

А.Н. Третьяк, Г.А. Гришаева, Н.П. Матвейко, Г.И. Новиков

## ЭЛЕКТРОВосСТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА НА ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ АГ-3 С ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ

В области электрохимических источников тока важной задачей является разработка воздушных электродов, не содержащих драгоценных металлов. Особенно актуальна она для работы источников тока с кислым электролитом. В последнее время для активации реакции катодного восстановления воздуха (кислорода) предлагается использовать полупроводниковые комплексы металлов, содержащие в качестве лиганда производные порфина [1].

Настоящая работа посвящена изучению электрохимической активности угольных электродов, промотированных безметалльным фталоцианином ( $H_2Фц$ ); комплексами фталоцианина с медью ( $СuФц$ ), марганцем ( $MnФц$ ), кобальтом ( $CoФц$ ), железом ( $FeФц$ ); полимерными фталоцианинами кобальта ( $CoФц$ )<sub>i</sub>, железа ( $FeФц$ )<sub>i</sub> и тетрабензопорфином кобальта ( $CoТБП$ ) в 4,5 н растворе  $H_2SO_4$  при температуре  $20^{\circ}C$  при продувании через электрод воздуха.

$H_2Фц$  и его комплексы  $СuФц$ ,  $MnФц$ ,  $CoФц$ ,  $FeФц$  были получены методом сплавления фталевого ангидрида, мочевины, молибдата аммония и безводных хлоридов металлов [5].  $CoТБП$  синтезировали с помощью 3-карбоксиметилфтальимидина и ацетата кобальта по методу Линстеда [2].

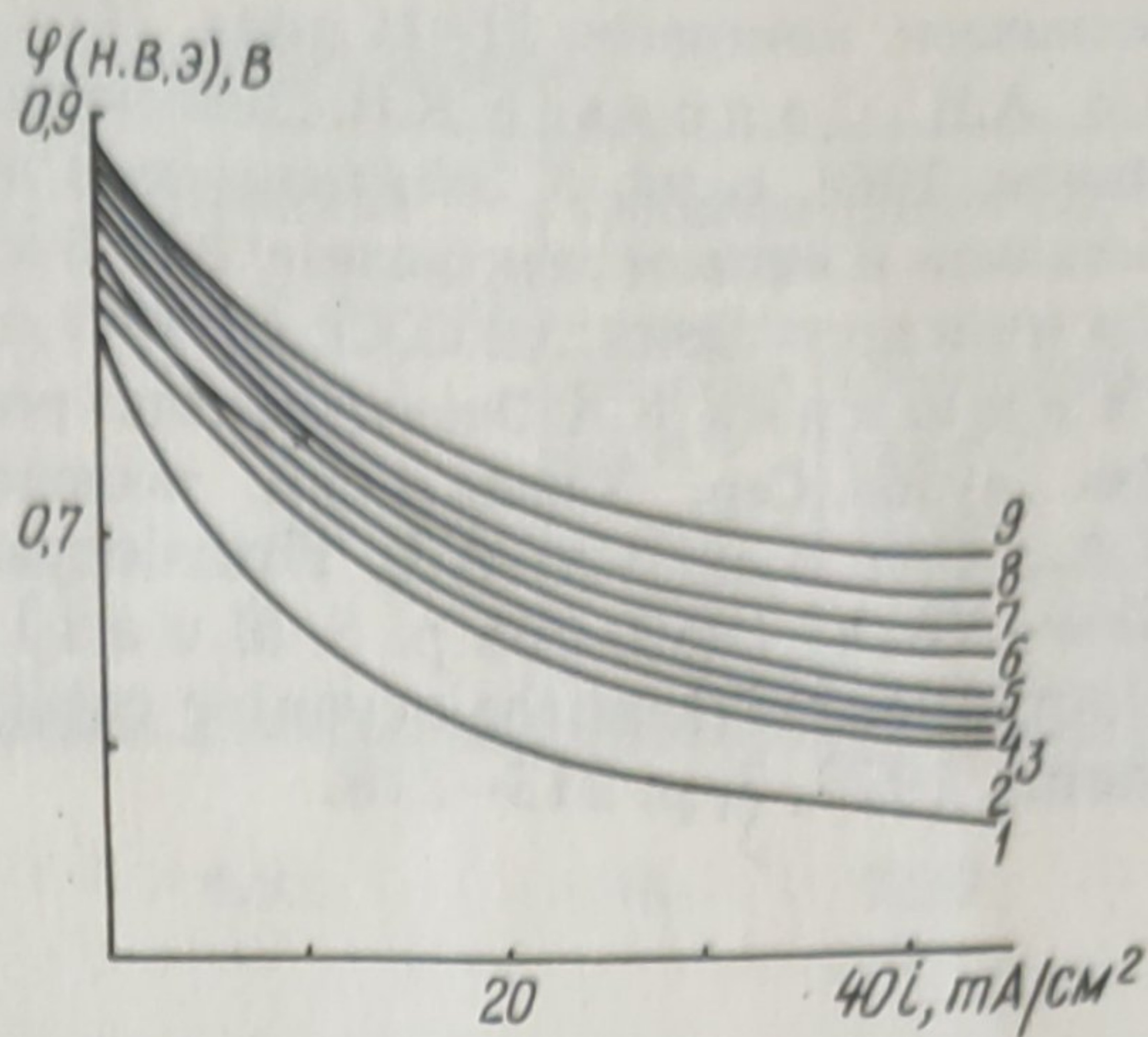
После очистки катализаторы использовали для изготовления электродов. Электрод состоял из активированного водородом угля АГ-3, органического катализатора (10 вес. %) и фторопласта Ф-4Д (15 вес.%) [3].

Поляризационные кривые полученных электродов снимались на потенциостате П-5827М при температуре  $20^{\circ}C$  в 4,5 н растворе дважды перегнанной  $H_2SO_4$ . Во время снятия характеристик через электроды продувался воздух.

Экспериментальные данные представлены на рис. 1. Анализ результатов исследований показывает, что электрохимическая активность АГ-3 (кривая

\* Авторы выражают благодарность С.Н. Побединскому за предоставление полимерных фталоцианинов.

Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления воздуха на электроде из АГ-3 с органическими катализаторами в 4,5 н серной кислоте при температуре 20°C:  
 1 – АГ-3; 2 –  $\text{H}_2\text{Фц}$ ; 3 –  $\text{CuФц}$ ; 4 –  $\text{MnФц}$ ;  
 5 –  $\text{CoФц}$ ; 6 –  $\text{FeФц}$ ; 7 –  $(\text{CoФц})_i$ ; 8 –  $(\text{FeФц})_i$ ; 9 –  $\text{CoТБП}$ .



1) возрастает при введении в электрод органического катализатора (кривые 2-9). Следует отметить, что органические катализаторы обнаруживают разную активность в реакции электровосстановления кислорода воздуха. Наименьшей активностью обладают электроды с  $\text{H}_2\text{Фц}$  (кривая 2), наибольшей – электроды с  $\text{CoТБП}$  (кривая 9).

Активность комплексов фталоцианина с металлами изменяется в следующем порядке:  $\text{FeФц} > \text{CoФц} > \text{MnФц} > \text{CuФц} > \text{H}_2\text{Фц}$ .

Ряд активности фталоцианинов в зависимости от природы центрального иона обсуждался в литературе [4] и нашел качественное объяснение в рамках теории молекулярных орбиталей. При адсорбции кислорода на металлофталоцианине происходит частичный перенос электрона от центрального иона металла на  $\pi$ -разрыхляющие орбитали кислорода, что приводит к уменьшению кратности связи  $\text{O-O}$  (т.е. ее ослаблению) в молекуле и способствует реакции восстановления кислорода. Известно [4], что увеличение числа обобществленных электронов в молекуле за счет полимеризации улучшает активность электродов. В нашем случае электроды с  $(\text{FeФц})_i$  (кривая 8) и  $(\text{CoФц})_i$  (кривая 7) значительно активнее электродов с мономерами  $\text{FeФц}$  и  $\text{CoФц}$  (кривые соответственно 6 и 5).

Определенный интерес представляет анализ влияния лиганда комплекса на активность электрода. Полученный ряд активности для комплексов кобальта выглядит следующим образом:  $\text{CoТБП} > (\text{CoФц})_i > \text{CoФц}$ . Это означает, что для получения высокоактивного катализатора необходимо стремиться к структуре комплекса с возможно большей степенью обобществления электронов.

Следует отметить, что электрохимическая активность изученных электродов с органическими катализаторами ниже приводимой в литературе [4,6]. Для получения более высоких характеристик требуется провести исследования по оптимизации состава электрода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р., Шумилова Н.А. Новые неметаллические катализаторы для химических источников тока. – Докл. на всемирн. электрохимическом конгрессе, Москва, 1978.

техническ. конгрессе. 21–25 июня 1977. М., 1977. 2. Г у р и н о в и ч Г.П., С е в ч е н -  
к о А.Н., С о л о в ь е в К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. –  
Минск, 1968, с. 94. 3. Электрокатализ процесса восстановления кислорода на хелатах  
металлов в кислом электролите/ В.С. Б а г о ц к и й, М.Р. Т а р а с е в и ч К.А. Р а д ю ш -  
к и н а и др. – Докл. АН СССР. М., 1977, т. 233, № 5, с. 889–891. 4. Т а р а с е в и ч М.Р.,  
Р а д ю ш к и н а К.А. Электрокатализ реакции катодного восстановления кислорода. –  
Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология, 1976, т. 19, вып. 11, с. 1639. 5. M o s e r  
F.A., T h o m a s A.L. Phthalocyanine compounds. Reinhold Publ. Corp. –  
New-York, 1963, 366 p. 6. M u s i l o v a M., M r h a J., J i n d r a J. Carbon  
Electrodes with phthalocyanine catalyst in acid Medium. – J. Applied Electro-  
chem., 1973, 3, p. 213–218.