

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Ю.Е. Мамонтова, Ю.А. Стекольников

*Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «Елецкий государственный университет
имени И.А. Бунина», chimic55@mail.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: последовательно-параллельный механизм; щелочной электролит; электровосстановление кислорода.

Аннотация: Восстановление молекулярного кислорода на угле осуществляется через промежуточное образование перекиси водорода, которая подвергается каталитическому распаду и электрохимическому восстановлению.

В настоящее время большое количество работ в области металловоздушных химических источников тока (ХИТ) посвящено исследованиям в области электрокатализа, поиску катализаторов для процесса электровосстановления кислорода. Кинетика и механизм восстановления кислорода зависят от структуры, строения, электрофизических характеристик материалов, используемых в реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Высокий уровень удельной электрохимической активности в щелочных ХИТ достигается за счет применения пористых гидрофобных газодиффузионных электродов. Газодиффузионный электрод состоит из запорного слоя по отношению к углекислому газу и воде и активного пористого слоя. В большинстве случаев в качестве гидрофобизатора используется фторопласт. Изготовление электродов проводят прессованием с последующим или одновременным спеканием. Выбор способа изготовления электрода зависит от условий эксплуатации воздушного электрода. Цель работы – изучить процесс электровосстановления кислорода на угольных гидрофобизированных электродах в щелочной среде.

Исследование процесса электровосстановления кислорода проводили на вращающемся дисковом электроде с кольцом (диск – уголь марки СИТ, кольцо – золото, коэффициент переноса 0,4). Кинетика электровосстановления кислорода изучалась на угольных электродах в 1 М КОН на потенциостатах ПИ-50-1.1 в насыщенных кислородом растворах при 25 °С. Ток окисления H₂O₂ определяли при E = –0,8 В на золотом кольце. Потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода.

Использование вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) позволяет получить экспериментальные данные по кинетике восстановления молекулярного кислорода на электродах и установить механизм процесса.

На поляризационной кривой восстановления кислорода на угольном электроде можно выделить две волны восстановления в щелочном растворе (рис. 1, кривая 1), при этом перекись водорода устойчива и накапливается в растворе (см. рис. 1, кривая 2), то есть она является промежуточным продуктом реакции.

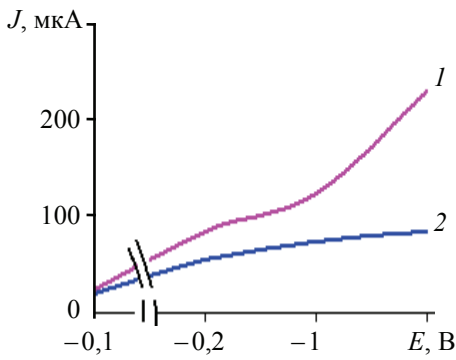


Рис. 1. Катодная поляризационная кривая на угольном электроде (1), предельный ток окисления NO_2^- на золотом кольце (2) 1 М КОН

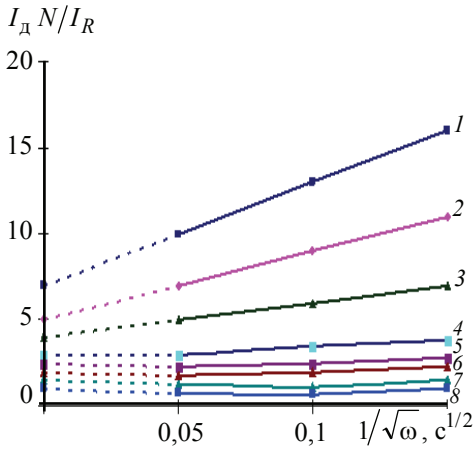


Рис. 2. Электровосстановление кислорода на угольном электроде в 1 М КОН при различных потенциалах, В: 1 – -0,05; 2 – -0,1; 3 – -0,2; 4 – -0,4; 5 – -0,6; 6 – -0,8; 7 – -1; 8 – -1,2;

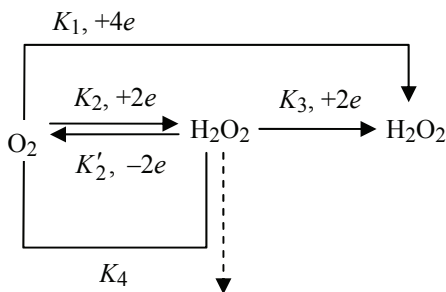


Рис. 3. Упрощенная схема реакций кислородного электрода

При восстановлении молекулярного кислорода на угольном электроде (уголь СИТ) в щелочных растворах прямая $I_d N/I_R, 1/\sqrt{\omega}$ отсекает на оси ординат отрезок от 1 до 8, что может соответствовать непосредственному восстановлению до воды с разрывом связи между атомами кислорода в молекуле (где I_d – ток диска; N – коэффициент переноса; I_R – ток кольца; ω – скорость вращения электрода) (рис. 2).

Однако в ряде работ это предположение оспаривается [1]. Согласно этим данным, имеет место последовательный механизм через стадию образования перекиси водорода и с наличием стадии ее медленной десорбции на поверхности и каталитическим распадом на поверхности, что приводит к увеличению тока в области первой волны восстановления кислорода выше предельного тока двухэлектронного процесса и кажущемуся протеканию прямого процесса до воды. Следовательно, восстановление молекулярного кислорода на угольных электродах может протекать через стадию промежуточного образования перекиси водорода с последующим каталитическим распадом и электрохимическим восстановлением. Вместе с тем не исключается, что процесс электровосстановления кислорода на угольных электродах может протекать по последовательно-параллельному механизму до воды и перекиси водорода. При этом предполагается, что процессы адсорбции и десорбции молекулярного кислорода равновесны. Не вызывает сомнения значительное влияние специфики адсорбируемых ионов, способов подготовки угольных материалов (электродов) на механизм и кинетику электровосстановления кислорода, что может служить причиной расхождения между литературными данными.

Общая схема процессов (рис. 3), происходящих с кислородом, представлена согласно работам [1, 2].

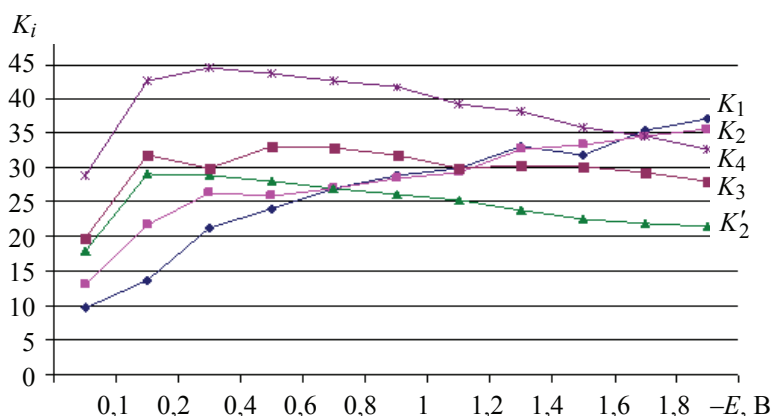


Рис. 4. Зависимость парциальных констант скоростей электровосстановления кислорода в 1 М КОН от потенциала

Обозначение реакций, констант скоростей и методики расчета параметров электродного процесса авторы позаимствовали в авторской редакции из работы [2], применив их к своим условиям.

Анализ экспериментальных данных на основании теории параллельно-последовательных реакций позволил установить, что в случае применения угля марки СИТ процесс электровосстановления кислорода протекает по схеме прямой реакции до воды и через промежуточное образование перекиси водорода. В области потенциалов 0,0...0,4 В преобладает процесс электровосстановления кислорода через промежуточное образование перекиси водорода, соотношение констант $K_1/K_2 \approx 0,46...0,81$, а в области потенциалов 0,5...1,8 В – $K_1/K_2 \approx 0,93...1,03$, то есть происходит увеличение доли реакции, протекающей до воды, и процесс протекает в равной мере по обоим реакциям. Отметим, что значения констант отдельных стадий увеличиваются с ростом катодной поляризации (рис. 4).

Перекись водорода, образовавшаяся в параллельной реакции, подвергается дальнейшему превращению: восстановлению (K_3), окислению (K'_2) и каталитическому разложению на электродной поверхности (K_4). Следовательно, промежуточный продукт реакции – перекись водорода – подвергается гетерогенному разложению, которое протекает по электрохимическому пути (сопряженные реакции окисления и восстановления) и по неэлектрохимическому механизму.

Из-за отсутствия контроля поверхности и недостаточной воспроизводимости исследование реакции катодного восстановления молекулярного кислорода затруднено, а также неравномерная поляризация ВДЭК может вызвать существенные погрешности на электродах (и в растворе) с высоким омическим сопротивлением.

В нашем случае введение электрокатализаторов восстановления кислорода на основе шпинелей (например, $\text{CoFe}_{0,35}\text{Mn}_{1,55}\text{O}_3$) в состав угольного электрода изменяет кинетику процесса электровосстановления кислорода, увеличивается вклад реакции, идущей до H_2O_2 , и уменьшается вклад реакции до H_2O (OH^-), как и в работе [3].

Выводы

Электровосстановление кислорода на угольном электроде происходит по двум последовательно-параллельным процессам с образованием промежуточного продукта H_2O_2 . Электровосстановление кислорода включает и двухэлектронное восстановление до H_2O_2 и четырехэлектронное до H_2O .

Введение электрокатализаторов на основе Mn увеличивает вклад реакции до H_2O_2 и уменьшает вклад реакции до H_2O (OH^-).

Список литературы

1. Тарасевич, М.Р. Механизм и кинетика электровосстановления кислорода на механических электродах / М.Р. Тарасевич, Е.И. Хрущева // Кинетика сложных электрохимических реакций. – М., 1981. – С. 104–158.

2. Тарасевич, М.Р. Электрокатализ реакции восстановления кислорода на окисных катализаторах / М.Р. Тарасевич, Е.И. Хрущева, Н.А. Шумилова // Итоги науки и техники. – М, 1978. – Т. 13. – С. 47–88.

3. Mao, L. Mechanistic Study of the Reduction of Oxygen in Air Electrode with Manganese Oxides as Electrocatalysts / L. Mao // *Electrochim. acta.* – 2008. – Vol. 48, No. 8. – P. 1015–1021.

Oxygen Electroreduction on Coal Electrodes in Alkaline Environments

Yu.E. Mamontova, Yu.A. Stekolnikov

*Department «Chemistry», Elets State University named after I.A. Bunin;
chimic55@mail.ru*

Key words and phrases: alkaline electrolyte; electroreduction of oxygen; series-parallel mechanism.

Abstract: Reduction of molecular oxygen on carbon goes through the intermediate formation of hydrogen peroxide, which is subject to catalytic decomposition and electrochemical reduction.

Elektroreduktion des Sauerstoffes an den Kohlenstoffelektroden in den Alkalimedien

Zusammenfassung: Die Reduktion des Molekularsauerstoffes am Kohlenstoff wird durch die Zwischenbildung des Wasserstoffperoxides, das dem katalytischen Zerfall und der elektrochemischen Reduktion untergezogen wird, verwirkllicht.

Désoxydation électrique sur les électrodes de charbon dans les milieux alcalins

Résumé: La désoxydation moléculaire sur le charbon est réalisée par la formation intermédiaire de peroxyde de l'hydrogène qui est soumis à la désintégration catalitique et à la désoxydation électrique.

Авторы: *Стекольников Юрий Александрович* – кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия»; *Мамонтова Юлия Евгеньевна* – аспирант кафедры «Химия», ГОУ ВПО «Елецкий государственный университет имени И.А. Бунина».

Рецензент: *Котов Владимир Васильевич* – доктор химических наук, профессор кафедры химии, ФГОУ ВПО «Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки».