

3. Banfield F. H., Kenyon J. On the constitution of product condensation of β -phenyl-hydroxylamine with acetone.— J. Chem. Soc., 1926, N 7, p. 1612—1629.
4. Holmes R. Reduction potential a. effect of ortho substituents on dimerisation of aromatic nitrosocompounds.— J. Org. Chem., 1964, **29**, N 10, p. 3076—3078.
5. Дубина В. Л., Бурмистров К. С. Окислительно-восстановительные потенциалы систем N-аренсульфамидофенол-N-аренсульфонилхинонимин.— Журн. орган. химии, 1977, **13**, № 2, с. 376—380.
6. Джонсон К. Уравнение Гаммета / Пер. с англ.— М. : Мир, 1977, с. 13.
7. Бурмистров К. С., Бурмистров С. И. Окислительно-восстановительные потенциалы N-арилхинониминов.— Укр. хим. журн., 1978, **44**, № 8, с. 832—835.
8. Fieser L. F. The potentials of some unstable oxidation—reduction systems.— J. Amer. Chem. Soc., 1930, **52**, N 12, p. 4915—4940.

Днепропетр. хим.-технолог. ин-т

Поступила 10.07.84

УДК 541.183.3:546.26

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ, АКТИВИРОВАННЫХ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫМИ N₄-КОМПЛЕКСАМИ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

К. А. Радюшкина, М. Р. Тарасевич, Е. М. Новикова, В. С. Кублановский

Одним из путей замены катализаторов из дефицитных и драгоценных материалов для воздушных (кислородных) электродов электрохимических генераторов является применение в качестве катализаторов для углеродных материалов органических N₄-комплексов металлов [1]. В ряде случаев, особенно в щелочных растворах, активность таких катализаторов близка к активности платины [2]. Однако стабильность N₄-комплексов металлов в щелочных и кислых растворах недостаточна. Термическая обработка нанесенных на уголь N₄-комплексов металлов при 800—900° в инертной атмосфере позволяет получить активные катализаторы, обладающие высокой стабильностью, для кислородных электродов [3]. Существенное влияние на активность пиролизованных комплексов оказывает природа углеродного носителя [4]. В последние годы разработан экспериментальный активный уголь (А-3), для которого кинетические параметры процесса электровосстановления кислорода в широком интервале pH близки к данным платинового электрода [5]. Интересно было исследовать кинетику реакции катодного восстановления кислорода на пиролизованных на угле А-3 N₄-комплексах cobальта и железа.

Измерения выполнены на плавающих газодиффузионных электродах, представляющих собой очень тонкий слой катализатора, нанесенный на пористую гидрофобную и электропроводную подложку из гидрофобизированной сажи [6]. Катализатор в количестве, не превышающем 1 мг/см², наносили на подложку без связующего и не подвергали дополнительным термическим воздействиям. Количество катализатора определяли по привесу подложки. Катализатор готовили следующим образом: уголь А-3 пропитывали раствором органического комплекса (10 вес. %) в диметилформамиде, затем растворитель выпаривали на водяной бане, а получившуюся смесь подвергали термической обработке в атмосфере гелия при температуре 800° в течение 30 мин. В работе использовали органические комплексы тетра(*n*-метоксифенил)порфирины кобальта (СоТМФП) и железа (FeТМФП).

Эксперименты проводили в 1 н. растворах KOH и H₂SO₄ марки «кос. ч.», приготовленных на дважды перегнанной дистиллированной воде. Кривые зарядения электрода измеряли в атмосфере инертного газа, поляризационные кривые — в атмосфере кислорода. Для сравнения такие же измерения были выполнены на исходных комплексах СоТМФП

и FeTMФП, а также на соединениях, полученных в результате пиролиза исходных комплексов без носителя. Потенциалы приведены относительно водородного электрода сравнения в том же растворе.

На рис. 1, а и б приведены стационарные поляризационные кривые в полулогарифмических координатах электровосстановления кислорода на исследуемых катализаторах в 1 н. KOH. Исходные комплексы СоTMФП и FeTMФП имеют достаточно высокую по сравнению с подложкой активность в реакции электровосстановления O_2 : величина

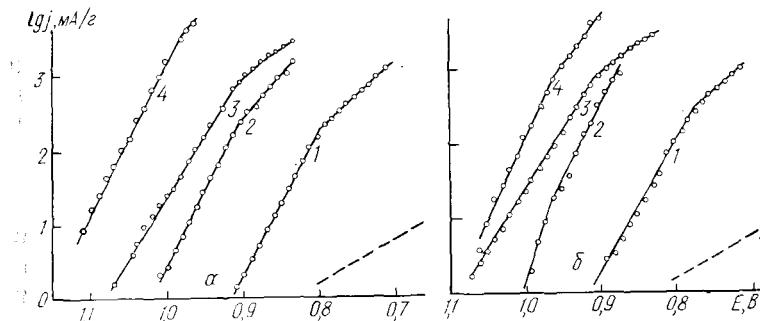


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления O_2 в 1 н. KOH. а: 1 — FeTMФП; 2 — FeTMФП, прогретый при 800° ; 3 — уголь А-3, обеззоленный и восстановленный в H_2 ; 4 — уголь А-3+10 % FeTMФП, прогретый при 800° . б: 1 — СоTMФП; 2 — СоTMФП, прогретый при 800° ; 3 — уголь А-3, обеззоленный и восстановленный в H_2 ; 4 — уголь А-3+10 % СоTMФП, прогретый при 800° . Пунктир — гидрофобная электропроводная подложка.

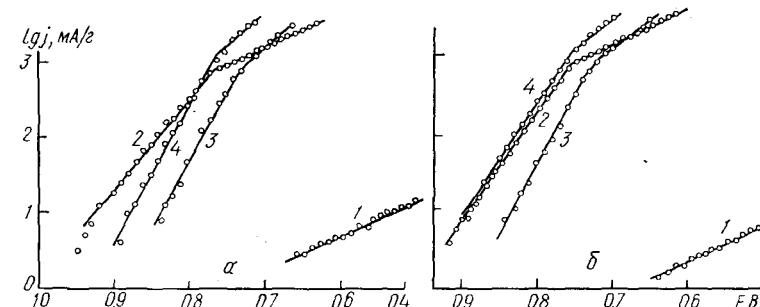


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления O_2 в 1 н. H_2SO_4 . а: 1 — FeTMФП; 2 — FeTMФП, прогретый при 800° ; 3 — уголь А-3, обеззоленный и восстановленный в H_2 ; 4 — уголь А-3+10 % FeTMФП, прогретый при 800° . б: 1 — СоTMФП; 2 — СоTMФП, прогретый при 800° ; 3 — уголь А-3, обеззоленный и восстановленный в H_2 ; 4 — уголь А-3+10 % СоTMФП, прогретый при 800° .

стационарного потенциала, устанавливающегося в атмосфере кислорода, составляет 0,92 и 1 В соответственно. Скорость электровосстановления кислорода в интервале потенциалов от стационарного до 0,8 В (то есть в области потенциалов первого наклона) на СоTMФП и FeTMФП почти одинакова. Различие в активности для комплексов, содержащих кобальт и железо, появляется после их прогрева в инертной атмосфере при 800° (рис. 1, а и б, кривые 2). Из сравнения кривых 3 и 4 видно, что введение FeTMФП и СоTMФП в активный уголь А-3 с последующей термообработкой смеси приводит к увеличению электрокаталитической активности угля. Более высокая активность достигается с комплексом, содержащим железо.

В кислой среде электровосстановление O_2 на исходных комплексах СоTMФП и FeTMФП начинается при потенциалах, отрицательнее 0,7 В (рис. 2, а и б). Активность комплексов низка. Как и в щелочном растворе, скорость электровосстановления кислорода на FeTMФП выше, чем на СоTMФП (рис. 2, а и б, кривые 1). Термообработка этих соединений без угольного носителя позволяет получить катализатор, активность которого на несколько порядков превышает активность

СоТМФП и FeТМФП (рис. 2, *a* и *b*, кривые 2). В кислой среде при небольших поляризациях термообработанные СоТМФП и FeТМФП являются более активными катализаторами восстановления кислорода, чем модифицированный активный уголь А-3. В отличие от щелочного раствора в 1 н. H₂SO₄ после термообработки комплексов FeТМФП активнее СоТМФП. При введении СоТМФП и FeТМФП в уголь А-3 с последующей термообработкой получается катализатор, для которого поляризационная кривая смешена на 60 мВ в сторону более положительных потенциалов по сравнению с углем А-3. Однако катализатор, полученный при пиролизе FeТМФП на угле А-3, в области небольших поляризаций менее активен, чем FeТМФП, пиролизованный без носителя. Из сравнения кривых 4 на рис. 2, *a* и *b* видно, что при более высоких поляризациях скорость электровосстановления O₂ на катализаторе, полученном при пиролизе СоТМФП на угле, выше, чем для катализатора, содержащего продукты пиролиза FeТМФП на угле.

Известно, что использование плавающего газодиффузионного электрода позволяет при соблюдении определенных условий устранить диффузионные ограничения по подаче кислорода к внешней поверхности зерен угля, то есть обеспечить внутрикинетический режим работы электрода. Ток при этом определяется кинетикой собственно электрохимической реакции. Внутрикинетический режим характеризуется тем, что толщина активного слоя и размер зерен угольного материала меньше величин характерной длины диффузионного ($\lambda_{\text{диф}}$) и омического ($\lambda_{\text{ом}}$) процессов. Эти величины можно рассчитать по уравнению [7]

$$\lambda_{\text{диф}} = \left(\frac{nFDC_0}{S_k i_0} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\eta}{2b} \right) \text{ и } \lambda_{\text{ом}} = \left(\frac{RT/nF}{\rho S_k i} \right)^{1/2},$$

где D — эффективный коэффициент диффузии O₂; C_0 — концентрация O₂ в объеме раствора; S_k — истинная поверхность катализатора (см² в см³ слоя); i_0 — плотность тока обмена; i — плотность тока при данном потенциале; η — перенапряжение; b — величина наклона линейного участка тафелевской зависимости; ρ — эффективное сопротивление, Ом·см.

Кинетические параметры реакции электровосстановления кислорода ($\partial E / \partial \lg i$, мВ)

| Катализатор | 1 н. KOH | | 1 н. H ₂ SO ₄ | |
|--|----------|-------|-------------------------------------|-------|
| | b_1 | b_2 | b_1 | b_2 |
| СоТМФП | 60 | 120 | 210 | — |
| FeТМФП | 55 | 110 | 210 | — |
| СоТМФП _{800°} | 30 | 50 | 70 | 210 |
| FeТМФП _{800°} | 50 | 90 | 80 | 210 |
| А-3, обеззоленный и восстановленный в H ₂ | 60 | 120 | 60 | 120 |
| (А-3+10 % СоТМФП) _{800°} | 45 | 80 | 60 | 130 |
| (А-3+10 % FeТМФП) _{800°} | 50 | — | 60 | 120 |

Расчет, проведенный при потенциалах первого линейного участка тафелевской зависимости в 1 н. KOH, показал, что при потенциале 0,98 В для угля А-3 $\lambda_{\text{диф}}=200$, $\lambda_{\text{ом}}=1000$ мкм. Эти величины существенно превышают размер зерна и толщину слоя катализатора.

В таблице приведены кинетические параметры реакции электровосстановления O₂ на исследованных катализаторах. Величина наклона тафелевских зависимостей (b) для катализаторов из СоТМФП и FeТМФП и продуктов их термообработки в кислом и щелочном растворах практически одинакова. Для катализаторов, полученных путем термообработки СоТМФП и FeТМФП на угле А-3, величины наклонов в обоих растворах совпадают с данными для чистого угля А-3. При

исследовании зависимости кинетики реакции электровосстановления O_2 на угле А-3 от рН раствора [5] было установлено, что в интервале рН 0,3—14 поляризационные кривые имеют два тафелевских наклона: $b_1 = \frac{2,3RT}{F}$ и $b_2 = \frac{2 \cdot 2,3RT}{F}$, причем переход от b_1 к b_2 наблюдается при потенциалах вблизи 0,8 В. Авторы работы [5] предположили, что изменение кинетики восстановления O_2 на угле при потенциалах, положительнее 0,8 В, связано с присутствием на поверхности угля определенных форм оксидов. Близость величин b_1 в щелочном растворе и b_1, b_2 в кислом растворе для угля А-3 и катализаторов, полученных путем пиролиза СоТМФП и FeТМФП на угле А-3, указывает на то, что механизм электровосстановления O_2 для этих катализаторов одинаков*.

Таким образом, пиролиз СоТМФП и FeТМФП на угле позволяет получить катализатор, превосходящий по активности уголь А-3, особенно в кислой среде. Механизм реакции электровосстановления O_2 в данном случае не меняется. На пиролизованных без носителя СоТМФП и FeТМФП механизм электровосстановления O_2 , по-видимому, отличается от механизма этой реакции на исходных соединениях.

1. Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А. Катализ и электрокатализ металлопорфирина-ми.— М.: Наука, 1982.—166 с.
2. Радюшкина К. А., Бурштейн Р. Х., Березин Б. Д. Восстановление кислорода на угле, активированном фталоцианинами железа и кобальта.— Электрохимия, 1973, 19, № 3, с. 410—412.
3. А. с. 542416 (СССР). Способ изготовления кислородного электрода топливного элемента / О. А. Левина, К. А. Радюшкина.— Опубл. в Б. И., 1977, № 27.
4. Radjushkina K. A. N₄-complexes and high-molecular compounds on their basis as electrocatalyst of processes involving oxygen containing particles.— J. Res. Catal. Hokkaido Univ., 1982, 30, N 3, p. 155—165.
5. Кислородная реакция на углеродных материалах. Влияние рН раствора на электровосстановление кислорода на активированном угле / И. А. Кукушкина, Г. В. Штейнберг, М. Р. Тарасевич, В. С. Багоцкий.— Электрохимия, 1981, 17, № 2, с. 234—240.
6. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах / Г. В. Штейнберг, И. А. Кукушкина, В. С. Багоцкий, М. Р. Тарасевич.— Там же, 1979, 15, № 5, с. 527—532.
7. Макрокинетика процессов в пористых средах / Ю. А. Чизмаджев, В. С. Маркин, М. Р. Тарасевич, Ю. Г. Чирков.— М.: Наука, 1971.—364 с.

Ин-т электрохимии АН СССР, Москва
Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР, Киев

Поступила 05.07.84

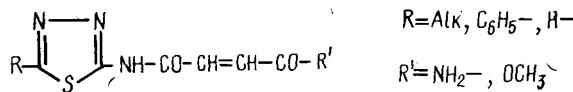
УДК 543.253:547.7.462:577.15/17

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРИЛАМИДОВ БУТЕНДИОВОЙ КИСЛОТЫ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

В. А. Шаповалов, В. П. Черных, В. И. Кабачный, Е. М. Сопельник

Применение принципа линейности свободных энергий к величинам полярографических потенциалов полуволн ($E_{1/2}$) позволяет установить определенное соответствие между $E_{1/2}$ и реакционной способностью органических соединений и на основании этого оценить некоторые детали их строения.

Продолжая исследования в области изучения реакционной способности производных дикарбоновых кислот [1], мы изучили электрохимическое восстановление гетериламидов бутендиовой кислоты строения



* Согласно предварительным данным зависимость скорости реакции электровосстановления O_2 от рН на этих катализаторах такая же, как на угле А-3, $\partial E/\partial \text{pH} = -50 \text{ мВ}$ в области первого и второго наклонов.