

УДК 541.128.3

А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Ю. В. Ишков

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,

Биотехнологический научно-учебный центр, проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов, проблемная научно-исследовательская лаборатория синтеза лекарственных препаратов

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

КИСЛОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ ПОРФИРИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Методом циклической вольтамперометрии изучено окислительно-восстановительное поведение 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина, 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфенил)-порфирина, 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d] порфирина, 5,10,15,20-тетра-(пентафторфенил)-порфирина и их комплексов с Co (II), Mn (III), Fe (III) в составе кислородного газодиффузионного электрода в щелочном растворе. Исследованы ресурсные возможности электродов в условиях циклической нагрузки. Установлен ряд активности катализаторов в зависимости от центрального атома и заместителей.

Ключевые слова: кислородный электрод, порфирины, циклическая вольтамперометрия.

Химия порфириновых соединений и их производных активно развивается, ввиду возможности использования данных соединений не только как биологически активных веществ, но и катализаторов окислительно-восстановительных реакций и для химических источников тока.

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 изучение возможности использования в качестве электрокатализаторов металлоорганических комплексов, в том числе и металлопорфиринов [1–4]. Недостаточность систематических данных по влиянию структурно-функциональной модификации порфириновых соединений на их электрокаталитические свойства затрудняет понимание кинетики и механизма электрохимических процессов, протекающих на электродах химических источников тока. В связи с этим, изучение электрохимических и электрокаталитических свойств порфиринов и их комплексов с металлами является актуальным.

Цель настоящей работы – изучение электрохимических и электрокаталитических свойств некоторых порфиринов и их производных на примере кислородной реакции, которая протекает на воздушных (кислородных) катодах химических источников тока, определение наиболее эффективных катализаторов, кинетики и механизма электрохимических процессов.

Материалы и методы исследования

Объектами исследований были следующие соединения: 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (ТФП); 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирин (ТМФП); 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфенил)-порфирин (ТТБ); 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d] порфирин (СОТФП); 5,10,15,20-тетра-(пентафторфенил)-порфирин (ТФФП) и их комплексы с Co (II), Mn (III), Fe (III).

Для исследований были изготовлены воздушные газодиффузионные электроды прессованием гидрофобизированных активного и запорного слоев с токовым коллектором. Активный слой электродов содержал до 2 мг/см² порфиринов или их комплексов. В качестве связующего использовали фторопласт Ф-4ДВ (15 %, мас.). Термическую обработку электродов проводили в атмосфере азота при 350 °С (температура спекания фторопласта) в течение 55 минут.

Электрохимические исследования воздушных электродов на основе данных соединений проводили методом циклической вольтамперометрии на потенциостате ПИ-50-1.1 в 7 М растворе КОН при температуре 30 °С, в полуэлементе с никелевым противоэлектродом. Значения потенциалов приведены относительно окисно-ртутного электрода сравнения. Методика испытаний включала предварительное смачивание активного слоя электрода щелочно-спиртовым раствором перед установлением в ячейку и последовательное измерение циклических *I-E* кривых в интервале -0,4 ÷ 0,7 В: до постоянного хода кривых; при изменении скорости сканирования. Электрохимическую активность электродов для процессов электровосстановления и электроокисления кислорода оценивали по *I-E* кривым при потенциалах -0,4 и 0,7 В, соответственно. Ресурсные возможности воздушных электродов в циклах изучали в гальваностатическом режиме. Условия циклирования, которые определяли по электрохимической активности электродов при -0,4 и 0,7 В, были следующие: плотность тока при разряде составляла 100 мА/см²; заряд осуществляли в импульсном режиме средней плотностью тока 20 мА/см². При этом при разряде на электроде протекает реакция электровосстановления кислорода с образованием пероксид- или гидроксил-иона, а при заряде – электроокисление кислорода с выделением O₂.

Результаты и их обсуждение

Анализ результатов электрохимических исследований кислородных электродов, приведенных в таблице 1, показал, что каталитическая активность порфиринов в реакции электровосстановления кислорода зависит от типа и числа заместителей в фенольном кольце тетрафенилпорфирина, а также изменения симметрии при введении карбонильной группы. Для ТФП наблюдается двухэлектронный механизм кислородной реакции, о чем свидетельствует наличие значительного максимума в интервале потенциалов -0,15 ÷ 0,3 В, соответствующего каталитическому электроокислению HO₂⁻. Так как электроды на основе ТФП показали низкую электрохимическую активность как в реакции электровосстановления, так и электроокисления кислорода ($j_p < 100$ мА/см²; $j_s < 20$ мА/см²), ресурсные испытания не проводили.

Введение -CH₃ группы в фенольное кольцо ТФП приводит к значительному повышению каталитической активности ТМФП как в катодной (~3 раза), так и в анодной (~6 раз) областях при сохранении механизма кислородной реакции.

Таблица 1

Электрохимические характеристики электродов на основе порфиринов и их комплексов с металлами

Параметры	ТФП	ТМФП	ТТБ	СОГФП	ТФФП	МпТФП	СоТМФП	СоТТБ	СОГФПС _о	СОТФФе
$J_{E=-0,4 В}^2$, мА/ см ²	48	117	39	96	31	146	210	83	117	107
$J_{E=0,7 В}$, мА/см ²	5	31	12	16	3,9	30	50	20	26	32
Q ⁺ /Q, % при v=100 мВ/с	65	87	100	69	97	59	17	-	6	70
Q ⁺ /Q, % при v=20 мВ/с	37	62	61	61	64	34	2,3	5	0,6	51
n, цикл	-	40	-	20	-	21	100	-	100	80
E _{к⁺} , мВ/цикл	-	-3	-	-4,7	-	-14	-0,6	-	-2,1	-3,4
E _{к⁻} , мВ/цикл	-	2,9	-	11	-	5,6	1,2	-	2,1	4

В процессе ресурсных испытаний электроды показали хорошую устойчивость к воздействию циклической нагрузки. После 40 заряд-разрядных циклов скорость поляризации составила -3 и 3 мВ/цикл для катодной и анодной области, соответственно.

Наличие 4-х третбутильных групп в составе ТТБ снижает каталитическую активность порфирина в сравнении с ТФП. Изменение симметрии молекулы ТФП присоединением одной группы =СО повышает каталитическую активность СОТФП в реакции электровосстановления кислорода в 2, а электроокисления – в 3 раза.

Замещение ионов водорода на ионы фтора в фенольном кольце ТФП практически не изменяет величину каталитической активности для ТФФП, но, очевидно, повышает его устойчивость к воздействию ионов HO_2^- . Об этом косвенно свидетельствует величина отношения Q^+/Q^- , которая в случае ТФФП значительно выше.

Введение металла в состав каждого из порфиринов существенно повышает каталитическую активность в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления пероксид-иона; устойчивость электродов в процессе циклирования. В зависимости от природы атома металла изменяется механизм реакции восстановления кислорода. По электрохимической активности в реакции электровосстановления кислорода исследуемые металлопорфирины составляют ряд $\text{CoTMФП} > \text{СОТФПСо} > \text{MnТФП} > \text{СОТФПFe} > \text{CoТТБ}$, а для реакции электроокисления кислорода – $\text{CoTMФП} > \text{СОТФПFe} > \text{MnТФП} > \text{СОТФПСо} > \text{CoТТБ}$. Низкая активность CoТТБ связана, очевидно, с тем, что объемные заместители в составе ТТБ затрудняют доставку кислорода к центрам генерации тока. По механизму реакции электровосстановления кислорода исследуемые металлопорфирины можно разделить на две группы: комплексные соединения с Mn (III) и Fe (III), для которых реакция протекает по двухэлектронному механизму с образованием промежуточного продукта HO_2^- , и – комплексы с Co (II), для которых наблюдается преимущественно четырехэлектронный механизм с образованием OH^- . Об этом свидетельствуют высокие значения соотношения емкостей (Q^+/Q^-) процессов электроокисления пероксид-иона и электровосстановления кислорода для MnТФП и СОТФПFe , и низкие – для комплексов с Co (II), которые являются катализаторами реакции электроокисления пероксид-иона. Поэтому отношение Q^+/Q^- значительно уменьшается, вследствие чего возрастает эффективность использования кислорода для данных комплексов. Значительное количество пероксид-иона, образующегося при катодной поляризации, низкая константа скорости его химического разложения отрицательно сказываются на ресурсных возможностях электродов на основе MnТФП и СОТФПFe . Наиболее высокую активность и устойчивость при циклировании получено для электрода на основе CoTMФП , для которого реакция протекает преимущественно по четырехэлектронному механизму.

Таким образом, анализ полученных результатов показал, что в реакции электровосстановления кислорода наиболее активным из порфиринов оказался 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирин, а из комплексов – его соединение с Co (II). **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.**

Выводы

1. Изучено окислительно-восстановительное поведение 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина, 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфенил)-порфирина, 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d] порфирина, 5,10,15,20-тетра-(пентафторфенил)-порфирина и их комплексов с Co (II), Mn (III), Fe (III) в составе кислородного газодиффузионного электрода в щелочном растворе.

2. Установлено, что наиболее активным из порфиринов является 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирин, а из комплексов – его соединение с Co (II).

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 -оксодимерного 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 тетрабензопорфина // Там же. – 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 Mn (III) с 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином в составе кислородного газодиффузионного электрода // Укр. хим. журн.. – 2006. – Т.72, № 2. – С. 101-104.
4. Джамбек А. А., Джамбек О. И., Макордей Ф. В., Ишков Ю. В., Блайда И. А. Перезаряжаемый кислородно-цинковый элемент с катодом на основе неметаллических электрокатализаторов // Ж. «Энерготехнологии и ресурсосбережение». 2010. № 3. С. 34-37.

О. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Ю. В. Ишков

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, Біотехнологічний науково-навчальний центр, проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів, проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу лікарських засобів
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

КИСНЕВИЙ ЕЛЕКТРОД НА ОСНОВІ ДЕЯКИХ ПОРФІРИНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

Резюме

Методом циклічної вольтамперометрії вивчено окислювально-відновну поведінку 5,10,15,20-тетрафенілпорфірину, 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифеніл)-порфірину, 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфеніл)-порфірину, 10,15,20-трифеніл-1-оксонафто-[2,3,4-с,d] порфірину, 5,10,15,20-тетра-(пентафторфеніл)-порфірину та їх комплексів з Co (II), Mn (III), Fe (III) у складі кисневого газодифузійного електрода в лужному розчині. Досліджено ресурсні можливості електродів в умовах циклічного навантаження. Установлено ряд активності каталізаторів в залежності від центрального атома та замісників.

Ключові слова: кисневий електрод, порфірини, циклічна вольтамперометрія.

A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, I. A. Blyda, Yu. V. Ishkov

Odessa National University, Biotechnological Scientific-educational Centre, Problematic Research Laboratory of Fuel Cells, Problematic Research Laboratory of Drug Synthesis, Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

OXYGEN ELECTRODE ON THE BASIS OF SOME PORPHYRINES AND THEIR DERIVATIVE

Summary

The oxidation-reduction behavior of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin, 5,10,15,20-tetra-(4-methoxyphenyl)-porphyrin, 5,10,15,20-tetra-(3,5-di-tertbutylphenyl)-porphyrin, 10,15,20-triphenyl-1-oxonaphtho-[2,3,4-c,d]-porphyrin, 5,10,15,20-tetra-(penta-fluorophenyl)-porphyrin and their complexes with Co (II), Mn (III), Fe (III) forming part of oxygen gas-diffusion electrode in alkaline solution has been studied with cyclic voltammetry. Power resources of electrodes under cyclic loading have been researched. Catalyst activity series depending on the central atom and substituents in ring.

Key words: oxygen electrode, porphyrines, cyclic voltammetry.

Стаття надійшла до редакції 02.03.12