

УДК 544.65

## СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ НОВЫХ МАРОК ТЕХУГЛЕРОДА CN210 И C40 ДЛЯ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ИЗ O<sub>2</sub> В ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2020 г. В. Л. Корниенко<sup>а, \*</sup>, Г. А. Колягин<sup>а</sup>, Г. В. Корниенко<sup>а</sup>, В. А. Парфенов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр  
“Красноярский научный центр СО РАН”

Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

<sup>б</sup>Сибирский государственный университет науки и техники имени акад. М.Ф. Решетнева  
просп. Мира, 82, Красноярск, 660049 Россия

\*e-mail: kvl@icct.ru

Поступила в редакцию 27.09.2019 г.

После доработки 25.12.2019 г.

Принята к публикации 06.03.2020 г.

Представлены результаты сравнительного исследования эффективности новых марок техуглерода CN210 и C40 для электросинтеза H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из O<sub>2</sub> в газодиффузионных электродах (ГДЭ) на их основе в кислом растворе электролита состава 0.5 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 : 1). Определены текстурные характеристики исходных материалов и их смесей с гидрофобизатором политетрафторэтиленом методом низкотемпературной адсорбции азота и емкость двойного электрического слоя. Для сравнения те же исследования проводили на техуглероде марки Vulcan XC-72. Определены константы скорости разложения пероксида водорода на этих материалах в кислом растворе. Получены данные по кинетике накопления пероксида водорода при габаритной плотности тока 1500 А/м<sup>2</sup>: за шесть часов электролиза получен раствор с концентрацией H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> более 2.5 М с выходом по току выше 70.0%. Сделан вывод о том, что в данном случае площадь поверхности не является определяющим фактором. Установлено, что техуглероды марок CN210 и C40 сравнимы по эффективности в этом процессе с известным техуглеродом Vulcan XC-72 и могут быть использованы в качестве электрокатализаторов в ГДЭ для электросинтеза H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из O<sub>2</sub>.

*Ключевые слова:* электросинтез пероксида водорода из кислорода, газодиффузионный электрод, технический углерод, электрокатализатор, емкость двойного слоя

DOI: 10.31857/S042485702009008X

### ВВЕДЕНИЕ

Пероксид водорода как универсальный экологически чистый redox-реагент является широко востребованным продуктом в рамках концепции “Green Chemistry” и устойчивого развития [1]. Однако более широкое его использование в настоящее время ограничено сравнительно высокой стоимостью при производстве по традиционным технологиям [2]. В связи с этим в настоящее время проводятся исследования по разработке альтернативных способов производства водных растворов пероксида водорода, позволяющих упростить и удешевить его. Таким требованиям соответствует способ получения растворов пероксида водорода путем катодного восстановления кислорода на различных углеродистых материалах [3]. Этот способ является безотходным и позволяет получать H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на месте потребления в виде водных растворов и использовать их в каче-

стве товарного продукта без предварительного выделения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

К углеродистым материалам, как к электрокатализаторам этого процесса, предъявляются следующие основные требования: высокая селективность в двух-электронном восстановлении кислорода (γ) и низкая каталитическая активность в разложении синтезированного пероксида водорода [4, 5]. В связи с этим существует проблема выбора углеродного материала с оптимальной площадью поверхности и количественным содержанием гидрофобизатора-связующего в электродной массе для создания высоко связанной системы каналов-пор для подачи газообразного реагента и удаления растворимого в электролите целевого продукта. Наиболее перспективным электродным материалом для электросинтеза H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из O<sub>2</sub> в газодиффузионных электродах (ГДЭ) являются сажи (технический углерод) раз-

**Таблица 1.** Емкость двойного слоя электродов, рассчитанная на вес теуглерода и константы скорости химического разложения пероксида водорода на сажах и их смесях с Ф-4Д

Сажа	$c_{фт}$ , мас. %	$K_{хим}$ , ч <sup>-1</sup>	Емкость, Ф/г
Vulcan XC-72	0	0.015	—
	30	0.012	11.70
	50	0.010	6.72
СН210	0	0.046	—
	30	0.014	7.01
	50	0.010	5.84
С40	0	0.020	—
	30	0.014	0.97
	50	0.013	0.57

личных марок. В настоящее время поиск эффективных углеродистых электрокатализаторов продолжается [5–11].

Целью работы является сравнительное исследование эффективности новых марок теуглерода СН210 и С40, обладающих разной величиной площади удельной поверхности, для электролиза пероксида водорода из кислорода в газодиффузионных электродах на их основе в кислом электролите. Для сравнения проведено тестирование ГДЭ на базе теуглерода Vulcan XC-72 (Cabot Corp. США), который также используется для электролиза  $H_2O_2$  [11], обладающего примерно одинаковой удельной площадью поверхности с теуглеродом СН210.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Газодиффузионные электроды изготавливали в виде 2-слойных плоских дисков диаметром 30 мм по методике, описанной в [6]. В качестве гидрофобизатора использовали водную суспензию политетрафторэтилена (фторопласт-4Д, Ф-4Д) с содержанием сухого вещества 62 мас. % и стабилизатора 8 мас. %. Содержание гидрофобизатора в массах рабочего слоя соответствовало 30 и 50 мас. %, в газоподводящем слое — 50 мас. %.

Текстурные свойства исходных саж и их смесей с гидрофобизатором определяли методом низкотемпературной адсорбции азота, как в [7], с использованием ASAP 2420 (Micromeritics, США). Поскольку нас интересовала текстура только рабочего слоя ГДЭ, то для проведения текстурных измерений готовили отдельно композиты, соответствующие составу рабочих слоев. Значения константы скорости разложения пероксида водорода ( $K_{хим}$ ) определяли в кислом растворе состава 0.5 М  $K_2SO_4$  : 0.1 М  $H_2SO_4$  (3 : 1) согласно методи-

ке, описанной в [4]. Концентрация раствора  $H_2O_2$  составляла 0.9–0.95 М.

Электрохимическое тестирование электродов проводили в стеклянной трех-камерной ячейке с разделенными катионообменной мембраной МФ-4СК-100 катодной и анодной камерами [5–7, 10]. В качестве анода использовали платиновую пластинку. Кислород подавали в ГДЭ через газовую камеру с его тыльной стороны (газоподводящий слой) при атмосферном давлении. Электросинтез проводили в гальваностатическом режиме при габаритной плотности тока 1500 А/м<sup>2</sup> в растворе состава 0.05 М  $K_2SO_4$  + 0.01 М  $H_2SO_4$  (3 : 1) при 20°C. Анолитом служил 1 М раствор  $H_2SO_4$ . Потенциал электрода измеряли на его фронтальной стороне относительно хлоридсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М1. Концентрацию пероксида водорода определяли методом перманганатометрии. Значение  $\gamma$  определяли газометрически [4]. Для определения емкости двойного электрического слоя снимали циклические вольт-амперные кривые в 3 М КОН [7, 10]. Так как емкость пропорциональна смоченной электролитом поверхности, то по ее величине можно судить об изменении реальной площади поверхности электродов, на которой может протекать электрохимический процесс. Результаты экспериментов представлены в таблицах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по текстурным характеристикам свидетельствуют о том, что удельная поверхность исходных саж закономерно снижается с добавлением Ф-4Д. Например, при содержании Ф-4Д 50 мас. % в составе композита: у сажи СН210 поверхность уменьшается с 263.0 до 37.8 м<sup>2</sup>/г, у сажи С40 с 35 до 18.0 м<sup>2</sup>/г, и у Vulcan XC-72 с 232.6 до 53.5 м<sup>2</sup>/г. Микропористость также снижается и при содержании 50 мас. % Ф-4Д: у сажи марки СН210 с 0.077 до 0.001 см<sup>3</sup>/г, у С40 с 0.005 до 0.0 см<sup>3</sup>/г и у Vulcan XC-72 с 0.04 до 0.0 см<sup>3</sup>/г. Основная доля пор во всех электродах больше 100 Å. Снижение площади поверхности обусловлено блокировкой пор фторопластом, и, естественно, с увеличением его концентрации степень блокировки увеличивается. Сажа СН210 обладает большей поверхностью, чем сажа Vulcan XC-72, но более подвержена блокировке поверхности фторопластом.

Из результатов в табл. 1 следует, что величина константы скорости каталитического разложения пероксида водорода также закономерно снижается с увеличением количества Ф-4Д и наиболее существенно на композитах с сажей СН210. Это обусловлено тем, что уменьшается доля поверхности сажи, на которой идет разложение  $H_2O_2$ , а на гидрофобизаторе скорость разложения

**Таблица 2.** Результаты препаративных синтезов  $\text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{O}_2$  в ГДЭ за 2 и 6 ч, при плотности тока  $1500 \text{ A/m}^2$ 

Сажа	$c_{\text{фт}}$ , мас. %	Время электролиза, ч							
		2				6			
		$c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ , моль/л	ВТ, %	$\gamma$ , доли единицы	$E_0 - E_2$ , –В	$c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ , моль/л	ВТ, %	$\gamma$ , доли единицы	$E_6$ , –В
СН210	30	1.11	85	0.81	0.48–0.53	2.62	78	0.64	0.56
	50	1.12	87	0.89	0.53–0.57	2.40	71	0.51	0.62
С40	30	1.09	84	0.96	0.50–0.54	2.67	80	0.68	0.56
	50	1.25	97	0.99	0.61–0.62	2.56	76	0.61	0.66
Vulcan XC-72	30	1.05	81	0.79	0.49–0.51	2.45	73	0.62	0.53
	50	1.14	88	0.97	0.52–0.54	2.23	66	0.60	0.60

Примечание.  $E_0$ ,  $E_2$ ,  $E_6$  – величина потенциала на фронтальной стороне электрода в начале электролиза, через 2 и 6 ч соответственно.

$\text{H}_2\text{O}_2$  гораздо меньше, так как он не смачивается водным раствором.

Результаты препаративных синтезов (табл. 2) свидетельствуют о том, что испытуемые ГДЭ работают практически с одинаковой эффективностью. В первые два часа эффективнее работают электроды с 50 мас. % фторопласта, а после 6 ч выход по току и концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  несколько больше на электродах с 30 мас. % фторопласта. Следует отметить, что все электроды работают с незначительной поляризацией, и наименьшая наблюдается на ГДЭ на основе сажи Vulcan XC-72. Рост потенциала электродов с увеличением времени электролиза связан с ростом концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  и увеличением омических потерь в электролите, так как происходит его разбавление  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , что приводит к уменьшению его электропроводности.

Как видно из табл. 1, емкость двойного слоя также уменьшается с увеличением содержания фторопласта, как и поверхности сажи, и, следовательно, уменьшается реальная площадь поверхности, на которой идет электросинтез. Наименьшей емкостью двойного слоя обладают электроды на основе техуглерода С40. Изменение смоченной поверхности приводит к уменьшению или увеличению локальной истинной плотности тока. Исходя из значений таблицы, изменение плотности тока, в зависимости от типа сажи и концентрации фторопласта, может достигать 20 раз. Наибольшая локальная плотность тока может быть на саже С40 и наименьшая на Vulcan XC-72. Но так как на всех электродах получены примерно одинаковые результаты при одинаковой габаритной плотности тока, то можно сделать вывод о том, что в данном случае площадь поверхности не является определяющим фактором.

На электродах из сажи Vulcan XC-72 за первые часы получен раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  с концентрацией 0.5–

0.6 М при выходе по току 88%. В литературе имеются данные, что в трехкамерной ячейке на газодиффузионных электродах из этой сажи за 1 ч при габаритной плотности тока  $520 \text{ A/m}^2$  получены растворы с концентрацией  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.31 М, с выходом по току около 40% и с увеличением времени электролиза выход по току падает [11]. Отличие от наших результатов частично связано с устройством электролизера и условиями электросинтеза, но, по нашему мнению, главной причиной является отличие в архитектуре внутренней структуры используемых электродов, что обусловлено различием технологий изготовления электродной массы и самих электродов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании всей совокупности полученных экспериментальных результатов можно заключить, что величина площади поверхности технического углерода не является определяющим фактором для эффективного электросинтеза  $\text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{O}_2$  в ГДЭ. Установлено, что марки технического углерода СН210 и С40 сравнимы по эффективности в этом процессе с известным техническим углеродом марки Vulcan XC-72 и могут быть использованы в качестве эффективных электрокатализаторов. На всех электродах при габаритной плотности тока  $1500 \text{ A/m}^2$  за 6 ч электролиза получены близкие результаты – раствор с концентрацией  $\text{H}_2\text{O}_2$  более 2.5 М, с выходом по току выше 70.0% и  $\gamma$  более 0.60.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую признательность руководству ООО “Омсктехуглерод” за предоставление образцов техуглерода различных марок.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН (Проект АААА-А17-117021310224).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Корниенко Василий Леонтьевич, д. х. н., г. н. с.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9714-7022>;

Колягин Геннадий Александрович, к. х. н., с. н. с.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2874-5349>;

Корниенко Галина Васильевна, к. х. н., с. н. с.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6945-6792>;

Парфенов Владимир Александрович, к. х. н., с. н. с.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7424-5932>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Noyori, R., Pursuing practical elegance in chemical synthesis, *Chem. Commun.*, 2005, p. 1807.
2. *Химия и технология перекиси водорода*, Под ред. Серышева, Г.А., Л.: Химия, 1984. 200 с. [*Chemistry and technology of hydrogen peroxide*, Seryshev, G.A., Ed., (in Russian), L.: Khimiya, 1984. 200 p.]
3. Berl, V.E., A new cathodic process for the production  $H_2O_2$ , *Trans. Electrochem. Soc.*, 1939, vol. 76, p. 359.
4. Захаркин, Г.П., Тарасевич, М.Р., Бурштейн, Р.Х. Изучение реакций кислорода и перекиси водорода с помощью  $O^{18}$ . IV. Механизм разложения перекиси водорода на различных углеродистых материалах. *Электрохимия*. 1974. Т. 10. С. 1811. [Zakharkin, G.I., Tarasevich, M. R., and Burshtein, R.Kh., Study of the Reactions of Oxygen and Hydrogen Peroxide by Means of  $O^{18}$ . IV. Mechanism of the Decomposition of Hydrogen Peroxide on Various Forms of Carbon, *Soviet Electrochem.*, 1974, vol. 10, p. 1716.]
5. Колягин, Г.А., Корниенко, В.Л. Кинетика накопления пероксида водорода при электросинтезе из кислорода в газодиффузионном электроде в кислых и щелочных растворах. *Журн. прикл. химии*. 2003. Т. 76. № 7. С. 1103. [Kolyagin, G.A. and Kornienko, V.L., Kinetics of hydrogen peroxide accumulation in electrosynthesis from oxygen in gas-diffusion electrode in acidic and alkaline solutions, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2003, vol. 76, p. 1070.
6. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Салтыков, Ю.В. *Электросинтез в гидрофобизированных электродах*, Новосибирск: Из-во СО РАН, 2011. 170 с. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., and Saltykov, Yu.V., *Electrosynthesis in Waterproofed Electrodes* (in Russian), Novosibirsk: Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2011. 170 p.] ([http://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o\\_1781580#1](http://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_1781580#1))
7. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Корниенко, Г.В., Парфенов, В.А., Пономаренко, И.В. Электросинтез  $H_2O_2$  из  $O_2$  в газодиффузионном электроде на основе мезоструктурированного углерода СМК-3. *Электрохимия*, 2018. Т. 54. С. 299. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., Kornienko, G.V., Parfenov, V.A., and Ponomarenko, I.V., Electrosynthesis of  $H_2O_2$  from  $O_2$  in Gas Diffusion Electrodes Based on Mesostructured Carbon СМК-3, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 192.]
8. Garcia-Rodriguez, O., Lee, Yi, Yang, Olvera-Vargas, H., Deng, F., Wang, Z., and Lefebvre, O. Mineralization of wastewater by electro-Fenton with on enhanced graphene-based gas diffusion cathode, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 276, p. 12.
9. Zhang, Z., Meng, H., Wang, Y., Shi, L., Wang, X., and Chai, S., Fabrication of graphene graphite-based gas diffusion electrode for improving  $H_2O_2$  generation in electro-Fenton process, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 260, p. 112.
10. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Корниенко, Г.В., Парфенов, В.А., Петин, А.А. Электросинтез  $H_2O_2$  из  $O_2$  в газодиффузионных электродах на основе сажи СН 600. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 1487. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., Kornienko, G.V., Parfenov, V.A., and Petin, A.A., Electrosynthesis of  $H_2O_2$  from  $O_2$  in Gas Diffusion Electrodes Based on black СН600, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 1307.]
11. Luo, H., Li, C., Wu, C., and Dong, X., In situ electrosynthesis of hydrogen peroxide with an improved gas diffusion cathode rolling by carbon black and PTFE, *RSC Advances*, 2015, vol. 5, p. 6527.