

УДК 541.138

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

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСО-ПОРФИРИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С Fe(III), Co(II) В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе исследованы электрокаталитические свойства 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]-порфирина и его комплексов с Fe (III), Co (II) в составе воздушных газодиффузионных электродов. Выявлено влияние разных режимов электрохимических исследований на *I-E*-кривые в интервале потенциалов $-0,4 \div 0,7$ В (о.р.э.).

Ключевые слова: воздушные электроды, комплексы оксо-порфирина, электрокаталитические свойства.

Одной из важных задач в электрокатализе является изучение электрокаталитических свойств комплексов порфиринов, которые используются с целью активации процесса катодного восстановления кислорода в химических источниках тока [1, 2].

На примере кислородной реакции, которая протекает на воздушных или кислородных катодах химических источников тока, проведено электрохимическое исследование порфирина и его комплексов с переходными металлами в составе положительных электродов для определения наиболее эффективных катализаторов, кинетики и механизма электрохимических процессов. Объектами исследований были следующие соединения: 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфирин (СОТФП), его металлокомплексы — 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфинатожеležезо (III) хлорид (СОТФПFeCl) и 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфинатокобальт (II) (СОТФПСо). Комплексные соединения СОТФПFeCl и СОТФПСо синтезировали взаимодействием порфирина с тетрагидратом ацетата кобальта (II) или хлоридом железа (III) в растворе диметилформамида при кипячении [3].

Для исследований были изготовлены воздушные газодиффузионные электроды прессованием гидрофобизированных активного и запорного слоев с токовым коллектором. Активный слой электродов содержал до 2 мг/см² порфирина или его 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 полужелатине 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 $-0,4 \div 0,7$ В до постоянного хода кривых; при изменении скорости сканирования, времени предокисления и предвосстановления при 0,7 и $-0,2$ В, катодной и анодной поляризации, температуры эксперимента. 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 mA/cm^2 ; заряд осуществляли в импульсном режиме средней плотностью тока 20 mA/cm^2 . При этом при разряде на электроде протекает реакция электровосстановления кислорода с образованием пероксид- или гидроксил-иона, а при заряде — электроокисление кислорода с выделением O_2 .

Анализ электрохимических исследований кислородных электродов показал, что данные образцы катализатора имеют приблизительно одинаковую каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода, которая составила $102 \pm 4 \text{ mA/cm}^2$. Для реакции электроокисления кислорода электрохимическая активность исследованных образцов катализатора уменьшается в ряду $\text{СОТФПFeCl} > \text{СОТФPCo} > \text{СОТФP}$ и составляет 32, 27 и 10 mA/cm^2 , соответственно. По механизму реакции электровосстановления кислорода исследованные катализаторы можно разделить на две группы: катализаторы на основе СОТФP и СОТФPFeCl, для которых реакция протекает по двухэлектронному механизму; и — СОТФPCo, для которого наблюдается преимущественно четырехэлектронный механизм. Так, для порфирина и его комплекса с Fe (III) наблюдается интенсивный анодный максимум в интервале потенциалов $-0,15 \div 0,3$ В (рис. 1, кривые 1, 2), который отвечает электрокаталитическому окислению пероксид-иона. При этом количество определяемого HO_2^- , которое характеризуется отношением Q^+/Q^- (количество электричества анодного и соответствующего ему катодного максимума), составило 60% как для порфирина, так и его комплекса с Fe (III). Для электрода на основе СОТФPCo на $I-E$ кривой отсутствует максимум электроокисления пероксид-иона. Однако при высоких скоростях сканирования ($50-100 \text{ мВ/с}$) и низких температурах ($5-20^\circ\text{C}$) даже для данного катализатора наблюдается незначительный анодный максимум в указанном интервале потенциалов. При этом отношение Q^+/Q^- не превышало 1-7%. По зависимости отношения Q^+/Q^- от скорости сканирования можно сделать вывод о каталитической активности порфирина и его комплексов в реакции окисления пероксид-иона. Так, при скорости

сканирования 100 мВ/с значения Q^+/Q^- для СОТФП и СОТФПFeCl приблизительно одинаковые (~70 %). При снижении скорости сканирования отношение Q^+/Q^- уменьшаются, и в большей степени для комплекса с Fe(III), что указывает на его более высокую активность в данной реакции. Самая высокая активность в реакции каталитического окисления пероксид-иона наблюдается для комплекса СОТФПСо. На это указывает практически нулевое значение отношения Q^+/Q^- при скоростях сканирования 20 мВ/с и ниже, а также отсутствие накопления пероксид-иона в порах электрода при разном времени экспонирования при $E = -0,2$ В. Для порфирина и его комплекса с Fe(III) через определенный промежуток времени достигается своя равновесная концентрация пероксид-иона.

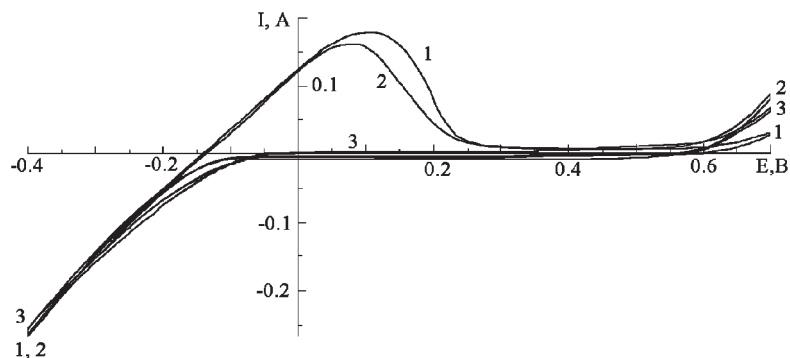


Рис. 1. I - E -кривые для электродов на основе: 1 — СОТФП; 2 — СОТФПFeCl; 3 — СОТФПСо

На рис. 2 показана зависимость электрохимических характеристик электродов в катодной и анодной областях от температуры электролита в интервале 10–70 °С. В катодной области зависимость электрохимической активности от температуры носит линейный характер с углом наклона 1,8–1,9 (мА/см²)/°С. В анодной области линейный характер зависимости наблюдается лишь после 40 °С (угол наклона 1,5–1,7 (мА/см²)/°С).

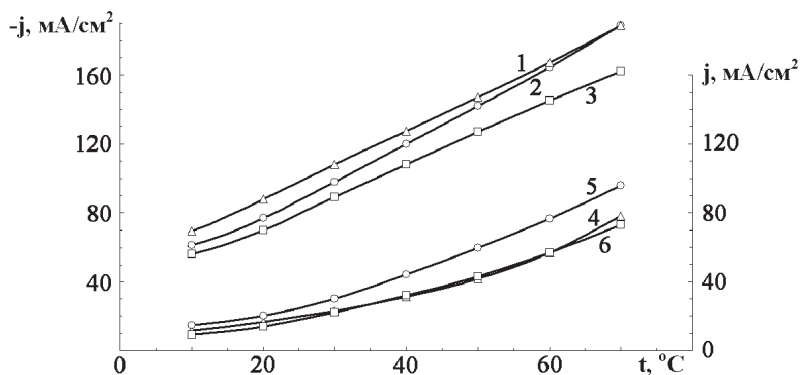


Рис. 2. Зависимость плотности тока при катодной (1, 2, 3) и анодной (4, 5, 6) поляризации от температуры: 1, 4 — СОТФП; 2, 5 — СОТФПFeCl; 3, 6 — СОТФПСо

Циклические испытания электродов в одинаковых условиях (плотность зарядного и разрядного тока, температура) показали их разные ресурсные возможности при одинаковой электрохимической активности. На рис. 3 приведена зависимость разрядного (кривые 1, 2, 3) и зарядного (кривые 4, 5, 6) потенциалов от числа циклов. Наименьшую устойчивость выявлено для электрода на основе СОТФП, для которого наблюдается наиболее высокая катодная (-6 мВ/цикл) и анодная (12 мВ/цикл) поляризация.

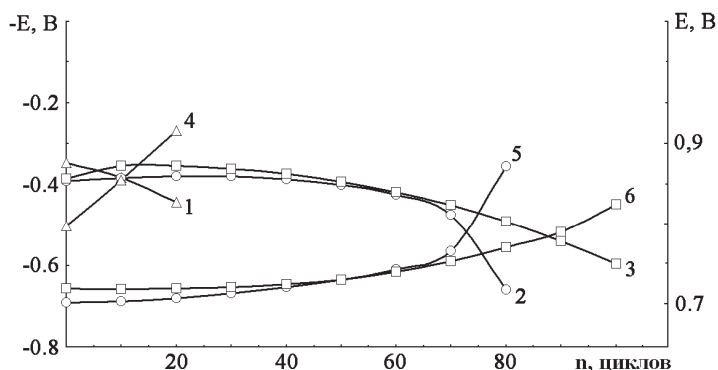


Рис. 3. Зависимость разрядного (1, 2, 3) и зарядного (4, 5, 6) потенциалов от числа циклов: 1, 4-СОТФП; 2, 5-СОТФПFeCl; 3, 6-СОТФPCo

Ухудшение характеристик происходит, очевидно, вследствие разрушения катализатора ионами NO_2^- , которые образуются при катодной поляризации, а также гидрофилизацией электропроводного носителя с последующим затоплением газовых пор. Введение металла в состав лиганда повышает устойчивость электродов к циклической нагрузке в 4–5 раз (рис. 3). При этом на E - n кривых при катодной поляризации появляется незначительный максимум после 45-го цикла, что указывает на постепенную пропитку электролитом каталитически активного слоя. Исследования показали, что чем больше в системе количество определяемого NO_2^- , тем выше скорость поляризации как в катодной, так и в анодной области (рис. 3, 4).

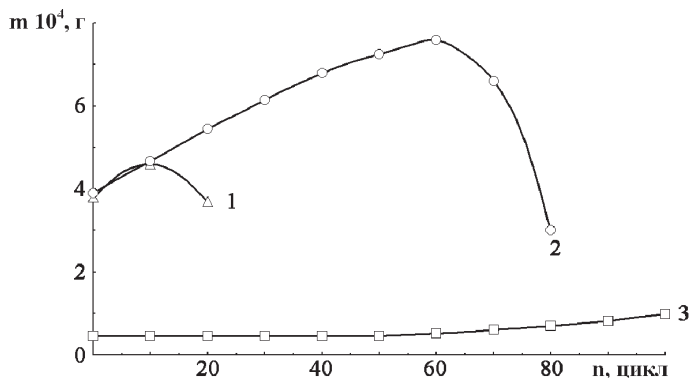


Рис. 4. Влияние числа заряд-разрядных циклов на количество определяемого NO_2^- для электродов на основе: 1-СОТФП; 2-СОТФПFeCl; 3-СОТФPCo

Постоянное возрастание количества определяемого пероксид-иона в порах электрода (рис. 4) приводит к снижению его электрохимической активности в катодной и анодной области. Под влиянием HO_2^- происходит гидрофилизация и последующее затопление пор электрода, и процесс генерации тока смещается к границе раздела каталитически активного и гидрозарного слоев. Для катализатора на основе COTФPFeCl этот процесс протекает глубже, до полного разрушения каталитически активного слоя после 60-ти заряд-разрядных циклов.

Таким образом, изучение электрокаталитических свойств данного порфирина и его комплексов с Co(II) и Fe(III) методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе показало их приблизительно одинаковую высокую активность в реакции электровосстановления кислорода независимо от состава. Очевидно, наличие в составе порфирина карбонильной группы с электроакцепторной способностью также способствует протеканию реакции электровосстановления кислорода, как и центральный ион металла. Введение в состав порфирина разных типов металла влияет на механизм реакции электровосстановления кислорода. Установлена зависимость ресурса работы электродов при циклировании от механизма реакции. Наибольшее количество циклов (100) получено для электрода на основе COTФPCo , для которого реакция протекает, в основном, по четырехэлектронному механизму.

Литература

1. Яцимирский К. Б. Комплексы металлов с макроциклами в катализе. // Успехи химии. — 1990. — 59, № 12. — С. 1960–1971.
2. Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А. Катализ и электрокатализ металлопорфинами. — М.: Наука, 1982. — 168 с.
3. Adler A. D., Longo F. R., Kampas F., Kim J. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1970. — V. 32, № 7. — P. 2443–2445.

О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, І. А. Блайда, Ю. В. Ішков

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

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСО-ПОРФІРИНУ ТА ЙОГО КОМПЛЕКСІВ З Fe(III), Co(II) В РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ

Резюме

Методом циклічної вольтамперометрії в лужному розчині досліджено електрокаталітичні властивості 10,15,20-трифеніл-1-оксонафто-[2, 3, 4-с,d]-порфірину та його комплексів з Fe (III), Co (II) у складі повітряних газодифузійних електродів. Виявлено вплив різних режимів електрохімічних досліджень на *I-E*-криві в інтервалі потенціалів $-0,4 \div 0,7$ В (о.р.е.).

Ключові слова: повітряні електроди, комплекси оксо-порфірину, електрокаталітичні властивості.

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 Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF OXO-PORPHYRIN AND ITS COMPLEX WITH Fe(III), Co(II) IN REACTION OF REDUCTION OF AN OXYGEN

Summary

Electrocatalytic properties of 10,15,20-triphenyl-1-oxonaphtho-[2, 3, 4-c,d]-porphyrin and its complex with Fe (III), Co (II) forming part of air gas-diffusion electrodes in alkaline solution has been studied with cyclic voltammetry. Influence of various factors on the *I-E*-curves at interval of potentials $-0,4 \div 0,7$ V (o.m.e.) has been discovered.

Key words: air electrodes, complexes oxo-porphyrins, electrocatalytic propertys.