

УДК 541.138

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,
проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу лікарських засобів
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

ПОВЕДІНКА ПОВІТРЯНИХ ГАЗОДИFUZІЙНИХ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛОПОРФІРИНУ В УМОВАХ ЦИКЛІЧНОГО НАВАНТАЖЕННЯ

Досліджено ресурсні можливості електродів на основі комплексу 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифеніл)-порфірину з Со (II) в умовах циклічного навантаження. Визначено вплив величини зарядного та розрядного струму на електрохімічні характеристики електродів.

Ключові слова: повітряні електроди, металопорфірин, циклічне навантаження.

Практичне застосування електрокаталітичних процесів потребує розробки дешевих і недефіцитних матеріалів з високою активністю. Можливість застосування органічних комплексів металів на основі порфірину як електродних матеріалів зумовлена трьома основними факторами: високою активністю в різних окислювально-відновних реакціях, наявністю напівпровідникових властивостей, високою хімічною та термічною стабільністю. Їх практичне використання дозволить замінити каталізатори на основі дорогоцінних металів [1].

На електричні та експлуатаційні характеристики газодифузійних електродів впливають такі зовнішні фактори, як величина зарядного та розрядного струму.

Дана робота є продовженням електрохімічних досліджень повітряних (кисневих) електродів на основі металопорфіринів [2–3]. Мета роботи – дослідження впливу величини зарядного та розрядного струму на електрохімічні характеристики повітряних газодифузійних електродів на основі комплексу 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифеніл)-порфірину з Со (II) (далі СоТМФП). Комплексну сполуку СоТМФП синтезували взаємодією порфірину з ацетатом Со(II) в розчині диметилформаміду при кип'ятінні [4].

Електрокаталізатори відновлення кисню одержували нанесенням СоТМФП на високодисперсний носій (гідрофобна ацетиленова сажа) з диметилформамідних розчинів. Для досліджень були виготовлені повітряні газодифузійні електроди пресуванням гідрофобізованих (15% мас. фторопласту) активного та гідрозапираючого шарів з струмовим колектором. Активний шар електродів містив до 2 мг/см² СоТМФП. Гідрозапираючий шар складався з ацетиленової сажі та фторопласту. Умови термічної обробки електродів визначали відповідно [3] і проводили в атмосфері азоту при 350°C (температура спікання фторопласту) на протязі 50 хвилин.

Електрохімічне дослідження повітряних електродів на основі СоТМФП проводили методом циклічної вольт-амперометрії на потенціостаті ПИ-50-1.1 в 7 н розчині КОН при температурі 30°C, в напівелементі з нікелевим протиелектродом. Значення потенціалів наведено відносно оксидно-ртутного електрода порівняння. Методика випробувань включала попереднє просочування актив-

ного шару електрода лужно-спиртовим розчином перед установленням в ячейку та послідовне вимірювання циклічних $I-E$ кривих в інтервалі $-0,4 \div 0,7$ В до сталого ходу кривих. Електрохімічну активність електродів для процесів електровідновлення та електроокислення кисню оцінювали по $I-E$ -кривим при потенціалах $-0,4$ та $0,7$ В, відповідно.

Ресурсні можливості повітряних електродів в циклах вивчали в гальваностатичному режимі. При проведенні експерименту густина струму при розряді складала 25, 50 та 100 mA/cm^2 при незмінному середньому зарядному струмі 40 mA/cm^2 . Заряд здійснювали в імпульсному режимі з середньою густиною струму 20, 30 та 40 mA/cm^2 . При цьому густина розрядного струму складала 100 mA/cm^2 .

За результатами вимірювань циклічних $I-E$ -кривих залежність потенціалу електрода від густини як розрядного, так і зарядного струму, близька до лінійчатої. Кути нахилу лінійчастих ділянок $I-E$ -кривих для процесів електровідновлення та електроокислення кисню склали $\sim 1,9$ і $\sim 3,8$ $\text{mV}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$, відповідно. Отримані дані свідчать про те, що для каталізатора на основі СоТМФП швидкість електровідновлення кисню приблизно в 2 рази більше, ніж його електроокислення.

Аналіз характеру ресурсних кривих для катодної (рис. 1) та анодної (рис. 2) поляризації показав, що вони значно відрізняються.

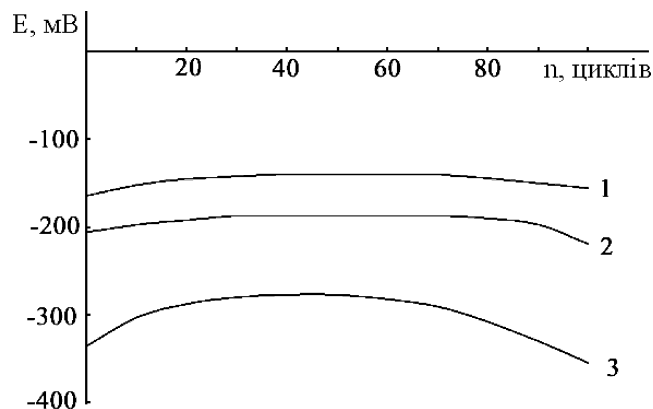


Рис. 1. Розрядні криві для електродів на основі СоТМФП. Густина розрядного струму, mA/cm^2 : 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100

Відповідно розрядним кривим (рис. 1) для перших 20–30 циклів спостерігається поліпшення електрохімічних характеристик електродів. При цьому швидкість деполяризації залежить від густини розрядного струму і складає 1,2–1,5 (25, 50 mA/cm^2) та 3 $\text{mV}/\text{цикл}$ (100 mA/cm^2). Поліпшення характеристик пов'язано з зростанням трифазної межі та її просуванням в об'єм каталітично активного шару. Далі (~ 60 циклів) відбувається стабілізація характеристик електродів з незначною поляризацією або деполяризацією. При цьому, очевидно, перебігає повільне просування трифазної межі до гідрозапираючого шару. Після його досягнення площа трифазної межі зменшується, внаслідок чого зростає швидкість поляризації електрода, величина якої залежить від густини розрядного струму. Так, при густині розрядного струму 25, 50 і 100 mA/cm^2 швидкість поляризації електродів складала $-0,6$, $-0,8$ та -6 $\text{mV}/\text{цикл}$, відповідно. Після досягнення електролітом гідрозапираючого шару в процес електровідновлення кисню

включається також і сажа, на якій перебігає утворення пероксид-іону. Тому після 60 заряд-розрядних циклів на I - E -кривих в інтервалі потенціалів $-0,1 \div -0,2$ В спостерігається анодний максимум, який відповідає окисленню HO_2^- . Інтенсивність анодного максимуму тим більше, чим нижче густина розрядного струму, про що свідчить зростання співвідношення емоностей електроокислення HO_2^- та електровідновлення O_2 (14,4, 15,8 та 17,7% для 100, 50 і 25 mA/cm^2 , відповідно). Виникнення у складі електроліту пероксид-іону прискорює процес просочування активного та запираючого шарів, внаслідок чого погіршуються електричні та експлуатаційні характеристики електродів. Щодо зміни густини зарядного струму, то вона не впливає на швидкість поляризації електрода при розряді.

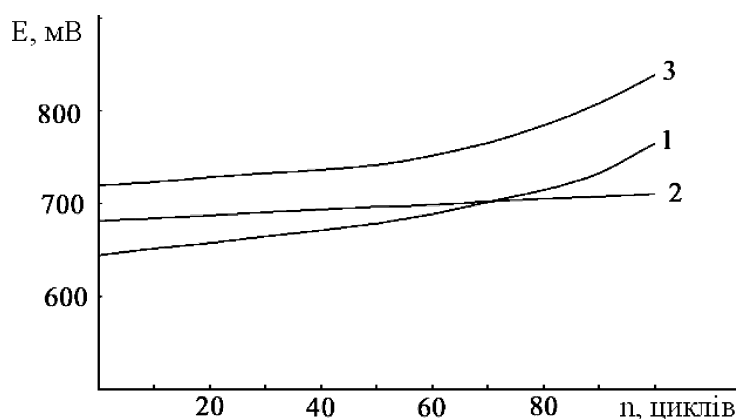


Рис. 2. Зарядні криві для електродів на основі CoTMФП.
Середня густина зарядного струму, mA/cm^2 : 1—20; 2—30; 3—40

Аналіз зарядних кривих (рис. 2) показав, що на першій ділянці (~ 70 циклів) спостерігається повільне наростання зарядного потенціалу, швидкість якого склала $\sim 0,2-0,3$ мВ/цикл незалежно від величини зарядного та розрядного струму. Для слідуючих 30 циклів швидкість поляризації електрода зростає до 2–3 мВ/цикл.

Отже, на швидкість поляризації електрода в процесі заряду не впливає величина зарядного та розрядного струму. А швидкість поляризації електрода при розряді залежить тільки від величини розрядного струму.

Отримані результати показують практичну можливість визначення електрохімічних та експлуатаційних характеристик газодифузійних електродів в умовах циклування в лужному розчині.

Література

1. Тарасевич М. Р., Жутаева Г. В. Неплатиновые электрокатализаторы для топливных элементов // Электрокатализ в электрохимической энергетике: Тез. докл. Междунар. конф. — М., 2003. — С. 30.
2. Циклічна вольтамперометрія для кисневого газодифузійного електрода на основі комплексу Ni(II) з мезо-тетра-(3,5-дитретбутилфеніл)-порфірином / Г. О. Джамбек, Ф. В. Макордей, О. І. Джамбек, О. А. Джамбек // Укр. хим. журн. — 2002. — Т. 68, № 7. — С. 43–46.
3. Электрохимическое исследование комплекса Mn (III) с 5,10,15,20-тетра-фенилпорфирином в составе кислородного газодифузионного электрода / А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, Ф. В. Макордей, З. И. Жилина, Ю. В. Ишков // Там же. — 2006. — Т. 72, № 2. — С. 101–104.

4. On preparation of metalloporphyrins / A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – Vol. 32, № 7. – P. 2443–2445.

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,
проблемная научно-исследовательская лаборатория синтеза
лекарственных препаратов
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

**ПОВЕДЕНИЕ ВОЗДУШНЫХ ГАЗОДИФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА
ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНА В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ**

Резюме

Исследованы ресурсные возможности электродов на основе комплекса 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина с Co(II) в условиях циклической нагрузки. Определено влияние величины зарядного и разрядного тока на электрохимические характеристики электродов.

Ключевые слова: воздушные электроды, металлопорфирин, циклическая нагрузка.

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 BEHAVIOR OF AIR GAS-DIFFUSION ELECTRODES ON THE BASIS OF
METALPORPHYRIN UNDER CYCLIC LOADING**

Summary

The resort abilities of electrodes on the basis of complex 5,10,15,20-tetra-(4-methoxyphenylporphyrin) with Co(II) under cyclic loading has been researched. The influence of charging and discharging current value on the electrochemical characteristics of electrodes has been determined.

Keywords: air electrodes, metalloporphyrin, cyclic loading.