

УДК 541.138

А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, Ф. В. Макордей, Ю. В. Ишков

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДУШНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Методом циклической вольтамперометрии изучено окислительно-восстановительное поведение 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина, 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфенил)-порфирина и их комплексов с Co(II) в составе воздушного газодиффузионного электрода в щелочном растворе. Исследованы ресурсные возможности электродов в условиях циклической нагрузки.

Ключевые слова: воздушный электрод, металлопорфирины, циклическая вольтамперометрия.

Для широкого применения разных источников энергии необходимо расширение спектра электрокатализаторов, которые не содержат дорогие и дефицитные материалы. Исследования показали, что одним из перспективных направлений является использование в качестве электрокатализаторов металлоорганических комплексов, в том числе и металлопорфиринов [1–4]. Возможность применения органических комплексов металлов на основе порфирина и его аналогов обусловлена тремя основными факторами: высокой активностью в различных гетерогенных окислительно-восстановительных реакциях, наличием полупроводниковых свойств, высокой химической и термической устойчивостью.

Целью настоящей работы является изучение электрохимических и электрокаталитических свойств 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина (далее ТМФП); 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфенил)-порфирина (далее ТТБ) и их комплексов с Co(II) (далее CoТМФП и CoТТБ, соответственно) в составе воздушного газодиффузионного электрода в щелочном растворе. На примере кислородной реакции нами изучены физико-химические и электрокаталитические свойства порфиринов и их комплексов с Co(II) для определения возможности их применения в качестве катодных материалов для химических источников тока разного назначения.

Электрохимические исследования воздушных электродов с активным слоем, содержащим до 2 мг/см² исследуемого вещества, проводили в 7 н растворе гидроксида калия при температуре 30 °С на воздухе, в полуэлементе с никелевым противозлектродом. Так как исследуемые соединения имеют низкую величину проводимости, катализатор получали методом нанесения лигандов и их комплексов из неводного раствора (диметилформид) на высокодисперсный носитель (ацетиленовая сажа) в соотношении 1:9. Воздушные газодиффузионные электроды были изготовлены прессова-

нием активного и запорного слоев с никелевым токовым коллектором. В качестве гидрофобизатора использовали фторопласт марки Ф-4ДВ (15 %, масс.). Преимуществом пористых газодиффузионных электродов является возможность максимального развития зоны электрохимической реакции путем оптимизации пористой структуры и распределения частиц электрокатализатора, электролита и газа. По данным дифференциального термического анализа (ДТА) установлено, что на воздухе при температуре $< 350^\circ\text{C}$ для лигандов и их комплексов с Co(II) протекают процессы окисления и деструкции органической составляющей, которые не наблюдаются в инертной атмосфере до $400\text{--}500^\circ\text{C}$. Поэтому последующую термическую обработку электродов проводили при 350°C (температура спекания фторопласта) в течение 50 мин в токе инертного газа (азот). Циклические I - E -кривые снимали с помощью потенциостата ПИ-50-1,1 и программатора ПР-8. В качестве электрода сравнения использовали окисно-ртутный электрод. В тексте и таблице потенциалы приведены относительно данного электрода. Циклические вольтамперограммы снимали в интервале $-0,4 \div +0,7$ В и скорости сканирования 20 мВ/с до постоянного хода I - E кривых. Электрохимическую активность электродов на основе образцов активных масс для процессов электровосстановления и электроокисления кислорода оценивали по величине генерируемого тока в процессе испытаний при потенциалах $-0,4$ и $0,7$ В, соответственно.

Результаты дифференциального термического анализа органических соединений, катодных масс и электрохимических исследований воздушных электродов на их основе приведены в таблице.

Таблица

Результаты ДТА и электрохимических исследований образцов катализатора, активных масс (АМ) и электродов на их основе

Объект исследований	$t_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$			Электрохимические исследования воздушных электродов					
	Индивид. в-во		АМ	$j_{\phi=-0,4\text{ В}}, \text{мА/см}^2$	$j_{\phi=0,7\text{ В}}, \text{мА/см}^2$	$Q^+/Q^-, \%$	$n, \text{цикл.}$	$\phi'_p, \text{мВ/цикл}$	$\phi'_z, \text{мВ/цикл}$
	N_2	возд	возд						
Сажа	—	617	489	0,6	0,3	60	—	—	—
ТТБ	454	341	343	54	9	94	—	—	—
СоТТБ	438	230	283	83	17	7	100	-0,3	0,6
ТМФП	497	320	323	117	31	93	40	-4,6	2,9
СоТМФП	500	227	295	180	65	9	100	-1,5	1,6

Согласно данным ДТА для всех образцов катализатора выявлено значительную термическую устойчивость в атмосфере азота. В отличие от азота, в атмосфере которого протекает лишь термическая деструкция, в присут-

свии кислорода наблюдается дальнейшее окисление продуктов деструкции. Вследствие этого температуры начала разложения исследуемых соединений и активных масс на их основе в воздушной атмосфере более низкие. Введение же в состав лигандов металла снижает температуру разложения комплексов на воздухе по сравнению с лигандами в 1,4–1,5 раза (сравнить 320 и 227, 341 и 230, соответственно), что свидетельствует об их высокой каталитической активности в окислительно-восстановительном процессе. Более высокая термическая устойчивость на воздухе ТТБ и активной массы на его основе связана, очевидно, с экранированием порфиринового кольца объемными третбутилфенильными заместителями. Нанесение лигандов на электропроводный носитель и введение гидрофобизатора практически не влияет на термическую устойчивость на воздухе ТТБ и ТМФП, а для их комплексов с Co(II) — даже повышается.

Анализ результатов электрохимических исследований показал, что наблюдается рост электрокаталитической активности как в положительной, так и отрицательной области в следующем ряду: сажа < ТТБ < CoTTB < ТМФП < CoTMFP . Каталитическая активность соединений на основе ТМФП в 2,1–2,2 (электровосстановление) и 3,5–3,8 (электроокисление) раза выше, чем ТТБ и его комплекса. Это связано, очевидно, с тем, что объемные заместители в составе ТТБ затрудняют доставку кислорода к центрам генерации тока.

По механизму протекания реакции электровосстановления кислорода исследуемые катализаторы можно разделить на две группы: катализаторы на основе ТТБ, ТМФП, для которых реакция протекает по двухэлектронному механизму с образованием промежуточного продукта HO_2^- , и — CoTTB , CoTMFP , для которых наблюдается преимущественно четырехэлектронный механизм с образованием OH^- . Об этом свидетельствуют высокие значения соотношения емкостей процессов электроокисления пероксид-иона и электровосстановления кислорода для лигандов, и низкие — для их комплексов. Очевидно, лиганды обладают низкой каталитической активностью в реакции разложения HO_2^- , которая накапливается в поровом пространстве электрода. В отличие от ТТБ и ТМФП их комплексы с Co(II) являются катализаторами реакции электроокисления пероксид-иона. Поэтому отношение Q^+/Q^- значительно уменьшается, вследствие чего возрастает эффективность использования кислорода — в 1,54 раза по сравнению с лигандами.

Значительное количество пероксид-иона, образующегося при катодной поляризации, низкая константа скорости его химического разложения отрицательно сказываются на ресурсных возможностях электродов на основе порфиринов. Образование HO_2^- нежелательно, так как сопровождается понижением потенциала катода, понижается эффективность использования кислорода и создаются условия для окислительного распада катализатора. На скорость поляризации электродов при циклировании влияет окисление пероксид-ионом поверхности активного слоя на основе углеродного носителя, модифицированного порфиринами или их комплексами с Co(II) . Как следствие возрастает скорость просачивания электролита через

каталитически активный слой до границы с гидрозапорным. После достижения электролитом границы в процесс электровосстановления кислорода включается и сажа гидрозапорного слоя, на которой протекает образование пероксид-иона, вследствие чего возрастает скорость поляризации электрода. После этого наблюдается процесс затопления газовых пор, что приводит к снижению электрохимических характеристик электрода. Поэтому, чем выше устойчивость катализатора к действию иона-окислителя HO_2^- , который образуется при электровосстановлении кислорода, тем меньше скорость поляризации. Так, для СоТМФП электролит также просачивается до границы двух слоев, но более медленно.

Проведенные исследования кислородных электродов для металл-воздушных источников тока на основе порфиринов и их комплексов с Со(II) показали перспективность их использования как катализаторов реакции электровосстановления кислорода, которые не содержат дорогие и дефицитные материалы. Выявлено, что на механизм реакции электровосстановления кислорода и электрохимическую активность катализатора влияет тип лиганда. Наиболее высокую активность получено для электрода на основе СоТМФП, для которого реакция протекает преимущественно по четырехэлектронному механизму.

Результаты исследования показали практическую возможность определения электрохимических характеристик органических соединений и их комплексов в составе воздушных газодиффузионных электродов, которые могут быть использованы при создании химических источников тока с воздушным или кислородным электродом, сенсоров.

Литература

1. Самолетов О. В., Базанов М. И., Евсеев А. А., Петров А. В. и др. Электрохимические и электрокаталитические свойства β -октабром-мезо-тетрафенилпорфирина и его μ -оксидимерного комплекса с железом // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. — 2004. — Т. 47, вып. 10. — С. 21–23.
2. Евсеев А. А., Базанов М. И., Галанин Н. Е., Петров А. В. и др. Электрохимические и электрокаталитические свойства мезо-фенилзамещенных кобальтовых комплексов тетрабензопорфирина // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. — 2004. — Т. 47, вып. 10. — С. 24–27.
3. Джамбек А. А., Джамбек О. И., Макордей Ф. В., Жилина З. И., Ишков Ю. В. Электрохимическое исследование комплекса Мп (III) с 5,10,15,20-тетра-фенилпорфирином в составе кислородного газодиффузионного электрода // Укр. хим. журн. — 2006. — Т. 72, № 2. — С. 101–104.
4. Джамбек О. А., Джамбек О. И., Макордей Ф. В., Ишков Ю. В. Особливості поведінки повітряних електродів на основі металопорфіринів в лужному розчині // Науковий вісник Чернівецького університету. — 2008. — Вип. 401.: Хімія. — С. 38–40.

О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, Ф. В. Макордей, Ю. В. Ішков

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВІТРЯНИХ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛОПОРФІРИНІВ

Резюме

Методом циклічної вольтамперометрії вивчено окислювально-відновну поведінку 5,10,15,20-тетра-(4-метоксіфеніл)-порфірину, 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфеніл)-порфірину та їх комплексів з Co(II) у складі повітряного газодифузійного електрода в лужному розчині. Досліджено ресурсні можливості електродів в умовах циклічного навантаження.

Ключові слова: повітряний електрод, металопорфірини, циклічна вольтамперометрія.

A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, F. V. Makordey, Yu. V. Ishkov

Odessa National University, Problematic Research Laboratory of Fuel Cells,
Problematic Research Laboratory of Drug Synthesis
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

THE ELECTROCHEMICAL RESEARCH OF AIR ELECTRODES ON THE BASIS METAL-PORPHYRINES

Summary

The oxidation-reduction behavior of 5,10,15,20-tetra-(4-methoxyphenyl)-porphyrin, 5,10,15,20-tetra-(3,5-di-tertbutylphenyl)- porphyrin and them complexes with Co (II) forming part of air gas-diffusion electrode in alkaline solution has been studied with cyclic voltammometry. Power resources of electrodes under cyclic loading have been researched.

Key words: air electrode, metal-porphyrines, cyclic voltammometry.