

УДК 541.135+547

## Локализация химической реакции в процессе непрямого электросинтеза в пористом гидрофобизированном электроде

Ю. В. САЛТЫКОВ, В. Л. КОРНИЕНКО, И. С. ВАСИЛЬЕВА

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: chem@krsk.infotel.ru

(Поступила 29.12.2000)

### Аннотация

Рассмотрен процесс непрямого электросинтеза как перспективный экологически чистый метод получения органических веществ и оценена доля протекания химической реакции между интермедиатом, электрохимически генерированным в пористом гидрофобизированном электроде, и реагентом (субстратом), находящимся в растворе электролита, вне порового объема электрода. Проведено теоретическое рассмотрение и экспериментальная проверка возможности протекания химической реакции в поровом объеме электрода и в объеме электролита вне порового объема для реакций первого и второго порядков. Показано, что при достаточно большой константе скорости химической реакции доля процесса, протекающего внутри порового объема электрода, может быть практически равна единице. При первом порядке по реагенту химическая реакция протекает в основном вне порового объема электрода.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время достаточно широко известны процессы электросинтеза в пористых гидрофобизированных электродах (ГФЭ), когда целевой продукт априорно образуется в поровом объеме электрода [1–3]. Одним из наиболее исследованных процессов такого рода является получение пероксида водорода из кислорода в щелочных средах в сажем ГФЭ [3, 4]. На основе этого процесса можно создать новые высокоэффективные технологии непрямого *in situ* электрохимического синтеза. В данном случае суть непрямого электросинтеза заключается в электрохимической генерации пероксида водорода (интермедиата) и его последующей химической реакции с реагентом-субстратом непосредственно в растворе электролита.

Примером таких процессов является окисление бурого угля [5, 6] и формальдегида [7] синтезированным в ГФЭ из  $O_2$  пероксидом водорода.

Можно предположить, что при осуществлении процесса непрямого электросинтеза последующая химическая реакция протекает как в объеме электролитной камеры, так и в поровом объеме электрода. В первом случае реакция происходит между субстратом и диффундировавшим из электрода интермедиатом, во втором – между диффундировавшим в пористый электрод субстратом и генерируемым в электроде интермедиатом. Естественно возникает вопрос о распределении процесса в поровом объеме электрода и в объеме электролита вне порового объема.

В настоящей работе мы попытались теоретически оценить долю химической реакции, протекающей внутри порового объема электрода, в процессе непрямого электросинтеза.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Естественно предположить, что при прочих равных условиях распределение хими-

ческой реакции в процессе непрямого электросинтеза между объемом электролитной камеры и поровым объемом электрода при различных кинетических порядках реакции должно осуществляться по-разному. Мы считаем, что наиболее распространенными случаями являются первый порядок по реагенту (субстрату), первый порядок по интермедиату и второй порядок реакции между ними, поэтому в дальнейшем ограничимся их рассмотрением.

В случае первого порядка по реагенту доля реакции в поровом объеме электрода заведомо мала, поскольку концентрация реагента в объеме электрода всегда меньше, чем вне порового объема. Поэтому процесс в основном протекает в объеме электролитной камеры.

#### Первый порядок по интермедиату

В этом случае можно ожидать, что доля реакции в поровом объеме электрода достаточно высока, поскольку концентрация интермедиата здесь всегда намного выше, чем в объеме электролитной камеры [8, 9]. Для определения этой доли необходимо иметь общую систему уравнений, характеризующих распределение концентраций реагирующих веществ и их потоков как в объеме электролита, так и в поровом объеме электрода, а также распределение поляризации внутри электрода.

Чтобы облегчить решение принятой системы уравнений, нами сделаны следующие упрощения: концентрация реагента во всем объеме электролитной камеры постоянна, ток обмена, эффективная удельная поверхность электродкатализатора, коэффициент диффузии интермедиата и удельная электропроводность не зависят от концентраций реагента и интермедиата. В этом случае распределение концентрации интермедиата ( $C$ ) и поляризации внутри электрода ( $\phi$ ) для внутрикинетического режима имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d^2 C}{dx^2} &= \frac{kC}{D_{\text{эф}}} - \frac{S_{\text{эф}} i_0}{D_{\text{эф}} nF} \exp \frac{\phi}{b} \\ \frac{d^2 \phi}{dx^2} &= \frac{S_{\text{эф}} i_0}{\kappa_{\text{эф}}} \exp \frac{\phi}{b} \end{aligned} \quad (1)$$

где  $x$  – расстояние от фронтальной поверхности электрода,  $k$  – константа скорости ре-

акции,  $D_{\text{эф}}$  – эффективный коэффициент диффузии интермедиата,  $S_{\text{эф}}$  – эффективная удельная поверхность электродкатализатора,  $i_0$  – ток обмена,  $n$  – число электронов,  $F$  – число Фарадея,  $b$  – наклон кривой поляризации на гладком электроде в Тафельских координатах,  $\kappa_{\text{эф}}$  – эффективная удельная электропроводность.

Можно показать, что при  $x=0$ , т.е. на фронте электрода, справедливо следующее приближенное уравнение:

$$-\frac{S_{\text{эф}} i_0 \Delta}{D_{\text{эф}} nF} \exp \frac{\phi_0}{b} = \frac{\kappa_{\text{эф}}}{D_{\text{эф}} nF} \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x=0} + \frac{k \Delta^2}{2D_{\text{эф}}} \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} \quad (2)$$

где  $D$  – толщина электрода.

Обозначим через  $\alpha$  долю тока, приходящегося на образование интермедиата, выносимого из электрода в объем электролита. Тогда, учитывая, что поток интермедиата, выносимого с единицы поверхности электрода,

$$\text{равен } D_{\text{эф}} \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0}, \text{ и переходя к плотности тока,}$$

$$\text{будем иметь } \alpha i = D_{\text{эф}} nF \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0}. \text{ При } x=0 \text{ по}$$

$$\text{закону Ома } \kappa_{\text{эф}} \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x=0} = i, \text{ где } i - \text{габаритная}$$

плотность тока на электроде. В итоге после элементарных преобразований получим следующее уравнение:

$$\alpha = \frac{2D_{\text{эф}}}{\Delta^2 k} \left( \frac{\Delta S_{\text{эф}} i_0 \exp(\phi_0/b)}{i} + 1 \right) \quad (3)$$

Таким образом, мы нашли долю процесса  $\alpha$ , приходящегося на объем электролитной камеры. Искомая доля процесса, приходящегося на поровый объем электрода, соответственно равна  $b = 1 - \alpha$ . Следует отметить некоторую некорректность уравнения (3), связанную с допущениями, которые были приняты при решении исходной системы уравнений (1). При достаточно большой величине  $\alpha$  расчеты по уравнению (3) носят только оценочный характер, а при  $\alpha > 1$  теряют физический смысл.

Уравнение (3) громоздко, но его можно упростить. Несложно показать, что известную поляризационную зависимость для внутрикинетического режима на ГФЭ [10] можно представить в виде  $i = 2i_0 S_{\text{эф}} L_{\kappa} \sqrt{\exp(\phi_0/b) - 1}$  где  $L_{\kappa}$  – характерная длина процесса, рав-

ТАБЛИЦА 1

Доля тока, приходящегося на образование интермедиата, выносимого из электрода, при различных относительной толщине электрода и константе скоростей реакции ( $D_{эф} = 0.5 \times 10^{-10}$  с/(моль $\cdot$ см $^2$ ),  $\exp(\phi_0/2b) = 10$ , толщина электрода  $10^{-3}$  м)

Константа скорости реакции, с $^{-1}$	Относительная толщина электрода			
	1	5	10	50
1	$5 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-2}$
$10^{-1}$	$5 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-2}$	0.25
$10^{-2}$	$5 \times 10^{-2}$	0.25	0.5	@1
$10^{-3}$	0.5	@1	@1	@1

ная  $\sqrt{\frac{\kappa_{y\delta} RT}{FS_{y\delta} i_0}}$  [10]. Подставляя это  $i$  в (3) и учитывая, что при достаточно больших поляризациях  $\exp(\phi_0/b) \gg 1$ , получаем приближенное выражение:

$$\alpha = \frac{D_{y\delta} \delta}{\Delta^2 k} \exp(\phi_0/2b) \tag{4}$$

где  $d$ , равная  $D/L_k$ , – относительная толщина электрода. Из уравнения (4) следует, что  $\alpha$  зависит от параметров электрода (величины  $D_{эф}$ ,  $d$ ,  $D$ ), поляризации электрода  $\phi_0$  и константы скорости реакции  $k$ . При определенных значениях этих величин  $\alpha$  может быть очень мала.

В табл. 1 приведены значения  $\alpha$  при различных относительной толщине электрода и константе скорости реакции.

Видно, что при достаточно большой константе скорости реакции и малой относительной толщине электрода химическая реакция в процессе непрямого электросинтеза может практически полностью протекать в поровом объеме электрода.

*Второй порядок реакции*

Если реакция между реагентом и интермедиатом имеет второй порядок, то рассмотрение изучаемого нами вопроса значительно усложняется. Исходная система уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{d^2 C_p}{dx^2} = \frac{k C C_p}{D_p} \\ \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{k C C_p}{D_{y\delta}} - \frac{S_{y\delta} i_0}{D_{y\delta} nF} \exp \frac{\phi}{b} \\ \frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{S_{y\delta} i_0}{\kappa_{y\delta}} \exp \frac{\phi}{b} \end{cases} \tag{5}$$

где  $D_p$  – эффективный коэффициент диффузии реагента,  $C_p$  – концентрация реагента (субстрата) в поровом объеме электрода, остальные обозначения те же, что и для системы (1).

Система (5) может быть решена только после соответствующих упрощений. Мы предлагаем приближенное решение системы (5), во многом схожее с решением системы (1). В итоге получается следующее выражение:

$$\tilde{N}_{p0} \alpha + C_0 \beta = \frac{2D_{y\delta}}{\Delta^2 k} \left( \frac{\Delta S_{y\delta} i_0 \exp(\phi_0/b)}{i} + 1 \right) \tag{6}$$

где  $C_{p0}$  и  $C_0$  – концентрации реагента и интермедиата на фронте электрода соответственно.

Уравнение (6) можно привести к более удобному виду, подобно уравнению (3). В результате получается приближенное уравнение

$$\tilde{N}_{p0} \alpha + C_0 \beta = \frac{D_{y\delta} \delta}{\Delta^2 k} \exp(\phi_0/b) \tag{7}$$

При достаточно больших значениях  $k$ , когда выполняется условие  $\frac{D_{y\delta} \delta}{\Delta^2 k} \exp \frac{\phi_0}{2b} \ll 1$ , не-

сложно найти приближенное решение (7) относительно  $\alpha$ . Если принять, что  $C_{p0} \gg C_0$ , нетрудно видеть, что должно соблюдаться условие  $\alpha \approx 0$ . Значение  $C_0$  можно найти при предположении, что скорость химической реакции в объеме электролитной камеры равна  $\alpha i$ , и приняв, что отношение объема электролитной камеры к видимой поверхности электрода равно 1. Тогда  $C_0 = \frac{\alpha i}{I_{p0} k n F}$ . Подставив в (7) значения  $C_0$  и  $b = 1$ , после элементарных преобразований получим

$$\alpha \left( k C_{p0} + \frac{i}{I_{p0} n F} \right) = \frac{D_{y\delta} \delta}{\Delta^2} \exp \frac{\phi_0}{2b} \tag{8}$$

В случае очень быстрой химической реакции  $k C_{p0} \gg \frac{i}{I_{p0} n F}$ , тогда для  $\alpha$  имеем

$$\alpha = \frac{D_{y\delta} \delta}{\Delta^2 k C_{p0}} \exp \frac{\phi_0}{2b} \tag{9}$$

В (9)  $\alpha$  зависит от концентрации реагента в электролитной камере  $C_{p0}$ . Из этого следует, что в случае реакции второго порядка  $\alpha$  непрерывно увеличивается в течение элект-

ТАБЛИЦА 2

Значения  $\alpha$  при различных концентрации реагента и относительной толщине электрода ( $D_{\phi} = 0.5 \times 10^{-10}$  с/ (моль  $\times$ г),  $\exp(f_0/2) = 10$ ,  $D = 10^{-3}$  м,  $k = 0.2$  л(с жоль))

Концентрация реагента, моль/л	Относительная толщина электрода			
	1	5	10	50
10	$5 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-2}$
1	$5 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-2}$	0.25
0.5	$2.5 \times 10^{-3}$	$1.25 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-2}$	@1
0.1	$5 \times 10^{-2}$	0.125	0.25	@1

ролиза по мере уменьшения  $C_{p0}$ . Может наблюдаться случай, когда в начале электролиза процесс практически полностью протекает в поровом объеме электрода, а в конце электролиза – практически полностью в объеме электролитной камеры.

В табл. 2 приведены значения  $\alpha$  при различной концентрации реагента в электролитной камере и разной относительной толщине электрода. Видно, что при различной концентрации реагента в электролитной камере процесс может практически полностью протекать как в поровом объеме электрода, так и в объеме электролитной камеры.

В том случае, когда  $kC_{p0} \ll \frac{i}{C_{p0}nF}$ , для  $\alpha$  имеем следующее выражение:

$$\alpha = \frac{\delta C_{p0} n F D_{\phi}}{\Delta^2 i} \exp \frac{\phi_0}{2b} \quad (10)$$

В этом случае  $\alpha$  не зависит от константы скорости химической реакции.

В табл. 3 приведены значения  $\alpha$ , рассчитанные по уравнению (10). Видно, что при различных значениях относительной толщины электрода и параметра  $l$  доля реакции, протекающей в объеме электролитной каме-

ТАБЛИЦА 3

Значения  $\alpha$ , рассчитанные по уравнению (10) при различных значениях  $l$  и относительной толщины электрода  $d$

$l, \text{ м}$	Относительная толщина электрода			
	1	5	10	50
0.001	$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$
0.01	$1 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-2}$
0.04	$4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-2}$
0.1	$1 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-2}$	0.1	0.5

ры, различна, что открывает перспективы для управления процессом непрямого электросинтеза путем его перераспределения в поровый объем электрода или в электролитную камеру.

Наши теоретические оценки были сопоставлены с экспериментальными результатами, полученными в условиях, описанных в [7], где предполагается, что реакция между интермедиатом ( $\text{HO}_2^-$ ) и реагентом ( $\text{НСОН}$ ) происходит в объеме электролита. Мы провели расчет концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в катодитной камере в предположении, что вся реакция протекает вне электрода при следующих условиях эксперимента: общий ток на электроде 0.25 А, выход по току  $\text{H}_2\text{O}_2$  100 %, объем катодитной камеры 0.02 л. Тогда скорость его наработки составляет  $1.29 \times 10^{-6}$  моль/(с  $\times$ л). Измеренная нами константа скорости взаимодействия формальдегида с пероксидом водорода в среде  $\text{NaOH}$  с первоначальной концентрацией последнего 0.5 М при 20 °С составляет 0.023 л/(моль  $\times$ с). Если принять, что скорость изучаемой реакции равна скорости образования пероксида водорода, то концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  в электролите равна  $1.2 \times 10^{-2}$  моль/л.

Мы провели экспериментальное определение содержания  $\text{H}_2\text{O}_2$  в катодитной камере при окислении формальдегида до муравьиной кислоты в условиях [7] на протяжении всего электролиза при начальной концентрации формальдегида 0.5 моль/л и плотности тока 500 А/м<sup>2</sup>. Результаты анализа показали, что содержание  $\text{H}_2\text{O}_2$  не превышало  $5 \times 10^{-4}$  моль/л в течение всего времени электролиза.

Таким образом, концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  в катодите значительно меньше ожидаемой при варианте протекания реакции в объеме катодита. Исходя из этого можно полагать, что в случае [7] значительная доля химической реакции происходит внутри электрода.

## ВЫВОДЫ

1. В процессе непрямого электросинтеза доля химической реакции, протекающей внутри порового объема электрода, при достаточно большой константе скорости химической реакции может быть практически равна единице.

2. Распределение химической реакции в процессе непрямого электросинтеза между объемом электролитной камеры и поровым объемом электрода различно при различных порядках реакции.

3. При втором порядке реакции может наблюдаться случай, когда в начале процесса химическая реакция практически полностью протекает в поровом объеме электрода, а в конце – практически полностью в объеме электролитной камеры.

4. Экспериментально установлено, что в процессе непрямого электрохимического окисления формальдегида *in situ*  $\text{HO}_2^-$ , генерированным из  $\text{O}_2$  в ГФЭ, химическая реакция практически полностью протекает в поровом объеме ГФЭ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. Л. Корниенко, Г. А. Колягин, Г. В. Корниенко и др., В сб.: Интенсификация электрохимических процессов, Наука, Москва, 1988, с. 140.
- 2 В. Л. Корниенко, Ю. В. Салтыков, *Электрохимия*, 31 (1995) 675.
- 3 В. Л. Корниенко, Г. А. Колягин, Ю. В. Салтыков, *Журн. прикл. химии*, 72 (1999) 353.
- 4 O. Špalek, J. Valej, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 46 (1981) 2052.
- 5 Г. А. Колягин, Т. П. Милошенко, В. Л. Корниенко, *ХТТ*, 5 (1998) 50.
- 6 Т. П. Милошенко, Г. А. Колягин, В. Л. Корниенко и др., Пат. 20911430 РФ, 1997.
- 7 В. Л. Корниенко, Г. А. Колягин, И. С. Васильева, *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 681.
- 8 Ю. М. Чизмаджев, В. С. Маркин, М. Р. Тарасевич, Ю. Г. Чирков, *Макрокинетика процессов в пористых средах*, Наука, Москва, 1971.
- 9 O. Špalek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 43, 10 (1978) 2499.
- 10 O. Špalek, *Ibid.*, 42, 12 (1977) 2747.

