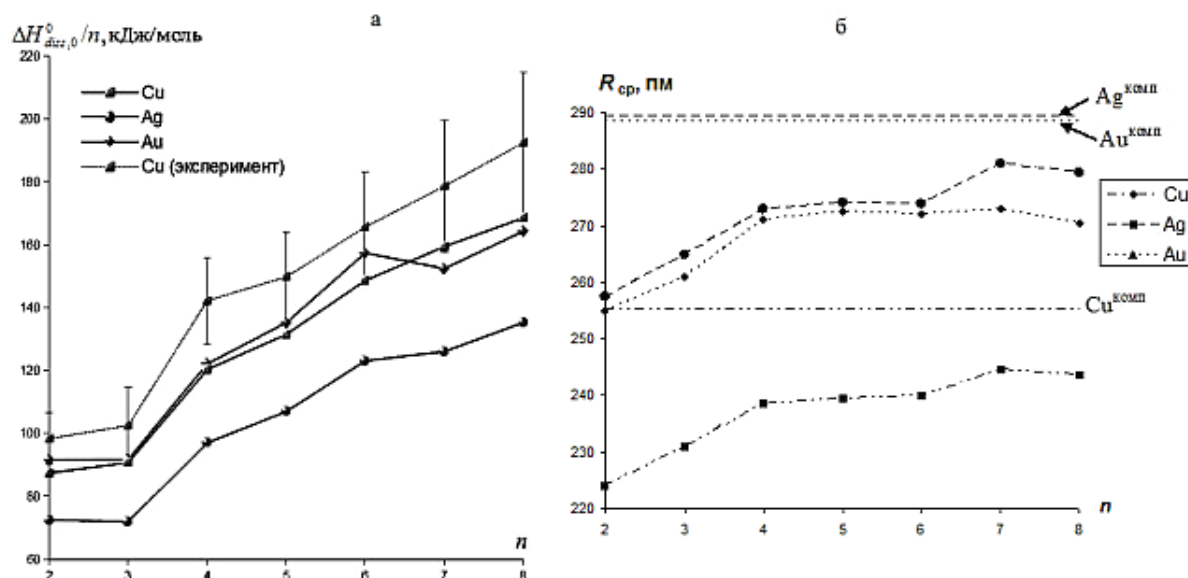


Рис. 3. Зависимость $\Delta H_{diss,0}^0/n$ (а) и средней длины связи Ме-Ме (б) от числа атомов для самых устойчивых кластеров

Из сравнения значений $\Delta H_{diss,0}^0/n$ с энтальпией испарения металлов (304,6, 255,1 и 324,4 кДж/моль для Cu, Ag и Au, соответственно [27]), которая рассматривается как энергия связи на атом в компактном металле, можно заключить, что в кластерах с $n = 8$ химическая связь достигает только половины своей силы относительно максимально возможной.

Средняя длина связи Ме-Ме (R_{cp}) в наиболее устойчивых, при $T = 0$ К, кластерах возрастает с увеличением числа атомов (рис. 3б). Наиболее резкий рост длины связи наблюдается в ряду Me_2 - Me_3 - Me_4 , затем изменения R_{cp} становятся малозаметны. Характерно, что если сравнивать кластеры разных металлов, то средняя длина связи Ме-Ме для них соотносится так же, как и межатомное расстояние в компактных металлах: $Cu < Ag \approx Au$.

ВЫВОДЫ

1. Кластеры IV-металлов образуют несколько изомерных форм, количество которых растет как с увеличением числа атомов в кластере, так и в ряду: $Au > Ag > Cu$. Наиболее устойчивые структуры при $n = 2$ и $n = 4-6$ для всех исследуемых металлов одинаковы.

2. При увеличении размера нанокластеров IV-металлов их устойчивость возрастает. Наиболее слабая химическая связь характерна для кластеров серебра.

3. Значения E_{HOMO} и E_{LUMO} немонотонно зависят от числа атомов в кластере Me_n , что является проявлением эффекта размерного квантования. Однако ряд характеристик, прежде всего термодинамических, с возрастанием n меняется практически монотонно, как и среднее межатомное расстояние в кластерах; последнее стремится к значению, характерному для компактного металла.

4. Диапазон значений колебательных частот, полученных для кластеров меди, серебра и золота относительно характеристической частоты соответствующего

димера, расширен преимущественно в область меньших волновых чисел.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koretsky G.M., Knickelbein M.B. The reactions of silver clusters with ethylene and ethylene oxide: Infrared and photoionization studies of $Ag_n(C_2H_4)_m$, $Ag_n(C_2H_4O)_m$ and their deuterated analogs // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 24. P. 10555-10567.
2. Elghanian R., Storhoff J.J., Mucic R.C., Letsinger R.L., Mirkin C.A. Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles // Science. 1997. V. 277. № 5329. P. 1078-1081.
3. Eachus R.S., Marchetti A.P., Muentner A.A. The photophysics of silver halide imaging materials // Ann. Rev. Phys. Chem. 1999. V. 50. P. 117-144.
4. Kim S.-H., Medeiros-Ribeiro G., Ohlberg D.A.A., Williams R.S., Heath J.R. Individual and Collective Electronic Properties of Ag Nanocrystals // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. № 47. P. 10341-10347.
5. Morse M.D. Clusters of Transition-Metal Atoms // Chem. Rev. 1986. V. 86. № 6. P. 1049-1109.
6. Alameddīn G., Hunter J., Cameron D., Kappes M.M. Electronic and geometric structure in silver clusters // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 192. № 1. P. 122-128.
7. Krämer H.-G., Beutel V., Weyers K., Demtröder W. Sub-Doppler laser spectroscopy of silver dimers Ag_2 in a supersonic beam // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 193. № 5. P. 331-334.
8. Taylor K.J., Pettiette-Hall C.L., Cheshnovsky O., Smalley R.E. Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 4. P. 3319-3329.
9. Bonačić-Koutecký V., Fantucci P., Koutecký J. Quantum Chemistry of Small Clusters of Elements of Groups Ia, Ib, and IIa: Fundamental Concepts, Predictions, and Interpretation of Experiments // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 5. P. 1035-1108.
10. Bravo-Pérez G., Garzón I.L., Novaro O. Ab initio study of small gold clusters // J. Mol. Struct. 1999. V. 493. P. 225-231.
11. El-Bayyari Z., Oymak H., Kökten H. On the structural and energetic features of small metal clusters: Ni_n , Cu_n , Pd_n , Pt_n , and Pb_n ; $n = 3-13$ // Int. J. Mod. Phys. C. 2004. V. 15. № 6. P. 917-930.
12. Prestianni A., Martorana A., Labat F., Ciofini I., Adamo C. A DFT investigation of CO oxidation over neutral and cationic gold clusters // J. Mol. Struct. 2009. V. 903. P. 34-40.
13. Hong L., Wang H., Cheng J., Huang X., Sai L., Zhao J. Atomic Structures and Electronic Properties of Small Au-Ag Binary Clusters // Comput. Theor. Chem. 2012. V. 993. P. 36-44.
14. Baetzold R.C. Calculated Properties of Metal Aggregates. I. Diatomic Molecules // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 9. P. 4355-4363.
15. Baetzold R.C., Mack R.E. Electronic properties of metal clusters // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 4. P. 1513-1520.

16. Köster A.M., Calaminici P., Jug K., Zimmermann B. Structure and stability of small copper clusters // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 11. P. 4497-4507.
17. Мейланов Р.П., Абрамова Б.А., Мусаев Г.М., Гаджилуев М.М. Хемосорбция на размерно-квантовой нити // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 1076-1077.
18. Мейланов Р.П. Взаимодействие адатомов в системе адсорбат – размерно-квантовая пленка – адсорбат // ФТТ. 1990. Т. 32. С. 2839-2841.
19. Schulte F.K. A theory of thin metal films: electron density, potentials and work function // Surf. Sci. 1976. V. 55. P. 427-444.
20. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158-6169.
21. Stoll H., Fuentealba P., Schwerdtfeger P., Flad J., Szentpaly L. v., Preuss H. Cu and Ag as one-valence-electron atoms – CI results and quadrupole corrections of Cu₂, Ag₂, CuH, and AgH // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 2732-2736.
22. www.chemcraftprog.org
23. Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states // J. Comp. Chem. 1996. V. 17. № 1. P. 49-56.
24. Deka A., Deka R.C. Structural and electronic properties of stable Au_n (n = 2–13) clusters: A density functional // J. Mol. Struct. 2008. V. 870. P. 83-93.
25. Wanga J., Wanga G., Zhao J. Structures and electronic properties of Cu₂₀, Ag₂₀ and Au₂₀ clusters with density functional method // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 380. № 5-6. P. 716-720.
26. Spasov V.A., Lee T.-H., Ervin K.M. Threshold collision-induced dissociation of anionic copper clusters and copper cluster monocarbonyls // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 1713-1721.
27. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование поддержано грантом Воронежского госуниверситета по Программе стратегического развития, тема ПСР-МГ/24-12.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Doroshenko A.A., Nechayev I.V., Vvedenskiy A.V. STRUCTURE AND PROPERTIES OF Me_n IB-METALS NANOCLUSTERS WITH n = 2–8

Quantum-chemical modeling of Me_n IB-metals clusters with n = 2–8 was used to reveal the most stable isomeric forms. The analysis of the structure and some properties (geometric, energetic and electronic) was carried out. It was shown that the growth of cluster size results in the growth of number of isomeric forms and the share of 3D-structures among them. Their IR-spectra of IB-metal clusters at T = 298 K were calculated and revealed the broadening of vibration frequencies band principally into the range of small wave numbers.

Key words: metal nanoclusters; quantum-chemical modeling; stable isomers.

УДК 541.138.3

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАНИЛИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПОЗИТОВ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© Н.М. Иванова, Г.К. Тусупбекова, Я.А. Висурханова, Д.С. Избастенова

Ключевые слова: электрокаталитическое гидрирование; полианилин-металлические композиты; ацетофенон; диметилэтинилкарбинол.

Приведены результаты исследований возможной каталитической активности композитов полианилин/соль металла при нанесении их на поверхность медного катода в процессах электрогидрирования ацетофенона и диметилэтинилкарбинола. Заметный промотирующий эффект (по сравнению с электрохимическим восстановлением) установлен для композитов полианилина с NiCl₂ (1:1), CuCl (1:2) и CuCl₂ (1:2) при гидрировании диметилэтинилкарбинола. Электрогидрирование ацетофенона осуществляется более интенсивно и с высокой конверсией при применении Co-содержащего композита (1:1). Каталитическую активность в исследуемых процессах проявил также гидрохлорид полианилина.

ВВЕДЕНИЕ

В последние двадцать лет проводятся интенсивные исследования по применению полимер-металлических композитов в качестве катализаторов в каталитических и электрокаталитических системах. Особое внимание уделяется нанокompозитам на основе полианилина благодаря его легкому синтезу, высокой электропроводности, стабильности к окружающим условиям и другим привлекательным физико-химическим свойствам [1]. В электрохимических процессах с помощью нанесения полианилина на электрод с дальнейшей иммобилизацией в него частиц металла осуществляется модификация электрода, позволяющая интенсифицировать электродные реакции. С применением полианилин-металлических электродных покрытий были изучены электрокаталитические реакции окисления метанола [2–6], муравьиной кислоты [3, 5, 7], гидрохинона

[8], гидразина [9] и некоторых других органических соединений. Реакциям электровосстановления на электродах, модифицированных полианилин-металлическими покрытиями, посвящено сравнительно меньшее количество исследований, исключение составляет электровосстановление кислорода [10–12]. Подробное обсуждение этих и других электрокаталитических процессов на модифицированных полимерами (и в частности, полианилином) электродах приведено в обзоре [13].

Эффективность процессов электрокаталитического гидрирования органических соединений с различными функциональными группами с применением для активации катода скелетных металлов-катализаторов (Fe, Co, Ni, Cu, Zn), а также электролитического порошка меди была подтверждена многолетними исследованиями [14–22]. Целью данной работы явилось изучение возможности проявления каталитической активности