

УДК 541.128.3

А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Ю. В. Ишков
Одесский национальный университет имени 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

ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫЙ КИСЛОРОДНО-ЦИНКОВЫЙ ЭЛЕМЕНТ С КАТОДОМ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Изучено поведение катодов на основе комплексов тетраметоксифенилпорфирина с Co(II) и 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]-порфирина с Fe(III) , Co(II) в условиях работы перезаряжаемого кислородно-цинкового элемента. Приведены результаты испытаний элемента в потенциодинамических и гальваностатических условиях в щелочном растворе. Катоды на основе данных электрокатализаторов показали высокую активность и химическую устойчивость в процессе испытаний при высокой плотности зарядного и разрядного тока.

Ключевые слова: металлопорфирины, катод, кислородно-цинковый элемент.

Изучение электрохимических и электрокаталитических свойств металлокомплексов порфиринов имеет большое практическое значение, поскольку позволяет разрабатывать новые дешевые каталитические композиции для катодов источников тока с высокой активностью, стабильностью и устойчивостью к высококонцентрированным кислотным и щелочным электролитам. Анализ литературных данных и проведенных исследований по разработке новых электродных материалов для кислородного электрода химических источников тока показал перспективность использования металлопорфиринов как катализаторов реакции электровосстановления кислорода [1–4]. Наряду с изучением электрохимического поведения металлокомплексов порфиринов в щелочном растворе, важным является определение макрокинетических характеристик и стабильности работы пористых газодиффузионных электродов на их основе в условиях работы источника тока. В литературе имеется небольшое число работ по испытанию катодов на основе металлопорфиринов в условиях работы металл-кислородного источника тока [5–6]. В связи с этим представляет интерес определение возможности использования данных электрокатализаторов в составе источника тока указанного типа.

Цель настоящей работы — изучение поведения и определение электрохимических характеристик газодиффузионных электродов с кислородной деполяризацией на основе некоторых металлопорфиринов в условиях работы кислородно-цинкового элемента.

В качестве электрокатализаторов использовали комплексы: 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина с Co(II) (далее — СоТМФП)

и 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфирина с Fe(III) (далее — СОТФПFeCl), Co(II) (далее — СОТФПCo). Металлопорфирины синтезировали взаимодействием указанных порфиринов с ацетататами соответствующих металлов в растворе диметилформамида при кипячении [7].

Электрокатализаторы восстановления кислорода получали нанесением металлопорфиринов на высокодисперсный носитель (гидрофобная ацетиленовая сажа) из диметилформаимидных растворов. Для испытаний кислородно-цинкового элемента были изготовлены катоды с активным слоем на основе данных электрокатализаторов [8]. Цинковый анод получали методом электрохимического осаждения на латунную сетку. Для получения кислорода методом электрохимического концентрирования из воздуха использовали двухэлектродную ячейку, катодом и анодом которой служили газодиффузионные электроды на основе $NiCo_2O_4$.

Испытания кислородно-цинкового элемента (далее — КЦЭ) в потенциодинамических и гальваностатических условиях проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 с регистрацией напряжения, потенциалов катода и анода, тока, температуры с помощью автоматического потенциометра КСП-4. Основной конструктивной особенностью лабораторного образца перезаряжаемого КЦЭ является горизонтальное расположение электродов, которое позволяет избежать оплывание анодной массы при циклировании.

Конструктивно ячейка элемента состоит из нижней и верхней частей (рис. 1). В нижней части элемента располагается электролитная камера 1 с водяной оболочкой термостата 2. Верхняя часть — крышка элемента, на которой располагаются катодный 6 и анодный 9 узлы; окисно-ртутный электрод сравнения 17; штуцеры для входа и выхода кислорода 12; токовые коллекторы катода 13 и анода 14; отверстие для введения электролита 15. Выравнивание давления на газовую и электролитную стороны катода осуществляется соединением кислородной и электролитной камер с помощью штуцера 16. Две части элемента соединяются между собой через изоляционную резиновую прокладку 5 болтами.

Программа испытаний включала следующие этапы: предварительную пропитку газодиффузионного электрода водно-спиртовым раствором КОН; съемку циклических $I-E$ -кривых до постоянного хода в интервале потенциалов $(-0,4) \div (0,7)$ В; определение ресурсных возможностей элемента в циклах в гальваностатическом режиме. По циклическим $I-E$ и $I-U$ -кривым, которые снимали через каждые 20 заряд-разрядных циклов, наблюдали за изменением электрохимической активности электродов и механизмом реакции электровосстановления кислорода при циклировании элемента. Испытания проводили при температуре 30 °С в атмосфере кислорода. В качестве электролита использовали водный раствор КОН (40 %, мас.), содержащего ZnO (30 г/л). Плотность тока при разряде продолжительностью 10 минут составляла 100 мА/см². Заряд осуществляли асимметричным переменным током средней плотности 40 (СОТМФП) и 20 мА/см² (СОТФПCo, СОТФПFeCl) до потенциала анода $(-1,45)$ В.

Результаты испытаний катодов на основе данных металлопорфиринов в условиях работы кислородно-цинкового элемента приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты испытаний кислородно-цинкового элемента

Характеристика	Катализатор											
	СоТМФП			СоТФПСо			СоТФПFeCl					
	нач.	макс.	кон.	нач.	макс.	кон.	нач.	макс.	кон.	нач.	макс.	кон.
ЭДС, В	1,40±0,01			1,41±0,01			1,39±0,01					
$J_{U=1 В}$, МА/СМ ²	122	186	136	102	156	56	74	74				16
$J_{E=-0,4 В}$, МА/СМ ²	177	403	226	154	300	64	146	146				19
$J_{E=0,7 В}$, МА/СМ ²	71	88	30	32	59	7	11	21				4
n, цикл	1	10	60	1	10	100	1	10				38
\bar{E}_k раз., В	-0,20±0,02	-0,20±0,02	-0,23±0,01	-0,33±0,03	-0,30±0,06	-0,41±0,05	-0,30±0,01	-0,31±0,02				-0,39±0,05
\bar{E}_k зар., В	0,68±0,01	0,70±0,03	0,76±0,02	0,67±0,02	0,67±0,01	0,74±0,04	0,75±0,02	0,74±0,01				0,79±0,05
\bar{E}_a раз., В			-1,30±0,02			-1,29±0,02						-1,27±0,02
$\bar{U}_{j=100 \text{ МА/СМ}^2}$, В	1,1±0,02	1,1±0,03	1,07±0,02	0,98±0,04	1,0±0,07	0,88±0,06	0,97±0,02	0,96±0,03				0,88±0,06
E_p , мВ/цикл	7,5	-0,72	-2,8	31,0	-1,4	-5,2	3,7	-1,4				-6,8
E_s , мВ/цикл	-3	1,4	5,5	-2,8	0,8	10,0	-12,0	1,6				12,7
Интервал, цикл	1-4	5-54	55-60	1-4	5-76	77-100	1-3	4-31				32-38

Анализ результатов испытаний показал, что для всех типов катализатора получена достаточно высокая электрохимическая активность в катодной области.

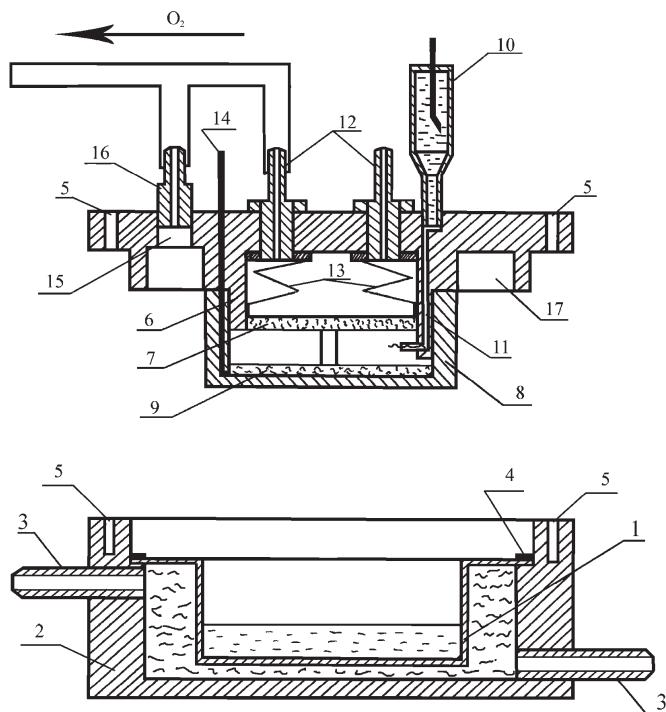


Рис. 1. Лабораторный образец кислородно-цинкового элемента:
 1 — электролитная камера; 2 — водяная оболочка термостата; 3 — входное и выходное отверстия термостата; 4 — отверстия для соединения частей;
 5 — резиновая прокладка; 6 — катодный узел; 7 — катод; 8 — анод;
 9 — анодный узел; 10 — капилляр электрода сравнения; 11 — камера для сбора газообразных продуктов; 12 — штуцеры для входа и выхода кислорода;
 13 — токовые коллекторы катода; 14 — токовый коллектор анода;
 15 — отверстие для введения электролита;
 16 — штуцер для соединения камер; 17 — электрод сравнения

При этом, в условиях циклической нагрузки электрохимическая активность и устойчивость электродов зависит как от природы центрального атома, так и структуры лиганда. Испытания электродов на основе данных комплексных соединений в составе кислородно-цинкового элемента показали, что независимо от структуры лиганда, комплексные соединения с Co(II) имеют более высокую каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода, чем комплекс порфирина с Fe(III) ($403 > 300 > 146$). Для одного и того же типа центрального атома наибольшая электрокаталитическая активность получена для

СоТМФП. Это, очевидно, объясняется наличием в структуре СОТФПСо карбонильной группы с электроакцепторными свойствами, которая снижает электронную плотность на центральном атоме и, как следствие, снижается каталитическая активность в реакции электровосстановления кислорода. Более высокая электрокаталитическая активность СоТМФП наблюдается и в анодной области. Устойчивость электродов при испытаниях в режиме заряд-разряд определяется механизмом реакции электровосстановления кислорода. Так для комплексных соединений с Со(II) реакция электровосстановления кислорода протекает, в основном, по четырехэлектронному механизму с незначительным образованием пероксид-иона, а для комплекса с Fe(III) — по двухэлектронному, что является нежелательным, так как сопровождается снижением потенциала катода и эффективности (вдвое) использования кислорода. При этом создаются условия для оксидного распада катализатора [9]. Образование пероксид-иона влияет и на количество заряд-разрядных циклов. Минимальное число циклов (38) получено для элемента с катодом на основе СОТФПFeCl. Элементы с электродами на основе комплексных соединений с Со(II) отработали 60 (СоТМФП) и 100 (СОТФПСо) заряд-разрядных циклов. При этом скорость поляризации в катодной области ~ в 2 раза выше для СОТФПСо, а в анодной — практически одинаковая.

Наличие в щелочном растворе при разряде элемента с СОТФПFeCl значительного количества HO_2^- вызывает, очевидно, окисление поверхности анода, вследствие чего наблюдается смещение потенциала анода в положительную область ~ на 20 мВ. Образование пероксид-иона снижает эффективность работы элемента, так как повышает ~ на 10 % количество зарядной емкости, необходимой на его окисление. Исследования показали влияние HO_2^- не только на электрохимические характеристики элемента, но и на механическую прочность катодов. Так поверхность каталитически активного слоя электрода на основе СОТФПСо после испытаний покрыта сеткой мелких трещин, а для катода на основе СОТФПFeCl наблюдается полное разложение каталитически активного слоя и вымывание его в объем электролита.

Проведенные исследования показали, что ресурс работы кислородно-цинкового элемента в условиях циклической нагрузки выше для катодов на основе комплексных соединений с Со(II), для которых при разряде практически не наблюдалось образование пероксид-иона. Разработанные недорогие каталитические композиции с высокими электрохимическими характеристиками и ресурсом работы в сравнении с традиционными образцами катализатора можно рекомендовать для практического использования при изготовлении катодов для кислородно-цинкового элемента.

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 Г. О., Магордей Ф. В., Джамбек О. И., Джамбек О. А. Циклічна вольтамперометрія для кисневого газодифузійного електроду на основі комплексу Ni (II) з мезо-тетра-(3,5-дитретбутилфеніл)-порфірином // Укр. хим. журн. — 2002. — Т. 68, № 7. — С. 43–46.
4. Джамбек А. А., Джамбек О. И., Магордей Ф. В., Жилина З. И., Ишков Ю. В. Электрохимическое исследование комплекса Mn(III) с 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином в составе кислородного газодиффузионного электрода // Там же. — 2006. — Т. 72, № 2. — С. 101–104.
5. Базанов М. И., Жарникова М. А. и др. Использование полимерных макрогетероциклических соединений в разработке катодных масс для воздушно-цинковых элементов // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. — 1993. — Т. 36, вып. 6. — С. 72–75.
6. Побединский С. Н., Новикова Н. П. Исследование электрохимических характеристик ХИТ воздушно-цинковой системы с угольным катодом, активированным макроциклическими комплексами некоторых металлов, в солевом растворе // Журн. прикладной химии. — 1995. — Т. 68, вып. 9. — С. 1478–1479.
7. Adler A. D., Longo F. R., Kamras F., Kim J. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1970. — V. 32, № 7. — P. 2443–2445.
8. Джамбек А. А., Джамбек О. И., Блайда И. А., Ишков Ю. В. Электрокаталитические свойства оксо-порфирина и его комплексов с Fe(II), Co(II) в реакции восстановления кислорода // Вісник ОНУ. — 2010. — Т. 15, № 3. — С. 92–96.
9. Березин В. Д., Ениколопан Н. С. Металлопорфирины. — М.: Наука, 1988. — 159 с.

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

Одеський національний університет імені 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

ПЕРЕЗАРЯДЖАЄМИЙ КИСНЕВО-ЦИНКОВИЙ ЕЛЕМЕНТ З КАТОДОМ НА ОСНОВІ ДЕЯКИХ МЕТАЛОПОРФІРИНІВ

Резюме

Вивчено поведінку катодів на основі комплексу тетраметоксифенілпорфірину з Co(II) та 10,15,20-трифеніл-1-оксоафто-[2,3,4-с,d]-порфірину з Fe(III), Co(II) в умовах роботи перезаряджаемого киснево-цинкового елемента. Наведено результати випробувань елемента в потенціодинамічних та гальваностатичних умовах в лужному розчині. Катоди на основі даних електрокаталізаторів показали високу активність і хімічну стійкість в процесі випробувань при високій щільності зарядного та розрядного струму.

Ключові слова: металопорфірини, катод, киснево-цинковий елемент.

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

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

RECHARGEABLE OXYGEN-ZINC ELEMENT WITH CATHODE ON THE BASIS OF SOME METAL-PORPHYRINES

Summary

The behaviour of cathodes on the basis of a tetramethoxyphenylporphyrin complex with Co(II) and 10,15,20-triphenyl-1-oxonaphtho-[2, 3, 4-c,d]-porphyrin complexes with Fe(III), Co(II) in conditions of rechargeable oxygen-zinc element work have been studied. The test results for the element in potentiodynamik and galvanostatical load conditions in an alkaline solution are given. The cathodes on the basis of given electrocatalysts have shown high activity and chemical stability during tests at high density of charging and discharging current.

Key words: metal-porphyrines, cathode, oxygen-zinc element.