

УДК 541.138

DOI: 10.15372/KhUR20170506

Исследование влияния текстуры газодиффузионных электродов на основе ацетиленовой сажи А 437-Э на эффективность электросинтеза H_2O_2 из O_2

В. Л. КОРНИЕНКО¹, Г. А. КОЛЯГИН¹, Г. В. КОРНИЕНКО^{1,2}, В. А. ПАРФЕНОВ¹, А. С. АШИХИН²

¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, ФИЦ “КНЦ СО РАН”, Красноярск, Россия

E-mail: kvl@icct.ru

²Сибирский государственный университет науки и технологий им. Академика М. Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

(Поступила 09.06.17; после доработки 14.09.17)

Аннотация

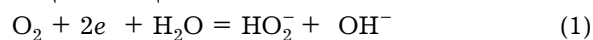
Исследовано влияние текстурных характеристик газодиффузионных электродов (ГДЭ) на основе ацетиленовой сажи А 437-Э на эффективность процесса электросинтеза H_2O_2 из O_2 в кислом растворе. Определены текстурные характеристики исходного материала А 437-Э и его смесей с гидрофобизатором фторопластом-4Д (Ф-4Д) методом низкотемпературной адсорбции азота (НТАА). Рассчитаны константы скорости разложения пероксида водорода $K_{\text{хим}}$ на этих материалах в кислом растворе. Исследована зависимость электрохимической активности ГДЭ от количественного содержания Ф-4Д в рабочем слое и определена селективность процесса γ . Установлено, что текстура рабочего слоя ГДЭ играет большую роль в формировании высоко развитой поверхности трехфазного контакта и определяет эффективность удаления целевого продукта из порового объема электрода. Лучшие показатели достигнуты в случае электродов с малым содержанием гидрофобизатора при сравнительно высокой гидрофильной пористости. Незначительная микропористость композитов рабочих слоев обеспечивает малые потери целевого продукта за счет гетерогенного разложения и его эффективное удаление из электрода. Получены данные по кинетике накопления пероксида водорода в процессе электросинтеза из O_2 в кислом растворе при плотности тока 150 mA/cm^2 в ГДЭ с различным содержанием Ф-4Д. В ГДЭ с 5 мас. % Ф-4Д за 5,5 ч препаративного электросинтеза получен кислый раствор пероксида водорода с концентрацией 2,43 моль/л с выходом по току 76 % и селективностью процесса 0,69.

Ключевые слова: электросинтез, пероксид водорода, текстура газодиффузионных электродов, селективность процесса, выход по току

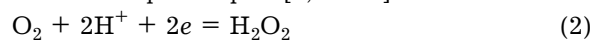
ВВЕДЕНИЕ

Пероксид водорода в концепции развития “зеленой химии” рассматривается как универсальный экологически чистый redox-реагент с широкой сферой применения [1, 2]. Однако более широкое использование пероксида водорода ограничено его сравнительно высокой стоимостью при производстве по традиционным технологиям [3]. Открытый Берлем [4] в 1939 г. новый процесс получения H_2O_2 путем

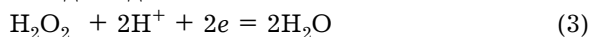
катодного восстановления O_2 на углеграфитовом катоде в течение последних 30 лет является предметом многочисленных исследований с целью создания электролитической технологии производства разбавленных растворов пероксида водорода из кислорода по реакциям в щелочном



и кислом растворах [3, 5–12]:



Процесс накопления пероксида водорода в кислых электролитах зависит от соотношения скоростей реакций восстановления кислорода (уравнение (2)), его дальнейшего восстановления до воды:



и гетерогенного разложения:



Следует отметить, что этот способ является безотходным и позволяет получать H_2O_2 на месте потребления в виде водных растворов и использовать их в качестве товарного продукта без предварительного выделения H_2O_2 , что значительно снижает его стоимость [3, 7].

Известно, что в газодиффузионных электродах (ГДЭ) при оптимальном количественном соотношении гидрофобизатора и гидрофильного электрокатализатора формируются высокоразвитая трехфазная поверхность контакта “газообразный реагент – электрокатализатор – водный электролит” и надежные каналы для подачи реагента и электролита на границу этого контакта и для удаления продукта из порового объема электрода [10]. Исходя из этого текстура рабочего слоя электрода должна в существенной мере влиять на эффективность процесса электросинтеза пероксида водорода из кислорода.

Цель настоящей работы – комплексное исследование влияния текстурных характеристик газодиффузионных электродов на основе ацетиленовой сажи А 437-Э на эффективность процесса электросинтеза H_2O_2 из O_2 в кислом растворе электролита.

В программу исследований входят следующие задачи: 1) определение текстурных характеристик исходного материала А437-Э и его смесей с гидрофобизатором фторопластом-4Д (Ф-4Д); 2) определение константы скорости разложения пероксида водорода на этих материалах; 3) исследование зависимости электрохимической активности ГДЭ от количественного содержания Ф-4Д в рабочем слое и определение селективности процесса γ ; 4) получение данных по кинетике накопления пероксида водорода, выходу по току и изменениям величины γ в процессе электросинтеза H_2O_2 из O_2 в кислом растворе при габаритной плотности тока 150 мА/см^2 в электродах с различным содержанием гидрофобизатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Текстурные свойства исходной сажи А437-Э и ее смесей с гидрофобизатором-связующим определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (НТАА) [13] с использованием ASAP 2420 (Micromeritics, США). Газодиффузионные электроды изготавливали в виде двухслойных плоских дисков диаметром 30 мм по методике, описанной в [11]. В качестве гидрофобизатора-связующего использовали водно-спиртовую суспензию политетрафторэтилена (ПТФЭ, Ф-4Д) с содержанием сухого вещества 62 мас. %, стабилизатора – 8 мас. %. Содержание гидрофобизатора в активных массах для

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики ацетиленовой сажи А 437-Э и композитов рабочих слоев ГДЭ

Номер образца	Содержание, мас. %		$S_{\text{ВЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{сп}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	μ , $\text{см}^3/\text{г}$	$R(4V/S)$, Å	S/V , $\text{м}^2/\text{см}^3$
	Ф-4Д	А 437-Э					
1	0	100	94.5	0.900	0.016	381	105
2	5	95	83.5	0.885	0.001	424	94
3	10	90	65.0	0.840	0.003	517	77
4	20	80	64.0	0.758	–	473	84
5	30	70	53.0	0.702	–	529	75
6	40	60	45.0	0.556	–	494	81
7	50	50	25.0	0.548	–	877	46

Примечания. 1. $S_{\text{ВЭТ}}$ – удельная поверхность, определенная по методу БЭТ; $V_{\text{сп}}$ – общий удельный объем пор; μ – удельный объем микропор, определенный по методу t-plot; R – положение максимума на распределении пор по размерам; S/V – поверхность рабочего слоя, нормированная на объем. 2. Прочерк – не определяли.

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости химического разложения пероксида водорода на ацетиленовой саже А 437-Э и ее смесях с Ф-4Д в кислом растворе

Состав электрода, мас. %		$K_{\text{хим}},$ ч ⁻¹
А 437-Э	Ф-4Д	
100.0	0.0	0.10
95.0	5.0	0.098
90.0	10.0	0.087
80.0	20.0	0.075
70.0	30.0	0.05
60.0	40.0	0.04
50.0	50.0	0.03

рабочего слоя варьировали в пределах 0–50 мас. %. Содержание фторопласта в запорном слое составляло 50 мас. %. Поскольку интересовала текстура только рабочего слоя ГДЭ, для проведения текстурных измерений готовили отдельно композиты, соответствующие составу рабочих слоев. Результаты измерения текстурных свойств исходной сажи и композитов рабочих слоев ГДЭ представлены в табл. 1.

Константы химического разложения ($K_{\text{хим}}$) пероксида водорода в кислом растворе 0.5 М К₂SO₄/0.1 М Н₂SO₄ (3 : 1) на исходной саже и ее смесях с Ф-4Д определяли по методике, описанной в [14]. Исходная концентрация Н₂O₂ для определения $K_{\text{хим}}$ составляла 1.0 моль/л. Результаты представлены в табл. 2.

Эксперименты по электрохимическому тестированию ГДЭ проводили в стеклянной термостатируемой электрохимической ячейке с разделенными катионообменной мембраной МФ-4СК-100 катодной и анодной камерами по

методике, описанной в [11]. Анодом служила платиновая пластинка площадью 3 см². Газодиффузионные электроды помещали между католитной и газовой камерами. Кислород подавали в электрод непрерывно с его тыльной стороны через газовую камеру при атмосферном давлении. Аналитом служил раствор 2 М Н₂SO₄. Потенциал измеряли на фронтальной стороне ГДЭ относительно хлорид-серебряного электрода сравнения (х. с. э.). Для электролиза и снятия поляризационных кривых использовали потенциостат ИРС-Pro.3А. Электролитную пористость определяли методом гидростатического взвешивания в воде.

На исследуемых электродах проводили измерения доли тока, идущей на восстановление кислорода до Н₂O₂ (γ) в растворе 0.5 М К₂SO₄/0.1 М Н₂SO₄ (3 : 1). Для этого газометрическим методом при постоянном токе определяли время, необходимое для поглощения определенного количества кислорода [15]. Необходимо отметить, что в параметр γ входит не только “прямое” потребление кислорода, но и кислород, появляющийся после гетерогенного разложения пероксида в поровом объеме электрода. Доля тока, идущая на ту или иную стадию, определяется как условиями электролиза, так и материалом и текстурой электрода. Пероксид водорода также разлагается и в объеме католита, вне электрода. Таким образом, величина γ характеризует процессы, происходящие в электроде, а выход по току отражает эффективность всего процесса электросинтеза целевого продукта. Естественно, что $\gamma = 1$, если весь кислород восстанавливается до Н₂O₂, и $\gamma = 0$, если весь кислород восстанавливается до воды или гидроксил-ионов.

ТАБЛИЦА 3

Характеристики электродов из ацетиленовой сажи с различным содержанием Ф-4Д в р-ре 0.5 М К₂SO₄/0.1 М Н₂SO₄ (3 : 1)

Содержание Ф-4Д, мас. %	Электролитная пористость, об. %	Габаритная плотности тока, мА/см ²							
		50		100		150		190	
		γ	$E, В$	γ	$E, В$	γ	$E, В$	γ	$E, В$
5	16.1–19.2	0.88	0.28	0.92	0.32	0.92	0.36	0.90	0.39
20	7.3	0.89	0.31	0.86	0.36	0.86	0.42	0.76	0.43
50	7.5	0.99	0.55	0.95	0.81	0.94	0.9.0	0.87	1.15

Примечание. γ – доля тока, идущая на восстановление кислорода до Н₂O₂ (доли единицы), E – потенциал электрода на фронтальной стороне при определении γ .

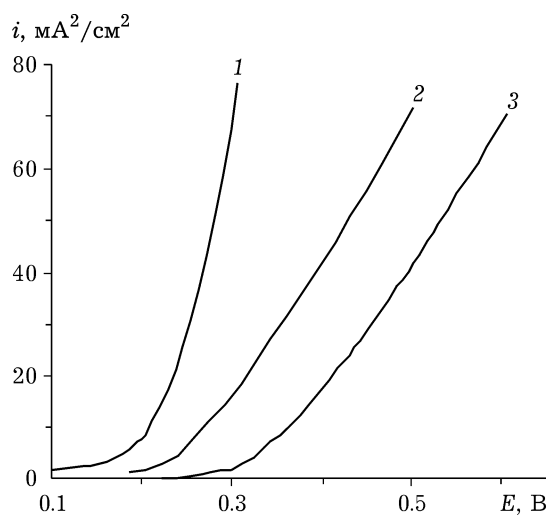


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления кислорода на ГДЭ с различным содержанием Ф-4Д, мас. %: 5 (1), 20 (2), 50 (3). i – габаритная плотность тока, E – потенциал на фронтальной стороне электрода.

В табл. 3 приведены результаты, полученные при различных габаритных плотностях тока (50, 100, 150 и 190 mA/cm^2).

На основании снятых потенциодинамических кривых восстановления кислорода на ГДЭ с различным содержанием Ф-4Д в кислом электролите (не приведены) выбраны электроды с малым, средним и высоким содержанием гидрофобизатора (5, 20 и 50 мас. % соответственно), на которых изучена кинетика накопления целевого продукта в течение 5.5 ч. Поляризационные кривые восстановления кислорода на этих электродах представлены на рис. 1.

Кинетику накопления пероксида водорода изучали путем препаративного электросинтеза в гальваностатическом режиме при габаритной плотности тока $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ в $0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4/0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (3 : 1) при $20\text{--}22^\circ\text{C}$. Катодит во время электролиза перемешивали воздухом со скоростью 45 мл/мин. Выход по току пероксида водорода и величину γ определяли за каждый час электролиза в течение 5.5 ч. Количественное содержание пероксида водорода в катодите определяли методом перманганометрии [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных табл. 1 следует, что исходный материал сажи (А 437-Э) практически не об-

ладает истинной пористостью. Микропоры обнаружены в следовых количествах и обусловлены, вероятно, щелевидными порами – трещинами в частицах сажи. Расчетное значение диаметра пор (условный диаметр) из приближения их цилиндрического строения ($4V/S$) составляет 38.1 нм. По нашему мнению, этот размер сопоставим с расстоянием между частицами и подтверждает тезис об отсутствии истинной пористости. Характеристики рабочих слоев закономерно монотонно убывают с ростом содержания гидрофобизатора. Высокая корреляция наблюдается при сравнении массовой доли сажи в рабочем слое ГДЭ, нормированной на объем поверхности (S/V , m^2/cm^3). В то же время при переходе от исходного материала к образцу 7 поверхность уменьшается в четыре раза, а объем – всего вдвое. Это указывает на значительное превышение размеров частиц фторопласта относительно частиц сажи. Действительно, условный диаметр пор ГДЭ увеличивается с 38.1 до 87.7 нм для образца 7 (более чем в 2 раза). По-видимому, сферические частицы фторопласта играют роль несущей матрицы, обеспечивая сравнительно высокие показатели объема пористого пространства ГДЭ и частично окклюдируя частицы сажи. В этой связи закономерен факт исчезновения микропор в рабочих слоях, начиная с образца 4 (20 мас. % Ф-4Д), за счет разбавления сажи фторопластом.

Данные табл. 2 свидетельствуют, что константа скорости химического гетерогенного разложения пероксида водорода монотонно снижается с увеличением количества гидрофобизатора в композите: в исследуемом интервале в 3.3 раза при уменьшении площади поверхности по $S_{\text{ВЕТ}}$ в 3.8 раза. Это должно положительно влиять на кинетику накопления целевого продукта в ГДЭ с высоким содержанием гидрофобизатора, т. е. снижать потери продукта за счет его гетерогенного разложения.

Из данных табл. 3 следует, что наиболее высокой гидрофильной пористостью обладают электроды с низким содержанием гидрофобизатора (19.2 об. %). У электродов со средним и высоким содержанием гидрофобизатора гидрофильная пористость примерно одинакова и составляет $\sim 8.0\%$. Селективность процесса γ во всем исследованном интервале плотностей тока варьирует от 0.76 до 0.99 при

различных значениях потенциала. Необходимо отметить, что наименьшая поляризация наблюдается на электродах с малым содержанием гидрофобизатора, которые характеризуются более высокой гидрофильной пористостью. Максимальная поляризация наблюдается на электродах с высоким содержанием гидрофобизатора, которые обладают сравнительно низкой гидрофильной пористостью и малой площадью поверхности.

Из поляризационных кривых рис. 1 следует, что электрохимическая активность ГДЭ сильно зависит от количественного содержания гидрофобизатора: с увеличением концентрации Ф-4Д в рабочем слое активность снижается, и максимальной активностью обладает электрод с низким содержанием Ф-4Д. Это может свидетельствовать о внутрикинетическом режиме работы ГДЭ в данных условиях.

Анализ результатов по кинетике накопления H_2O_2 (рис. 2 и 3, а, б) свидетельствует о том, что с более высокими показателями процесс электросинтеза протекает в ГДЭ с 5 мас. % Ф-4Д: за 5.5 ч концентрация целевого продукта достигает 2.4 моль/л при выходе по току 76.0 % и селективности 0.69. Кинетика накопления пероксида водорода подчиняется практически линейному закону, что свидетельствует о его незначительном дальнейшем восстановлении до воды (см. уравнение (3)) и гетерогенном разложении (см. уравне-

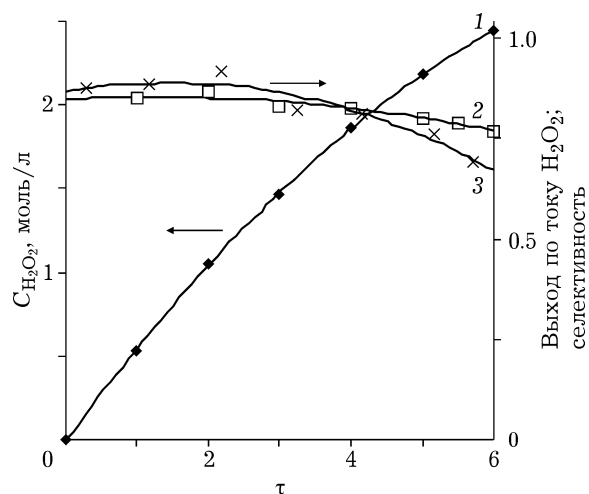


Рис. 2. Кинетика накопления пероксида водорода при электролизе в ГДЭ с 5 мас. % Ф-4Д. Здесь и на рис. 3: 1 – концентрация H_2O_2 , 2 – выход по току H_2O_2 , 3 – селективность γ , τ – время электролиза, ч.

ние (4)) за счет его эффективного удаления из порового объема электрода. Следует отметить, что текстура рабочего слоя этого электрода, на наш взгляд, оптимальна как для генерации пероксида водорода (процесс накопления), так и для его удаления из порового объема электрода – на это указывает сравнительно высокая гидрофильная пористость (16.1 об. % в начале процесса электросинтеза и 19.2 об. % в конце, см. табл. 3). Эффективность электродов со средним и высоким содержанием Ф-4Д заметно ниже: кинетика накопления на них целевого продукта подчиняется параболическому закону, т. е. в поровом объеме электродов явно протекают процессы гетерогенные разложения целевого продукта (4) и, возможно, его дальнейшего восстановления (3). Об этом свидетельствуют заметно па-

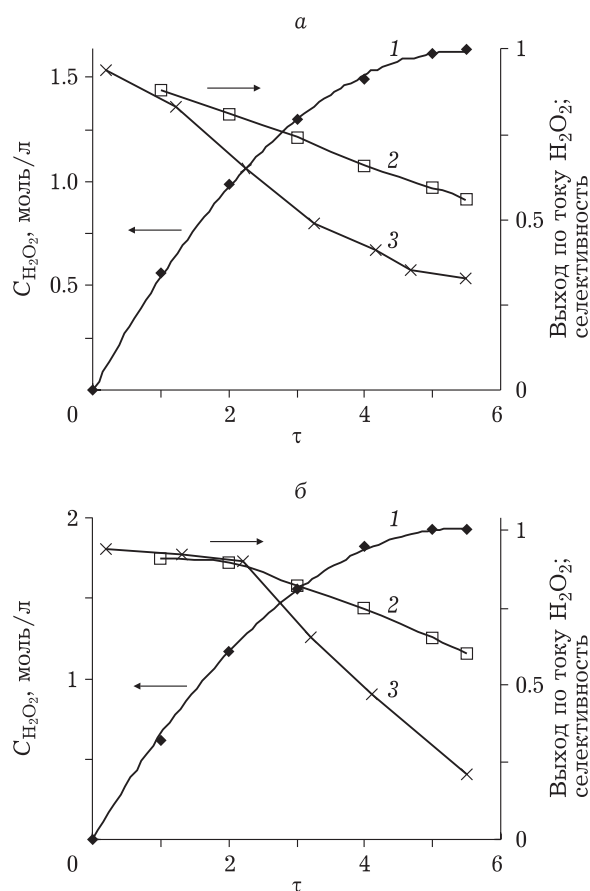


Рис. 3. Кинетика накопления пероксида водорода при электролизе в ГДЭ с 20 (а) и 50 мас. % Ф-4Д. Обозн. см. рис. 2.

дающие кривые выхода по току и селективности γ . Исходя из общих соображений, необходимо сказать, что эффективная работа ГДЭ возможна при высокой скорости генерации пероксида водорода (наличие высокоразвитой поверхности трехфазного контакта “реагент O_2 – электрокатализатор – электролит”) и максимально легком удалении – выносе синтезированного продукта из порового объема. Эти условия оптимальным образом реализуются в случае ГДЭ с малым содержанием гидрофобизатора (см. текстурные характеристики образца 2, см. табл. 1).

Следует более глубоко проанализировать работу ГДЭ с 50 мас. % Ф-4Д (см. рис. 3, б): в течение 2 ч электролиза выход по току и селективность процесса сравнительно высокие, концентрация H_2O_2 за это время в католите достигает 1.1 моль/л, затем выход по току и γ начинают заметно снижаться и в конце электролиза выход по току составляет 60.0 %, а селективность 0.2. Такое резкое снижение величины γ может свидетельствовать о значительных потерях целевого продукта, как за счет его гетерогенного разложения, так и за счет дальнейшего восстановления до воды [15]. Мы связываем это с его значительным накоплением в поровом объеме и затруднением при удалении из электрода.

Представляет интерес сравнить ранее полученные нами результаты препаративного электросинтеза H_2O_2 из O_2 в ГДЭ на основе техуглера СН600 ($S_{\text{ВЕТ}}$ порядка 700 м²/г, поверхность микропор 306 м²/г) с оптимальным содержанием Ф-4Д 60 мас. % в аналогичном растворе электролита: за 5 ч при габаритной плотности тока 100 мА/см² накоплено 1.14 моль/л при выходе по току 62 %. Возможно, что низкая микропористость исходной сажи А 437-Э и композитов на ее основе и практическое исчезновение микропористости при содержании Ф-4Д примерно 20 мас. % (см. табл. 1, образец 4) способствуют снижению потерь целевого продукта за счет его гетерогенного разложения при затруднениях с удалением из порового объема электрода и дальнейшего восстановления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что исходный материал А 437-Э не обладает ис-

тинной пористостью, микропоры обнаружены в следовых количествах и обусловлены, вероятно, щелевидными порами – трещинами в частицах сажи. Характеристики рабочих слоев монотонно убывают с ростом содержания гидрофобизатора. Исчезновение микропор в рабочих слоях, начиная с образца 4 (20 мас. % Ф-4Д), обусловлено разбавлением сажи фторопластом и их блокировкой.

Константа скорости химического гетерогенного разложения пероксида водорода монотонно снижается с увеличением количества гидрофобизатора в композите: в исследуемом интервале в 3.3 раза при уменьшении площади поверхности по $S_{\text{ВЕТ}}$ в 3.8 раза.

Текстура рабочего слоя ГДЭ определяет эффективность процесса за счет влияния на формирование высокоразвитой поверхности трехфазного контакта и удаление целевого продукта из порового объема электрода при сравнительно высокой гидрофильной пористости. Такие условия процесса реализуются в случае электродов с низким содержанием гидрофобизатора. Незначительная микропористость композитов рабочих слоев обеспечивает малые потери целевого продукта за счет его гетерогенного разложения и способствует эффективному удалению из электрода. Установлено, что в ГДЭ с 5 мас. % Ф-4Д в рабочем слое за 5.5 ч препаративного электросинтеза концентрация пероксида водорода достигает 2.43 моль/л при выходе по току 76 % и селективности процесса 0.69.

Таким образом, текстурные характеристики ГДЭ на основе ацетиленовой сажи А 437-Э существенно влияют на эффективность процесса электросинтеза H_2O_2 из O_2 , определяя кинетику накопления целевого продукта, выход по току, селективность и их поляризуемость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Anastas P. T., Warner J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. London: Oxford University Press, 1998. 144 p.
- 2 Noyori R. // Chem. Commun. 2005. No. 14. P. 1807–1811.
- 3 Химия и технология перекиси водорода. Под ред. Серышева Г.А. Л.: Химия, 1984. 200 с.
- 4 Berl E. // Trans. Electrochem. Soc. 1939. Vol. 76. P. 359–369.
- 5 Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 578 с.
- 6 Фиошин М. Я. Успехи в области электросинтеза неорганических соединений. М.: Химия, 1974. 216 с.

- 7 Pletcher D. // *Acta Chem. Scand.* 1999. Vol. 53, No. 10. P. 745–750.
- 8 Корниенко В. Л., Колягин Г. А., Салтыков Ю. В. // *ЖПХ.* 1999. Т. 72, № 3. С. 353–361.
- 9 Корниенко В. Л. // *Химия уст. разв.* 2002. Т. 10, № 4. С. 391–400.
- 10 Корниенко В. Л., Колягин Г. А., Салтыков Ю. В. *Электросинтез в гидрофобизированных электродах* / Отв. ред. А. П. Томилев. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 170 с.
- 11 Колягин Г. А., Корниенко В. Л. *Электросинтез пероксида водорода в газодиффузионном электроде. До-стижения и перспективы.* LAP Lambert Academic Publishing, 2011. 101 с.
- 12 Корниенко В. Л., Колягин Г. А., Корниенко Г. В., Чаенко Н. В., Кошелева А. М., Кенова Т. А., Васильева И. С. // *ЖПХ.* 2014. Т. 87, № 1. С. 3–18.
- 13 Корниенко Г. В., Колягин Г. А., Корниенко В. Л., Парфенов В. А. // *Электрохимия.* 2016. Т. 52, № 10. С. 1104–1108.
- 14 Захаркин Г. П., Тарасевич М. Р., Бурштейн Р. Х. // *Электрохимия.* 1974. Т. 10, № 12. С. 1811–1817.
- 15 Верг Ж. Л., Павлова В. Ф. // *ЖПХ.* 1988. Т. 61, № 5. С. 1148–1150.
- 16 Алексеев В. И. *Количественный анализ.* М.: Химия, 1972. 504 с.

