

- Sci. -2007. -**32**. -P. 876—921.
14. Castillo-Ortega H.M., Rodriguez D.E., Eucinas J.C. et al. // Sensors Actuators B. -2002. -**85**. -P. 19—25.
15. Luo Y.-Ch., Do J.-Sh. // Biosens. Bioelectron. -2004. -**20**. -P. 15—23.
16. Jin J.-H., Min N.K., Hong Suk-in // Appl. Surf. Sci. -2006. -**252**. -P. 7397—7406.
17. Ковальчук С., Срібний В., Блажейовський Є. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2002. -Вип. 42. -Ч. 1. -С. 142—145.
18. Koval'chuk E.P., Whittingham M.S., Skolozdra O.M. et al. // Mater. Chem. Phys. -2001. -**69**. -P. 154—162.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 25.06.2007

УДК 541.138

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

### ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ 5,10,15,20-ТЕТРА-(4-МЕТОКСІФЕНІЛ)-ПОРФІРИНУ ТА ЙОГО КОМПЛЕКСУ З Со (II)

Методом циклічної вольтамперометрії в лужному розчині досліджено електрохімічні та електрокаталітичні властивості 5,10,15,20-тетра-(4-метоксіфеніл)-порфірину та його комплексу з кобальтом (II) у складі повітряних газодифузійних електродів. Виявлено вплив різних режимів електрохімічних досліджень на  $I-E$ -криві в інтервалі потенціалів  $-0.4-0.7$  В (о.р.е.).

Високоєфективні електрокаталізатори на основі металоорганічних сполук є перспективними для створення металоповітряних хімічних джерел струму [1—4]. Перевагою таких каталізаторів є можливість зміни в широкому діапазоні електронної будови комплексу, що дозволить регулювати потенціал йонізації центрального йона поляризацію реагенту. Важливим є встановлення загальних закономірностей підбору координаційних сполук перехідних металів для одержання електрокаталізаторів у залежності від природи центрального атома, типу лігандів, різних замісників у ліганді, структурних та фізико-хімічних властивостей.

Дана робота є продовженням електрохімічних досліджень повітряних (кисневих) газодифузійних електродів на основі металопорфіринів [5, 6]. Фізико-хімічною основою каталітичної активності органічних комплексів перехідних металів з порфіринами є їх здатність до координування та активації молекули кисню [7]. Для розробки катодного матеріалу на основі металопорфіринів важливим є і те, що вони стійкі до кислот та лугів.

Об'єктами дослідження були такі сполуки: 5,10,15,20-тетра-(4-метоксіфеніл)-порфірин (ТМФП) та його комплекс з Со (II) (СоТМФП). Комплексу сполуку СоТМФП синтезували взаємодією ТМФП з ацетатом Со (II) у розчині диметилформаміду при кип'ятінні [8].

Електрокаталізатори відновлення кисню одер-

жували нанесенням порфірину або його комплексу з Со (II) на високодисперсний носій (гідрофобна ацетиленова сажа) з диметилформамідних розчинів. Для досліджень були виготовлені повітряні газодифузійні електроди пресуванням гідрофобізованих (15 % мас. фторопласту) активного та гідрозাপорного шарів з струмовим колектором. Активний шар електродів містив до  $2 \text{ мг/см}^2$  ТМФП або СоТМФП. Умови термічної обробки електродів визначали відповідно [6]. За даними термічного аналізу встановлено, що в атмосфері повітря при  $300^\circ\text{C}$  для порфірину та його комплексу з Со (II) відбуваються процеси окиснення та деструкції органічної складової, які не спостерігаються в інертній атмосфері до  $400^\circ\text{C}$ . Тому термообробку повітряних електродів проводили в атмосфері азоту при  $350^\circ\text{C}$  (температура спікання фторопласту) протягом 50 хв.

Електрохімічне дослідження повітряних електродів на основі даних електрокаталізаторів проводили методом циклічної вольтамперометрії на потенціостаті ПИ-50-1,1 у 7 М розчині КОН при температурі  $30^\circ\text{C}$ , в напівелементі з нікелевим протиелектродом. Значення потенціалів наведено відносно оксидно-ртутного електрода порівняння. Методика випробувань включала попереднє змочування активного шару електрода лужно-спиртовим розчином перед установленням в комірку та послідовне вимірювання циклічних  $I-E$ -кривих: в ін-

тервалі  $-0.4$ — $0.7$  В до сталого ходу кривих; при зміні швидкості сканування, часу передокиснення та передвідновлення при  $0.7$  та  $-0.2$  В, катодної і анодної поляризації, температури експерименту. Електрохімічну активність електродів для процесів електровідновлення та електроокиснення кисню оцінювали по  $I$ — $E$ -кривим при потенціалах  $-0.4$  та  $0.7$  В відповідно.

Ресурсні можливості повітряних електродів у циклах вивчали в гальваностатичному режимі. Умови циклування визначались електрохімічною активністю електродів при  $-0.4$  та  $0.7$  В і були такими. Густина струму при розряді складала  $100$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  (ТМФП, СоТМФП). Заряд здійснювали в імпульсному режимі з середньою густиною струму  $20$  (ТМФП) і  $40$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  (СоТМФП). При цьому при розряді на електроді відбувається реакція електровідновлення кисню з утворенням пероксид- або гідроксил-йона, а при заряді — електроокиснення кисню з виділенням  $\text{O}_2$ .

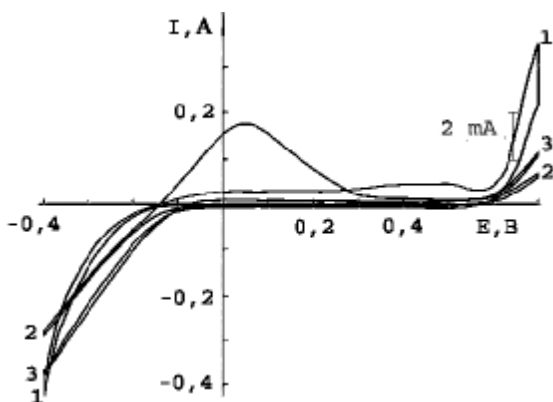


Рис. 1. Циклічні  $I$ — $E$ -криві ( $v=20$  мВ/с) для електродів на основі: 1 – ацетиленової сажі; 2 – ТМФП; 3 – СоТМФП.

На рис. 1 наведені циклічні  $I$ — $E$ -криві для електродів на основі ацетиленової сажі, ТМФП і СоТМФП. На катодних кривих в інтервалі потенціалів  $-0.4$ — $-0.14$  (рис. 1, криві 1,2) та  $-0.4$ — $-0.05$  В (рис. 1, крива 3) відбувається електрохімічне відновлення кисню через проміжне утворення пероксид-йона в лужному розчині. В залежності від типу катализатора на анодній кривій спостерігаються максимуми різної інтенсивності. Для ацетиленової сажі пара максимумів в інтервалі потенціалів  $-0.14$ — $0.6$  В відповідає ступінчастому електрохімічному окисненню  $\text{HO}_2^-$ , утвореного при відновленні кисню. При введенні до складу активної маси ТМФП процес окиснення пероксид-йона відбувається в інтервалі  $-0.14$ — $0.35$  В в одну стадію. Для порфіринового комплексу з Со (II) анодні мак-

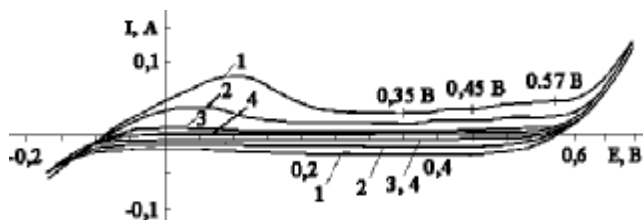


Рис. 2. Циклічні  $I$ — $E$ -криві для електрода на основі СоТМФП при швидкостях сканування, мВ/с : 1 – 10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 100.

симуми незначні за інтенсивністю і спостерігаються лише при високих швидкостях сканування (рис. 2). Очевидно, для СоТМФП паралельно відбувається пряма реакція з утворенням  $\text{OH}^-$  в лужному розчині [7]. Друга пара анодних максимумів для порфіринового комплексу з Со (II) ( $v=100$  мВ/с) в інтервалі потенціалів  $0.35$ — $0.45$  В відповідає оборотним переходам центрального атома:  $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$  [4]. Для всіх типів катализатора при значеннях потенціалу вище  $0.55$  В відбувається розряд йонів гідроксилу з утворенням молекулярного кисню [9].

При зміні швидкості сканування спостерігається відносно зміщення катодних і анодних максимумів, але значення  $E_{\text{red/ox}}$  ( $0.35$ ,  $0.57$ ) залишаються незмінними. Зміна швидкості сканування суттєво впливає на масу пероксид-йона, утвореного при катодній поляризації, яку розраховували відповідно площі під анодною кривою в інтервалі  $-0.14$ — $0.35$  В. Відношення кількостей електрики, які відповідають першому анодному і катодному максимумам, при зміні швидкості сканування від  $10$  до  $100$  мВ/с зростають від  $0.44$  до  $0.87$  (ТМФП) і від  $0.001$  до  $0.17$  (СоТМФП).

Попереднє електровідновлення показало, що для ТМФП (рис. 3) при зростанні часу експонування маса  $\text{HO}_2^-$  у поровому просторі збільшується. Крива насичення пероксид-йона (рис. 3, крива 2) досягає максимуму за час експонування  $500$  с, що пояснюється, очевидно, встановленням рівноваги між утворенням  $\text{HO}_2^-$  та його розкладом і дифу-

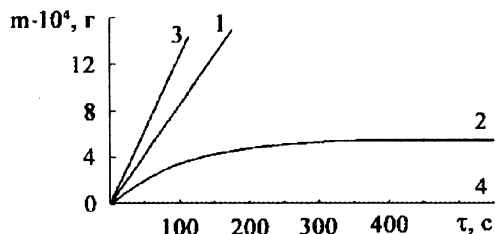


Рис. 3. Залежність маси  $\text{HO}_2^-$  від часу експонування при  $E = -0.2$  В для ТМФП (1, 2) і СоТМФП (3, 4): 1, 3 – катодне відновлення  $\text{O}_2$ ; 2, 4 – анодне окиснення  $\text{HO}_2^-$ .

зією в об'єм електроліту. Для електрода на основі СоТМФП кількість утвореного при катодній поляризації пероксид-йона незначна і не залежить від часу експонування. Електрохімічне попереднє окиснення електродів на основі порфірину та його комплексу з кобальтом при 0.7 В практично не змінювало характеру  $I-E$ -кривих.

Для електрода на основі ТМФП зміна рівня катодної поляризації впливає на інтенсивність анодного максимуму, який відповідає окисненню  $\text{HO}_2^-$ . Зіставлення кількостей електрики, які відповідають першому анодному і катодному максимумам, показало, що при зростанні рівня катодної поляризації їх відношення незначно збільшується (від 0.5 до 0.6). Це пов'язано з тим, що при збільшенні густини катодного струму дифузія пероксид-йона в об'єм електроліту утруднена молекулами активних компонентів електрохімічного процесу. Циклічні  $I-E$ -криві для СоТМФП при зміні рівня катодної поляризації збігаються.

Зміна рівня анодної поляризації не впливає на характер циклічних  $I-E$ -кривих для ТМФП та його комплексу з Со (II). Незначне підвищення інтенсивності першого анодного максимуму при зростанні анодної поляризації від 0.1 до 0.3 В для ТМФП пояснюється неповним розкладом  $\text{HO}_2^-$  і накопиченням його в поровому просторі.

Підвищення температури від 10 до 70 °С прискорює всі процеси, які відбуваються в системі. Так, при зміні температури в даному інтервалі швидкість електрокаталітичного відновлення кисню для електродів на основі сполук ТМФП і СоТМФП зростає приблизно в 2.3 і 2.6, а електрокаталітичного окиснення кисню — в 10 і 4.2 разів відповідно. Про зростання швидкості електрокаталітичного окиснення пероксид-йона для ТМФП при зміні температури від 10 до 70 °С свідчить зсув потенціалу напівхвилі на 0.24 В у негативну область і збільшення кута нахилу анодного максимуму. При цьому відношення кількостей електрики для анодного максимуму і максимуму, який минув за час експонування при потенціалі -0.2 В, знижується від 0.72 (10 °С) до 0.3 (60 °С). Це свідчить про зростання швидкостей як процесу дифузії пероксид-йону в об'єм електроліту, так і його каталітичного розкладу. Для СоТМФП, на відміну від ТМФП, перший анодний максимум спостерігається в інтервалі температур 10—30 °С. При цьому потенціал напівхвилі зміщується також в негативну область на 0.11 В, але кут нахилу залишається незмінним. Очевидно, для СоТМФП каталітичний розклад  $\text{HO}_2^-$  має перевагу над його дифузією в об'єм електроліту.

Визначення ресурсних можливостей повіт-

ряних електродів у гальваностатичному режимі показало, що для електродів на основі порфірину та його комплексу з Со (II) ресурсна крива проходить через екстремум. Час досягнення екстремального значення (мінімальний рівень поляризації) коливається від 10 циклів для електрода на основі ТМФП до 60 — для СоТМФП. При цьому швидкість деполяризації для електрода, на якому реакція електровідновлення кисню перебігає через проміжне утворення  $\text{HO}_2^-$  (ТМФП), складала 1.7, а поляризації — -4.6 мВ/цикл. А для електрода на основі СоТМФП, для якого відбувається паралельний перебіг прямого відновлення кисню з утворенням гідроксил-йона, значення швидкості деполяризації і поляризації склали 0.6 та -3 мВ/цикл відповідно. На швидкість поляризації електродів при циклуванні впливає окиснення пероксид-йonom поверхні активного шару на основі сажового носія, модифікованого порфірином або його комплексом з Со (II). Як наслідок зростає швидкість просмокування електроліту через каталітичний шар до межі з гідрозапорним. Після досягнення електролітом межі в процес електровідновлення кисню включається і сажа гідрозапорного шару, на якій відбувається утворення пероксид-йона, внаслідок чого зростає швидкість поляризації електрода. Після чого відбувається процес затоплення газових пор, що приводить до зниження електрохімічних характеристик електрода. Тому чим вище стійкість каталізатора до діяння йона-окиснювача  $\text{HO}_2^-$ , який утворюється при електровідновленні кисню, тим менше швидкість поляризації. Так, для електрода на основі СоТМФП електроліт також просмокується до межі двох шарів, але більш повільно. Кількість заряд-розрядних циклів при визначенні ресурсних можливостей електродів становить 40 (ТМФП) і 100 (СоТМФП).

Результати цього дослідження показують практичну можливість визначення електрохімічних характеристик органічних сполук та їх комплексів у складі повітряних газодифузійних електродів, які можуть бути використані при створенні хімічних джерел струму з повітряним або кисневим електродом, сенсорів.

РЕЗЮМЕ. Методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе исследованы электрохимические и электрокаталитические свойства 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина и его комплекса с кобальтом (II) в составе воздушных газодиффузионных электродов. Выявлено влияние различных режимов электрохимических исследований на  $I-E$ -кривые в интервале потенциалов -0.4—0.7 В (о.р.э.).

SUMMARY. Electrochemical and electrocatalytic behavior of 5,10,15,20-tetra-(4-methoxyphenyl)porphyrin and its complex with Co (II) forming part of air gas-diffusion electrodes in alkaline solution has been researched with cyclic voltammometry. Influence of various conditions of electrochemical researches on the  $I-E$ -curves at interval of potentials  $-0.4-0.7$  V (o.m.e.) has been discovered.

1. Пирский Ю.К., Левчук Я.Н., Рейтер Л.Г., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 77—80.
2. Прокопчук А.Л., Пирский Ю.К., Черний В.Я., Кублановский В.С. // Там же. -2004. -**70**, № 9. -С. 47—50.
3. Самолетов О.В., Базанов М.И., Евсеев А.А., Петров А.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология.

-2004. -**47**, вып. 10. -С. 21—23.

4. Евсеев А.А., Базанов М.И., Галанин Н.Е., Петров А.В. и др. // Там же. -2004. -**47**, вып. 10. -С. 24—27.
5. Джамбек Г.О., Макордей Ф.В., Джамбек О.И., Джамбек О.А. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 7. -С. 43—46.
6. Джамбек А.А., Джамбек О.И., Макордей Ф.В. и др. // Там же. -2006. -**72**, № 2. -С. 101—104.
7. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. -М.: Наука, 1982. -С. 79, 111.
8. Adler A.D., Longo F.R., Kamras F., Kim J. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1970. -**32**, № 7. -P. 2443—2445.
9. Базанов М.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1988. -**31**, вып. 6. -С. 62—67.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

Надійшла 28.03.2007