УДК 541.13: 541.49

О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, Л. С. Скороход,
І. І. Сейфулліна, Ф. В. Макордей
Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,
кафедра загальної хімії та полімерів
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВІТРЯНИХ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ ПРОДУКТУ КОНДЕНСАЦІЇ 2-АМІНОНАФТАЛІНСУЛЬФОКИСЛОТИ-5 І 2-ГІДРОКСИ-1-НАФТАЛЬДЕГІДУ ТА ЙОГО БІЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ З Cu (II)

Визначено електрохімічні характеристики повітряних газодифузійних електродів на основі продукту конденсації 2-амінонафталінсульфокислоти-5 і 2-гідрокси-1-нафтальдегіду та його біядерного комплексу з Cu (II) в лужному розчині. Досліджено ресурсні можливості електродів в умовах циклічного навантаження.

Ключові слова: електрохімічне дослідження, повітряні електроди, основа Шиффа.

Одним з важливих завдань в електрокаталізі є розробка нових принципів та підходів синтезу високоефективних електрокаталізаторів відновлення кисню для металоповітряних хімічних джерел струму.

Аналіз літературних даних по розробці нових електродних матеріалів для кисневого електроду металоповітряних джерел струму показав перспективність використання металоорганічних сполук як каталізаторів реакції електровідновлення кисню [1–4]. Фізико-хімічною основою каталітичної активності органічних комплексів перехідних металів з порфіринами та спорідненими сполуками є активація кисню на комплексних сполуках або їх іон-радикальних формах, які мають плоскісну будову координаційного вузла. Перевагою комплексних каталізаторів є можливість зміни в широкому діапазоні електронної будови комплексу, що дозволить регулювати потенціал іонізації центрального іону, поляризацію реагенту. Важливим є установлення загальних закономірностей підбору координаційних сполук перехідних металів для одержання електрокаталізаторів в залежності від природи центрального атома, типу лігандів, різних замісників в ліганді, структурних та фізико-хімічних властивостей. Поряд з простими комплексними сполуками, як основи електрокаталізаторів, доцільним є використання поліядерних комплексів, які можуть забезпечити високі та стабільні характеристики електродів.

© О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, Л. С. Скороход,
І. І. Сейфулліна, Ф. В. Макордей, 2007

Дана робота є продовженням електрохімічних досліджень повітряних (кисневих) газодифузійних електродів, активний шар яких містив комплексні сполуки основ Шиффа з перехідними металами [5, 6]. Об'єктами дослідження були такі сполуки: продукт конденсації 2-амінонафталінсульфокислоти-5 і 2-гідрокси-1-нафтальдегіду (далі ОШ) та його біядерний комплекс з Cu (II) (далі CuОШ).

Електрокаталізатори реакції відновлення кисню отримували методом адсорбції з диметилформамідних розчинів ліганду (ОШ) та його комплексу (CuОШ) на поверхню електропровідного носія (гідрофобна ацетиленова сажа) у співвідношенні 1:9. Уведенням 15% (мас.) фторопласту було одержано активні маси для кисневих електродів.

Виготовлення повітряних газодифузійних електродів на основі активних мас з даними сполуками проводили методом пресування активного і гідрозапорного шарів з нікелевим струмовим колектором. Внаслідок високої активності зразків активних мас з органічною складовою термічну обробку проводили в атмосфері азоту при 355°С. Активний шар електродів містив до 2 мг/см^2 ОШ або CuОШ. Гідрозапорним шаром була ацетиленова сажа, до складу якої уводили 15% (мас.) фторопласту.

Електрохімічну активність електродів визначали в напівелементі з нікелевим протиелектродом при температурі 30°С. Електролітом був розчин КОН з масовою часткою 30%. Циклічні I-E-криві знімали за допомогою потенціостата ПИ-50-1,1. Електрод порівняння оксидно-ртутний. Методика випробувань включала попереднє змочування активного шару електрода лужно-спиртовим розчином перед установленням в ячейку та вимірювання циклічних I-E-кривих: в інтервалі $-0{,}4 \div 0{,}7$ В до сталого ходу кривих; при зміні швидкості сканування, часу передокислення та передвідновлення, кінцевих значень катодного та анодного потенціалів, температури експерименту.

Критерієм вибору умов циклічного навантаження при визначенні ресурсних можливостей електродів було значення потенціалу електрода при розряді та заряді (не нижче $-0{,}4$ і не вище 0,7 В, відповідно). Тому параметри циклічного навантаження були такими: розрядний струм густиною — 50 (ОШ) і 10 мА/см^2 (CuОШ); зарядний — асиметричний струм густиною 20 (ОШ) та 5 мА/см^2 (CuОШ).

Аналіз типових I-E-кривих (рис. 1) показав, що для електродів на основі ацетиленової сажі, ОШ та CuОШ в інтервалі $-0{,}4 \div 0{,}7$ В спостерігається ряд максимумів, які відповідають різним електрохімічним процесам. Для всіх типів каталізатору в інтервалі потенціалів $-0{,}4 \div -0{,}07$ В відбувається електрокаталітичне відновлення кисню через стадію утворення проміжного продукту, пероксид-іона HO_2^-. На I-E-кривої для сажі (рис. 1, крива 1) при потенціалах $-0{,}07 \div 0{,}6$ В спостерігається пара анодних максимумів, пов'язаних з послідовними стадіями електроокислення пероксид-іону до O_2. При уведенні в систему ОШ (рис. 1, крива 2) інтенсивність другого анодного максимуму зменшується, а для комплекса з Cu (II) (рис. 1, крива 3) практично відсутній. На відміну від перших двох

на циклічній I-E-кривої для комплексу Cu (II) в анодній області спостерігається максимум з $E_{red/ox}$ = 0,38 В, який відповідає переходу $Cu^{+} \leftrightarrow Cu^{2+}$. Для всіх типів каталізатору при значеннях потенціалу вище 0,5 В відбувається розряд іонів гідроксилу з утворенням молекулярного кисню.

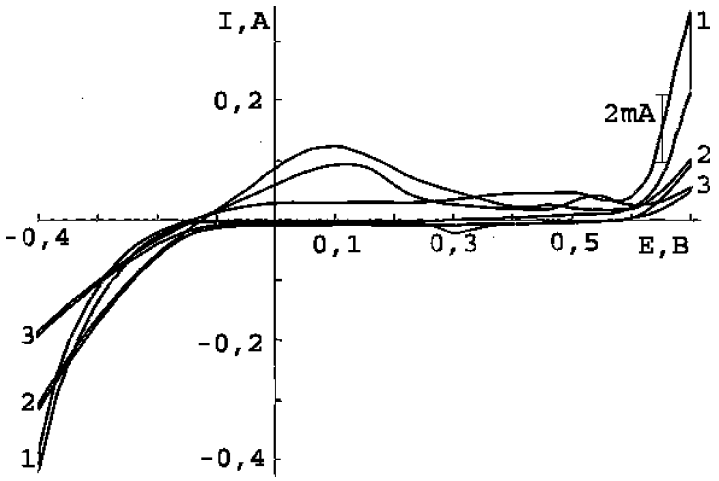

Рис. 1. Циклічні I-E-криві (υ = 20 мВ/с) для електродів на основі:
1 — ацетиленової сажі; 2 — ОШ; 3 — CuОШ

Зміна швидкості сканування приводить до відносного зміщення потенціалу напівхвилі катодних і анодних максимумів, але значення $E_{red/ox}$ (0,38 В) для CuОШ залишається незмінним. Ємності анодного та відповідного йому катодного максимуму однакові і визначаються кількістю міді, яка приймає участь в електрохімічному процесі. Відношення кількостей електрики, які відповідають першому анодному і катодному максимумам (Q^{+}/Q^{-}), при зміні швидкості сканування від 10 до 100 мВ/с зростають від 0,44 до 0,67 (ОШ) і від 0,43 до 0,68 (CuОШ). Це пояснюється тим, що поряд з електроокисленням перебігають паралельні процеси дифузії в об'єм електроліту і каталітичного розкладу HO_2^{-}, на які не впливає зміна швидкості сканування. Тому при зростанні швидкості сканування кількість визначуваного пероксид-іону, утвореного при катодній поляризації, збільшується.

Попереднє електрохімічне відновлення електродів показало, що незалежно від типу каталізатора, при збільшенні часу експонування інтенсивність анодного максимуму зростає, а відношення кількостей електрики анодного і катодного максимумів знижується. Для ОШ і CuОШ криві залежності маси визначуваного при анодному окисленні пероксид-іону від часу експонування (рис. 2, кр. 2, 4) мають характер насичення. Після досягнення максимальної концентрації HO_2^{-} в момент насичення починається, очевидно, інтенсивний його розклад, і збільшення часу експонування не впливає на його кількість.

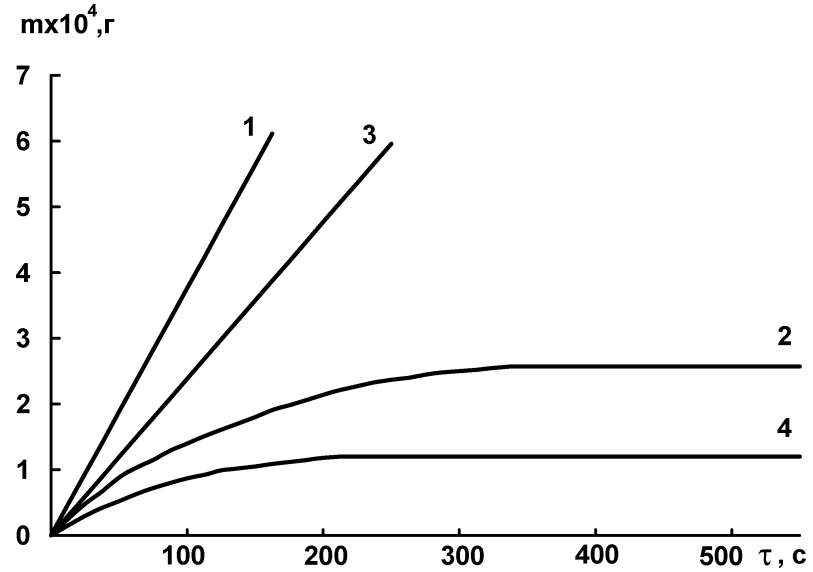

Рис. 2. Залежність маси HO_2^- від часу експонування при E = −0,2 В для ОШ (1, 2) і CuОШ (3, 4): 1, 3 — катодне відновлення O_2; 2, 4 — анодне окислення HO_2^-

Електрохімічне попереднє окислення електродів суттєво не впливає на характер I-E-кривих. Лише для електрода на основі CuОШ при збільшенні часу експонування від 0 до 50 с інтенсивність анодного максимуму, який відповідає оборотному переходу центрального атома, зростає, а при значеннях часу експонування вище 50 с криві збігаються.

Зміна кінцевого значення катодного потенціалу також впливає на інтенсивність першого анодного максимуму. В залежності від типу каталізатора відношення кількостей електрики для ОШ зростає від 0,4 до 0,5, а для CuОШ коливається в межах $0,55 \pm 0,01$. Це пояснюється тим, що для ОШ з двох паралельних процесів переважним є дифузія в об'єм електроліту HO2?, а для електрода на основі CuОШ протікає, в основному, його каталітичний розклад.

Рівень анодної поляризації не впливає на характер циклічних I-E кривих для ОШ та його комплексу з Cu (II). Незначне підвищення інтенсивності першого анодного максимуму при зростанні анодної поляризації пояснюється неповним розкладом HO_2^- і накопиченням його в поровому просторі.

Підвищення температури від 10 до 60° С неоднаково впливає на той чи інший процес. При зміні температури в даному інтервалі швидкість електрокаталітичного відновлення кисню для електродів на основі сполук ОШ і CuОШ зростає в ~1,7 і ~2,2, а електрокаталітичного окислення кисню — в ~5,9 і ~3,9 разів, відповідно. Швидкість процесу окислення пероксид-іону (лінійчаста ділянка) зростає в ~18,4 (ОШ) та 7,3 (CuОШ) разів. Відношення кількостей електрики анодного і катодного максимумів при зростанні темпе-

ратури в даному інтервалі знижуються від 0,65 до 0,27 для ОШ і від 0,64 до 0,22 для CuОШ. Потенціал напівхвилі першого анодного максимуму зсувається в негативну область приблизно на 0,2 В для всіх типів каталізатору.

На результати випробувань електродів в умовах циклічного навантаження впливає стійкість продуктів термічної деструкції органічної сполуки та її комплексу до взаємодії з іоном-оксилювачем HO_2^-. На ресурсній кривій для електрода на основі ОШ спостерігаються 3 ділянки. На першій, приблизно 20 заряд-розрядних циклів, відбувається просочування активного шару розчином електроліту. Як наслідок поліпшуються електрохімічні характеристики. На другій ділянці (20–70 циклів) спостерігається повільне погіршення характеристик як в катодній, так і в анодній області. Причиною цього є повільне просування трьохфазної межі до гідрозапорного шару. Побічним доказом цього є збільшення відношення Q^+/Q^- від 0,53 до 0,64. Після 70-го заряд-розрядного циклу відбувається різке зменшення трьохфазної межі, і відношення Q^+/Q^- зростає до 0,75. Для комплексу CuОШ просочування електроду відбувається значно повільніше. Тому на протязі 100 заряд-розрядних циклів спостерігається поступове поліпшення характеристик. При цьому відношення Q^+/Q^- зменшується від 0,54 до 0,34, а інтенсивність анодного максимуму, пов'язаного з оборотним переходом центрального атома, помітно збільшується.

Результати цього дослідження можуть бути використані при створенні електрокаталізаторів для хімічних джерел струму з повітряним або кисневим електродом.

Литература

1. *Электрокатализаторы* восстановления кислорода на основе полиядерных аминоэтилатных комплексов 3d-металлов / Ю. К. Пирский, Я. Н. Левчук, Л. Г. Рейтер, В. С. Кублановский // Укр. хим. журн. — 2003. — Т. 69, № 3. — С. 77–80.
2. *Катализаторы* восстановления кислорода на основе фталоцианиновых комплексов 3d-металлов / А. Л. Прокопчук, Ю. К. Пирский, В. Я. Черний, В. С. Кублановский // Укр. хим. журн. — 2004. — Т. 70, № 9. — С. 47–50.
3. *Самолетов О. В., Базанов М. И., Евсеев А. А.* и др. Электрохимические и электрокаталитические свойства ?-октабром-мезо-тетрафенилпорфирина и его ?-оксодимерного комплекса с железом // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. — 2004. — Т. 47, вып. 10. — С. 21–23.
4. *Евсеев А. А., Базанов М. И., Галанин Н. Е.* и др. Электрохимические и электрокаталитические свойства мезо-фенилзамещенных кобальтовых комплексов тетрабензопорфина // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. — 2004. — Т. 47, вып. 10. — С. 24–27.
5. *Комплексы* Co(II), Ni(II), Cu(II) с продуктом конденсации 1-аминонафталина и бензоина, электрохимическое исследование воздушных электродов на их основе / Л. С. Скороход, С. А. Джамбек, И. И. Сейфуллина, А. А. Джамбек, О. И. Джмбаек // Вісник Одеського національного ун-ту. — 2001. — Т. 6, вип. 5. — С. 26–33.
6. *Электровосстановление* кислорода на электродах с активным слоем на основе комплексов Ni(II), Co(II) с салицилальазонафтиламином / А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, Л. С. Скороход, И. И. Сейфуллина, Ф. В. Макордей // Вісник Одеського національного ун-ту. — 2004. — Т. 9, вип. 2. — С. 67–74.

А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, Л. С. Скороход, И. И. Сейфуллина, Ф. В. Макордей
Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,
кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДУШНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ 2-АМИНОНАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ-5 И 2-ГИДРОКСИ-1-НАФТАЛЬДЕГИДА И ЕГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА С Cu(II)

Резюме

Изучены электрохимические характеристики воздушных газодиффузионных электродов на основе продукта конденсации 2-аминонафталинсульфокислоты-5 и 2-гидрокси-1-нафтальдегида и его биядерного комплекса с Cu (II) в щелочном растворе. Исследованы ресурсные возможности электродов в условиях циклической нагрузки.

Ключевые слова: электрохимическое исследование, воздушный электрод, основание Шиффа.

A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, L. S. Skorohod, I. I. Seifullina, F.V. Makordey
Odessa National University, Problematic Research Laboratory of Fuel Cells,
Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65026, Ukraine

ELECTROCHEMICAL RESEARCH OF AIR ELECTRODES ON THE BASIS OF CONDENSATION PRODUCT OF 2-AMINONAPHTALENE-SULFONIC-5 ACID AND 2-HYDROXY-1-NAPHTHALDEHYDE AND ITS BINUCLEAR COMPLEX WITH Cu (II)

Summary

Electrochemical characteristics of air gas-diffusion electrodes on the basis of condensation product of 2-aminonaphtalenesulfonic-5 acid and 2-hydroxy-1-naphtaldehyde and its binuclear complex with Cu (II) in alkaline solution have been studied. Power resources of electrodes under cyclic loading have been researched.

Keywords: electrochemical research, air electrodes, Shiffÿs base.