

превращение частиц $\text{NiA}_{\text{адс}}$ происходит как по реакции электрохимического отщепления электрона от ионов Ni^+ , так и по реакции диспропорционирования этих ионов. Конечными продуктами анодной ионизации никеля являются ионы Ni^{2+} и мелкодисперсный никель.

РЕЗЮМЕ. Приведено результати дослідження кінетики та механізму анодної іонізації нікелю в насиченому розчині хлориду літію за допомогою методів ДЕО та ДЕОК. Показано, що іонізація нікелю відбувається за багатостадійним та розгалуженим механізмом, що включає адсорбцію аніонів розчину на поверхні електрода, послідовний перенос електронів через межу поділу електрод / електроліт з утворенням проміжного продукту $\text{NiA}_{\text{адс}}$, а також диспропорціонування йонів Ni^+ , що входять до складу проміжного продукту. Кінцевими продуктами іонізації нікелю є йони Ni^{2+} та дрібнодисперсний нікель, струм окиснення якого зареєстрований на кільцевому електроді ДЕОК.

SUMMARY. The results of the examination of kinetics and mechanism of nickel anodic ionization in saturated lithium chloride solution by means of RDE and RRDE methods are given. It is shown that nickel ionization occurs by multistage and bifurcated mechanism including adsorption of solution anions on electrode surface, consecutive electron transfer through the electrode/electrolyte interface with formation of an intermediate $\text{NiA}_{\text{адс}}$ and disproportionation of Ni^+ ions, being part of the intermediate. The final products of nickel ionization are Ni^{2+} ions and fine nickel, the oxidation current of which has been revealed on a RRDE ring electrode.

1. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. // Электрохимия. -1973. -9, № 5. -С. 629—634.
2. Bengali A., Nobe Ken // J. Electrochem. Soc. -1979. -126, № 7. -P. 1118—1123.
3. Sabary-Reintjes A. // Electrochim. Acta. -1985. -30, № 3. -P. 387—417.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 09.07.2004,

УДК 541.138

А.А. Джембек, О.И. Джембек, Ф.В. Макордей, З.И. Жилина, Ю.В. Ишков

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА Mn(III) С 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ В СОСТАВЕ КИСЛОРОДНОГО ГАЗОДИФФУЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА

Методом циклической вольтамперометрии изучено окислительно-восстановительное поведение комплекса Mn(III) с тетрафенилпорфирином в составе кислородного газодиффузионного электрода в щелочном растворе. Различные режимы электрохимических исследований позволили идентифицировать процессы, наблюдаемые на $I-E$ -кривых.

© А.А. Джембек, О.И. Джембек, Ф.В. Макордей, З.И. Жилина, Ю.В. Ишков, 2006

4. Piatti R.C.V., Arvia A.J., Podesta J.J. // Ibid. -1969. -14, № 7. -P. 541—560.
5. Burstein G.T., Wright G.A. // Ibid. -1975. -20, № 1. -P. 95—99.
6. Флорианович Г.М. // Коррозия и защита от коррозии. Итоги науки и техники. -1978. -№ 6. -С. 136—179.
7. Агладзе Т.Р., Джанибахчиева Л.Э. // Защита металлов. -1991. -27, № 4. -С. 561—574.
8. Палатник Л.С., Рязанцева А.П. // Журн. физ. химии. -1963. -37, № 10. -С. 2281, 2282.
9. Rouquette-Sanchez S., Picard G. // Electrochim. Acta. -1993. -38, № 4. -P. 487—493.
10. Плесков Ю.А., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
11. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. -М.: Наука, 1987.
12. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1989.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1979.
14. Лазарова Е.М. // Электрохимия. -1978. -14, № 8. -С. 1300—1302.
15. Гилеади Е., Конузэй Б.Е. // Современные аспекты электрохимии / Под ред. Дж. Бокриса и Б. Конузэя. -М.: Мир, 1967. -С. 392—405.
16. Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д., Машкова Н.В. // Защита металлов. -2001. -37, № 2. С. 178—181.
17. Vuxton G.V., Sellers R.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. -1975. -P. 558—567.
18. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. -М.: Наука, 1986.
19. Ершов Б.Г. // Успехи химии. -1997. -66, № 2. -С. 103—116.
20. Ершов Б.Г. // Там же. -2004. -73, № 1. -С. 107—120.
21. Куликов И.С. Изотопы и свойства элементов. Справочник. -М.: Металлургия, 1990.
22. Ершов Б.Г. // Изв. АН. Сер. хим. -1999. -№ 1. -С. 1—14.
23. Ершов Б.Г. // Журн. неорганической химии. -2002. -47, № 4. -С. 644—653.
24. Бендерский В.А., Коткин А.С., Кривенко А.Г. // Электрохимия. -1993. -29, № 3. -С. 348—356.

Электрохимическому исследованию органических комплексов с *d*-металлами посвящено большое число работ [1—3]. Для анализа практического использования органических соединений и их комплексов с металлами в качестве катализаторов и электрокатализаторов ряда окислительно-восстановительных процессов необходимо исследование их поведения в водных средах. Так, в одной из работ [4] было показано, что комплексные соединения Co (II), Ni (II), Cu (II) с тетрафенилпорфирином обладают каталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода.

Цель данной работы — изучение окислительно-восстановительного поведения Mn (III) комплекса с 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином (далее MnТФП) в щелочном растворе в составе кислородного (воздушного) газодиффузионного электрода.

Электрохимическое исследование воздушных электродов с активным слоем, содержащим до 1 мг/см² MnТФП, проводили в 7 н. растворе гидроксида калия. Катализатор получали методом нанесения органического комплекса из неводного раствора (бензол) на высокодисперсный носитель, гидрофильную ацетиленовую сажу. Воздушные электроды были изготовлены прессованием гидрофобизированных (15 % мас. фторопласта) активного и гидрозапорного слоев с токовым коллектором.

Для определения условий термообработки электродов предварительно проводили дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов катализатора и активных масс на их основе. ДТА осуществляли на лабораторной установке собственного изготовления. В качестве датчика использовали Pt-Pt/Rh термпары. Скорость нагрева печи близка к линейной и составила ~ 6 °/мин. Эталонном служил оксид алюминия. По результатам термического анализа установлено, что на воздухе при 368 (для MnТФП) и 335 °С (для активного слоя с MnТФП) начинаются процессы окисления и деструкции органической составляющей, которые не наблюдаются в указанном интервале температур в инертной атмосфере. Поэтому последующую термическую обработку электродов проводили при 350 °С в течение 50 мин в токе инертного газа (азот).

Циклические *I—E*-кривые снимали с помощью потенциостата ПИ-50-1,1 и программатора ПР-8. В качестве электрода сравнения использовали окисно-ртутный электрод. В тексте и на рисунках потенциалы приведены относительно этого электрода. Циклические вольтамперограммы снимали в интервале $-0.4 \div +0.7$ В в следую-

щей последовательности:

- на воздухе при 30 °С до установления постоянного хода потенциодинамической кривой (исходная);
- изменяя скорость сканирования (*v*) от 10 до 100 мВ/с;
- проводя предокусление и предвосстановление электрода при 0.7 и -0.2 В в процессе циклирования;
- изменяя крайнее катодное значение потенциала (*E*) от -0.1 до -0.4 В;
- изменяя крайнее анодное значение потенциала от 0.1 до 0.7 В;
- изменяя температуру эксперимента (*t*) от 20 до 70 °С;
- снятие *I—E*-кривых в токе кислорода.

Ресурсные возможности воздушных электродов изучали на протяжении 100 заряд-разрядных циклов при следующих параметрах циклической нагрузки: разрядный ток — 100 мА/см²; зарядный — асимметричный ток плотностью 40 мА/см².

На вольт-амперных кривых (рис. 1), полученных для электрода с MnТФП, в исследуемом интервале потенциалов наблюдаются максимумы, отвечающие четырем различным электрохимическим процессам. Так, на катодной кривой в области потенциалов $-0.4 \div -0.15$ В протекает электрохимическое восстановление кислорода с образованием пероксид-иона: $O_2 + H_2O + 2e \rightarrow HO_2^- + OH^-$. В интервале потенциалов $-0.15 \div 0.2$ В в анодной области наблюдается интенсивный максимум, который отвечает электрохимическому окислению образовавшегося HO_2^- до кислорода: $HO_2^- + OH^- - 2e \rightarrow O_2 + H_2O$ [1]. Третий электрохимический процесс в области потенциалов 0.25—0.51 В отвечает обратимому переходу центрального атома $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ [3]. При значениях потенциала

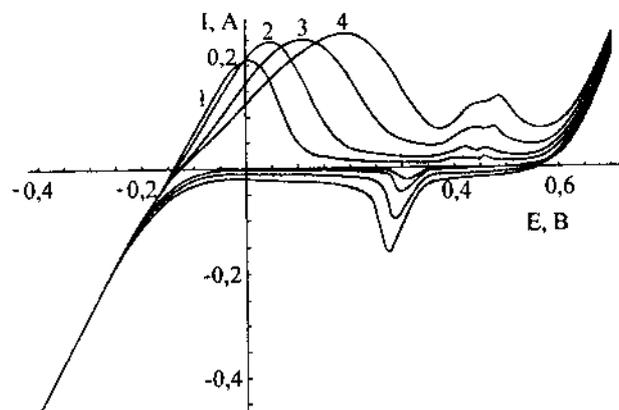


Рис. 1. Циклические *I—E*-кривые для электрода с MnТФП при *v*, мВ/с: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 50; 4 — 100.

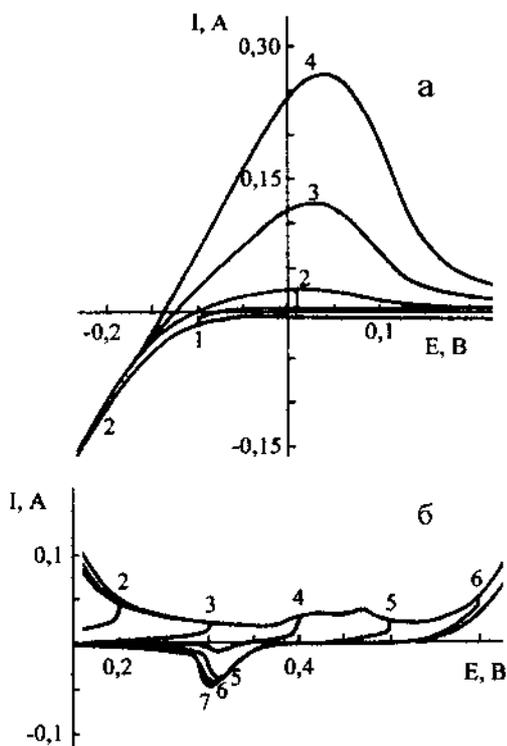


Рис. 2. I — E -кривые для электрода на основе MnТФП: крайнее катодное значение потенциала, В: 1 — -0.1; 2 — -0.2; 3 — -0.3; 4 — -0.4 (а); крайнее анодное значение потенциала, В: 1 — 0.1; 2 — 0.2; 3 — 0.3; 4 — 0.4; 5 — 0.5; 6 — 0.6; 7 — 0.7 (б).

выше 0.5 В происходит разряд ионов гидроксидов с образованием молекулярного кислорода: $4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e$. Изменение скорости сканирования приводит к относительному смещению катодных и анодных максимумов, однако значение $E_{\text{red/ox}}$ (0.35 В) остается величиной постоянной, не зависящей от скорости сканирования. Емкости сдвоенного анодного и соответствующего ему катодного максимума равны по величине и определяются количеством марганца в составе электрода. Разный вид анодного и катодного максимума объясняется, очевидно, ступенчатым протеканием процесса окисления металла. Отношение количества электричества, отвечающего первому анодному и катодному максимуму при потенциале -0.4 В, возрастает с 0.28 до 0.69 при увеличении скорости сканирования от 10 до 100 мВ/с. Это вызвано, очевидно, тем, что наряду с электрохимическим образованием NO_2^- в области катодной поляризации протекает его каталитическое разложение. При этом скорость второго процесса меньше скорости первого. В результате чего происходит накопление пероксид-

иона в порах электрода, причем тем большее, чем выше скорость сканирования.

В случае предварительного электрохимического восстановления электрода интенсивность первого анодного максимума возрастает, а фоновый ток при потенциалах выше 0.3 В увеличивается незначительно. Отношение количества электричества, отвечающего первому анодному максимуму и прошедшего за время экспонирования при потенциале -0.2 В, уменьшается от 0.5 до 0.06 с ростом времени предвосстановления от 0 до 500 с. Электрохимическое предокисление электрода существенно не изменяет характера I — E -кривой. Кривые в катодной области для разного времени предокисления практически сливаются в одну.

Изменение крайнего катодного значения потенциала (рис. 2, а) также влияет на интенсивность анодного максимума, отвечающего окислению NO_2^- . Сопоставление количества электричества, отвечающего восстановлению O_2 (Q_1) и окислению пероксид-иона (Q_2), показало, что при очевидном росте последнего отношение Q_2/Q_1 снижается с 0.52 до 0.44 при увеличении уровня катодной поляризации. Увеличение крайнего анодного значения потенциала (рис. 2, б) приводит вначале к незначительному уменьшению количества электричества, отвечающего первому анодному максимуму, а затем к его стабилизации при достижении потенциала перехода $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. Очевидно, Mn^{4+} катализирует процесс окисления пероксид-иона.

Повышение температуры с 20 до 70 °С (рис. 3)

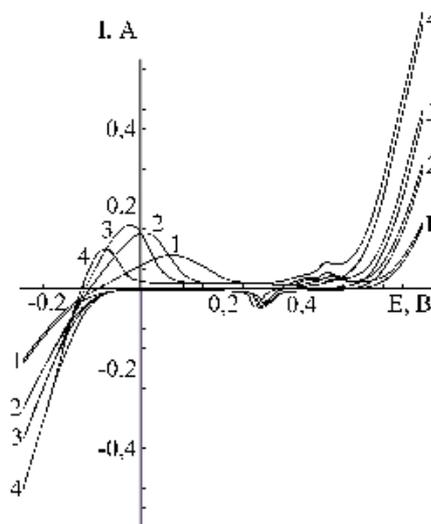


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы для электрода с MnТФП при температуре эксперимента, °С: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 70.

по-разному влияет на тот или иной процесс. Изменение температуры оказывает более значительное влияние на скорость каталитического разложения пероксид-иона, чем на электровосстановление кислорода. Вследствие этого емкость электроокисления HO_2^- проходит через максимум при 40—45 °С. Влияние температуры на обратимый переход центрального иона металла-комплексобразователя незначительно. При смещении начального потенциала сдвоенного анодного и соответствующего ему катодного максимума в отрицательную область наблюдается некоторое увеличение емкости данных максимумов, что вызвано, очевидно, увеличением трехфазной границы вследствие снижения вязкости электролита. Влияние температуры на тангенс угла наклона линейного участка кривых для трех указанных выше процессов описывается следующими уравнениями:

$$\Delta I/\Delta E = 0.3 + 0.0434t \quad (\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^-),$$

$$\Delta I/\Delta E = -0.37 + 0.0459t \quad (\text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2),$$

$$\Delta I/\Delta E = 0.57 + 0.0608t \quad (\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2).$$

Использование кислорода в качестве газа-окислителя приводит к увеличению электрохимической активности в ~1.7 раза, при этом соотношение емкости анодного и катодного максимумов для воздуха и кислорода одинаковое, ~0.34. На протекание остальных процессов концентрация кислорода не оказывает существенного влияния.

Поведение электродов в условиях воздействия циклической нагрузки обусловлено устойчивостью комплекса $\text{Mn}(\text{III})$ к действию иона-окислителя HO_2^- , образующегося в результате электровосстановления кислорода. Весь цикл ресурсных испытаний можно разбить на 3 стадии. На первой, приблизительно 20 заряд-разрядных циклов, происходит пропитка активного слоя, в результате чего улучшаются электрохимические характеристики в катодной области. Емкость переходного процесса $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ достигает максимального значения. При этом отношение количества электричества, пошедшего на восстановление O_2 и окисление HO_2^- , составило ~0.53. На второй стадии (20—70 циклов) происходит медленное ухудшение характеристик как в катодной, так и в анодной области. Основной причиной, вероятно, является разрушение лиганда пероксид-

ионом и переход Mn^{3+} в объем электролита, о чем свидетельствует уменьшение площади максимума обратимого перехода на ~80—90 %. К 80-му циклу соотношение емкости анодного и катодного максимумов становится близким к 1. Очевидно, из-за отсутствия в порах Mn^{n+} не происходит химическое разложение пероксид-иона, а электрохимическая реакция протекает на границе раздела каталитически активного и гидрозатворного слоев. На зарядной кривой достигается максимальная величина площади, отвечающая электроокислению HO_2^- . На третьей стадии (70—100 циклов) все характеристики электрода резко ухудшаются, а максимум, связанный с обратимым переходом центрального атома металла, практически отсутствует. Происходит, очевидно, механическое разрушение каталитически активного слоя под действием пероксид-иона.

Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что используя комплекс марганца с тетрафенилпорфирином, можно получить эффективный катализатор восстановления кислорода для воздушного (кислородного) газодиффузионного электрода.

РЕЗЮМЕ. Методом циклічної вольтамперометрії вивчено окиснювально-відновну поведінку комплексу $\text{Mn}(\text{III})$ з тетрафенілпорфірином у складі кисневого газодифузійного електроду в лужному розчині. Різні режими електрохімічних досліджень дозволили ідентифікувати процеси, які спостерігаються на $I-E$ -кривих.

SUMMARY. Oxidation-reduction behavior of $\text{Mn}(\text{III})$ complex with tetraphenylporphyrin forming part of oxygen gas-diffusion electrode in alkaline solution has been studied with cyclic voltammometry. The various conditions of electrochemical researches have allowed to identify the processes observing on the $I-E$ -curves.

1. Яцимирский К.Б. // Успехи химии. -1990. -59, № 12. -С. 1960—1971.
2. Кублановский В.С., Пирский Ю.К., Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. // Вопросы химии и хим. технологии. Спец. вып. -1999. -№ 1. -С. 206—208.
3. Петров А.В., Базанов М.И., Силинг С.А. и др. // Тез. докл. V Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики". -Саратов, 2002. -С. 132—134.
4. Базанов М.И. // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. -Иваново, 1991.